

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成25年11月14日(2013.11.14)

【公表番号】特表2013-506543(P2013-506543A)

【公表日】平成25年2月28日(2013.2.28)

【年通号数】公開・登録公報2013-010

【出願番号】特願2012-531344(P2012-531344)

【国際特許分類】

B 0 1 D 53/22 (2006.01)

B 0 1 D 61/36 (2006.01)

B 0 1 D 71/70 (2006.01)

【F I】

B 0 1 D 53/22

B 0 1 D 61/36

B 0 1 D 71/70

B 0 1 D 71/70 5 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成25年9月24日(2013.9.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 少なくとも1つの無機または金属有機相および

(b) 少なくとも1つの有機ポリマー相

を有する非多孔質ポリマーフィルムを用いて物質混合物を分離するための方法であって、この場合このポリマーフィルムは、少なくとも1つの金属または半金属Mを含有する、少なくとも1個の第1の重合可能な単量体セグメントA1と、共有化学結合により重合可能な単量体セグメントA1に結合している、少なくとも1個の第2の重合可能な有機単量体セグメントA2とを有する少なくとも1つの単量体を、重合可能な単量体セグメントA1ならびに重合可能な有機単量体セグメントA2がA1とA2との間の共有化学結合の破壊下に重合される条件下で重合させることによって得られる、非多孔質ポリマーフィルムを用いて物質混合物を分離するための方法。

【請求項2】

本方法がガス分離のための方法である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

本方法が浸透気化のための方法である、請求項1記載の方法。

【請求項4】

重合すべき単量体は、第1の単量体M1および少なくとも1つの第2の単量体M2を含み、この場合この単量体M2は、少なくとも単量体セグメントA1またはA2の1つで単量体M1と区別されるか、またはこの場合重合すべき単量体は、重合すべき少なくとも1つの単量体M1と共に、それとは異なる、少なくとも1つの他の単量体を、単量体セグメントA2と共重合可能である単量体セグメントA1なしに含む、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

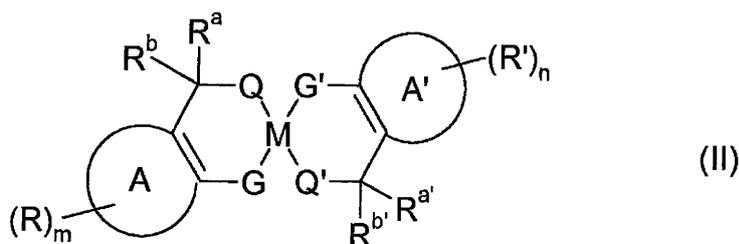
【請求項5】

単量体セグメントA1の金属または半金属Mは、B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、



を有する重合すべき単量体は、一般式 I I

【化 3】



[ 式中、

M は、金属または半金属を表わし；

A および A' は、二重結合に対して縮合された芳香環またはヘテロ芳香環を表わし；

m および n は、互いに無関係に 0、1 または 2 を表わし；

G および G' は、同一かまたは異なり、互いに無関係に O、S または NH を表わし；

Q および Q' は、同一かまたは異なり、互いに無関係に O、S または NH を表わし；

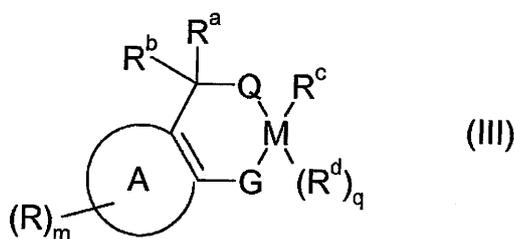
R および R' は、同一かまたは異なり、互いに無関係にハロゲン、CN、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルコキシおよびフェニルから選択され；および

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> は、互いに独立に水素およびメチルの中から選択されるか、または R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> および / または R<sup>a'</sup> および R<sup>b'</sup> は、それぞれ共通して酸素原子を表わす ] で示される少なくとも 1 つの単量体を含む、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A 1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A 2 を有する重合すべき単量体は、第 1 の単量体 M 1 および少なくとも 1 つの第 2 の単量体 M 2 を含み、この第 2 の単量体は、少なくとも単量体セグメント A 1 の 1 つで単量体 M 1 と区別され、この場合この単量体 M 1 は、式 I I の単量体の中から選択され、およびこの場合少なくとも 1 つの他の単量体 M 2 は、式 I I I :

【化 4】



[ 式中、

M は、金属または半金属を表わし；

A は、二重結合に対して縮合された芳香環またはヘテロ芳香環を表わし；

m は、0、1 または 2 を表わし；

G は、O、S または NH を表わし；

Q は、O、S または NH を表わし；

R は、互いに独立にハロゲン、CN、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルコキシおよびフェニルの中から選択され；

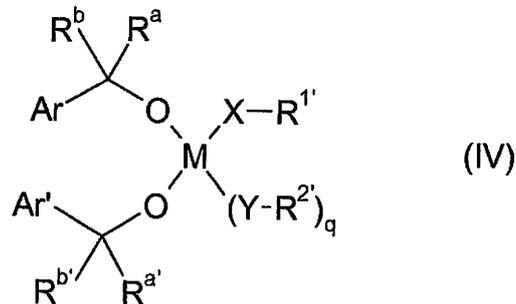
R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> は、互いに独立に水素およびメチルの中から選択されるか、または R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> は、共通して酸素原子を表わし、および

R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup> は、同一かまたは異なり、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub>シクロアルキルおよびアリールの中から選択される ] で示される単量体の中から選択される、請求項 9 記載の方法。

## 【請求項 1 1】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A 1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A 2 を有する重合すべき単量体は、第 1 の単量体 M 1 および少なくとも 1 つの第 2 の単量体 M 2 を含み、この第 2 の単量体は、単量体セグメント A 2 および場合により A 1 で単量体 M 1 と区別され、この場合この単量体 M 1 は、式 I I の単量体の中から選択され、およびこの場合少なくとも 1 つの他の単量体 M 2 は、式 I V :

## 【化 5】



[ 式中、

M は、金属または半金属を表わし；

Ar、Ar' は、同一かまたは異なり、場合によりハロゲン、CN、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシおよびフェニルの中から選択された、1または2個の置換基を有する芳香環またはヘテロ芳香環を表わし；

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> は、互いに独立に水素およびメチルの中から選択されるか、または R<sup>a</sup>および R<sup>b</sup>および/または R<sup>a'</sup>および R<sup>b'</sup> は、それぞれ共通して酸素原子を表わし；

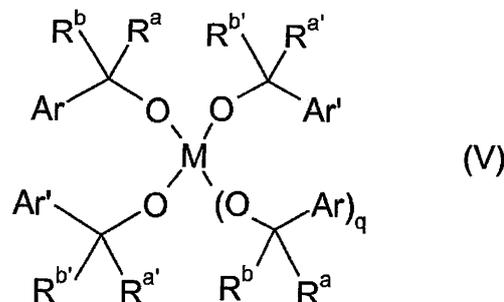
q は、Mの原子価に相応して 0、1または2を表わし；

X、Y は、同一でも異なってもよく、O、S、NHまたは化学結合を表わし；および R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup> は、同一でも異なってもよく、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキル、アリールまたは基  $\text{Ar}'' - \text{C}(\text{R}^{a''}, \text{R}^{b''}) -$  を表わし、この場合 Ar'' は、Ar に対して記載された意味を有し、R<sup>a''</sup>、R<sup>b''</sup> は、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> に対して記載された意味を有するか、または R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup> は、X および Y と一緒になって前記に定義したような式 A の基を表わす] で示される単量体の中から選択される、請求項 9 または 10 に記載の方法。

## 【請求項 1 2】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A 1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A 2 を有する重合すべき単量体は、一般式 V

## 【化 6】



[ 式中、

M は、金属または半金属を表わし；

Ar、Ar' は、同一かまたは異なり、場合によりハロゲン、CN、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシおよびフェニルの中から選択された、1または2個の置換基を有する芳香環またはヘテロ芳香環を表わし；

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> は、互いに独立に水素およびメチルの中から選択されるか、または R<sup>a</sup>および R<sup>b</sup>および/または R<sup>a'</sup>および R<sup>b'</sup> は、それぞれ共通して酸素原子を表わし；お

よび

q は、M の原子価に相応して 0、1 または 2 を表わす ] で示される少なくとも 1 つの単量体を含む、請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A 1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A 2 を有する重合すべき単量体は、第 1 の単量体 M 1 および少なくとも 1 つの第 2 の単量体 M 2 を含み、この第 2 の単量体は、少なくとも単量体セグメント A 1 の 1 つで単量体 M 1 と区別され、この場合この単量体 M 1 は、式 V の単量体の中から選択され、およびこの場合少なくとも 1 つの他の単量体 M 2 は、(半)金属 M で単量体 M 1 と区別される式 V の単量体の中から選択される、請求項 1 2 記載の方法。

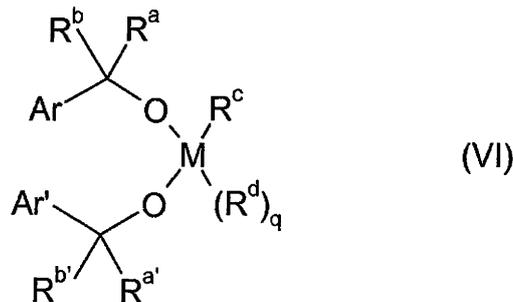
【請求項 1 4】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A 1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A 2 を有する重合すべき単量体は、第 1 の単量体 M 1 および少なくとも 1 つの第 2 の単量体 M 2 を含み、この第 2 の単量体は、単量体セグメント A 1 および A 2 で単量体 M 1 と区別され、この場合この単量体 M 1 は、式 V の単量体の中から選択され、およびこの場合少なくとも 1 つの他の単量体 M 2 は、請求項 1 2 に定義されたような式 I I I の単量体の中から選択される、請求項 1 から 1 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A 1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A 2 を有する重合すべき単量体は、第 1 の単量体 M 1 および少なくとも 1 つの第 2 の単量体 M 2 を含み、この第 2 の単量体は、少なくとも単量体セグメント A 1 で単量体 M 1 と区別され、この場合この単量体 M 1 は、式 V の単量体の中から選択され、およびこの場合少なくとも 1 つの他の単量体 M 2 は、式 V I

【化 7】



[ 式中、

M は、金属または半金属を表わし；

A r、A r' は、同一かまたは異なり、場合によりハロゲン、C N、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルコキシおよびフェニルの中から選択された、1 または 2 個の置換基を有する芳香環またはヘテロ芳香環を表わし；

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> は、互いに独立に水素およびメチルの中から選択されるか、または R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> および / または R<sup>a'</sup> および R<sup>b'</sup> は、それぞれ共通して酸素原子を表わし；

q は、M の原子価に相応して 0、1 または 2 を表わし；および

R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup> は、同一かまたは異なり、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub> シクロアルキルおよびアリールの中から選択される ] で示される単量体の中から選択される、請求項 1 から 1 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 6】

重合は、ルイス酸およびブレンステッド酸からなる群から選択された開始剤 I によって開始される、請求項 1 から 1 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

( b ) プレポリマーへの開始剤 I および場合により溶剤 ( L ) の存在下での単量体 M 1 および場合による M 2 の変換；

(d) 表面上への工程 (b) からの混合物の施与 ; および  
(e) ポリマーフィルムへのプレポリマーの変換を含む、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

(a) それぞれ上記に定義されたような、単量体 M1 および場合による M2、開始剤 I および場合による溶剤 (L) の準備 ;  
(b) プレポリマーへの開始剤 I および場合により溶剤 (L) の存在下での単量体 M1 および場合による M2 の変換 ;  
(c) 得られたプレポリマーと溶剤 (L') との混合 ;  
(d) 表面上への工程 (d) からの混合物の施与 ; および  
(e) ポリマーフィルムへのプレポリマーの変換を含む、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

浸透、ガス分離または浸透気化のための、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項の定義と同様にして得られた非多孔質ポリマーフィルムの使用。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、

(a) 少なくとも 1 つの無機または金属有機相および

(b) 少なくとも 1 つの有機ポリマー相

を有する非多孔質ポリマーフィルムを用いて物質混合物を分離するための方法に関し、この場合このポリマーフィルムは、少なくとも 1 つの金属または半金属 M を含有する、少なくとも 1 個の第 1 の重合可能な単量体セグメント A1 と、共有化学結合により重合可能な単量体セグメント A1 に結合している、少なくとも 1 個の第 2 の重合可能な有機単量体セグメント A2 とを有する少なくとも 1 つの単量体を、重合可能な単量体セグメント A1 ならびに重合可能な有機単量体セグメント A2 が A1 と A2 との間の共有化学結合の破壊下に重合される条件下で重合させることによって得られる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

それに応じて、本発明は、

(a) 少なくとも 1 つの無機または金属有機相および

(b) 少なくとも 1 つの有機ポリマー相

を有する非多孔質ポリマーフィルムを用いて物質混合物を分離するための方法に関し、この場合このポリマーフィルムは、少なくとも 1 つの金属または半金属 M を含有する、少なくとも 1 個の第 1 の重合可能な単量体セグメント A1 と、共有化学結合により重合可能な単量体セグメント A1 に結合している、少なくとも 1 個の第 2 の重合可能な有機単量体セグメント A2 とを有する少なくとも 1 つの単量体を、重合可能な単量体セグメント A1 ならびに重合可能な有機単量体セグメント A2 が A1 と A2 との間の共有化学結合の破壊下に重合される条件下で重合させることによって得られる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

【0041】

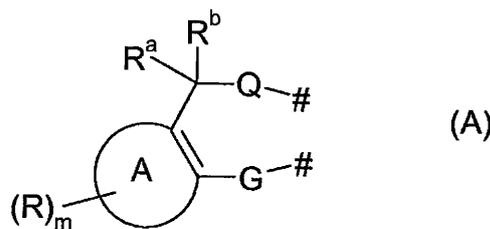
上記式中、

Mは、金属または半金属、特に周期律表の第3主族または第4主族、または第4副族または第5副族の金属または半金属、殊にB、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、SbまたはBi、特に有利にSi、Ti、ZrまたはSn、特にSiまたはTi、殊にSiを表わし；

$R^1$ 、 $R^2$ は、同一でも異なってもよく、基  $Ar - C(R^a, R^b) -$  を表わし、この場合Arは、場合によってはハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシおよびフェニルの中から選択された1または2個の置換基を有する芳香族またはヘテロ芳香族を表わし、および $R^a$ 、 $R^b$ は、互いに無関係に水素またはメチルを表わすか、または共通して酸素原子を表わし、および殊に双方は、水素を表わし、

または基  $R^1Q$  および  $R^2G$  は、式A

【化2】



で示される基を表わし、この場合Aは、二重結合に縮合された芳香環またはヘテロ芳香環を表わし、mは、0、1または2を表わし、Rは、同一でも異なってもよく、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシおよびフェニルの中から選択され、 $R^a$ 、 $R^b$ は、前記の意味を有し；

Gは、O、SまたはNHを表わし、殊にOを意味し；

Qは、O、SまたはNHを表わし、殊にOを意味し；

qは、Mの原子価に相応して0、1または2、殊に1を表わし、

X、Yは、同一でも異なってもよく、O、S、NHまたは化学結合を表わし、殊に酸素または化学結合を意味し；

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は、同一でも異なってもよく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、アリアルまたは基  $Ar' - C(R^{a'}, R^{b'}) -$  を表わし、その際Ar'は、Arに対して記載した意味を有し、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ は、 $R^a$ 、 $R^b$ に対して記載した意味を有し、殊に水素を表わすか、または $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は、XおよびYと一緒に前記に定義したような式Aの基を表わし、および

#は、式(I)に記載の相応する構造要素のためのプレースホルダーである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

式II中、変数は、次の意味を有する：

Mは、金属または半金属、特に周期律表の第3主族または第4主族、または第4副族または第5副族の金属または半金属、殊にB、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、SbまたはBi、特に有利にSi、Ti、ZrまたはSn、特にSiを表わし；

A、A'は、互いに独立に二重結合に対して縮合された芳香環またはヘテロ芳香環を表わし；

m、nは、互いに独立に0、1または2、殊に0を表わし；

G、G' は、互いに独立に O、S または NH、殊に O または NH、特に O を表わし；

Q、Q' は、互いに独立に O、S または NH、殊に O を表わし；

R、R' は、互いに独立にハロゲン、CN、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシおよびフェニルの中から選択され、殊にメチルまたはメトキシを表わし；

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> は、互いに独立に水素およびメチルの中から選択されるか、または R<sup>a</sup>および R<sup>b</sup>および / または R<sup>a'</sup>および R<sup>b'</sup> は、それぞれ共通して酸素原子を表わし、殊に R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> は、それぞれ水素を表わす。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

式 I V 中、変数は、次の意味を有する：

M は、金属または半金属、特に周期律表の第 3 主族または第 4 主族、または第 4 副族または第 5 副族の金属または半金属、殊に B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb または Bi、特に有利に Si、Ti、Zr または Sn、特に Si を表わし；

Ar、Ar' は、同一かまたは異なり、芳香環またはヘテロ芳香環、殊に 2 - フリルまたはフェニルを表わし、この場合芳香環またはヘテロ芳香環は、場合によってはハロゲン、CN、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシおよびフェニルの中から選択された、1 または 2 個の置換基を有し；

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> は、互いに独立に水素およびメチルの中から選択されるか、または R<sup>a</sup>および R<sup>b</sup>および / または R<sup>a'</sup>および R<sup>b'</sup> は、それぞれ共通して酸素原子を表わし；殊に R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> は、それぞれ水素を表わし；

q は、M の原子価に相応して 0、1 または 2、殊に 1 を表わし；

X、Y は、同一かまたは異なり、O、S、NH または化学結合を表わし；および

R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup> は、同一でも異なってもよく、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキル、アリールまたは基 Ar'' - C(R<sup>a''</sup>, R<sup>b''</sup>) - を表わし、その際 Ar'' は、Ar または R' に対して記載した意味を有し、R<sup>a''</sup>、R<sup>b''</sup> は、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> に対して記載した意味を有するかまたは R<sup>a'</sup>、R<sup>b'</sup> に対して記載した意味を有するか、または R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup> は、X および Y と一緒になって前記に定義したような式 A の基、殊に式 A a の基を表わす。