

【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 A 1 と、共有化学結合により重合可能な単量体セグメント A 1 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 A 2 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 A 1 ならびに重合可能な有機単量体セグメント A 2 が A 1 と A 2 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 M 1 および少なくとも 1 つの第 2 の単量体 M 2 を含み、この場合この単量体 M 2 は、少なくとも単量体セグメント A 1 または A 2 の 1 つで単量体 M 1 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 M 1 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 A 2 と共重合可能である単量体セグメント A 1 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 A 1 の金属または半金属 M は、B、Al、Si、Ti、Zr、Hf、

Ge、Sn、Pb、V、As、Sb、Bi およびこれらの混合物から選択される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

単量体セグメント A 1 の金属または半金属 M は、M の全体量に対して少なくとも 90 モル % が珪素を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

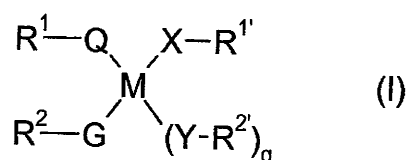
【請求項 7】

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 M 2 は、少なくとも単量体セグメント A 1 で単量体 M 1 と区別される、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

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 を有する単量体は、一般式 I

【化 1】



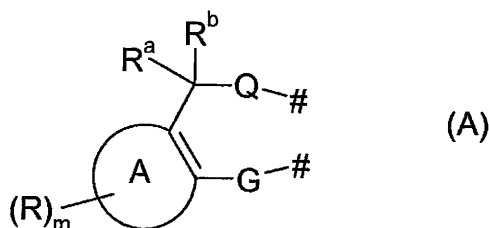
[式中、

M は、金属または半金属を表わし；

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、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、

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；

Q は、O、S または NH 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；

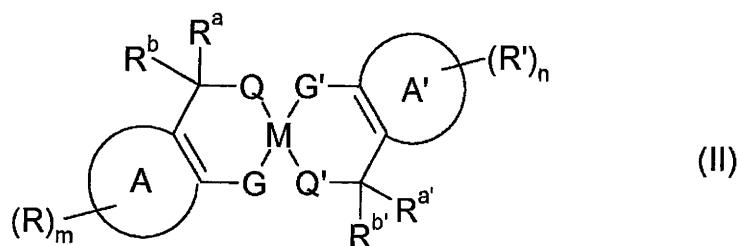
$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は、同一でも異なってもよく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、アリールまたは基 $Ar'-C(R^{a'}, R^{b'})-$ を表わし、この場合 Ar' は、Ar に対して記載した意味を有し、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ は、 R^a 、 R^b に対して記載した意味を有するか、または $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は、X および Y と一緒になって前記に定義したような式 A の基を表わす] によって記載される、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

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 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；

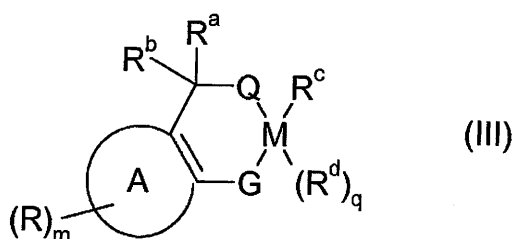
RおよびR'は、同一かまたは異なり、互いに無関係にハロゲン、CN、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルコキシおよびフェニルから選択され；および

R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'}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^aおよびR^bおよび/またはR^{a'}およびR^{b'}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A1および少なくとも1個の単量体セグメントA2を有する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、この第2の単量体は、少なくとも単量体セグメントA1の1つで単量体M1と区別され、この場合この単量体M1は、式II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M2は、式IIIで示される。

【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、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆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、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^a、R^bは、共通して酸素原子を表わし、および

R^c、R^dは、同一かまたは異なり、C₁～C₆アルキル、C₃～C₆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。

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 :

$$\begin{array}{c}
 R^b \quad R^a \\
 \diagdown \quad / \\
 \text{Ar} - \text{C} - \text{O} - \text{X} - R^{1'} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} - \text{M} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{Ar}' - \text{C} - \text{O} - (\text{Y} - R^{2'})_q \\
 \diagdown \quad / \\
 R^{b'} \quad R^{a'}
 \end{array}
 \quad (IV)$$
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} R^b \quad R^a \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Ar} \quad \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} R^{b'} \quad R^{a'} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{Ar}' \end{array} \\
 \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \quad \quad \text{M} \\
 \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \begin{array}{c} \text{Ar}' \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ R^{b'} \quad R^{a'} \end{array} \quad \begin{array}{c} (\text{O} \quad \text{Ar})_q \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ R^b \quad R^a \end{array}
 \end{array} \quad (V)$$

R^a 、 R^b 、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 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^a および R^b および / または $R^{a'}$ および $R^{b'}$ 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 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A2 を有する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、この第 2 の単量体は、少なくとも単量体セグメント A1 の 1 つで単量体 M1 と区別され、この場合この単量体 M1 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 M2 は、(半)金属 M で単量体 M1 と区別される式 V の単量体の中から選択される、請求項 12 記載の方法。

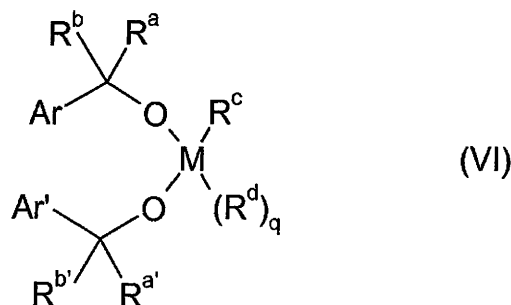
【請求項 14】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A2 を有する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、この第 2 の単量体は、単量体セグメント A1 および A2 で単量体 M1 と区別され、この場合この単量体 M1 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 M2 は、請求項 12 に定義されたような式 III の単量体の中から選択される、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも 1 個の単量体セグメント A1 および少なくとも 1 個の単量体セグメント A2 を有する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、この第 2 の単量体は、少なくとも単量体セグメント A1 で単量体 M1 と区別され、この場合この単量体 M1 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 M2 は、式 VI

【化 7】



[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、C₁～C₆アルキル、C₁～C₆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^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 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^a および R^b および / または R^{a'} および R^{b'} 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^c、R^d は、同一かまたは異なり、C₁～C₆アルキル、C₃～C₆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 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

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 15 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

(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；

(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 M 1 および場合による M 2、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 M 1 および場合による M 2 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 A 1 と、共有化学結合により重合可能な単量体セグメント A 1 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 A 2 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 A 1 ならびに重合可能な有機単量体セグメント A 2 が A 1 と A 2 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 A 1 と、共有化学結合により重合可能な単量体セグメント A 1 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 A 2 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 A 1 ならびに重合可能な有機単量体セグメント A 2 が A 1 と A 2 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】

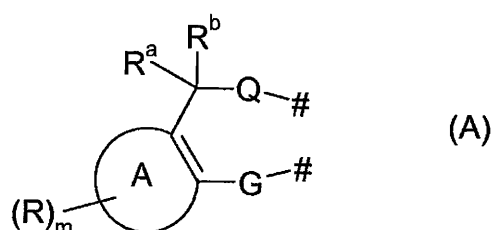
上記式中、

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、アリールまたは基 $Ar' - C(R^{a'}, R^{b'}) -$ 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、C₁~C₆アルキル、C₁~C₆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^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 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^aおよび R^bおよび / または R^{a'}および R^{b'} は、それぞれ共通して酸素原子を表わし、殊に R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 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、C₁~C₆アルキル、C₁~C₆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^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 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^aおよび R^bおよび / または R^{a'}および R^{b'} は、それぞれ共通して酸素原子を表わし；殊に R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} 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^{1'}、R^{2'} は、同一でも異なってもよく、C₁~C₆アルキル、C₃~C₆シクロアルキル、アリールまたは基 Ar''' - C (R^{a'''}, R^{b'''}) - 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^{a'''}、R^{b'''} は、R^a、R^b に対して記載した意味を有するかまたは R^{a'}、R^{b'} に対して記載した意味を有するか、または R^{1'}、R^{2'} 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。