



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월27일

(11) 등록번호 10-1730560

(24) 등록일자 2017년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 283/14 (2006.01) C08F 234/02 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01) C08F 297/06 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01) C08F 4/42 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01) C08G 61/08 (2006.01)

C08G 81/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 283/14 (2013.01)

C08F 234/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0073609

(22) 출원일자 2015년05월27일

심사청구일자 2015년05월28일

(65) 공개번호 10-2015-0138041

(43) 공개일자 2015년12월09일

(30) 우선권주장

14/292,531 2014년05월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US04965330 A*

US20090082524 A1*

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER
CHEMISTRY, 2012년, VOL 50, PP3914-3921*

US20090130665 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

폴 코포레이션

미국 뉴욕 11050 포트 워싱턴 하버 파크 드라이브
25

(72) 발명자

아메르 할레드 아브델-하킴 헬미

미국 뉴욕 11050 포트 워싱턴 하버 로드 92에이

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 정태광

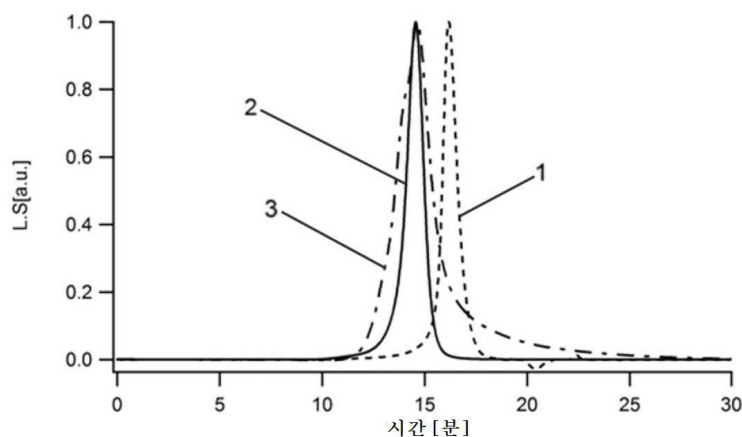
(54) 발명의 명칭 자기조립 폴리머-IV

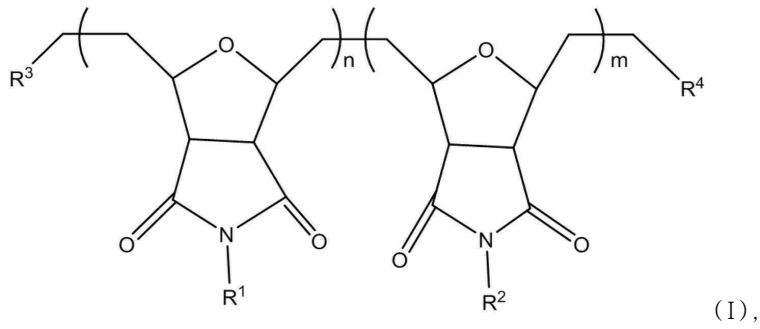
(57) 요약

하기 화학식 (I)의 2중블록 코폴리머를 포함하는 자기조립 블록 코폴리머가 개시된다:

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1





상기 화학식 (I)에서, R^1 - R^4 , n 및 m은 본 명세서에서 설명된 바와 같고, 이는 자기조립 구조체 및 다공성 막을 제조하는 용도를 발견한다. 상기 자기조립 구조체의 구현예들은 블록 코폴리머를 원통 형태로 포함한다. 또한, 이러한 코폴리머의 제조 방법이 개시된다.

(52) CPC특허분류

C08F 293/00 (2013.01)

C08F 297/06 (2013.01)

C08F 297/08 (2013.01)

C08F 4/42 (2013.01)

C08F 8/04 (2013.01)

C08G 61/08 (2013.01)

C08G 81/00 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

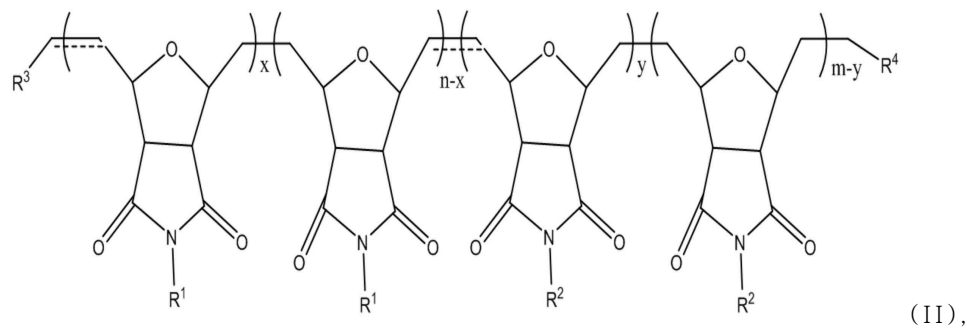
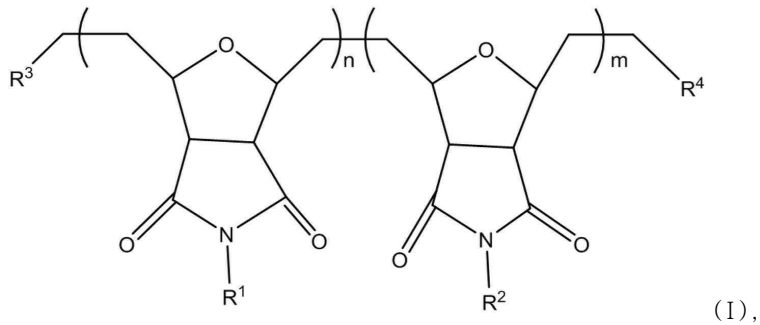
B01J 2231/54 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I) 또는 (II)의 블록 코폴리머:



여기서:

R^1 은 화학식 $-(CHR-CH_2-O)_p-R'$ 의 폴리(알킬렌옥사이드)기이고, 여기서 $p = 2-6$ 이고, R 은 H 또는 메틸이고, R' 은 H, C_1-C_6 알킬기 또는 C_3-C_{11} 사이클로알킬기이고;

R^2 는 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아미도, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 각각 치환되거나 치환되지 않은 C_6-C_{20} 아릴기 또는 헤테로아릴기이고;

R^3 및 R^4 중 하나는 하이드록시, 할로, 아미노, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 C_6-C_{14} 아릴기이고, R^3 및 R^4 중 다른 하나는 카르복시, 아미노, 머캅토, 알키닐, 알케닐, 할로, 아지도, 및 헤테로 사이클일로부터 선택된 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{22} 알콕시기이고; 및

n 및 m 은 독립적으로 2 내지 2000이고; $0 < x \leq n$ 및 $0 < y \leq m$ 이고,

상기 화학식 (II) 중 파선으로 표시된 결합(broken bond)은 부분 수소화를 나타내고, $x=n$ 및 $y=m$ 인 각각의 경우에 상응하는 블록은 완전히 수소화된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R 은 H인, 블록 코폴리머.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 p 는 3-6인, 블록 코폴리머.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 R'은 C₁-C₆ 알킬기인, 블록 코폴리머.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 R'은 메틸인, 블록 코폴리머.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 R²는 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아미도, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆-C₁₀ 아릴기인, 블록 코폴리머.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 R²는 하이드록시, 아미노, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아미도, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 치환되거나 치환되지 않은 페닐기인, 블록 코폴리머.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 R²는 페닐인, 블록 코폴리머.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 R³은 페닐인, 블록 코폴리머.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 R⁴는 C₁-C₆ 알콕시기인, 블록 코폴리머.

청구항 11

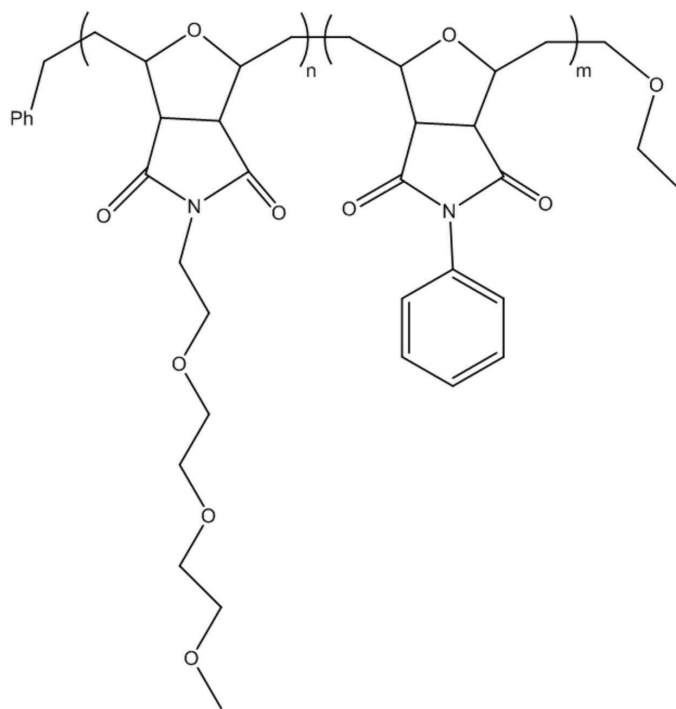
제1항에 있어서, 상기 n은 30 내지 350이고, 상기 m은 150 내지 1775인, 블록 코폴리머.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 n은 70 내지 200이고, 상기 m은 350 내지 1000인, 블록 코폴리머.

청구항 13

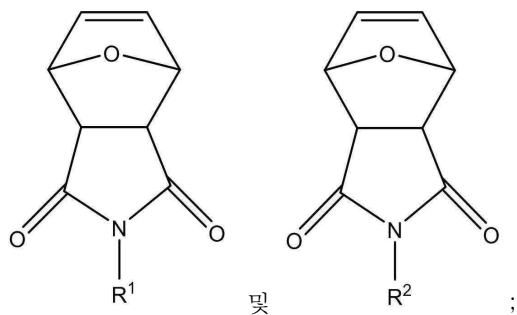
제1항에 있어서, 상기 블록 코폴리머는 하기 구조를 갖는, 블록 코폴리머:



청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 블록 코폴리머의 제조 방법으로서, 상기 방법은,

(i) 개환 복분해 중합(ring opening metathesis polymerization: ROMP) 촉매로 하기 구조의 2개의 모노머 중 하나를 중합하여, 리빙(living) 사슬 말단을 갖는 개환 폴리머를 얻는 단계:



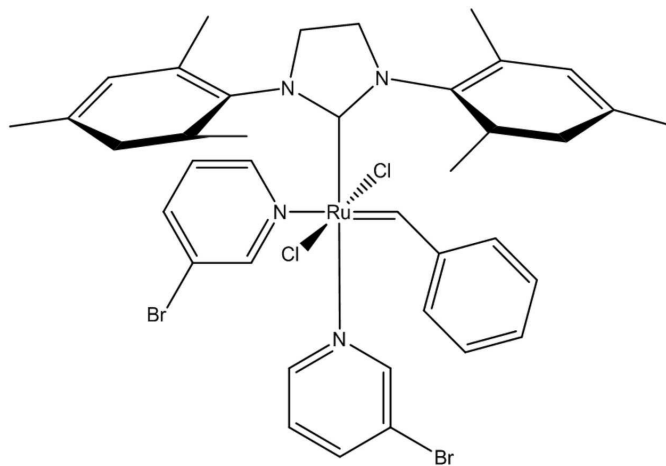
(ii) 상기 (i) 단계에서 얻은 상기 개환 폴리머의 상기 리빙 말단상에 상기 2개의 모노머 중 다른 하나를 중합하여, 리빙 말단을 갖는 2중블록 코폴리머를 얻는 단계;

(iii) 치환되거나 치환되지 않은 알킬 비닐 에테르로 상기 (ii) 단계에서 얻은 상기 2중블록 코폴리머의 상기 리빙 말단을 종결시키는 단계; 및

(iv) 상기 (iii) 단계에서 얻은 상기 2중블록 코폴리머를 수소화하여 화학식 (I) 또는 (II)의 블록 코폴리머를 얻는 단계;를 포함하는, 블록 코폴리머의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 ROMP 촉매는 하기 화학식의 것인, 블록 코폴리머의 제조 방법:



청구항 16

제14항에 있어서, 상기 수소화는 그럽스 제2 세대 촉매(Grubbs 2nd generation catalyst)의 존재 중에 수행되는, 블록 코폴리머의 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 블록 코폴리머를 포함하는 자기조립 구조체.

청구항 18

제17항의 자기조립 구조체로부터 제조된 다공성 막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자기조립 폴리머에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노구조체로 자기조립하는 폴리머, 특히 블록 코폴리머는 여과막, 투과증발막(pervaporation membranes), 리소그래피(lithography), 고체 상태의 고분자 전해질, 이온교환막, 및 생체재료(biomaterials)를 포함한 수많은 응용 용도가 제안되어왔다. 예를 들어, 2중블록 코폴리머가 선택적 용매에 용해되는 경우, 구형 또는 원통형 마이셀(cylindrical micelles), 소포체(vesicles) 및 다른 구조체로 자기조립한다.

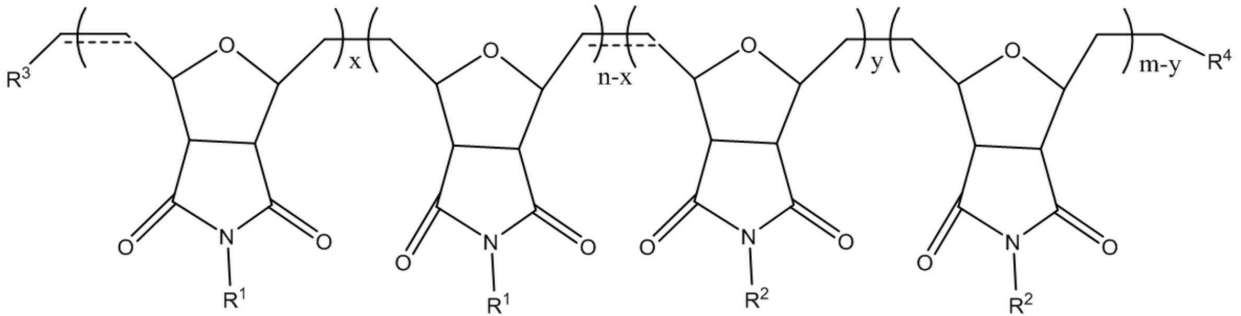
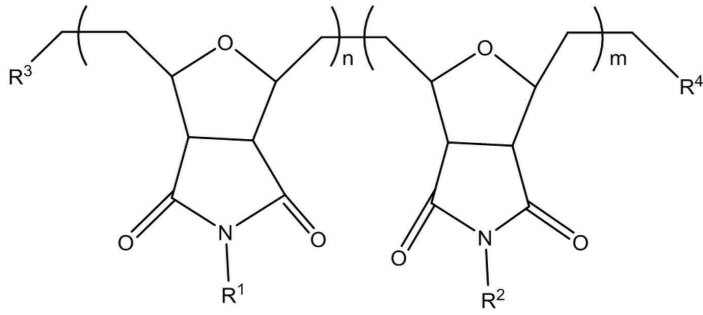
발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 그러나, 잘 정의된(defined) 나노구조체를 얻기 위한 기술적 과제가 남아있다. 상술한 것은, 적절한 반응 조건 하에서 자기조립하여 잘 정의된 나노구조체를 제공하는 블록 코폴리머에 대한 미충족된 요구가 있음을 나타낸다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 하기 화학식 (I) 또는 (II)의 블록 코폴리머를 제공한다:



(II),

여기서:

R^1 은 화학식 $-(CHR-CH_2-O)_p-R'$ 의 폴리(알킬렌옥사이드)기이고, 여기서 $p = 2-6$ 이고, R 은 H 또는 메틸이고, R' 은 H, C_1-C_6 알킬기 또는 C_3-C_{11} 사이클로알킬기이고,

R^2 는 하이드록시, 니트로, 아미노, 할로, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아미도, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_6-C_{20} 아릴기 또는 헤테로아릴기이고;

R^3 및 R^4 중 하나는 하이드록시, 할로, 아미노, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_6-C_{14} 아릴기이고, R^3 및 R^4 중 다른 하나는 카르복시, 아미노, 머캅토, 알킬닐, 알케닐, 할로, 아지도, 및 헤테로사이클일로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{22} 알콕시기이고;

n 및 m 은 독립적으로 약 2 내지 약 2000이고; 및 $0 < x \leq n$ 및 $0 < y \leq m$ 이다.

본 발명은 또한, 화학식 (I) 또는 (II)의 상기 블록 코폴리머의 제조 방법을 제공하고, 또한 상기 블록 코폴리머로부터 제조된 막을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 호모폴리머(1)(2중블록 코폴리머에 대한 전구체), 2중블록 코폴리머 전구체(2), 및 2중블록 코폴리머(3)의 다각레이저광산란(Multi-angle Laser Light Scattering: MALS) 겔투과 크로마토그램(gel permeation chromatogram: GPC)의 오버레이 트레이스(overlaid trace)를 도시한다.

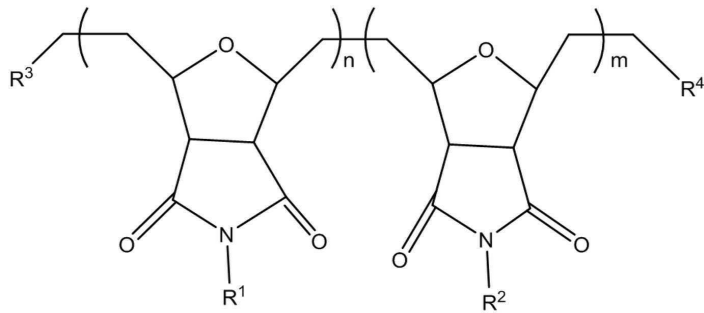
도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 블록 코폴리머를 포함한 다공성 막의 구조를 도시한다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따라 제조된 자기조립 구조체의 AFM 높이 이미지를 도시한다.

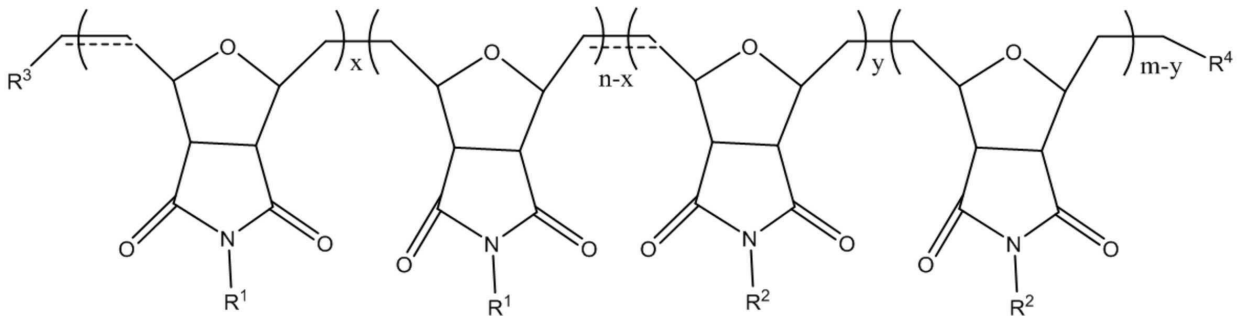
도 4는 도 3으로부터 추출된 선 프로파일(line profile)을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

일 구현예에서, 본 발명은 하기 화학식 (I) 또는 (II)의 블록 코폴리머를 제공한다:



(I),



(II),

여기서:

R^1 은 $-(CHR-CH_2-O)_p-R'$ 의 폴리(알킬렌옥사이드)기이고, 여기서 $p = 2-6$ 이고, R 은 H 또는 메틸이고, R' 은 H, C_1-C_6 알킬기, 또는 C_3-C_{11} 사이클로알킬기이고;

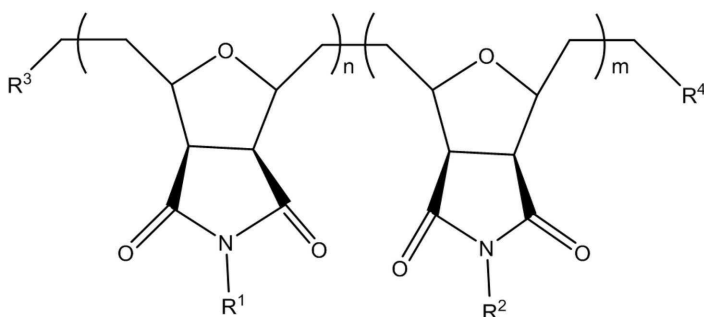
R^2 는 하이드록시, 니트로, 아미노, 할로, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아미도, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_6-C_{20} 아릴기 또는 헤테로아릴기이고;

R^3 및 R^4 중 하나는 하이드록시, 할로, 아미노, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_6-C_{14} 아릴기이고, R^3 및 R^4 중 다른 하나는 카르복시, 아미노, 머캡토, 알킬닐, 알케닐, 할로, 아지도, 및 헤테로사이클일로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{22} 알콕시기이고;

n 및 m 은 독립적으로 약 2 내지 약 2000이고; 및 $0 < x \leq n$ 및 $0 < y \leq m$ 이다.

상기 화학식 (II)에서, 파선으로 표시된 결합(broken bond)은 부분 수소화를 나타낸다. 바람직하게는, x 가 0.1 내지 n 이고, y 가 0.1 내지 m 이다. $x=n$ 인 경우, 이에 상응하는 블록은 완전히 수소화된다. 유사하게, $y=m$ 인 경우, 이에 상응하는 블록은 완전히 수소화된다. 구현예들에 따라서, x/n 및 y/m 은 독립적으로 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 또는 1이다.

일 구현예에 따라서, 본 발명은 하기 화학식 (Ia)의 2중블록 코폴리머를 제공하며, 여기서 모노머는 엑소(exo) 이성질체이다:



(Ia).

임의의 상기 구현예들에서, R 은 H이다.

- [0026] 일 구현예에서, p 는 3-6이다.
- [0027] 임의의 상기 구현예들에 따라서, R' 은 C_1-C_6 알킬기이고, 바람직하게는 메틸이다.
- [0028] 임의의 상기 구현예들에서, R^2 는 하이드록시, 니트로, 아미노, 할로, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아미도, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_6-C_{10} 아릴기이다.
- [0029] 일 구현예에서, R^2 는 하이드록시, 니트로, 아미노, 할로, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 아미도, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 페닐기이다.
- [0030] 임의의 상기 구현예들에서, R^3 는 하이드록시, 할로, 아미노, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_6-C_{14} 아릴기이고, R^4 는 카르복시, 아미노, 머캅토, 알킬닐, 알케닐, 할로, 아지도, 및 헤테로사이클일로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_1-C_{22} 알콕시기이다.
- [0031] 일 구현예에서, R^3 는 하이드록시, 할로, 아미노, 및 니트로로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 페닐이고, R^4 는 카르복시, 아미노, 머캅토, 알킬닐, 알케닐, 할로, 아지도, 및 헤테로사이클일로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환된 C_1-C_6 알콕시기이다.
- [0032] 일 구현예에서, R^3 는 모노머의 중합을 위해 사용되는 ROMP 측매에 의해 제공된다.
- [0033] 일 구현예에서, R^4 는 중합을 종결하기 위해 사용되는 비닐 에테르 화합물에 의해 제공되는 기이다.
- [0034] 본 발명에 따라서, 용어 "아릴"은 1, 2, 또는 3개의 방향족 고리를 갖는 모노, 바이, 또는 트리사이클릭 카보사이클릭 고리 시스템, 예를 들어 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 또는 바이페닐을 지칭한다. 용어 "아릴"은, 당해 기술분야에서 통상 이해되는 바와 같이, 비치환 또는 치환된 방향족 카보사이클릭 모이어티를 지칭하며, 예를 들어 페닐, 바이페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피레닐 등과 같은 모노사이클릭 및 폴리사이클릭 방향족을 포함한다. 아릴 모이어티는 일반적으로, 예를 들어 6개 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 6개 내지 18개의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 6개 내지 14개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 6개 내지 10개의 탄소 원자를 함유한다. 용어 "아릴"은, 휘켈 규칙(Huckel's Rule)에 따라, 평면(planar)이고, $4n+2\pi$ 전자를 포함하는 카보사이클릭 모이어티를 포함하는 것이 이해되고, 여기서 $n=1, 2$, 또는 3이다.
- [0035] 본 발명에 따라서, 용어 "헤테로아릴"은 하나 이상의 원자가 O, S, 또는 N이고, 나머지 원자가 탄소인, 5개 내지 10개의 고리 원자를 갖는 사이클릭 방향족 라디칼을 지칭한다. 헤테로아릴 라디칼의 예는 피리디닐, 피라지닐, 피리미디닐, 피롤릴, 피라졸릴, 이미다졸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이소옥사졸릴, 티아디아졸릴, 옥사디아졸릴, 티오펜릴, 푸라닐, 퀴놀리닐, 및 이소퀴놀리닐을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 용어 "헤테로아릴"은 모노사이클릭 헤테로아릴 또는 바이사이클릭 헤테로아릴을 의미한다. 모노사이클릭 헤테로아릴은 5- 또는 6원 고리이다. 5원 고리는 2개의 이중 결합 및 하나의 황, 질소 또는 산소 원자로 이루어진다. 대안적으로, 5원 고리는 2개의 이중 결합, 및 1, 2, 3 또는 4개의 질소 원자, 및 선택적으로 산소 또는 황으로부터 선택된 하나의 추가 헤테로원자, 및 나머지 개수의 탄소 원자를 가진다. 6원 고리는 3개의 이중 결합, 1, 2, 3 또는 4개의 질소 원자, 및 나머지 개수의 탄소 원자로 이루어진다. 바이사이클릭 헤테로아릴은 페닐에 융합된 모노사이클릭 헤테로아릴, 또는 모노사이클릭 사이클로알킬에 융합된 모노사이클릭 헤테로아릴, 또는 모노사이클릭 사이클로알케닐에 융합된 모노사이클릭 헤테로아릴, 또는 모노사이클릭 헤테로아릴로 이루어진다. 모노사이클릭 및 바이사이클릭 헤테로아릴은 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 헤테로아릴 내에 함유된 임의의 치환가능한 원자를 통해 부모 분자 모이어티(parent molecular moiety)에 연결된다. 본 발명의 모노사이클릭 및 바이사이클릭 헤테로아릴기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 또한, 질소 헤테로원자는 4차화(quaternized)되거나 또는 4차화되지 않을 수 있고, N-옥사이드 형태로 산화되거나 또는 산화되지 않을 수 있다. 또한, 질소 함유 고리는 N-보호되거나 또는 N-보호되지 않을 수 있다. 모노사이클릭 헤테로아릴의 대표적인 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 푸라닐, 이미다졸릴, 이소옥사졸릴, 이소티아졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사졸릴, 피리디닐, 피리딘-N-옥사이드, 피라지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피라졸릴, 피롤릴, 테트라졸릴, 티아디아졸릴, 티아졸릴, 티에닐, 트리아졸릴, 및 트리아지닐을 포함한다. 바이사이클릭 헤테로아릴기의 대표적인 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 벤조티에닐, 벤즈옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈옥사디아졸릴, 6,7-디하이드로-1,3-벤조티아졸릴, 이미다조[1,2-a]피리디닐, 인다졸릴, 1H-인다졸-3-일, 인돌릴, 이소인

돌릴, 이소퀴놀리닐, 나프티리디닐, 피리도이미다졸릴, 퀴놀리닐, 퀴놀린-8-일, 및 5,6,7,8-테트라하이드로퀴놀린-5-일을 포함한다.

[0036] "알킬"기는 선형 또는 분지형일 수 있다. 일 구현예에 따라서, 알킬기는 바람직하게 C_1 - C_{22} 알킬이다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 및 헥사데실 등을 포함한다. 또한 이러한 정의는 하이드록시알킬, 모노할로 알킬, 디할로 알킬, 및 트리할로 알킬에서와 같이, "알킬"이 존재하는 모든 경우에 적용된다. 또한, 알킬기는 사이클로알킬기, 예를 들어 C_3 - C_{11} 사이클로알킬기로 더욱 치환될 수 있다.

[0037] 임의의 상기 구현예들에서, "사이클로알킬"기는 모노사이클릭 또는 바이사이클릭일 수 있다. 모노사이클릭 사이클로알킬기의 예는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 및 사이클로옥틸을 포함한다. 바이사이클릭 사이클로알킬기의 예는 스피로옥탄, 스피로노난, 스피로데칸, 및 스피로운데칸과 같이 하나의 공통 고리 탄소 원자를 갖는 것들, 및 바이사이클로옥탄, 바이사이클로노난, 바이사이클로데칸, 및 바이사이클로운데칸과 같이 2개의 공통 고리 탄소 원자를 갖는 것들을 포함한다. 임의의 사이클로알킬기는 하나 이상의 알킬기, 예를 들어 C_1 - C_6 알킬기로 선택적으로 치환될 수 있다.

[0038] 일 구현예에 따라서, "알콕시"기는 바람직하게 C_1 - C_{22} 알콕시이다. 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, n-펜톡시, 이소펜톡시, n-헥소옥시, 헥사데실옥시, 등을 포함한다.

[0039] 용어 "할로"는 불소, 염소, 브롬, 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로겐을 지칭하고, 바람직하게는 염소 또는 브롬을 지칭한다.

[0040] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 용어 "헤테로사이클" 또는 "헤테로사이클릭"은 모노사이클릭 헤테로사이클 또는 바이사이클릭 헤테로사이클을 의미한다. 모노사이클릭 헤테로사이클은 O, N, N(H) 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7원 고리이다. 3- 또는 4원 고리는 0 또는 1개의 이중 결합, 및 O, N, N(H) 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로원자를 함유한다. 5원 고리는 0 또는 1개의 이중 결합, 및 O, N, N(H) 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2, 또는 3개의 헤테로원자를 함유한다. 6원 고리는 0, 1, 또는 2개의 이중 결합, 및 O, N, N(H) 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 함유한다. 7원 고리는 0, 1, 2, 또는 3개의 이중 결합, 및 O, N, N(H) 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를 함유한다. 모노사이클릭 헤테로사이클은 비치환되거나 또는 치환될 수 있고, 모노사이클릭 헤테로사이클 내에 함유된 임의의 치환가능한 탄소 원자 또는 임의의 치환가능한 질소 원자를 통해 부모 분자 모이어티에 연결된다. 모노사이클릭 헤테로사이클의 대표적인 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 아제티디닐, 아제파닐, 아지리디닐, 디아제파닐, [1,4]디아제판-1-일, 1,3-디옥사닐, 1,3-디옥솔라닐, 1,3-디티올라닐, 1,3-디티아닐, 호모모르폴리닐, 호모피페라지닐, 이미다졸리닐, 이미다졸리디닐, 이소티아졸리닐, 이소티아졸리디닐, 이속사졸리닐, 이속사졸리디닐, 모르폴리닐, 옥사디아졸리닐, 옥사디아졸리디닐, 옥사졸리닐, 옥사졸리디닐, 피페라지닐, 피페리디닐, 피라닐, 피라졸리닐, 피라졸리디닐, 피롤리닐, 피롤리디닐, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로티에닐, 티아디아졸리닐, 티아디아졸리디닐, 티아졸리닐, 티아졸리디닐, 티오모르폴리닐, 1,1-디옥시도티오모르폴리닐(티오모르폴린 술폰), 티오피라닐, 및 트리티아닐을 포함한다. 바이사이클릭 헤테로사이클은 펄린기에 융합된 모노사이클릭 헤테로사이클, 또는 모노사이클릭 사이클로알킬에 융합된 모노사이클릭 헤테로사이클, 또는 모노사이클릭 사이클로알케닐에 융합된 모노사이클릭 헤테로사이클, 또는 모노사이클릭 헤테로사이에 융합된 모노사이클릭 헤테로사이드에 융합된 모노사이클릭 헤테로사이클이다. 바이사이클릭 헤테로사이클은 바이사이클릭 헤테로사이클 내에 함유된 임의의 치환가능한 탄소 원자 또는 임의의 치환가능한 질소 원자를 통해 부모 분자 모이어티에 연결되며, 비치환 또는 치환될 수 있다. 바이사이클릭 헤테로사이클의 대표적인 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 벤조디옥시닐, 벤조피라닐, 티오크로마닐, 2,3-디하이드로인돌릴, 인돌리지닐, 피라노피리디닐, 1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀리닐, 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀리닐, 티오피라노피리디닐, 2-옥소-1,3-벤즈옥사졸릴, 3-옥소-벤즈옥사지닐, 3-아자바이사이클로[3.2.0]헵틸, 3,6-디아자바이사이클로[3.2.0]헵틸, 옥타하이드로사이클로펜타[c]피롤릴, 헥사하이드로-1H-푸로[3,4-c]피롤릴, 옥타하이드로피롤로[3,4-c]피롤릴, 2,3-디하이드로벤조푸란-7-일, 2,3-디하이드로벤조푸란-3-일, 및 3,4-디하이드로-2H-크로멘-4-일을 포함한다. 본 명세서에서 정의된 바와 같이 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 헤테로사이클은 N, N(H), O 또는 S로부터 선택된 헤테로원자에 의해 연결된 2개의 인접하지 않은 탄소 원자를 갖거나, 또는 1 및 3 추가 탄소 원자들 사이의 알킬렌 연결(bridge)을 가질 수 있다. 2개의 인접하지 않은 탄소 원자들 사이에 이러

한 연결을 함유하는 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 헤테로사이클의 대표적인 예는, 이에 한정되는 것은 아니나, 2-아자바이사이클로[2.2.2]옥틸, 2-옥사-5-아자바이사이클로[2.2.2]옥틸, 2,5-디아자바이사이클로[2.2.2]옥틸, 2-아자바이사이클로[2.2.1]헵틸, 2-옥사-5-아자바이사이클로[2.2.1]헵틸, 2,5-디아자바이사이클로[2.2.1]헵틸, 2-아자바이사이클로[2.1.1]헥실, 5-아자바이사이클로[2.1.1]헥실, 3-아자바이사이클로[3.1.1]헵틸, 6-옥사-3-아자바이사이클로[3.1.1]헵틸, 8-아자바이사이클로[3.2.1]옥틸, 3-옥사-8-아자바이사이클로[3.2.1]옥틸, 1,4-디아자바이사이클로[3.2.2]노닐, 1,4-디아자트리사이클로[4.3.1.1 3,8]운데실, 3,10-디아자바이사이클로[4.3.1]데실, 또는 8-옥사-3-아자바이사이클로[3.2.1]옥틸, 옥타하이드로-1H-4,7-메타노이소인돌릴, 및 옥타하이드로-1H-4,7-에폭시이소인돌릴을 포함한다. 질소 헤테로원자는 4차화되거나 또는 4차화되지 않을 수 있고, N-옥사이드 형태로 산화되거나 또는 산화되지 않을 수 있다. 또한, 질소 함유 헤테로사이클릭 고리는 N-보호되거나 또는 N-보호되지 않을 수 있다.

[0041] 헤테로사이클일기의 예는 피리딜, 피페리디닐, 피페라지닐, 피라지닐, 피롤릴, 피라닐, 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로티오피라닐, 피롤리디닐, 푸라닐, 테트라하이드로푸라닐, 티오펜일, 테트라하이드로티오펜일, 푸리닐, 피리미디닐, 티아졸릴, 티아졸리디닐, 티아졸리닐, 옥사졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 테트라지닐, 벤즈옥사졸릴, 모르폴리닐, 티오폐르폴리닐, 퀴놀리닐, 및 이소퀴놀리닐을 포함한다.

[0042] 벤조를 갖거나 갖지 않은 5원 불포화 헤테로사이클릭들: 푸라닐, 티오펜일, 피롤릴, 피라졸릴, 피라졸리닐, 이미다졸릴, 이미다졸리닐, 디티아졸릴, 푸라자닐, 1,2,3-트리아졸릴, 테트라졸릴, 1,2,4-트리아졸릴, 옥사디아졸릴, 티아디아졸릴, 이속사졸릴, 이속사졸리닐, 옥사졸릴, 옥사졸리닐, 포스폴릴, 이소티아졸릴, 티아졸릴, 티아졸리닐, 이소티아졸릴, 이소티아졸리디닐, 벤조푸라닐, 벤조티오펜일, 인돌릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈옥사졸리닐, 및 벤조티아졸리닐.

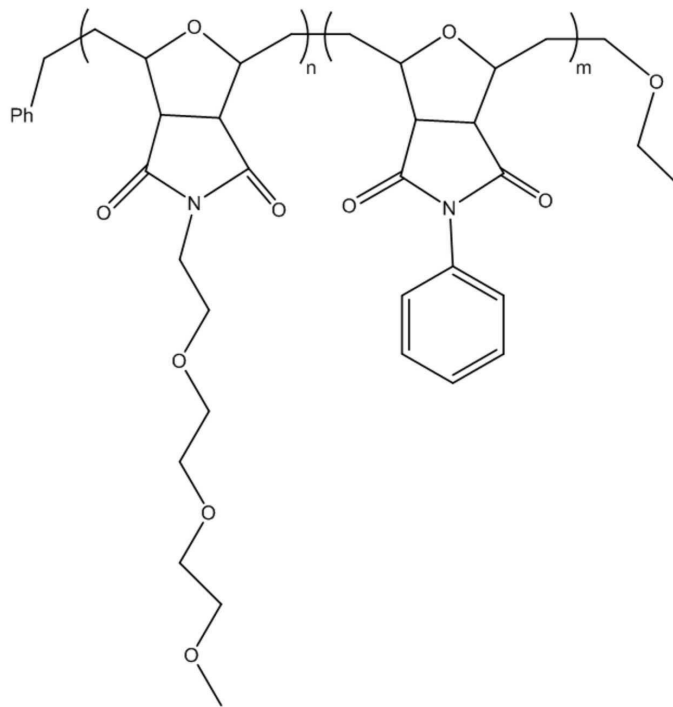
[0043] 구조에 원자개수의 범위가 표시되는 모든 경우(예를 들어, C₁₋₂₂, C₁₋₁₂, C₁₋₈, C₁₋₆, 또는 C₁₋₄ 알킬, 알콕시 등), 상기 표시된 범위 내에 포함된 임의의 하위 범위(sub-range) 또는 개별적인 개수의 탄소 원자가 사용될 수 있음이 구체적으로 고려된다. 따라서, 예를 들어 1-22개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₂₂), 1-20개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₂₀), 1-18개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₁₈), 1-16개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₁₆), 1-14개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₁₄), 1-12개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₁₂), 1-10개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₁₀), 1-8개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₈), 1-6개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₆), 1-4개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₄), 1-3개의 탄소 원자(예를 들어, C₁-C₃), 또는 2-8개의 탄소 원자(예를 들어, C₂-C₈) 범위의 기재는, 본 명세서에서 언급된 임의의 화합물(예를 들어, 알킬, 알콕시, 알킬아미노, 등)에 대하여 사용된 바와 같이, 어울리는 바에 따라, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 또는 22개의 탄소 원자를 포괄하고 구체적으로 기술하며, 뿐만 아니라, 이들의 임의의 하위 범위, 예를 들어, 1-2개의 탄소 원자, 1-3개의 탄소 원자, 1-4개의 탄소 원자, 1-5개의 탄소 원자, 1-6개의 탄소 원자, 1-7개의 탄소 원자, 1-8개의 탄소 원자, 1-9개의 탄소 원자, 1-10개의 탄소 원자, 1-11개의 탄소 원자, 1-12개의 탄소 원자, 1-13개의 탄소 원자, 1-14개의 탄소 원자, 1-15개의 탄소 원자, 1-16개의 탄소 원자, 1-17개의 탄소 원자, 1-18개의 탄소 원자, 1-19개의 탄소 원자, 1-20개의 탄소 원자, 1-21개의 탄소 원자, 및 1-22개의 탄소 원자를 포괄하고 구체적으로 기술하며, 그리고, 그 사이의 임의의 것, 예를 들어 2-3개의 탄소 원자, 2-4개의 탄소 원자, 2-5개의 탄소 원자, 2-6개의 탄소 원자, 2-7개의 탄소 원자, 2-8개의 탄소 원자, 2-9개의 탄소 원자, 2-10개의 탄소 원자, 2-11개의 탄소 원자, 2-12개의 탄소 원자, 2-12개의 탄소 원자, 2-13개의 탄소 원자, 2-14개의 탄소 원자, 2-15개의 탄소 원자, 2-16개의 탄소 원자, 2-17개의 탄소 원자, 2-18개의 탄소 원자, 2-19개의 탄소 원자, 2-20개의 탄소 원자, 2-21개의 탄소 원자, 및 2-22개의 탄소 원자, 3-4개의 탄소 원자, 3-5개의 탄소 원자, 3-6개의 탄소 원자, 3-7개의 탄소 원자, 3-8개의 탄소 원자, 3-9개의 탄소 원자, 3-10개의 탄소 원자, 3-11개의 탄소 원자, 3-12개의 탄소 원자, 3-13개의 탄소 원자, 3-14개의 탄소 원자, 3-15개의 탄소 원자, 3-16개의 탄소 원자, 3-17개의 탄소 원자, 3-18개의 탄소 원자, 3-19개의 탄소 원자, 3-20개의 탄소 원자, 3-21개의 탄소 원자, 및 3-22개의 탄소 원자, 및 4-5개의 탄소 원자, 4-6개의 탄소 원자, 4-7개의 탄소 원자, 4-8개의 탄소 원자, 4-9개의 탄소 원자, 4-10개의 탄소 원자, 4-11개의 탄소 원자, 4-12개의 탄소 원자, 4-13개의 탄소 원자, 4-14개의 탄소 원자, 4-15개의 탄소 원자, 4-16개의 탄소 원자, 4-17개의 탄소 원자, 4-18개의 탄소 원자, 4-19개의 탄소 원자, 4-20개의 탄소 원자, 4-21개의 탄소 원자, 4-22개의 탄소 원자 등을, 어울리는 바에 따라, 포괄하고 구체적으로 기술한다.

[0044] 상기 구현예들에서, "n" 및 "m"은 각각의 모노머들의 평균중합도를 나타낸다.

- [0045] 본 발명의 구현예들에 따라서, n 은 약 10 내지 약 1000, 약 10 내지 약 500, 약 10 내지 약 250, 약 20 내지 약 1000, 약 20 내지 약 500, 약 20 내지 약 250, 약 30 내지 약 1000, 약 30 내지 약 500, 약 30 내지 약 250, 약 40 내지 약 1000, 약 40 내지 약 500, 약 40 내지 약 250, 약 50 내지 약 1000, 약 50 내지 약 500, 약 50 내지 약 250, 약 60 내지 약 1000, 약 60 내지 약 500, 또는 약 60 내지 약 250이다.
- [0046] 임의의 상기 구현예들에서, m 은 약 50 내지 약 2000, 약 50 내지 약 1500, 약 50 내지 약 1000, 약 100 내지 약 2000, 약 100 내지 약 1500, 약 100 내지 약 1000, 약 150 내지 약 2000, 약 150 내지 약 1500, 약 150 내지 약 1000, 약 200 내지 약 2000, 약 200 내지 약 1500, 또는 약 200 내지 약 1000이다.
- [0047] 임의의 상기 구현예들의 블록 코폴리머에서, n 은 전형적으로 약 30 내지 약 350, 바람직하게는 약 70 내지 약 200, 더욱 바람직하게는 약 100 내지 약 150이다.
- [0048] 임의의 상기 구현예들에서, m 은 전형적으로 약 150 내지 약 1775, 바람직하게는 약 350 내지 약 1000, 더욱 바람직하게는 약 500 내지 약 750이다.
- [0049] 상기 블록 코폴리머는 임의의 적합한 총 분자량, 예를 들어 약 40 kDa 내지 약 450 kDa의 수평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다; 특정 구현예들에서, 상기 블록 코폴리머는 약 75 kDa 내지 약 300 kDa의 M_n 을 가진다; 다른 특정 구현예들에서, 상기 블록 코폴리머는 약 100 kDa 내지 약 250 kDa의 M_n 을 가진다. 일 구현예에서, 상기 블록 코폴리머는 약 235 kDa의 M_n 을 가진다.
- [0050] 화학식 (II)의 블록 코폴리머에서의 임의의 탄소-탄소 이중 결합은 임의의 적합한 배향인, 시스, 트랜스를 가질 수 있고, 이들은 무작위적으로 분포될 수 있다.
- [0051] 상기 블록 코폴리머는 임의의 적합한 형태(morphology)로, 예를 들어, 이에 한정되는 것은 아니나, 구 형태 또는 체심 입방 형태(body centered cubic morphology: bcc morphology), 원통 형태(cylindrical morphology), 층상 형태(lamellar morphology), 또는 더블 자이로이드 형태(double gyroid morphology)로 자기조립할 수 있다. 상기 코폴리머가 자기조립하여 형성하는 나노구조체의 유형은, 무엇보다, 상기 블록 코폴리머 내의 2종의 블록들의 부피분율(volume fraction), 뿐만 아니라 용매 시스템의 성질에 따라 달라질 것이다.
- [0052] 예를 들어, 37-50:63-50의 2개 모노머의 폴리머 부피분율비($f_A:f_B$) 범위에서는, 균등한 도메인(domain) 크기의 층들의 스택(stack)을 수반하는 층상 형태의 형성이 선호되고, 15-70:85-30의 부피분율비 범위에서는, 주(major) 폴리머 블록 성분의 매트릭스에서 부(minor) 폴리머 성분이 원통을 형성하는, 원통 형태의 형성이 선호되며, 그리고 7-15:83-85의 부피분율비 범위에서는, 주 폴리머 블록 성분의 매트릭스에서 부 폴리머 성분이 구를 형성하는, 구 형태 또는 체심 입방(bcc) 형태의 형성이 선호된다. 33-37:67-33의 부피분율비 범위에서는, 더블 자이로이드 형태의 형성이 선호된다.
- [0053] 원통 형태는 불연속적(discrete)인 관(tubular) 또는 원통 형상을 갖는 상 도메인 형태(phase domain morphology)를 포함한다. 관 또는 원통 형상은 육방 격자상에 육방 밀집(hexagonally packed)될 수 있다. 구현예들에서, 원통 도메인 크기는 약 5 nm 내지 약 100 nm이다.
- [0054] 층상 형태는 전반적으로 서로에 대해 평행하게 배향되며 교번하는 조성들을 갖는 층들을 갖는 상 도메인 형태를 포함한다. 구현예들에서, 층상 도메인 크기는 약 5 nm 내지 약 100 nm이다.
- [0055] 더블 자이로이드 형태는 2개의 상호 침투 연속 네트워크(interpenetrating continuous network)를 포함한다. 구현예들에서, 더블 자이로이드 도메인 크기는 약 5 nm 내지 약 100 nm이다.
- [0056] 구 형태 또는 bcc 형태는, 제2 블록의 매트릭스에서 체심 입방 격자상에 정렬된 제1 블록의 구형 도메인을 갖는 상 도메인 형태를 지칭한다. 구현예들에서, 상기 구 형태 도메인의 크기는 약 5 nm 내지 약 100 nm이다.
- [0057] 일 구현예에서, 중합된 제2 모노머(R^2 를 함유) 및 중합된 제1 모노머(R^1 을 함유)는 상기 2중블록 코폴리머에서 임의의 적합한 부피분율로 존재한다. 예를 들어, 제1 모노머의 % 부피분율 대 제2 모노머의 % 부피분율은 약 15: 약 85 내지 약 30: 약 70의 범위, 바람직하게는 약 19: 약 81 내지 약 25: 약 75의 범위, 더욱 바람직하게는 약 20: 약 80일 수 있다. 일 구현예에서, 제2 모노머의 부피분율은 약 78%이고, 질량분율은 총 폴리머의 약 77.4%이다.
- [0058] 일 구현예에서, 상기 블록 코폴리머에서의 제2 모노머의 부피분율 대 제1 모노머의 부피분율은 약 2.3 내지 약

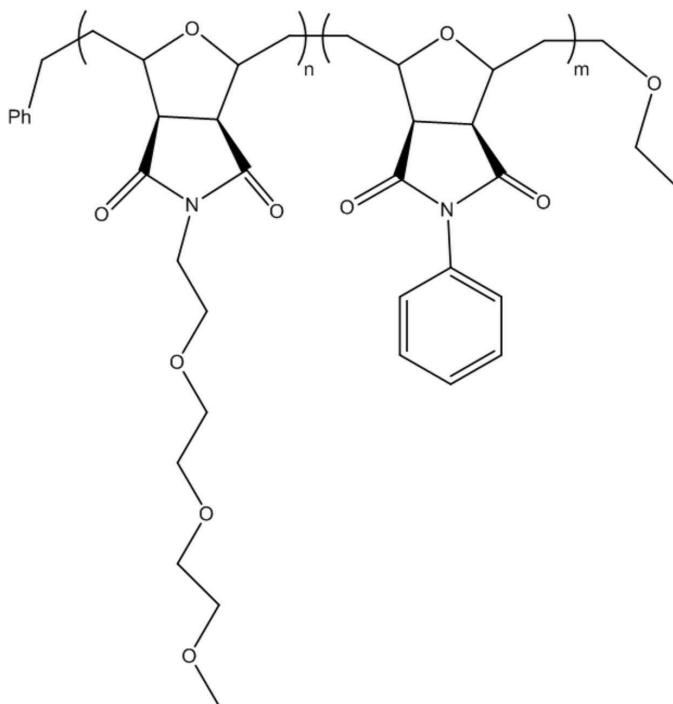
5.6:1이고, 이는 원통 형태의 형성을 선호한다. 바람직한 일 구현예에서, 제2 모노머의 부피분율 대 제1 모노머의 부피분율은 3.5:1이다.

[0059] 구체적일 일 구현예에서, 상기 화학식 (I)의 2종블록 코폴리머는 하기의 구조를 가지며, 특히, 여기서 n 은 150이고, m 은 675이다:



[0060]

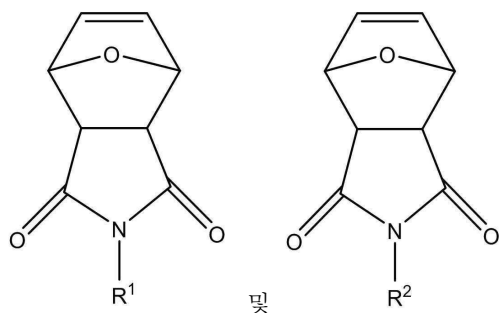
[0061] 일 구현예에서, 화학식 (I)의 2종블록 코폴리머는 모노머들이 엑소 배열(configuration)인 하기 구조를 가지며, 특히, 여기서 n 은 150이고, m 은 675이다:



[0062]

[0063] 본 발명은 상술한 화학식 (I) 또는 (II)의 블록 코폴리머의 제조 방법을 추가로 제공하며, 상기 방법은,

[0064] (i) 개환 복분해 중합(ring opening metathesis polymerization: ROMP) 촉매로 하기 구조의 2개의 모노머 중 하나를 중합하여, 리빙(living) 사슬 말단을 갖는 개환 폴리머를 얻는 단계:



[0065]

[0066]

(ii) 상기 (i) 단계에서 얻은 상기 개환 폴리머의 상기 리빙 말단상에 상기 2개의 모노머 중 다른 하나를 중합하여, 리빙 말단을 갖는 2종블록 코폴리머를 얻는 단계;

[0067]

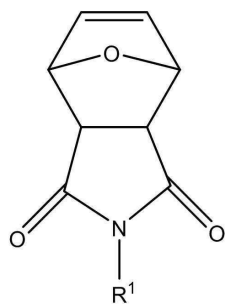
(iii) 선택적으로 치환된 알킬 비닐 에테르로 상기 (ii) 단계에서 얻은 상기 2중블록 코폴리머의 상기 리빙 말단을 종결시키는 단계; 및

[0068]

(iv) 상기 (iii) 단계에서 얻은 상기 2중블록 코폴리머를 수소화하여 화학식 (I) 또는 (II)의 블록 코폴리머를 얻는 단계;를 포함한다.

[0069]

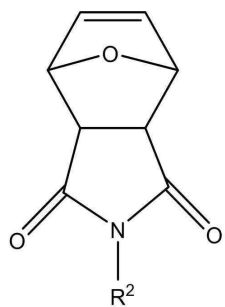
상기 방법의 일 구현예에서, 먼저 중합되는 모노머는 하기 화학식의 것이다:



[0070]

[0071]

상기 모노머의 중합 이후에, 그 위에 중합되는 제2 모노머는 하기 화학식의 모노머이다:



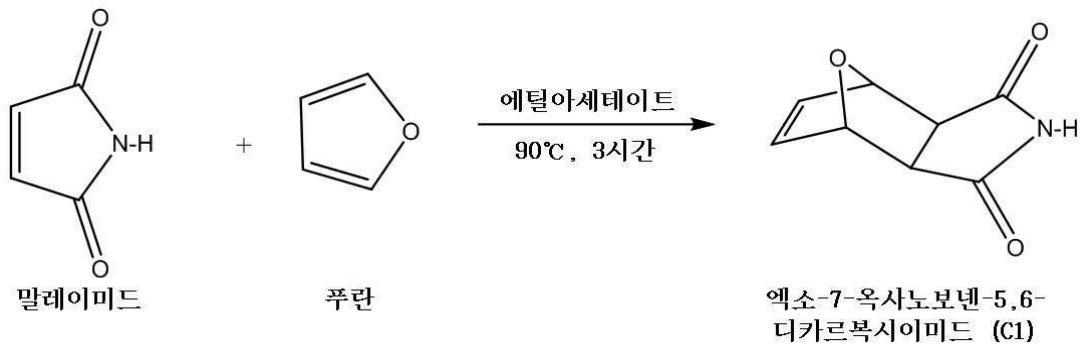
[0072]

[0073]

상기 제1 모노머 및 제2 모노머는 엑소 또는 엔도(endo) 입체 화학적 배열로 존재할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 제1 모노머 및 제2 모노머는 엑소 배열의 것, 예를 들어 엑소 이성질체를 98% 이상 갖는 모노머이다.

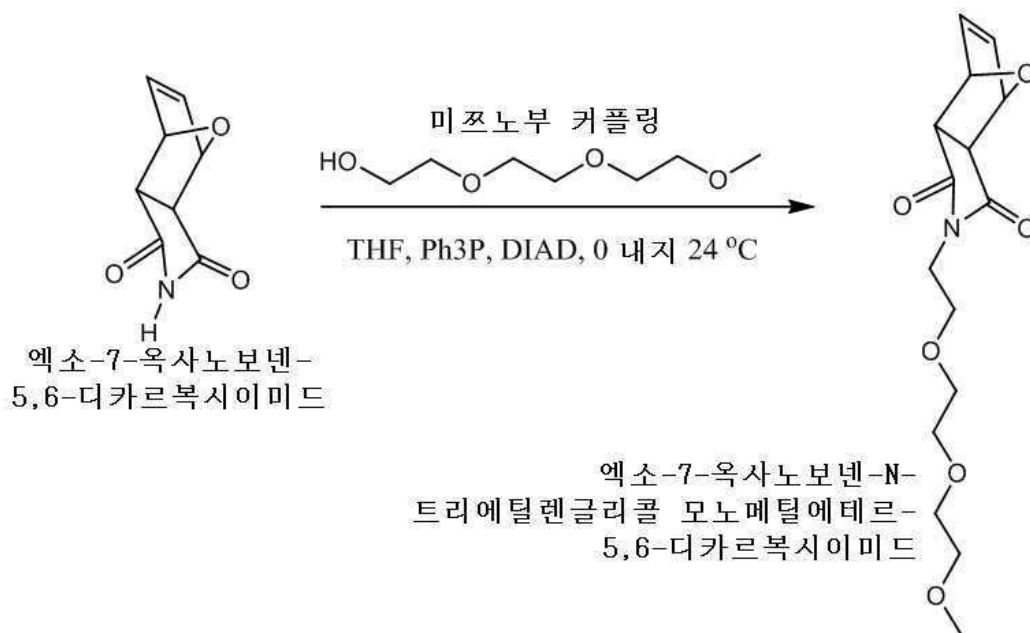
[0074]

상기 제1 및 제2 모노머에서, R^1 및 R^2 는 상기 화학식 (I) 또는 (II)의 2중블록 코폴리머에 대해 상술한 바와 동일하다. 상기 제1 및 제2 모노머는 (옥사)노보넨 (디)카르복시이미드에서 유도된 모노머이다. 상기 모노머는 임의의 적합한 방법, 예를 들어 아래에 도해된, 말레이미드 및 푸란으로부터 출발하여 딜스-알더 반응(Diels-Alder reaction)을 통해 제조될 수 있다:



[0075]

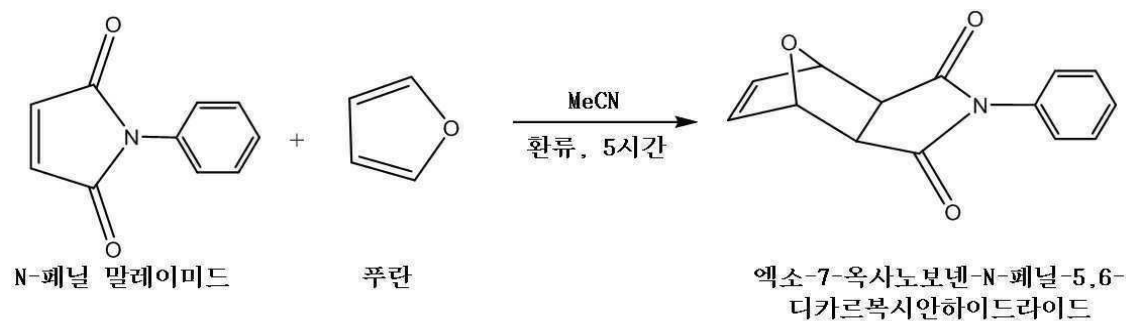
[0076] 상기 제1 모노머는 아래에 도해된 바와 같이 미쯔노부 커플링 반응(Mitsunobu Coupling reaction)을 통해 합성될 수 있다:



[0077]

[0078] 대안적으로, 상기 제1 모노머는 딜스-알더 반응을 통하여 N-트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르말레이미드와 푸란의 반응에 의해 합성될 수 있다.

[0079] 상기 제2 모노머는 아래에 도해된 바와 같이 아세토니트릴 중에서 N-페닐 말레이미드 및 푸란 사이의 딜스-알더 반응을 통해 합성될 수 있다:

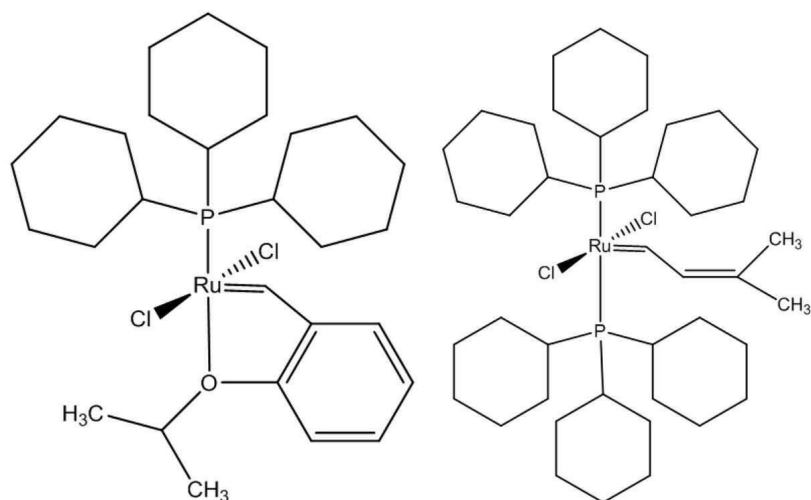


[0080]

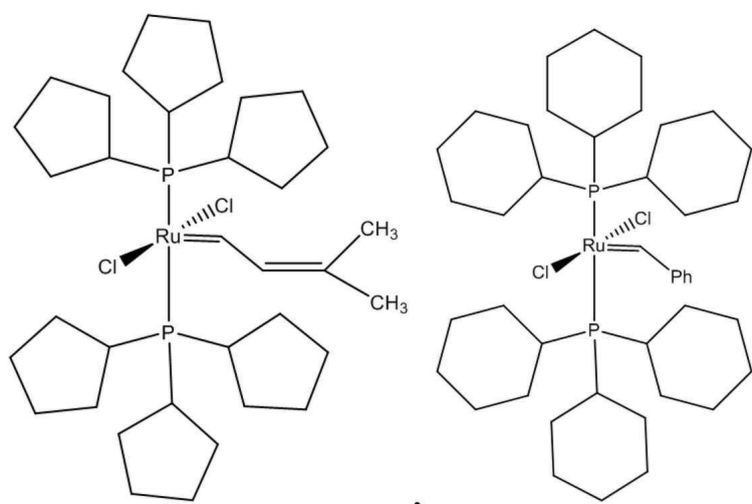
[0081] 상기 모노머의 중합은 개환 올레핀 복분해 중합(ROMP)에 의해 수행되며, 여기서 사이클릭 올레핀 모노머가 상기 사이클릭 올레핀 모노머의 개환에 의해 중합 또는 공중합된다. 전형적으로 카벤 리간드(carbene ligand)를 함유한 전이금속 촉매가 상기 복분해 반응을 매개한다.

[0082] 임의의 적합한 ROMP 촉매가 사용될 수 있고, 예를 들어 그럽스(Grubbs) 제1, 제2, 및 제3 세대 촉매, 유미코아(Umicore), 호베이다(Hoveyda)-그럽스, 슈록(Schrock), 및 슈록-호베이다 촉매가 사용될 수 있다. 이러한 촉매

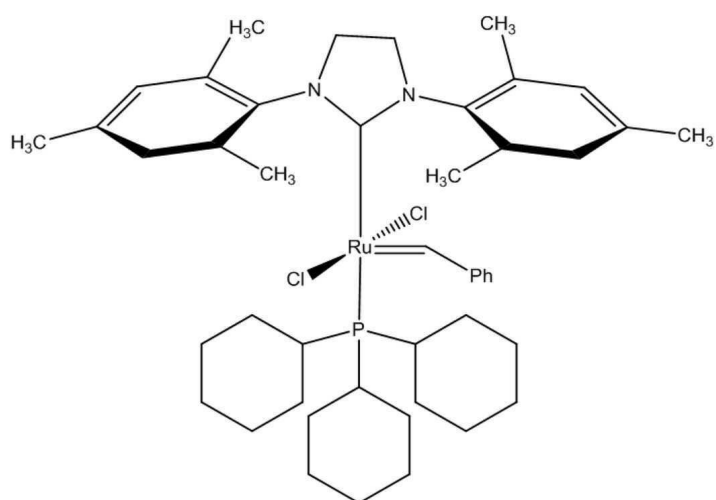
의 예는 다음을 포함한다:



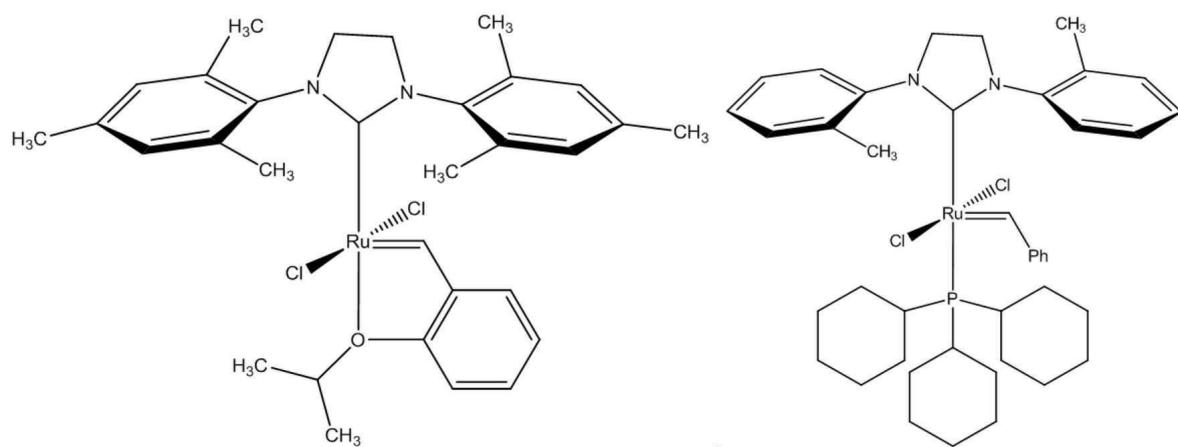
[0083]



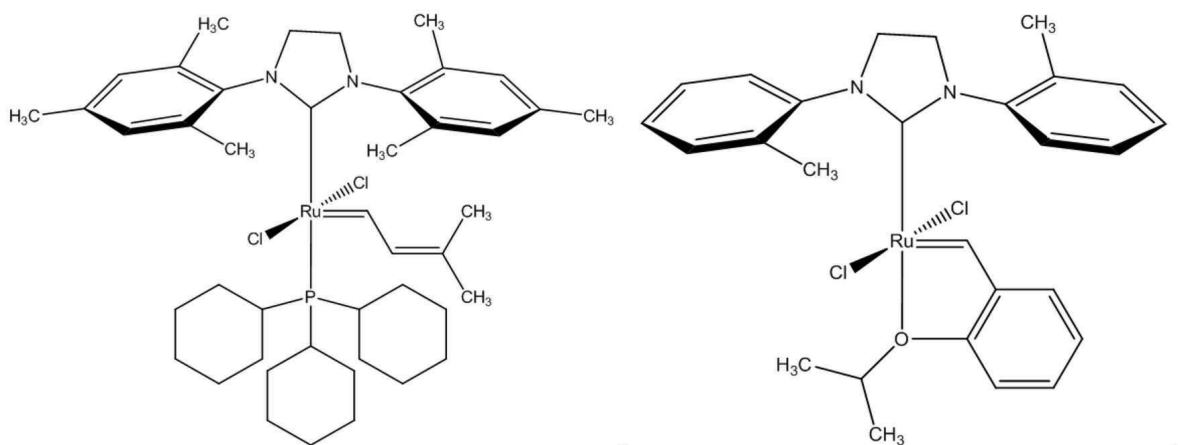
[0084]



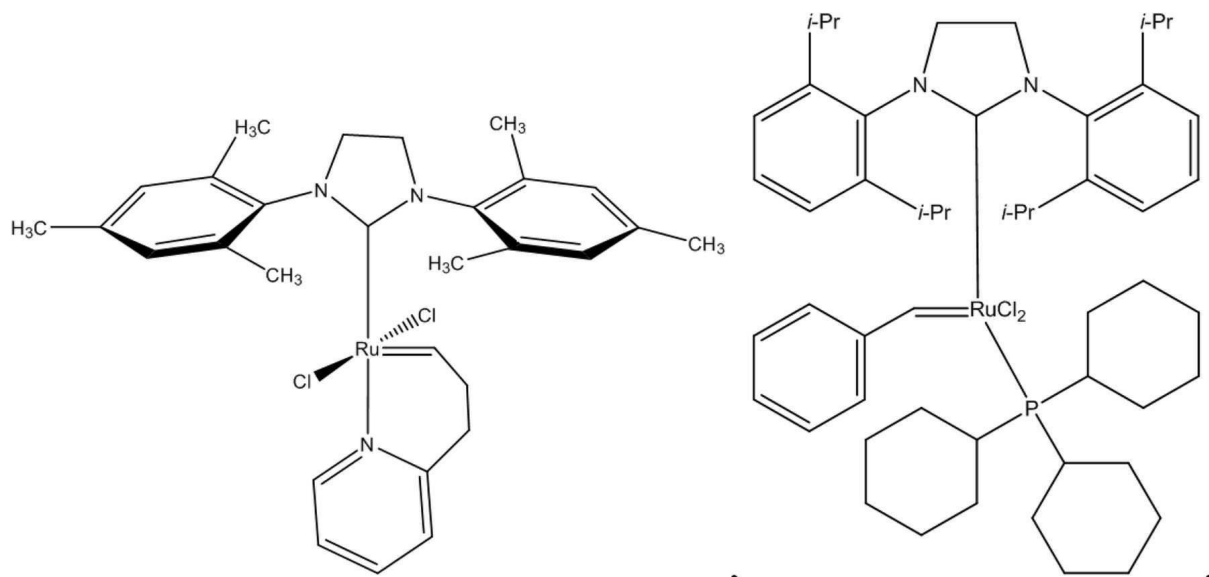
[0085]



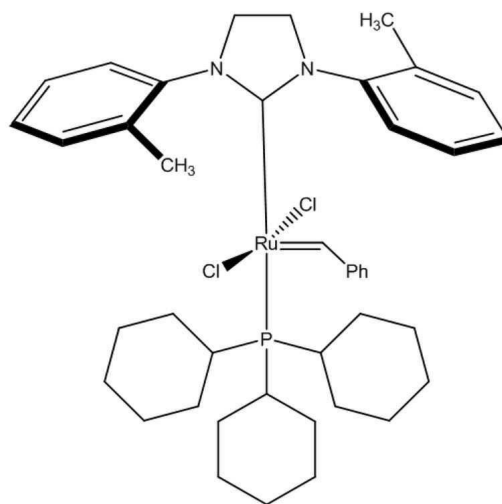
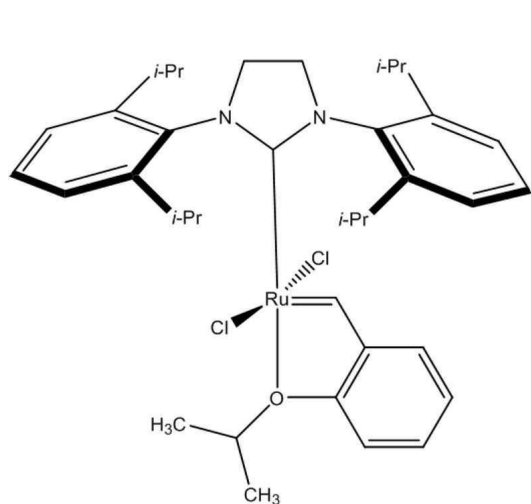
[0086]



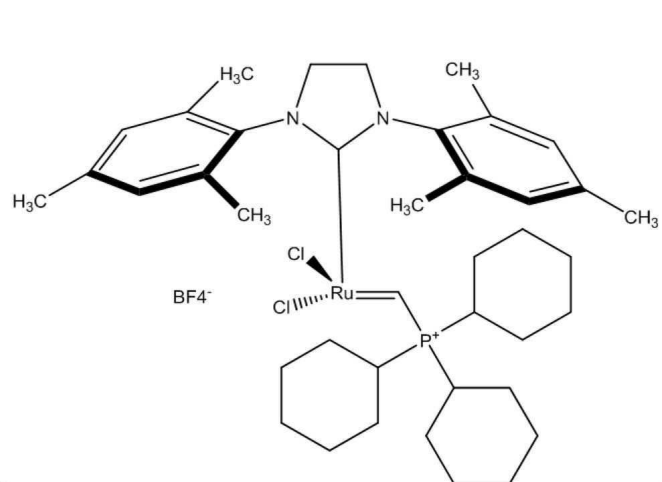
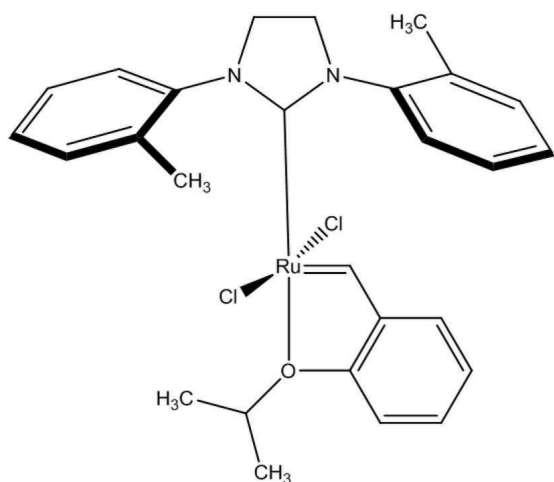
[0087]



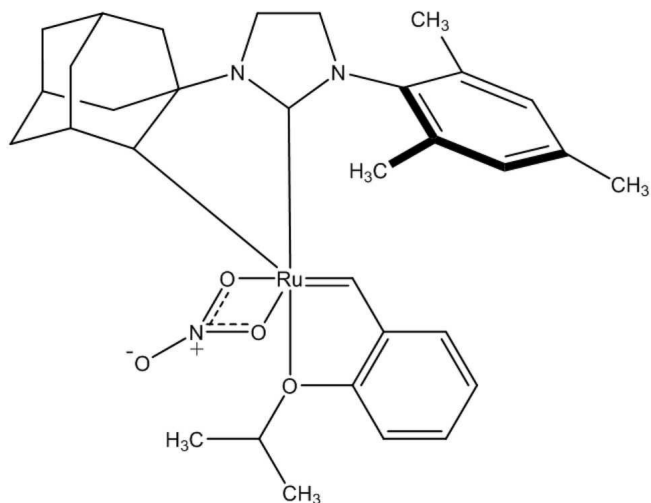
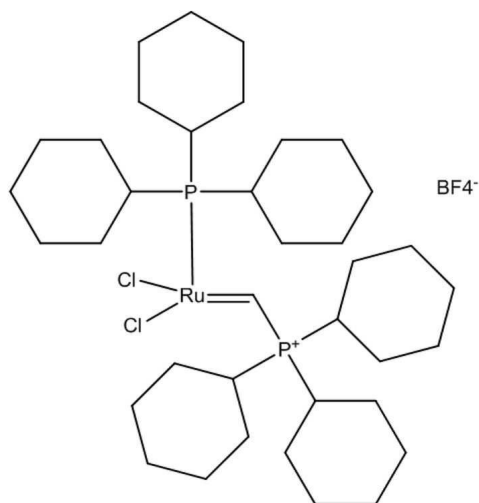
[0088]



[0089]



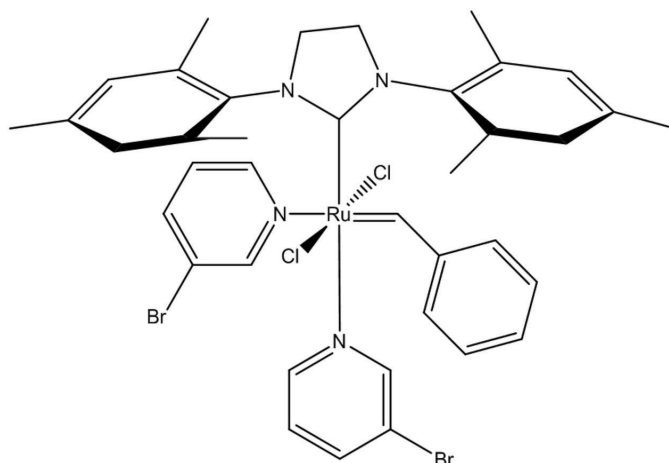
[0090]



[0091]

[0092]

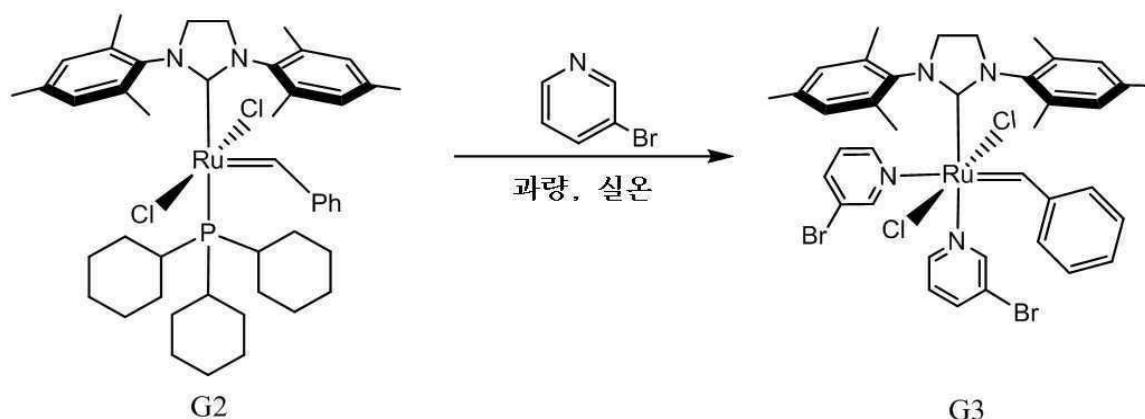
일 구현예에서, 그룹 제3 세대 촉매가, 공기 중에서의 안정성, 다수의 관능기에 대한 내성, 및/또는 빠른 중합 개시 및 전파 속도와 같은 그들의 이점 때문에 특히 적합하다. 또한, 그룹 제3 세대 촉매의 경우, 이의 말단기가 임의의 혼화가능한(compatible) 기를 수용하도록 설계될 수 있어, 상기 촉매가 쉽게 재순환될 수 있다. 이러한 촉매의 일 예는 다음과 같다:



[0093]

[0094]

상기 제3 세대 그룹스 촉매(G3)는 상업적으로 입수할 수 있거나, 또는 다음과 같이 그룹스 제2 세대 촉매로부터 제조될 수 있다:



[0095]

[0096]

상기 제1 모노머 및 제2 모노머가 순차적으로 중합되어 2중블록 코폴리머 전구체를 얻는다. 본 발명에 따라서, 2개의 모노머 중 어느 하나가 먼저 중합될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 모노머가 먼저 중합되고, 이어서 제2 모노머가 중합될 수 있다. 대안적으로, 상기 제2 모노머가 먼저 중합되고, 이어서 제1 모노머가 중합될 수 있다.

[0097]

전형적으로, 상기 모노머는 95% 이상, 바람직하게는 99% 이상, 더욱 바람직하게는 99.9% 이상의 화학적 순도를 가진다. 상기 모노머는 중합을 방해할 불순물, 예를 들어 ROMP 촉매에 영향을 미칠 불순물이 없는 것이 바람직하다. 이러한 불순물의 예는 아민, 티올, 산, 포스핀, 및 N-치환된 말레이미드를 포함한다.

[0098]

상기 모노머의 중합은 적합한 용매, 예를 들어 ROMP 중합을 수행하기 위해 일반적으로 사용되는 용매 중에서 수행된다. 적합한 용매의 예는 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌과 같은 방향족 탄화수소, n-헥산, 헥산, 및 헵탄과 같은 지방족 탄화수소, 사이클로헥산과 같은 지환족 탄화수소, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 디클로로에틸렌, 테트라클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 및 트리클로로벤젠과 같은 할로젠화 탄화수소, 뿐만 아니라 그들의 혼합물을 포함한다.

[0099]

상기 모노머의 농도는 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 2 내지 45 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 40 중량%의 범위일 수 있다.

[0100]

상기 중합은 임의의 적합한 온도, 예를 들어 -20 내지 +100℃, 바람직하게는 10 내지 80℃에서 수행될 수 있다.

[0101]

상기 중합은 적당한 사슬 길이의 각각의 블록을 얻기에 적합한 임의의 시간 동안 수행될 수 있고, 이는 약 1분 내지 100시간일 수 있다.

[0102]

촉매의 양은 임의의 적합한 양으로 선택될 수 있다. 예를 들어, 촉매 대 모노머의 몰비는 약 1:10 내지 약 1:1000, 바람직하게는 약 1:50 내지 1:500, 더욱 바람직하게는 약 1:100 내지 약 1:200일 수 있다. 예를 들어, 촉매 대 모노머의 몰비가 1:n 및 1:m일 수 있고, 여기서 n 및 m은 평균중합도이다.

- [0103] 2개의 모노머의 중합 이후에, 2종블록 코폴리머의 사슬 말단은 선택적으로 치환된 알킬 비닐 에테르를 상기 중합 혼합물에 첨가함으로써 종결된다.
- [0104] 이렇게 얻은 2종블록 코폴리머 전구체가 수소화되어 화학식 (I) 또는 (II)의 블록 코폴리머를 얻을 수 있다. 수소화는 임의의 적합한 기법, 예를 들어 수소 기체 및 촉매의 사용에 의해 수행될 수 있다. 불균질 또는 균질한, 임의의 적합한 촉매가 사용될 수 있다. 불균질 촉매의 예는 레이니(Raney) 니켈, 차콜상의 팔라듐(palladium-on-charcoal), NaBH_4 -환원된 니켈, 백금 금속 또는 그것의 산화물, 로듐, 루테튬, $\text{NaH-RONa-Ni(OAc)}_2$, 및 징크 옥사이드를 포함한다. 균질 촉매의 예는 클로로트리스(트리페닐포스핀)로듐 또는 윌킨슨 촉매(Wilkinson's catalyst), 및 클로로트리스(트리페닐포스핀)하이드리도루테튬(II)을 포함한다.
- [0105] 바람직하게는, 상기 2종블록 코폴리머가 수소 기체 및 제2 세대 그럽스 촉매의 사용에 의해 수소화된다. 폴리머와 촉매 사이의 몰비를 다양하게 함으로써, 다양한 수소화도가 얻어질 수 있다. 수소화도는 부분 수소화된 블록 코폴리머(예를 들어, 화학식 폴리($\text{M1}_x\text{HM1}_{1-n-x}/\text{M2HM2}_{m-y}$)의 코폴리머, 여기서 M1은 제1 모노머이고, HM1은 수소화된 제1 모노머이고, M2는 제2 모노머이고, HM2는 수소화된 제2 모노머이다)를 얻도록 제어될 수 있다. 상기 x 및 y 는 비수소화된 모노머의 개수를 나타낸다. $n-x$ 및 $m-y$ 는 수소화된 모노머의 개수를 나타낸다. 부분 수소화를 수행하는 경우, 이로써 얻은 블록 코폴리머는 다종블록 코폴리머(예를 들어, 3종블록 코폴리머 또는 4종블록 코폴리머)이다. 일 구현예에서, 약 1:100 몰당량의 촉매 함량(loading) 대 이중 결합의 비율($[\text{G2}]_{\text{몰당도}} : [\text{이중 결합}]_{\text{몰당도}} = \text{약 } 1:100$)은 전구체 코폴리머를 완전히 수소화한다. 상기 비율은 약 1:100 내지 약 1:500 또는 약 1:600으로 달라질 수 있으며, 부분적으로 수소화된 블록 코폴리머를 얻을 수 있다. 이로써 얻은 코폴리머는 3종블록, 4종블록, 또는 더 높은 다종블록 코폴리머일 수 있다.
- [0106] 상기 2종블록 코폴리머는 임의의 적합한 기법, 예를 들어 비용매(nonsolvent)를 사용한 침전에 의해 분리될 수 있다.
- [0107] 상기 2종블록 코폴리머 전구체의 제조시 형성되는 호모폴리머, 상기 2종블록 코폴리머 전구체, 및 본 발명의 수소화된 블록 코폴리머는 임의의 공지된 기법에 의해 그것의 분자량 및 분자량 분포에 대하여 특성분석될 수 있다(characterized). 예를 들어, MALS-GPC 기법이 사용될 수 있다. 상기 기법은 이동상을 사용하여, 고압 펌프를 통해 폴리머 용액을 정지상이 충전된 컬럼의 탱크(bank)를 통해 용출(elute)한다. 정지상은 사슬 크기에 따라 폴리머 샘플을 분리하고, 이어서 3개의 서로 다른 검출기로 상기 폴리머를 검출한다. 일련의 검출기가 사용될 수 있으며, 예를 들어 자외선 검출기(UV 검출기), 뒤이은 다각레이저광산란 검출기(MALS 검출기), 그 다음, 굴절률(refractive index) 검출기(RI 검출기)가 잇달아 이어진다. UV 검출기는 254 nm 파장에서 폴리머의 광흡수를 측정한다; MALS 검출기는 이동상 대비 폴리머 사슬로부터의 산란광을 측정한다.
- [0108] 본 발명의 블록 코폴리머, 특히 2종블록 코폴리머는 고도로 단분산된다. 예를 들어, 상기 코폴리머는 1.01 내지 1.2, 바람직하게는 1.05 내지 1.10의 Mw/Mn 을 가진다.
- [0109] 본 발명은 상술한 블록 코폴리머를 포함하는 다공성 막을 추가로 제공한다. 상기 블록 코폴리머는 적절한 용매 시스템에서 용해될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매 시스템은 디클로로메탄, 1-클로로헥산, 클로로포름, 1,1-디클로로에탄, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), 1,3-디옥산, 및 1,4-디옥산으로부터 선택된 용매 또는 용매 혼합물을 포함한다.
- [0110] 상기 폴리머 용액은 임의의 적절한 방법(예를 들어, 스핀 코팅, 하이브리드 캐스팅 또는 스프레이 코팅)으로 적절한 기재상에 박막 형태로 캐스트된다. 예를 들어, 하이브리드 캐스팅에서는, 용매가 상기 박막으로부터 증발되면서, 상기 2종블록 코폴리머가 나노구조체로 자기 조립한다. 나노구조체를 함유하는 상기 코팅은, 비용매(예를 들어, 이소프로판올, 펜탄, 또는 헥산, 또는 이소프로판올, DMSO, 및/또는 물을 함유하는 혼합물)에 그것을 침지(immersing)함으로써, 그것은 상전환(phase inversion)을 겪게된다. 본 발명의 일 구현예에 따라 얻어진 다공성 막의 단면(cross-section)이 도 2에 도시되고, 상기 단면은, 코폴리머가 원통 형태를 취하고 있는 상부에서의 얇은 나노다공성 층이라는 특징을 가지며, 상기 층은 무작위적 형태의 다공성 폴리머 층에 의해 지지된다.
- [0111] 대안적으로, 상기 폴리머 용액은 기재(예를 들어, 유리판 또는 실리콘 웨이퍼)상에 스핀 코팅될 수 있다. 상기 폴리머를 정렬된 구조체로 자기조립하기 위하여 상기 습윤막이 용매 증기(예를 들어, 디클로로메탄 증기) 중에서 약 1시간 내지 약 16시간 동안 아닐링된다. 도 3은 실리콘 웨이퍼 상에 2000 rpm으로 스핀 코팅된 2종블록

코폴리머 용액으로부터 제조된 자기조립 구조체에 대한 원자력 현미경(Atomic Force Micrograph: AFM) 높이 이미지를 도시한다. 도 4는 도 3으로부터 추출된 선 프로파일을 도시하며, 이는 주기성(periodicity)을 보여준다.

- [0112] 다공성 막은 기공 생성을 촉진하는 제한된 팽윤(confined swelling)을 통해 상기 자기조립 구조체로부터 제조될 수 있다. 제한된 팽윤은 아닐링 단계에서 이루어지며, 이는 자기조립 구조체를 용매 증기에 노출시키거나 또는 액체 용매 중에 침지(soaking)시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0113] 다공성 구조체는 자기조립 구조체로부터, 특히 원통 형태를 갖는 자기조립 구조체로부터 제한된 팽윤 단계를 통해 생성될 수 있으며, 이는 아닐링 단계에 의해 수행된다. 상기 아닐링 단계는 용매 증기 중에서 수행될 수 있거나 또는 액체 용매 중에 침지시킴으로써 수행될 수 있다. 상기 용매는 원통 코어(cylinder core)를 형성하는 부 부피분율 블록(minor volume fraction block)에 대하여 양용매(good solvent)이어야 하고, 매트릭스를 형성하는 주 부피 블록(major volume block)에 대하여 비용매(non-solvent)이어야 한다. 임의의 이론 또는 메커니즘에 구속되는 것을 의도하지 않으며, 자기조립 구조체가 아닐링될 때 원통 코어가 용매에 의해 팽윤되면서 원통 부피의 증가를 촉진시키는 것으로 여겨진다. 상기 원통 코어가 매트릭스 표면 밖으로 확산되면서, 상기 확산은 상기 원통이 기공을 형성하도록 한다. 또한 상기 매트릭스 두께도 증가한다.
- [0114] 아닐링 단계에서 사용될 수 있는 용매들의 예는 테트라하이드로푸란(THF), 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤 및 아세톤을 포함한다. 상기 용매 또는 용매 혼합물은, 예를 들어 주위 온도(예를 들어 20℃ 내지 25℃) 내지 상승된 온도(예를 들어, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃ 또는 90℃에 달하는)의 범위와 같은, 임의의 적합한 온도로 존재할 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 구현예에 따라서, 상기 다공성 막은 나노다공성 막이며, 예를 들어 1 nm 내지 100 nm의 직경을 갖는 기공을 갖는 막이다.
- [0116] 본 발명의 구현예들에 따른 막은, 예를 들어 진단 응용(예를 들어, 시료 조제 및/또는 진단 측방 유동 장치(diagnostic lateral flow device)를 포함한다), 잉크젯 응용, 제약 산업용 유체의 여과, 의료용 유체의 여과(가정용 및/또는 환자 사용용, 예를 들어 정맥 응용을 포함하고, 또한, 예를 들어, (예를 들어, 백혈구를 제거하기 위해) 혈액과 같은 생물학적 유체의 여과를 포함한다), 전자 산업용 유체의 여과(예를 들어, 마이크로전자 산업에서 포토레지스트 유체의 여과), 식음료 산업용 유체의 여과, 정화, 향체- 및/또는 단백질 함유 유체의 여과, 핵산 함유 유체의 여과, 세포 검출(인 시튜(*in situ*) 포함), 세포 수확, 및/또는 세포 배양 유체의 여과를 포함한 다양한 응용에 이용될 수 있다. 대안적으로, 또는 부가적으로, 본 발명의 구현예들에 따른 막은 공기 및/또는 가스를 여과시키기 위해 사용될 수 있고, 및/또는, (예를 들어, 공기 및/또는 가스는 막을 통과하는 것이 허락되나, 액체는 아닌)통기 응용을 위해 이용될 수 있다. 본 발명의 구현예에 따른 막은, 예를 들어, 안과 수술용 제품 같은 수술 기기 및 제품을 포함하는 다양한 장치에 이용될 수 있다.
- [0117] 본 발명의 구현예들에 따라서, 막은 평면형, 편평한 시트, 주름형, 관형, 나선형, 및 중공형 섬유를 포함한 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [0118] 본 발명의 구현예들에 따른 막은 전형적으로, 적어도 하나의 유입구 및 적어도 하나의 유출구를 포함하고, 상기 유입구와 유출구 사이에 적어도 하나의 유체 흐름 통로(fluid flow path)를 한정하는 하우징(housing) 내에 위치하게 되며, 이때 적어도 하나의 본 발명의 막, 또는 적어도 하나의 본 발명의 막을 포함하는 필터를 유체 흐름 통로를 가로질러 배치함으로써, 필터 장치 또는 필터 모듈(module)을 제공하게 된다. 일 구현예에서 제공되는 필터 장치는, 유입구 및 제1 유출구를 포함하고, 상기 유입구 및 제1 유출구 사이에 제1 유체 흐름 통로를 한정하는 하우징; 및 적어도 하나의 본 발명의 막, 또는 적어도 하나의 본 발명의 막을 포함하는 필터;를 포함하며, 이때, 본 발명의 막 또는 적어도 하나의 본 발명의 막을 포함하는 필터는 상기 하우징 내에서 상기 제1 유체 흐름 통로를 가로질러 배치된다.
- [0119] 바람직하게는, 직교류(crossflow) 응용을 위해, 적어도 하나의 본 발명의 막, 또는 적어도 하나의 본 발명의 막을 포함하는 필터는, 적어도 하나의 유입구 및 적어도 2개의 유출구를 포함하고, 상기 유입구와 제1 유출구 사이에 적어도 제1 유체 흐름 통로를 한정하고, 상기 유입구와 제2 유출구 사이에 제2 유체 흐름 통로를 한정하는 하우징 내에 위치하게 되며, 여기서 본 발명의 막, 또는 적어도 하나의 본 발명의 막을 포함하는 필터는 제1 유체 흐름 통로를 가로질러 위치하여, 필터 장치 또는 필터 모듈을 제공한다. 일 예시적인 구현예에서, 상기 필터 장치는 직교류 필터 모듈을 포함하되, 이때 하우징은 유입구, 농축물 유출구를 포함하는 제1 유출구, 및 투과물 유출구를 포함하는 제2 유출구를 포함하고, 상기 유입구와 제1 유출구 사이에 제1 유체 흐름 통로, 및 상

기 유입구와 제2 유출구 사이에 제2 유체 흐름 통로를 한정하며, 여기서 적어도 하나의 본 발명의 막, 또는 적어도 하나의 본 발명의 막을 포함하는 필터는 제1 유체 흐름 통로를 가로질러 위치하게 된다.

[0120] 상기 필터 장치 또는 모듈은 멸균가능할 수 있다. 적합한 형태를 가지며, 유입구 및 하나 이상의 유출구를 제공하는 임의의 하우징이 사용될 수 있다.

[0121] 하우징은, 처리될 유체와 양립하는, 임의의 불침투성의 열가소성 재료를 포함한, 임의의 적합한 단단한 불침투성의 재료로부터 제작될 수 있다. 예를 들어, 하우징은 금속(예를 들어, 스테인리스 스틸(stainless steel)) 또는 폴리머(예를 들어 아크릴계, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 또는 폴리카보네이트 수지와 같은 투명 또는 반투명 폴리머)로부터 제작될 수 있다.

[0122] 하기 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 물론, 하기의 실시예는 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0123] 실시예 1

[0124] 본 실시예는 모노머 및 폴리머의 제조에 사용되는 재료들을 제공한다.

[0125] 말레이미드, 푸란, 디이소프로필아조디카르복실레이트(DIAD), 트리페닐포스핀(Ph_3P), 1-헥사데칸올, 테트라하이드로푸란(THF), 에틸 아세테이트, N-페닐말레이미드, 아세토니트릴, 메탄올, 그립스 제2 세대 촉매, 3-브로모피리딘, 및 펜탄을 Sigma-Aldrich Co로부터 입수하였고, 이를 추가적인 처리 없이 사용하였다. 또한, Sigma-Aldrich Co로부터 입수한 디클로로펜탄을 사용 전에 염기성 알루미늄(basic alumina)로 처리하였다.

[0126] 실시예 2

[0127] 본 실시예는, 본 발명의 일 구현예에 따른 제1 및 제2 모노머의 제조에서의 중간체인, 엑소-7-옥사노보넨-5,6-디카르복시이미드(C1)의 제조를 예시한다.

[0128] 자석 교반 막대(magnetic stirring bar)를 구비한 깨끗한 500 mL 둥근 바닥 플라스크(round bottom flask: RBF)에서, 푸란(21.0 g, 309 mmol)을 250 mL의 에틸아세테이트 중의 말레이미드(25 g, 258 mmol) 용액에 첨가하였다. 상기 혼합물을 90°C에서 30시간 동안 가열하였다. 에테르(100 mL, 3x)로 세척 및 여과하여, 용액으로부터 백색 침전물의 형태로 C1을 얻었다. 상기 백색 고체를 진공하에 실온에서 24시간 동안 건조시켰다. 29 g, 68%의 수율로 순수한 엑소 이성질체인 C1을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.09 (s, 1H), 6.53 (s, 2H), 5.32 (s, 2H), 2.89 (s, 2H).

[0129] 실시예 3

[0130] 본 실시예는 디클로로[1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-2-이미다졸리디닐리덴](벤질리덴)비스(3-브로모피리딘)루테튬(II) (G3)촉매의 제조를 예시한다.

[0131] 상기 예시된 제2 세대 그립스 촉매(G2, 1.0 g, 1.18 mmol)를 3-브로모피리딘(1.14 mL, 11.8 mmol)과 50 mL 플라스크에서 혼합하였다. 실온에서 5분간 교반하자, 상기 적색 혼합물이 밝은 녹색으로 변하였다. 펜탄(40 mL)을 첨가하고 15분간 교반하였고, 녹색 고체를 얻었다. 상기 혼합물을 냉장고에서 24시간 동안 냉각시켰고, 진공하에서 여과시켰다. 이렇게 얻은 G3 촉매(녹색 고체)를 저온의 펜탄으로 세척하였고, 진공하에 실온에서 건조시켜 0.9 g의 수득량, 88% 수율을 제공하였다.

[0132] 실시예 4

[0133] 본 실시예는 본 발명의 일 구현예에 따른 제1 모노머인, 엑소-7-옥사노보넨-N-트리에틸렌글리콜모노메틸에테르-5,6-디카르복시이미드의 제조를 예시한다.

[0134] 1 L 둥근 바닥 플라스크를 엑소-7-옥사노보넨-5,6-디카르복시이미드(82.6 g; 0.5 몰), 트리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르(70.4 mL; 0.45 몰) 및 트리페닐포스핀(144.3 g; 0.55 몰)으로 채웠다. 상기 내용물에 무수 테트라하이드로푸란(650 mL)을 첨가하고 모든 고체들이 용해될 때까지 격렬하게 교반하였다. 상기 혼합물을 빙조(ice-bath)에서 냉각시켰고, 이어서, 격렬한 교반 및 빙냉(ice cooling)을 유지하면서 무수 테트라하이드로푸란(50 mL)으로 희석된 디에틸 아조디카르복실레이트(87 mL; 0.55 몰)를 적하(drop-wise) 첨가하였다. 상기 반응을 주위 온도까지 천천히 가온(warm up)시켰고, 교반을 24-48시간 동안 지속하였다. 테트라하이드로푸란을 회전 증발(rotary evaporation)로 제거하였으며, 상기 농축물을 디에틸 에테르(1 L)로 희석시켰고, 이렇게 얻은 슬러리를 주위 온도에서 4시간 동안 교반시켰다. 불용성 고체를 여과시켰고, 디에틸 에테르(2x150 mL)로 세척하였으

며, 상기 여과물과 세척액을 혼합하고 회전 증발로 농축하였다. 이렇게 얻은 잔류물을 격렬히 교반하면서 증류수(750 mL)로 희석시켰다. 침전물을 여과하였고, 물(2x75 mL)로 세척하였으며, 상기 여과물과 세척액을 혼합하였고, 디에틸 에테르(4x200 mL)로 추출하였다. 그후, 고체 NaCl를 첨가하여 수성층을 포화시켰고, 이어서 디클로로메탄(5x200 mL)으로 추출하였다. 상기 에테르 추출물과 디클로로메탄 추출물을 TLC로 분석하였고, 충분히 순수하다고 간주되는 분획물(fractions)을 수집하였으며(pooled), 무수 황산 마그네슘으로 건조시켰고, 여과시켰으며, 일정 중량(constant weight)으로 농축시켰다. 이렇게 얻은 황색을 띠고(yellowish) 점성을 갖는 액체를 NMR 분석을 통하여 후속 중합을 하기에 충분히 순수하다고 판단하였다. 생성물의 수율은 81.4 g(60%)이었다. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 6.51 (s, 2H), 5.26 (s, 2H), 3.65-3.72 (m, 2H), 3.55-3.62 (m, 8H), 3.51-3.54 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.87 (s, 2H).

[0135] 실시예 5

[0136] 본 실시예는 본 발명의 일 구현예에 따른 제2 모노머인, 엑소-7-옥사노보넨-N-페닐-5,6-디카르복시이미드의 제조를 예시한다.

[0137] 자석 교반 막대를 구비한 깨끗한 500 mL 둥근 바닥 플라스크(RBF)에서, 푸란(29.51 g, 433.5 mmol)을 135 mL의 아세토니트릴 중의 N-페닐 말레이미드(25 g, 144.5 mmol) 용액에 첨가하였다. 상기 용액을 90℃에서 5시간 동안 환류시켰다. 상기 반응 혼합물을 냉각하여, 백색 결정질 고체를 얻었다. 고체를 여과하고, 아세토니트릴(2x)로부터의 재결정화에 의해 정제하여 제2 모노머를 얻었다. 19 g, 76%의 수율. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.55-7.35 (m, 3H, 페닐), 7.35-7.2 (m, 2H, 페닐), 6.57 (s, 2H), 5.37 (s, 2H), 3.05 (s, 2H).

[0138] 실시예 6

[0139] 본 실시예는 본 발명의 일 구현예에 따른 2중블록 코폴리머 전구체의 제조를 예시한다.

[0140] 실시예 3에서 예시된 그룹스 제3 세대(G3) 촉매(18.94 mg, 0.02 mmol)를 칭량하여, 플루오로폴리머 수지-실리콘 격막 개방 상부 덮개를 구비한 40 mL 바이알(vial)에 투입하였다. 상기 G3를 아르곤으로 탈기(degassed)된 DCM(10mL)에 용해시켰고, 삽입관(cannula)을 통해 교반 막대를 구비한 깨끗한 1 L RBF로 이송하였다. DCM(5 mL) 중의 실시예 4로부터의 제1 모노머(1.0 g, 3.21 mmol) 용액을 아르곤으로 탈기한 후, 상기 G3 용액으로 이송하고 70분간 교반하였다. 형성된 폴리머 블록 중 1-2 mL의 분취량(aliquot)을 분자량 특성분석을 위해 65분 후 취하였다. DCM(110 mL) 중의 제2 모노머(실시예 5)(4.0 g, 16.6 mmol) 용액을 아르곤으로 탈기하였고, 상기 성장하는 폴리머 블록 용액 내로 이송하였으며, 또 다른 60분간 교반하였다. 에틸비닐에테르(2 mL)를 상기 황색의 2중블록 코폴리머 용액에 첨가하여 반응을 종결하였고, 또 다른 20분간 교반하였다. 이렇게 얻은 폴리머를 MeOH(2 L, 2x)에서 침전시켜 백색 고체 형태의 블록 코폴리머를 회수하였다. 상기 폴리머를 여과하였고, 진공하에 실온에서 건조시켰다. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.7-7.25 (m, 3H, 페닐), 7.25-6.8 (m, 2H, 페닐), 6.3-5.9 (broad, 1H), 5.9-5.3 (broad m, 1H), 5.3-4.9 (broad m, 1H), 4.9-4.2 (broad m, 1H), 4.0-2.90 (broad m, 19H).

[0141] 실시예 7

[0142] 본 실시예는 본 발명의 일 구현예에 따른 2중블록 코폴리머를 얻기 위하여, 실시예 6으로부터 얻은 2중블록 코폴리머 전구체를 수소화하는 방법을 예시한다.

[0143] 2중블록 코폴리머 전구체를 DCM에 용해시켰다(200 mL 중 2 g). 상기 그룹스 제2 세대 촉매(65 mg, 78 mmol)와 실리카 겔 기재(1 g, 40-63 마이크론 플래시(flash) 크로마토그래피 입자) 및 상기 전구체 용액을 Parr 고압 반응기로 이송하였고, 상기 반응기를 수소 기체로 채웠다(1500-1600 psi). 상기 반응기를 50℃까지 24시간 동안 가열하였다. 이렇게 얻은 폴리머 혼합물을 여과하고, 메탄올(2x)로 침전시켜 백색 침전물(수득량 1.8 g, 90%)을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.6-7.45 (m, 3H, 페닐), 7.4-6.8 (m, 2H, 페닐), 4.5-3.55 (broad m, 4H), 3.5-2.6 (broad m, 4H), 2.5-1.6 (broad s, 2H), 1.6-1.4 (broad s, 27H), 1.4-1.0 (s, 28H), 0.88 (t s, 3H).

[0144] 실시예 8

[0145] 본 실시예는 다각레이저광산란 및 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 포함하는, 본 발명의 2중블록 코폴리머 전구체

및 2중블록 코폴리머를 특성분석하는 방법을 예시한다.

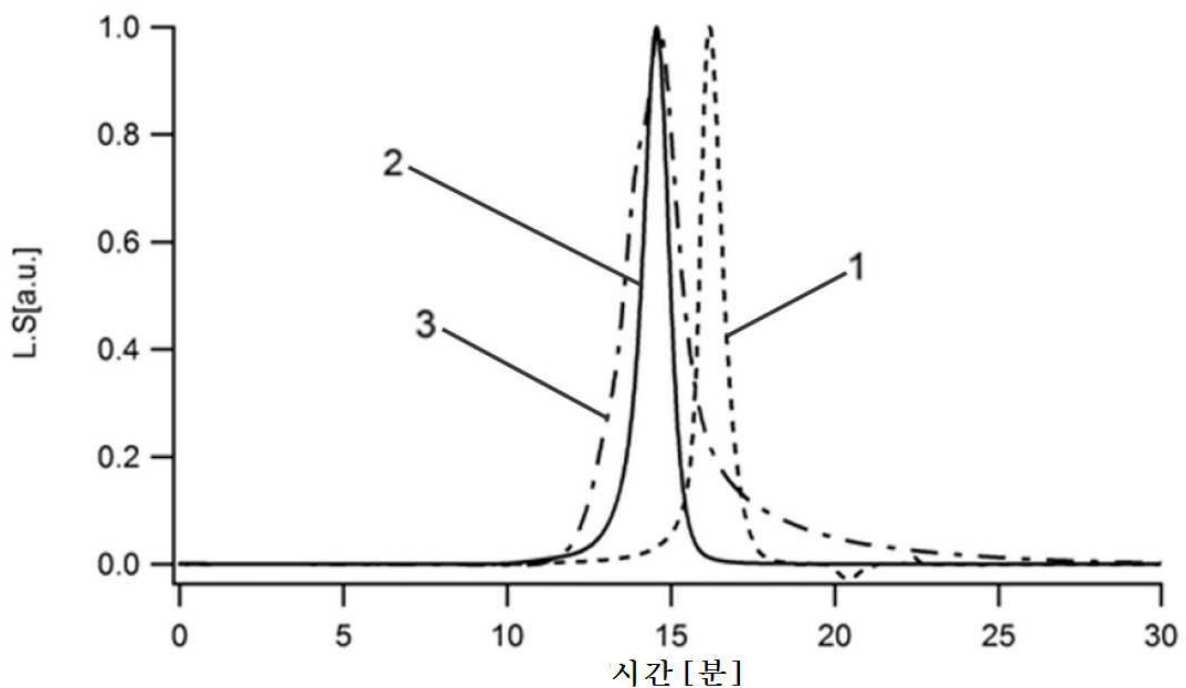
- [0146] 실시예 6에서 얻은 상기 호모폴리머 및 상기 2중블록 코폴리머들을, 다음의 조건하에서 MALS-GPC 기법에 의해 그들의 분자량, 분자량 분포 특성을 특성분석하였다:
- [0147] 이동상: 디클로로메탄(DCM).
- [0148] 이동상 온도: 30℃.
- [0149] UV 파장: 245 nm.
- [0150] 사용된 컬럼: 3개의 PSS SVD Lux 분석 컬럼(스티렌-디비닐벤젠 코폴리머 네트워크), 컬럼은 5 μm의 정지상 비드를 갖고, 1000 Å, 100,000 Å, 및 1,000,000 Å의 기공 크기와 가드 컬럼(guard column)을 가진다.
- [0151] 유량: 1 mL/분.
- [0152] GPC 시스템: UV 및 RI 검출기는 갖는, waters HPLC alliance e2695 시스템.
- [0153] MALS 시스템: 664.5 nm에서 레이저를 작동하는 8개의 검출기를 갖는, DAWN HELEOS 8 시스템.
- [0154] 크로마토그램을 도 1에 도시한다. 상기 2중블록 코폴리머 전구체(2)가 호모폴리머(1)보다 더 일찍 용출하였고, 이는 그것이 더 높은 분자량을 갖기 때문이다. 본 발명의 2중블록 코폴리머(3)가 호모폴리머(1)보다 더 일찍 용출하였고, 이는 그것이 더 높은 분자량을 갖기 때문이다.
- [0155] 실시예 9
- [0156] 본 실시예는 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 2중블록 코폴리머로부터 자기조립 구조체를 제조하는 방법을 예시한다.
- [0157] 실시예 7로부터의 2중블록 코폴리머 용액(단위 부피당 1.0 질량%)을 70/30 부피% 조성을 갖는 N,N-디메틸포름아미드(DMF)와 테트라하이드로푸란(THF)의 혼합물을 사용하여 제조하였다. 사용 전까지, 상기 용액을 실온에서 3일간 교반하였다.
- [0158] 각각의 상기 폴리머 용액의 박막을 실리콘 웨이퍼 기재 상에 2000 rpm의 스핀 속도로 스핀 코팅하였다. 상기 박막을 디클로로메탄 증기 중에서 15시간 동안 아닐링하였다. 이렇게 얻은 박막을 세척하고 건조하여 자기조립 구조체를 얻었다.
- [0159] 도 3은 얻어진 자기조립 구조체의 표면의 AFM 높이 이미지를 도시한다. 도 4는 도 3으로부터 추출된 선 프로파일을 도시한다.
- [0160] 다공성 막은 용매 증기 중에서 아닐링하거나 또는 용매 중에 침지하는 것에 의해 자기조립 구조체로부터 제조될 수 있다.
- [0161] 본 명세서에서 인용된, 간행물, 특허출원 및 특허를 포함하는 모든 인용문헌은 인용에 의하여 본 명세서에 통합되는데, 이는, 각 인용문헌이 인용에 의하여 통합되는 것으로 개별적으로 그리고 구체적으로 표시되고 그 전체가 본 명세서에 기재되어 있는 것과 마찬가지로의 효과를 갖는다.
- [0162] 본 발명을 기술하는 문맥에서(특히, 하기 청구항의 문맥에서), "하나의", "일", "상기", "적어도 하나의" 등의 용어 및 이와 유사한 지시어의 사용은, 본 명세서에서 달리 표시되거나 문맥상 명백한 모순이 발생하지 않는 한, 단수 및 복수를 모두 포괄하는 것으로 해석되어야 한다. 열거된 하나 이상의 항목의 앞에 나오는 "적어도 하나의"라는 용어의 사용(예를 들어, "적어도 하나의 A 및 B")은, 본 명세서에서 달리 표시되거나 문맥상 명백한 모순이 발생하지 않는 한, 열거된 항목들 중에서 선택된 하나의 항목(A 또는 B)을 의미하거나, 또는, 열거된 항목들의 둘 이상의 임의의 조합(A 및 B)을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. "포함하는(comprising 또는 including)", "갖는", "함유하는" 등의 용어는 말단 개방형 용어(즉, "포함하되 이에 제한되지 않는"의 의미)인 것으로 해석되어야 한다. 다만, 달리 표시된 경우에는 그러하지 아니하다. 본 명세서에서의 수치 범위의 언급은, 달리 표시되어 있지 않은 한, 그 범위 내에 들어오는 각각의 수치들을 개별적으로 일일이 언급하는 것의 축약법의 역할을 하고자 하는 것으로 단순히 의도되며, 각각의 개별적인 수치는, 마치 그것이 본 명세서에 개별적으로 언급된 것인양, 본 명세서에 통합된다. 본 명세서에서 기술된 모든 방법은 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 다만, 달리 표시되거나 문맥상 명백히 모순되는 경우에는 그러하지 아니하다. 본 명세서에 제공된 임의의 모든 예들 또는 예시적인 표현(예를 들어, "와 같은")의 사용은 단지 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하는 것으로 의도되며, 달리 청구되지 않는 한, 본 발명의 범위에 제한을 부과하지 않는다. 본 명세서의 어

떠한 표현도, 임의의 청구되지 않은 요소를, 본 발명의 실시예에 필수적인 것으로 표시하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

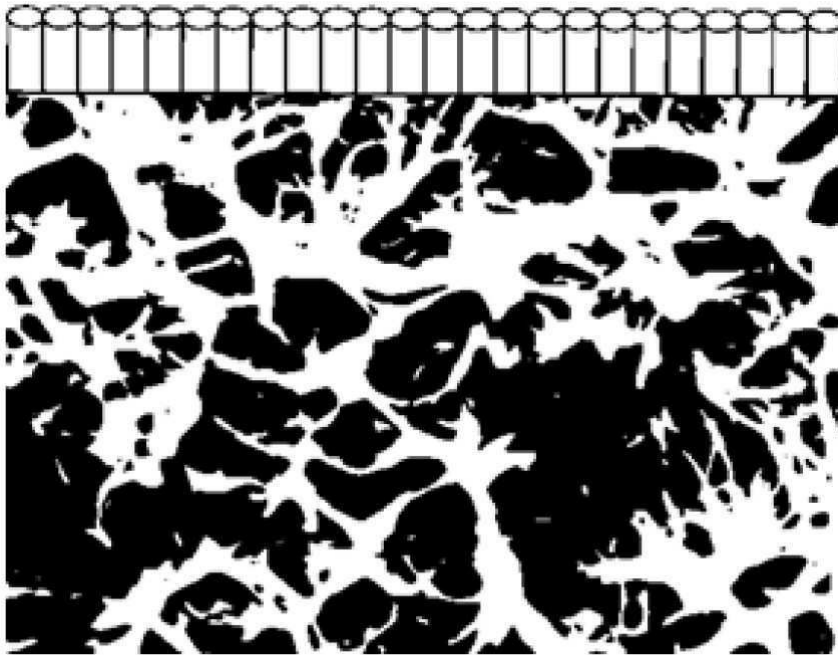
[0163] 본 발명을 수행하는데 있어서 본 발명자가 알고 있기에 베스트 모드인 구현예를 포함하는 본 발명의 바람직한 구현예가 본 명세서에 기술되어 있다. 그러한 바람직한 구현예의 변형은, 앞에 기술된 상세한 설명을 읽은 당업자에게는 명백해질 것이다. 본 발명자들이 예상하기에, 당업자는 그러한 변형을 적절하게 채용할 수 있다. 본 발명자들이 의도하는 바는, 본 명세서에 구체적으로 기술된 것과 다른 방식으로, 본 발명이 수행될 수 있다는 것이다. 따라서, 본 발명은, 관련 법규에 의하여 허용되는 바와 같이, 본 명세서에 첨부된 청구항에 언급된 주제에 대한 모든 변형에 및 균등물을 포함한다. 게다가, 앞에 기술된 요소들의 임의의 조합을 통한 모든 가능한 변형에도 본 발명의 범위에 속한다. 다만, 본 명세서에 달리 표시되어 있거나 문맥상 명백하게 모순되는 경우에는 그러하지 아니하다.

도면

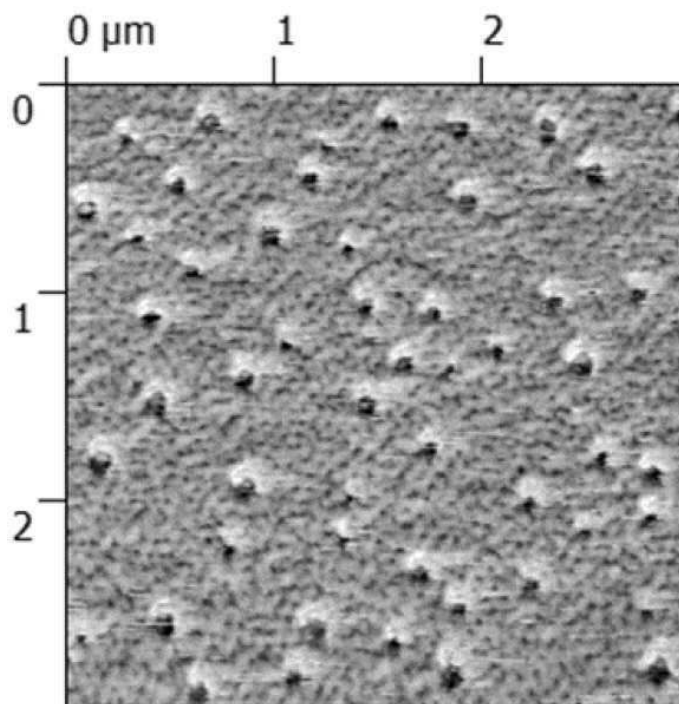
도면1



도면2



도면3



도면4

