

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-506543

(P2013-506543A)

(43) 公表日 平成25年2月28日(2013.2.28)

(51) Int.Cl.

**B01D 53/22** (2006.01)  
**B01D 61/36** (2006.01)  
**B01D 71/70** (2006.01)

F 1

B01D 53/22  
B01D 61/36  
B01D 71/70  
B01D 71/70 500

テーマコード(参考)

4 D006

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2012-531344 (P2012-531344)  
(86) (22) 出願日 平成22年9月27日 (2010.9.27)  
(85) 翻訳文提出日 平成24年5月1日 (2012.5.1)  
(86) 国際出願番号 PCT/EP2010/064254  
(87) 国際公開番号 WO2011/039139  
(87) 国際公開日 平成23年4月7日 (2011.4.7)  
(31) 優先権主張番号 09171969.0  
(32) 優先日 平成21年10月1日 (2009.10.1)  
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155  
ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ  
ア  
BASF SE  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ  
エン (番地なし)  
D-67056 Ludwigshaf  
e  
n, Germany  
(74) 代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ  
ンハルト  
(74) 代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多相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

## (57) 【要約】

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に関する。更に、本発明は、浸透、ガス分離または浸透気化のための前記ポリマーフィルムの使用に関する。

## 【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 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。

10

## 【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 と共に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。

20

## 【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。

30

## 【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。

30

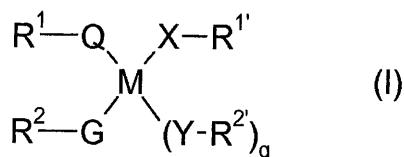
## 【請求項 7】

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 中で単量体 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】



40

[式中、

M は、金属または半金属を表わし；

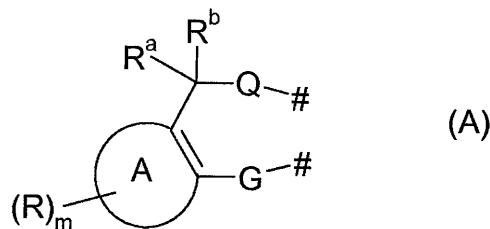
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、同一でも異なっていてもよく、基 Ar - C (R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>) を表わし、この場合 Ar は、場合によってはハロゲン、CN、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシおよびフェニルから選択された 1 または 2 個の置換基を有する芳香環またはヘテロ芳香環を表わし、および R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> は、互いに無関係に水素またはメチルを表わすか、または共通して酸

50

素原子を表わし、

または基  $R^1 Q$  および  $R^2 G$  は、式 A

【化 2】



10

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、同一でも異なっていてもよく、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、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> 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 の原子価および電荷に相応して 0、1 または 2 を表わし；

X、Y は、同一でも異なっていてもよく、O、S、NH または化学結合を表わし；

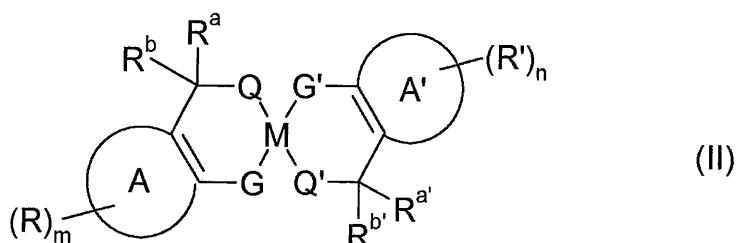
$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$  は、同一でも異なっていてもよく、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>6</sub>シクロアルキル、アリールまたは基  $A_r' - C(R^{a'}_r, R^{b'}_r) -$  を表わし、この場合  $A_r'$  は、 $A_r$  に対して記載した意味を有し、 $R^{a'}_r$ 、 $R^{b'}_r$  は、 $R^a$ 、 $R^b$  に対して記載した意味を有するか、または  $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$  は、X および Y と一緒にになって前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。

20

【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 II

【化 3】



30

[ 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 / または 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。

40

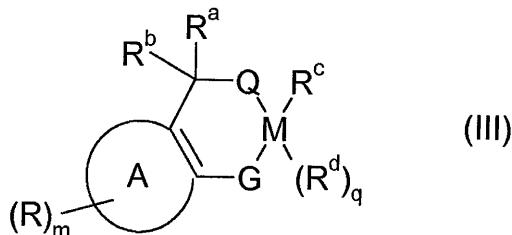
【請求項 10】

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

50

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：

## 【化4】



10

[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；

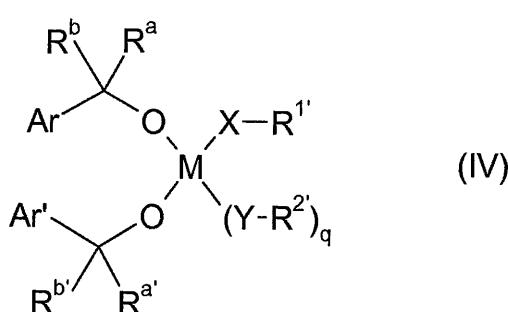
Qは、O、SまたはNHを表わし；

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1から9までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項11】

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A2および場合によりA1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IV：

## 【化5】



20

30

40

[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/または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；

50

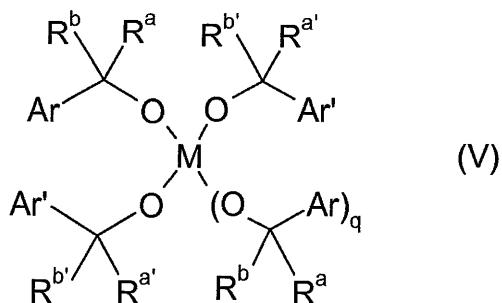
X、Yは、同一でも異なっていてもよく、O、S、NHまたは化学結合を表わし；およびR<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>は、同一でも異なっていてもよく、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>シクロアルキル、アリールまたは基Ar' - C(R<sup>a''</sup>, R<sup>b''</sup>) - を表わし、この場合Ar'は、Arに対して記載された意味を有し、R<sup>a''</sup>, R<sup>b''</sup>は、R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>に対し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12】

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、一般式V

#### 【化6】

10



[式中、

20

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/または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11までのいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項13】

30

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1から12までのいずれか1項に記載の方法。

#### 【請求項14】

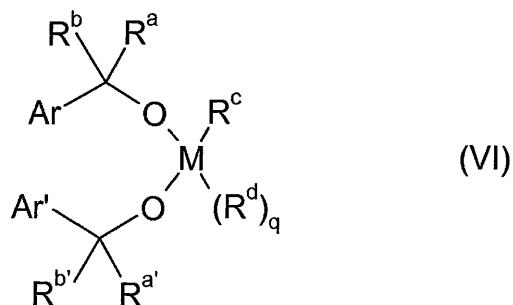
40

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】



10

[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/または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14までのいずれか1項に記載の方法。

20

## 【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。

30

## 【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1から17までのいずれか1項に記載の方法。

40

## 【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。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【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

50

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。

#### 【0002】

更に、本発明は、浸透、ガス分離または浸透気化のための前記ポリマーフィルムの使用に関する。

#### 【0003】

複合材料からのシートは、自体公知である。即ち、未だ公開されていない欧州特許出願第09164339.5号には、ツインポリマーから出発して多孔質シート材料を製造することが開示されている。得られた多孔質複合材料は、電気化学的セル中のセパレーターとして使用される。

10

#### 【0004】

ガス混合物の分離のため、または浸透気化のためのメンブレンとしてのハイブリッドポリマーフィルムは、例えばWO 03/072232の記載から公知である。このメンブレンについての欠点は、最初に有機ポリマー担体を製造し、次にこれに無機充填剤を備えさせることである。この方法は、費用が掛かり、望ましくない不均一性の危険をはらんでいる。この方法には、一般に無機の、少なくとも1つの相が非連続的であり、ドメイン構造が大抵の場合に50nmを越えてはるかに存在することは、固有のことである。

20

#### 【0005】

従って、本発明は、物質分離の際に浸透により良好な分離特性、殊に高い選択性および良好な分離効率を提供する、物質混合物を分離するための方法を提供するという課題に基づくものである。この方法は、ガス分離のため、および浸透気化に使用可能であるはずである。公知のポリマーフィルムまたはメンブレンと比較して、本方法は、改善された分離特性、良好な機械的性質、例えば高い強度および/または弾性、良好な長時間特性、種々の分離法における幅広い使用可能性、殊にガス分離および/または浸透気化の際の改善された選択性を有するはずである。

30

#### 【0006】

前記課題およびさらなる課題は、本発明による方法によって解決される。

#### 【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。

40

#### 【0008】

好ましい実施態様は、以下、および特許請求の範囲に記載されている。好ましい実施態様の組合せは、本発明の範囲を逸脱するものではない。

#### 【0009】

非多孔質ポリマーフィルムは、多孔度(全体積に対する細孔の体積割合)0.10未満、殊に0.05未満、特に有利に0.02未満、殊に有利に0.005未満を有するポリマーフィルムである。多孔度は、本発明の範囲内でDIN 66133による水銀侵入測定法によって測定される。

50

## 【0010】

それに応じて、非多孔質ポリマーフィルムは、取るに足らない、無視して構わない多孔度を形成する、ささいな欠陥を有しうる、実質的に細孔不含のポリマーフィルムである。本発明により使用されるポリマーフィルムは、いわゆる開放気泡（互いに結合した細孔）の多孔度を決して有しない。

## 【0011】

このような非多孔質ポリマーフィルムは、例えば未だ公開されていない欧州特許出願第09164339.5号の記載から公知である、多孔質ポリマーフィルムと厳格に区別されるべきである。この欧州特許出願第09164339.5号の記載では、有機ポリマー相A2が少なくとも部分的に除去され、細孔内に転移されることにより、非多孔質ポリマーフィルムは、特殊な処理によって多孔質ポリマーフィルムに変換される。10

## 【0012】

ポリマーフィルムは、最大1000μm、殊に最大500μm、有利に最大300μmの厚さを有するポリマー材料からなる、立体的に二次元で延伸された、自立性の構造体である。自立性のポリマーフィルムの厚さは、少なくとも10μm、殊に少なくとも50μmである。ポリマー材料は、無機、殊に酸化物、有機または混合した無機／有機の材料である（複合体材料）。

## 【0013】

物質混合物は、少なくとも2つのガス状物質からの混合物ならびに少なくとも2つの液状物質からの混合物である。20

## 【0014】

本発明のポリマーフィルムは、好ましくは、メンブレンとして使用されるかまたはメンブレン中に使用される。ポリマーフィルムそれ自体は、メンブレンであることができる（メンブレンとしての使用）か、または多層メンブレンの一部分であることができる（メンブレン中への使用）。相応する多層メンブレン構造は、当業者に公知である。殊に、当業者は、実施すべき分離の種類に依存して適したメンブレン構造を選択する。本発明によるポリマーフィルムは、選択浸透性のメンブレン層（またはメンブレン）として使用され、即ち浸透による物質分離のために使用され、この場合ポリマーフィルムは、分離すべき物質に対してさまざまな浸透性を有する。

## 【0015】

ツイン重合は、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である。30

## 【0016】

単量体セグメントの概念は、単量体の1つまたはそれ以上の範囲を示す。単量体セグメントは、殊に単量体の1個またはそれ以上の官能基を含み、即ちセグメントまたは領域の概念は、機能的に理解すべきであり、必ずしも単量体内で空間的に限定された領域を示すわけではない。

## 【0017】

物質混合物を分離するための本発明による方法において使用されるポリマーフィルムは、ツイン重合法によって得られる。この重合法は、本発明による方法の範囲内で複合材料をポリマーフィルムの形で生じ、この場合この複合材料は、少なくとも1つの無機または金属有機相A1<sup>\*</sup>および少なくとも1つの有機ポリマー相A2<sup>\*</sup>を有する。40

## 【0018】

"無機相"の概念は、無機の、殊に酸化物相に関連し、この場合"金属有機相"の概念は、金属または半金属に結合している、有機基の存在を示す。

## 【0019】

ツイン重合法の重合条件は、単量体の重合の際に単量体セグメントA1とA2とが同期

的に重合するように選択され、この場合第1の単量体セグメントA1は、金属または半金属を含有する、酸化物のポリマー物質を形成し、同時に第2の単量体セグメントは、第2の単量体セグメントから構成されている有機ポリマー（ポリマー相A2<sup>\*</sup>）を形成する。"同期的に"の概念は、第1の単量体セグメントと第2の単量体セグメントとの重合が同じ速度で進行することを必ずしも意味するものではない。むしろ、"同期的に"とは、第1の単量体セグメントと第2の単量体セグメントとの重合が動力学的に結合され、同じ重合条件、一般的にカチオン重合条件によって開始される、即ち同時に進行することである。

#### 【0020】

重合条件下で、第1の無機または金属有機相（即ち、（半）金属酸化物相A1<sup>\*</sup>）と、第2の単量体セグメントから形成された有機ポリマー（第2のポリマー材料、ポリマー相A2<sup>\*</sup>）によって形成される第2の相への部分的または完全な相分離が起こる。こうして、（半）金属酸化物相A1<sup>\*</sup>とポリマー相A2<sup>\*</sup>とから1つの複合体材料が得られる。

10

#### 【0021】

同期的な重合に基づいて、無機または金属有機相A1<sup>\*</sup>とポリマー相A2<sup>\*</sup>とから極めて小さな相領域が生じ、この相領域の寸法は、一般に数ナノメートルの範囲内にあり、この場合相A1<sup>\*</sup>およびポリマー相A2<sup>\*</sup>の相ドメインは、特に共連続的配置を有する。隣接した相境界間の距離、または隣接した同一相のドメイン間の距離は、極端に僅かであり、平均で最大10nm、しばしば最大5nm、特に最大2nm、殊に最大1nmである。それぞれの相の非連続的ドメインの巨視的に目視可能な分離は、生じない。

20

#### 【0022】

無機または金属有機相A1<sup>\*</sup>中に含有されている、（半）金属原子Mに結合された炭化水素基は、炭素原子を介してツイン単量体の（半）金属原子Mが結合された、少なくとも1個の炭化水素基を有する、前記に説明したようなツイン単量体を重合の際に少なくとも部分的に使用することから結果として生じる。

#### 【0023】

ツイン重合法は、原則的に公知であり、最初にS. Spangle et al., Angew. Chem. Int. Ed., 46 (1997) 628-632によってテトラフルフリルオキシシランからポリオールフルフリルアルコールおよび二酸化珪素への陽イオン重合につき、ならびにジフルフリルオキシジメチルシランからポリフルフリルアルコールおよびポリジメチルシロキサンへの陽イオン重合につき記載された。更に、WO 2009/083083には、場合により置換された2,2'-スピロ[4H-1,3,2-ベンゾジオキサリジン]（以下、SPISIと呼称される）のツイン重合法が記載されている。これに関連して、WO 2009/083083の開示が指摘される。

30

#### 【0024】

本発明による方法にとって好ましい単量体は、単量体セグメントA1が、周期律表の第3主族（IUPACによる第3族）の金属および半金属、殊にBまたはAl、第4主族の金属および半金属（IUPACによる第14族）、殊にSi、Ge、SnまたはPb、周期律表の第5主族（IUPACによる第15族）の半金属、殊にAs、SbおよびBi、周期律表の第4副族の金属、殊にTi、ZrおよびHf、および周期律表の第5副族の金属、殊にVの中から選択された、少なくとも1つの金属または半金属Mを含有するような単量体である。特に、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、Ge、Sn、Pb、V、As、Sb、Biおよびこれらの混合物の中から選択される。

40

#### 【0025】

本発明による方法にとって特に好ましいのは、殊に、単量体セグメントA1が周期律表の第4主族の金属および半金属、殊にSi、Ge、SnまたはPbおよび周期律表の第4副族の金属、殊にTi、ZrおよびHf、および硼素の中から選択された金属または半金属Mを含有するような単量体である。

#### 【0026】

本発明による方法にとって特に好ましい単量体は、単量体セグメントA1がSi、Bお

50

より T i の中から選択された金属または半金属を含有するような単量体である。

【0027】

本発明による方法の範囲内で殊に好ましいのは、少なくとも単量体の一部分または全体量中に単量体セグメント A 1 が本質的に唯一珪素を含有するような単量体である。殊に好ましい実施態様において、ツイン単量体中に含有された金属または半金属 M の少なくとも 90 モル%、殊に全体量は、珪素である。

【0028】

同様に特に好ましい実施態様において、ツイン単量体中に含有された金属または半金属 M の少なくとも 90 モル%、殊に全体量は、珪素と少なくとも 1 つの他の(半)金属原子、殊に硼素またはチタンとの組合せの中から選択される。この場合、珪素と他の(半)金属原子とのモル比は、有利に 10 : 1 ~ 1 : 10 の範囲内、特に 1 : 5 ~ 5 : 1 の範囲内にある。

10

【0029】

好ましくは、本発明により使用されるポリマーフィルムは、第 1 の単量体 M 1 と少なくとも 1 つの他の単量体 M 2 との重合によって得ることができ、即ちツイン重合は、特にツイン共重合である。ツイン共重合は、国際出願 PCT/EP2010/054404 中に記載されている。

【0030】

好ましい共重合の範囲内で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、少なくとも 1 つの第 2 の単量体 M 2 を含む(実施態様 1)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 と共に重合可能である単量体セグメント A 1 なしに含む(実施態様 2)。適した単量体は、次に説明される。

20

【0031】

特に好ましい実施態様 1 によれば、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、少なくとも 1 つの第 2 の単量体 M 2 を含む。

【0032】

実施態様 1 の好ましい形成によれば、単量体 M 1 と M 2 とは、単量体セグメント A 1 の種類において区別される。

30

【0033】

このような区別は、単量体セグメント A 1 中の金属または半金属の種類にある。例えば、ツイン単量体は、互いに共重合することができ、この場合 1 つの単量体(単量体 M 1)は、珪素を半金属として含有し、第 2 の単量体 M 2 は、珪素とは区別される金属または半金属の中から選択された金属または半金属、例えば硼素または周期律表の第 4 副族の金属、例えば T i、Z r または H f、殊に T i を含有する。

【0034】

また、このような区別は、有機相の重合には含まれない、ツイン単量体中の金属または半金属 M の単数の配位子または複数の配位子の種類にある。例えば、単量体 M 2 の単量体セグメント A 1 中の金属または半金属 M、殊に珪素が、例えば炭素または窒素を介して結合した不活性の炭化水素基、例えばアルキル、シクロアルキルまたは場合により置換されたフェニルにより、重合条件下で不活性でありかつ重合条件下で除去されない無機または有機配位子を有する場合には、この不活性の基は、無機相または金属有機相の成分になる。このような単量体 M 2 と、このような配位子を単量体セグメント A 1 の(半)金属原子に有しないが、むしろ専ら、配位子が重合可能な単量体 A 2 を形成しつつ酸素を介して結合されている単量体 M 1 とを共重合させる場合には、一般的に無機混合相、または単量体 M 1 から結果として生じる典型的な酸化物(または窒化物または硫化物)成分、ならびに単量体 M 2 から結果として生じる酸化物成分、硫化物成分、窒化物成分または金属有機成分を有する 2 つの無機相または金属有機相からの混合物が生じる。

40

50

## 【0035】

例えば、単量体M1中の(半)金属原子が、専ら酸素を介して結合された基A2を有する、珪素、硼素またはチタンを表わし、および単量体M2中の(半)金属原子が特に酸素を介して結合された基A2と共に炭素を介して結合された不活性の配位子も有する珪素を表わす場合には、重合の際に二酸化珪素または二酸化チタンと共にポリシロキサン、またはシロキサン単位で変性された二酸化珪素、または二酸化チタンも形成される。

## 【0036】

更に、実施態様1の特に好ましい形成によれば、単量体M1とM2とは、単量体セグメントA2の種類において区別される。こうして、有機ポリマー相に関連して変性された複合材料が得られる。例えば、単量体M1とM2が、それぞれ互いに共重合可能である単量体セグメントA21またはA22を有する場合には、ツイン重合の際に、有機ポリマー相A21\*/A22\*から形成された共重合体を形成する。単量体セグメントA21とA22とが互いに共重合不可能である場合には、ツイン重合の際に有機ポリマー相中で、互いに緊密に混合された、2つの互いに異なるポリマーからの配合物が形成され、この場合1つのポリマーは、本質的に有機ポリマー相A21\*から形成され、別のポリマーは、本質的に有機ポリマー相A22\*から形成されている。

10

## 【0037】

実施態様1において、単量体M1と他の単量体M2の少なくとも1つとのモル比は、一般的に5:95~95:5の範囲内、特に10:90~90:10の範囲内、殊に15:85~85:15の範囲内、有利に20:80~80:20の範囲内にある。

20

## 【0038】

本発明による実施態様2によれば、重合すべき単量体は、少なくとも1つの単量体M1と共に単量体M1とは異なる、少なくとも1つの他の単量体M'(コモノマーM')、即ち単量体セグメントA2と共に重合可能である常用の単量体を単量体セグメントA1なしに含む。こうして、ツイン重合の際に、コモノマーM'を変換された形で含む有機ポリマー相A2\*から形成された共重合体が形成される。このようなコモノマーは、殊に単量体セグメントA2が場合により置換されたベンジル単位、フルフリル単位またはチエニルメチル単位である場合、例えばホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド前駆物質、例えばパラホルムアルデヒドまたはトリオキサンであることができる。

30

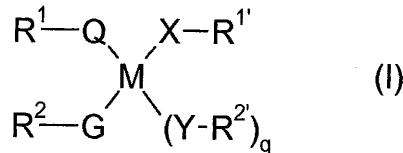
## 【0039】

次に、好ましい単量体M1またはM2が詳説される。

## 【0040】

好ましい単量体は、一般式Iによって記載することができる：

## 【化1】



## 【0041】

40

上記式中、

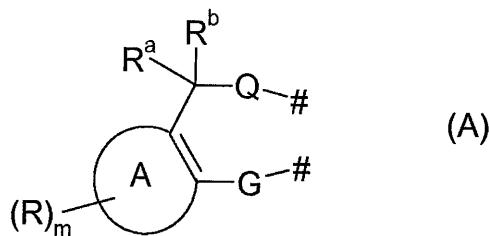
Mは、金属または半金属、特に周期律表の第3主族または第4主族、または第4副族または第5副族の金属または半金属、殊にB、Al、Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn、Pb、V、As、SbまたはBi、特に有利にSi、Ti、ZrまたはSn、特にSiまたはTi、殊にSiを表わし；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一でも異なっていてもよく、基Ar-C(R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>)を表わし、この場合Ar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個の置換基を有する芳香族またはヘテロ芳香族基を表わし、およびR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>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、

50

または基  $R^1 Q$  および  $R^2 G$  は、式 A

【化 2】



10

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、同一でも異なっていてもよく、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、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、同一でも異なっていてもよく、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、同一でも異なっていてもよく、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 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 と一緒にになって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。

【0042】

式 I の単量体において、基  $R^1 Q$  および  $R^2 G$  に相応する分子部分は、重合可能な単量体セグメント A<sub>2</sub> を形成する。X および Y が化学結合とは異なり、および  $R^{1'} X$  および  $R^{2'} Y$  が不活性基、例えば C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>シクロアルキルまたはアリールを表わす場合には、基  $R^{1'} X$  および  $R^{2'} Y$  は、同様に重合可能な単量体セグメント A<sub>2</sub> を形成する。これに反して、金属原子 M は、場合によっては基 Q および Y と一緒に単量体セグメント A<sub>1</sub> の主要成分を形成する。

【0043】

芳香族基は、本発明の範囲内で炭素環式芳香族炭化水素基、例えばフェニルまたはナフチルである。

【0044】

ヘテロ芳香族基は、本発明の範囲内で一般に 5 または 6 個の環員を有するヘテロ環式芳香族基であり、この場合環員の 1 つは、窒素、酸素および硫黄の中から選択されるヘテロ原子であり、場合により 1 または 2 個の他の環員は、窒素原子であってもよく、残りの環員は、炭素である。ヘテロ芳香族基の例は、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、ピリジルおよびチアゾリルである。

【0045】

縮合された芳香族基または芳香環は、本発明の範囲内で炭素環式芳香族の二価の炭化水素基、例えば o-フェニレン(ベンゾ)または 1,2-ナフチレン(ナフト)である。

【0046】

縮合されたヘテロ芳香族基またはヘテロ芳香環は、本発明の範囲内で前記に定義されたようなヘテロ環式芳香族基であり、その際 2 個の隣接した C 原子は、式 A 中または式 II および III 中で表わされた二重結合を形成する。

【0047】

式 I の単量体の第 1 の好ましい実施態様によれば、基  $R^1 Q$  および  $R^2 G$  は、一緒になっ

20

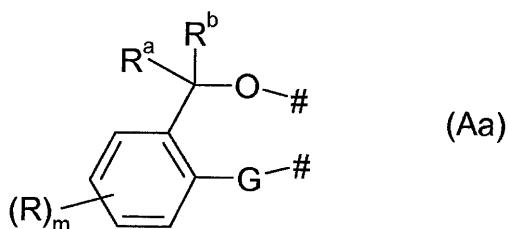
30

40

50

て前記に定義したような式 A の基、殊に式 A a :

【化 3】



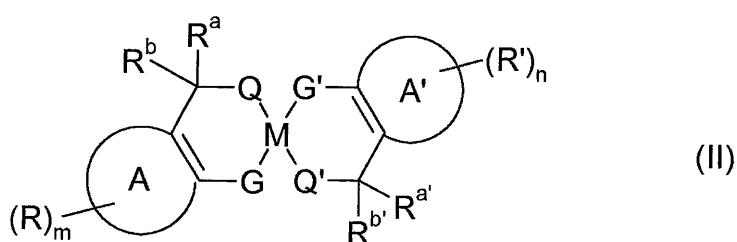
[式中、#、m、R、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、前記の意味を有する]で示される基を表わす。式 A および A a において、変数 m は、殊に 0 を表わす。m が 1 または 2 を表わす場合には、R は、殊にメチル基またはメトキシ基を意味する。式 A および A a において、R<sup>a</sup>および R<sup>b</sup>は、殊に水素を表わす。式 A において、Q は、殊に酸素を表わす。式 A および A a において、G は、殊に酸素または NH、殊に酸素を表わす。

10

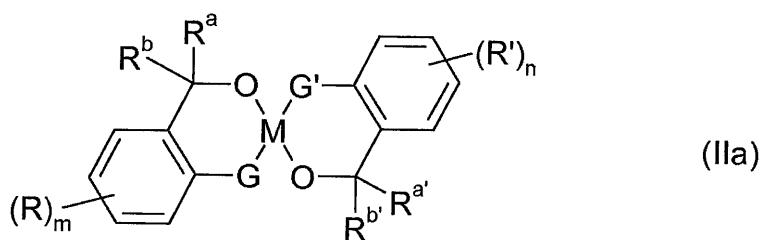
【0048】

第 1 の実施態様の単量体の中で、殊に q = 1 であり、および基 X - R<sup>1</sup> および Y - R<sup>2</sup> が共通して式 A の基、殊に式 A a の基を表わすような式 I のかかる単量体が特に好ましい。この種の単量体は、次の式 II または II a によって記載することができる：

【化 4】



20



30

【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；

40

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 / または 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。

50

〔 0 0 5 0 〕

式 II-a 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：

$m$ 、 $n$ 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：

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；

$R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ 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。

〔 0 0 5 1 〕

特に好ましい実施態様は、式IIまたはIIaの単量体として、2,2'-スピロビス[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリン]である(M=Si, m=n=0, G=O, R<sup>a</sup>=R<sup>b</sup>=R<sup>a'</sup>=R<sup>b'</sup>=水素である式IIaの化合物)。この種の単量体は、WO 2009/083083の記載から公知であるか、またはそこに記載された方法により製造されることができる。

[ 0 0 5 2 ]

単量体 I I および I I aにおいて、単位 M Q Q' または M O O は、重合可能な単位 A 1 を形成し、これに反して、単量体 I I または I I a の残りの部分、即ち式 A または A a の基は、原子 Q または Q' を差し引いて（または A a 中の酸素原子を差し引いて）重合可能な単位 A 2 を形成する。

【 0 0 5 3 】

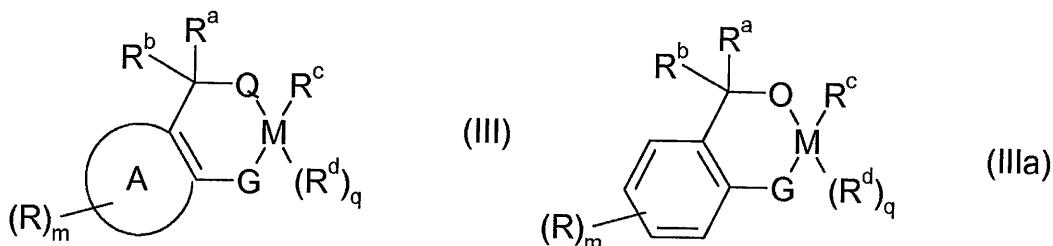
好ましい実施態様 1 aによれば、2つまたはそれ以上の単量体M 1とM 2との混合物が共重合され、この場合単量体M 1は、式I IまたはI I aの単量体であり、他の単量体M 2は、同様に式I IまたはI I aの単量体の中から選択され、この場合単量体M 1は、重合可能な単位A 1の種類の点で単量体M 2、即ち(半)金属原子Mと区別される。更に、殊に単量体M 1中の(半)金属原子Mは、珪素を表わし、単量体M 2中の(半)金属原子Mは、珪素とは異なる(半)金属原子、殊にTi、Zr、HfまたはSn、特にTiを表わす。

[ 0 0 5 4 ]

更に、好ましい実施態様 1 b によれば、2つ以上の単量体 M 1 と M 2 との混合物が共重合され、この場合単量体 M 1 は、式 I I または I I a の単量体であり、他の単量体 M 2 は、次に定義された式 I I I または I I I a の単量体の中から選択される。この場合も単量体 M 1 は、重合可能な単位 A 1 の種類の点で単量体 M 2 と区別され、即ち単量体 M 2 が重合条件下で金属に残留したままであってよい配位子を有することによって単量体 M 2 と区別される。更に、殊に単量体 M 1 中の(半)金属原子 M は、珪素またはチタンを表わし、および単量体 M 2 中の(半)金属原子 M は、珪素を表わす。

( 0 0 5 5 )

【化 5】



## 【0056】

式I I I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、殊に0を表わし；

Gは、O、SまたはNH、殊にOまたはNH、特にOを表わし；

Qは、O、SまたはNH、殊にOを表わし；

10

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>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>は、共通して酸素原子を表わし、殊に双方共に水素を表わし；

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、殊にメチルを表わす。

## 【0057】

式I I I a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；

20

mは、0、1または2、殊に0を表わし；

Gは、O、SまたはNH、殊にOまたはNH、特にO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、殊にメチルまたはメトキシを表わし；

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>は、共通して酸素原子を表わし、殊に双方共に水素を表わし；

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、殊にメチルを表わす。

30

## 【0058】

特に好ましい実施態様において、式I I IまたはI I I aのモノマーとして、2,2-ジメチル-4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ( M = Si、q = 1、m = 0、G = O、R<sup>a</sup> = R<sup>b</sup> = 水素、R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = メチルである式I I I aの化合物)、2,2-ジメチル-4H-1,3,2-ベンゾオキサザシリソ( M = Si、q = 1、m = 0、G = NH、R<sup>a</sup> = R<sup>b</sup> = 水素、R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = メチルである式I I I aの化合物)、2,2-ジメチル-4-オキソ-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ( M = Si、q = 1、m = 0、G = O、R<sup>a</sup> + R<sup>b</sup> = O、R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = メチルである式I I I aの化合物)または2,2-ジメチル-4-オキソ-1,3,2-ベンゾオキサザシリソ( M = Si、q = 1、m = 0、G = NH、R<sup>a</sup> + R<sup>b</sup> = O、R<sup>c</sup> = R<sup>d</sup> = メチルである式I I I aの化合物)である。この種の単量体は、例えばWieber他、Journal of Organometallic Chemistry; 1, (1963), 93, 94の記載から公知である。

40

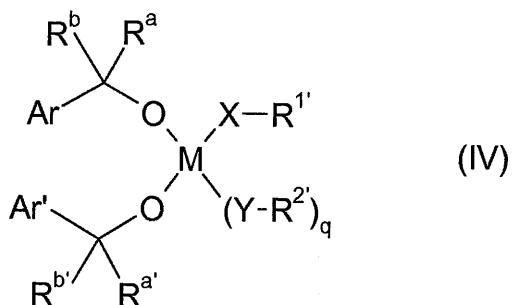
## 【0059】

更に、好ましい実施態様1cによれば、2つ以上の単量体M1とM2との混合物が共重合され、この場合単量体M1は、式I IまたはI I aの単量体であり、他の単量体M2は、次に定義された式IV、V、Va、VIまたはVI aの単量体の中から選択される。この場合、単量体M1は、殊に単量体M2が単量体M1の(半)金属原子Mとは区別される(半)金属原子Mを有する場合に、重合可能な単位A2の種類、場合によっては重合可能な単位A1の種類の点で単量体M2と区別される。

## 【0060】

50

## 【化6】



10

## 【0061】

式IV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、特に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、同一でも異なっていてもよく、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と一緒にになって前記に定義したような式Aの基、殊に式Aaの基を表わす。

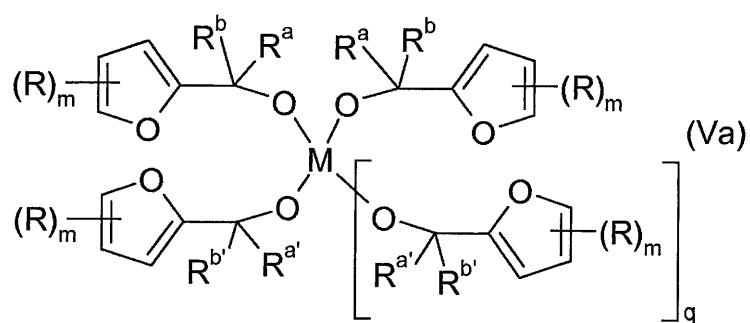
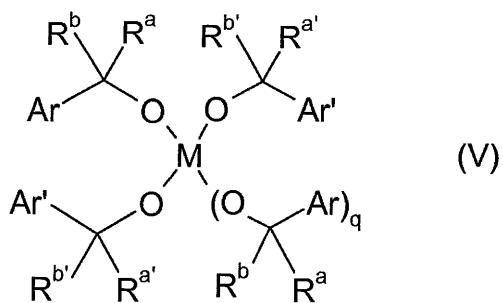
20

30

## 【0062】

式IVの単量体の中で、殊にq=0、1または2、殊にq=1であり、および基X-R<sup>1'</sup>およびY-R<sup>2'</sup>が同一かまたは異なり、基Ar'''-C(R<sup>a'''</sup>, R<sup>b'''</sup>)O、特に基Ar'''-CH<sub>2</sub>O (R<sup>a</sup>=R<sup>b</sup>=水素)を表わすような単量体が好ましく、この場合Ar'''は、前記の意味を有し、殊にフリル、チエニル、ピロリルおよびフェニルの中から選択され、その際4個の記載された環は、置換されていないかまたはハロゲン、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個の置換基を有する。この種の単量体は、次の式VまたはVaによって記載することができる：

## 【化7】



## 【0063】

式VおよびVa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；

式V中のAr、Ar'は、同一かまたは異なり、芳香環またはヘテロ芳香環、特に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、特に1を表わす。

## 【0064】

式Vaにおいて、mは、0、1または2、殊に0を表わし、R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、特にメチルおよびメトキシの中から選択されたものである。

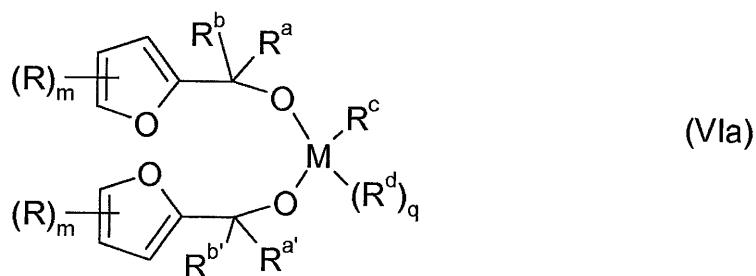
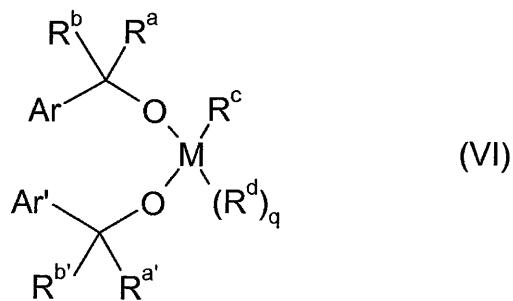
## 【0065】

式VまたはVaの単量体のための好ましい例は、テトラフルフリルオキシシランである(M = Si、q = 1、m = 0、Ra = Rb = 水素である式Vaの化合物)。

## 【0066】

更に、式IVの単量体の中で基X-R<sup>1</sup>とY-R<sup>2</sup>が等しいかまたは異なり、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、例えばフェニルの中から選択され、即ちXおよびYが、1つの化学結合を表わすような式IVの単量体は、好ましい。この種の単量体は、次の式VIまたはVIaによって記載することができる：

## 【化8】



## 【0067】

式V IおよびV I a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；

式V I中の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；

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から選択され、殊にメチルを表わす。

## 【0068】

アリール基は、選択され、殊にメチルを表わす。

## 【0069】

式V aにおいて、mは、0、1または2、殊に0を表わし、R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、特にメチルおよびメトキシの中から選択されたものである。

## 【0070】

式V IまたはV I aの単量体のための好ましい例は、ビス(フルフリルオキシ)ジメチルシランである(M=Si、q=1、m=0、R<sup>a</sup>=R<sup>b</sup>=水素、R<sup>c</sup>=R<sup>d</sup>=メチルである式V I aの化合物)。

## 【0071】

式IV、V、Va、VIまたはVI aのこの種の単量体は、公知技術水準、例えば冒頭に引用されたSpange等の論文およびその中で引用された刊行物の記載から公知であるか、または同様に製造されてよい。

## 【0072】

更に、好ましい実施態様1dによれば、重合すべき単量体Mは、前記に定義したように

10

20

30

40

50

、一般式 I V の少なくとも 1 つの単量体、殊に一般式 I V の少なくとも 1 つの単量体、殊に一般式 V a の少なくとも 1 つの単量体を含む。

【 0 0 7 3 】

好みの実施態様 1 e によれば、2 つまたはそれ以上の単量体 M 1 と M 2 との混合物が共重合され、この場合単量体 M 1 は、式 V または V a の単量体であり、他の単量体 M 2 は、同様に式 V または V a の単量体から選択され、この場合単量体 M 1 は、重合可能な単位 A 1 の種類の点で単量体 M 2 、即ち(半)金属原子 M と区別される。更に、殊に単量体 M 1 中の(半)金属原子 M は、珪素を表わし、単量体 M 2 中の(半)金属原子 M は、珪素とは異なる(半)金属原子、殊に T i 、 Z r 、 H f または S n 、特に T i を表わす。

【 0 0 7 4 】

更に、好みの実施態様 1 f によれば、2 つ以上の単量体 M 1 と M 2 との混合物が共重合され、この場合単量体 M 1 は、式 V または V a の単量体であり、他の単量体 M 2 は、先に定義された式 V I または V I a の単量体から選択される。この場合も単量体 M 1 は、重合可能な単位 A 1 の種類の点で単量体 M 2 と区別され、即ち単量体 M 2 が重合条件下で金属に残留したままであってよい配位子を有することによって単量体 M 2 と区別される。更に、殊に単量体 M 1 中の(半)金属原子 M は、珪素またはチタンを表わし、および単量体 M 2 中の(半)金属原子 M は、珪素を表わす。

【 0 0 7 5 】

実施態様 1 に記載のツイン共重合の範囲内で、金属または半金属 M が炭素原子に対する化学結合を有しないような単量体 M 1 を、金属または半金属 M が炭素原子に対する化学結合を有するような単量体 M 2 と組み合わせて使用することは、一般的に好みのことが判明した。この理由から、殊に実施態様 1 b は、好み。

【 0 0 7 6 】

金属または半金属 M が炭素原子に対する化学結合を全く有しないような単量体 M 1 が、金属または半金属 M が炭素原子に対する化学結合を有するような単量体 M 2 と組み合わされる限り、単量体 M 1 および M 2 は、特に M 1 : M 2 のモル比 8 0 : 2 0 ~ 2 0 : 8 0 、殊に 7 0 : 3 0 ~ 3 0 : 7 0 、特に有利に 6 0 : 4 0 ~ 4 0 : 6 0 で使用される。

【 0 0 7 7 】

本発明による実施態様 2 の好みの形成によれば、重合すべき単量体は、式 I の単量体の中から選択された少なくとも 1 つの単量体 M 、および式 I 中の単量体セグメント A 2 と共に重合可能である、式 I の単量体とは異なる、少なくとも 1 つの他の単量体 M ' (コモノマー M ' ) を含む。このようなコモノマーは、例えばホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド前駆物質、例えばパラホルムアルデヒドまたはトリオキサンができる。

【 0 0 7 8 】

本発明による実施態様 2 の特に好みの形成によれば、重合すべき単量体は、式 I I の単量体の中、特に式 I I a の単量体の中から選択された少なくとも 1 つの単量体 M 、および式 I I または I I a 中の単量体とは異なる、式 I I または I I a 中の単量体セグメント A 2 と共に重合可能である、少なくとも 1 つの他の常用の単量体 M ' (コモノマー M ' ) を含む。このようなコモノマーは、例えばホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド前駆物質、例えばパラホルムアルデヒドまたはトリオキサンができる。

【 0 0 7 9 】

更に、本発明による実施態様 2 の特に好みの形成によれば、重合すべき単量体は、式 V の単量体の中、特に式 V a の単量体の中から選択された少なくとも 1 つの単量体 M 、および式 V または V a の単量体とは異なる、式 I I または I I a 中の単量体セグメント A 2 と共に重合可能である、少なくとも 1 つの他の常用の単量体 M ' (コモノマー M ' ) を含む。このようなコモノマーは、例えばホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド前駆物質、例えばパラホルムアルデヒドまたはトリオキサンができる。

【 0 0 8 0 】

本発明の範囲内で使用される単量体、殊に先に定義された一般式 I 、 I I 、 I I a 、 I I I 、 I I I a 、 I V 、 V 、 V a 、 V I または V I a の単量体の重合または共重合は、公

10

20

30

40

40

50

知技術水準に記載された方法と同様に行なうことができる。

【0081】

ツイン(共)重合の好ましい開始は、開始剤Iによって行なわれる。開始剤Iとして、殊にカチオン重合を開始させるような化合物がこれに該当する。ブレンステッド酸およびルイス酸が好ましい。従って、"開始剤Iの存在下での重合"の概念は、特に上記化合物による重合の開始および/または触媒反応に関する。

【0082】

好ましいブレンステッド酸は、有機カルボン酸、殊にトリフルオロ酢酸または乳酸、ならびに有機スルホン酸、例えばメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはトルエンスルホン酸である。好ましい無機ブレンステッド酸は、 $HCl$ 、 $H_2SO_4$ および $HClO_4$ である。好ましいルイス酸は、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ および $AlCl_3$ である。また、錯体結合したかまたはイオン液体中に溶解したルイス酸の使用は、可能である。開始剤Iは、通常、全ての単量体の総和に対して0.1~10質量%、有利に0.5~5質量%の量で使用される。

10

【0083】

ポリマーフィルムの製造は、本発明の範囲内で原則的に異なる方法により行なうことができる。

【0084】

本発明により使用されるポリマーフィルムの製造は、好ましくは少なくとも次の工程(a)、(d)および(e)を含む：

20

(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；

(d) 工程(a)により準備された物質の混合物の、未反応か、予め反応されたか、または部分的に反応された形での表面上への施与；および

20

(e) メンブレンへの工程(d)に記載の混合物の変換。

【0085】

適した単量体M1またはM2ならびに開始剤Iは、さらに上記に記載された。工程(d)に記載の混合物の施与は、単量体をモノマー状態で、即ち最初に未反応のまま、施すようにして行なうことができる。他の選択可能な方法によれば、単量体は、予め重合された状態または部分的に重合された状態で(いわゆるプレポリマーとして)施されてよい。このような実施態様は、さらに下記に説明される。

30

【0086】

重合は、物質中で、または特に不活性の希釈剤中で実施されてよい。不活性の希釈剤を使用する限り、当業者に公知の数多くの溶剤がこれに該当する。不活性の希釈剤は、本発明の範囲内で溶剤(L)と呼称される。これは、生じる混合物が真性溶液であることを言葉で表わすものではない。

30

【0087】

原則的に適した溶剤は、特に少なくとも次の性質を有する：

溶剤(L)は、単量体に対して非反応性であり；

40

溶剤(L)は、モノマーおよび/またはプレポリマーを溶解し；

溶剤(L)は、十分に揮発性であり、したがってこの溶剤は、フィルムから除去されてよく、

溶剤(L)は、混合物をもたらすことを可能にする粘度を有する。

【0088】

適した溶剤(L)は、当業者に自体公知である。適した溶剤は、例えばハロゲン化炭化水素、例えばジクロロメタン、トリクロロメタン、ジクロロエタンまたは炭化水素、例えばトルエン、キシレンまたはヘキサンおよびこれらの混合物である。好ましい溶剤は、殊に環式エーテル、特にテトラヒドロフラン(THF)、およびケトン、例えばアセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-ブチルケトン、エチルイソプロピルケトン、2-アセチルフラン、2-メトキシ-4-メチルペン

50

タン - 2 - オン、シクロヘキサノンおよびアセトフェノンであり、この場合アセトンおよびTHFは、特に好ましい。

【0089】

モノマーM1および場合によりM2の反応は、原則的に幅広い範囲内で変動することができ、特に0～150、特に有利に20～、殊に40～100、殊に有利に70～90の温度で行なわれる。

【0090】

特に、式Iのモノマーの重合は、実質的に水の不在下で実施され、すなわち重合の開始時の水の濃度は、0.1質量%未満である。それに応じて、式Iの単量体として、重合条件下で水を分離しない単量体が好ましい。これには、殊に式II、IIa、IIIおよびIIaの単量体が挙げられる。

【0091】

下記したように最初にプレポリマーが製造される場合(工程(b))には、このプレポリマーの製造は、特に同様に上記した温度の範囲内で行なわれる。

【0092】

単量体M1および場合によるM2ならびに開始剤(I)の混合は、前記化合物またはこれから生じるプレポリマーと溶剤(L)との混合物と全く同様に、当業者に公知の混合方法、殊に攪拌によって行なうことができる。

【0093】

工程(d)に記載の表面上への混合物の施与は、同様に当業者に公知の施与方法、例えば注型、ナイフ塗布または回転塗布により行なわれる。

【0094】

単量体の後反応によって、または表面上での生じるプレポリマーの反応によって、ポリマーフィルムが生じる。ポリマーフィルムの厚さおよび寸法は、当業者によって調節されてよい。厚さは、通常、1～1000μm、殊に10～500μm、有利に50～300μmである。

【0095】

1つの好ましい実施態様において、本発明により使用されるメンブレンの製造方法は、順序a-b-c-d-eで次の工程を含む：

(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<sup>\*</sup>)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。

【0096】

工程(b)および(c)の実施は、表面上への施与の時点での粘度の意図された制御およびその結果生じるポリマーフィルムの好ましい性質を可能にする。直接にプレポリマーが使用される限り、本発明による方法は、前記工程c-d-eを含む。

【0097】

工程(b)を溶剤(L)の存在下で実施する限り、溶剤L<sup>\*</sup>は、溶剤Lと混合可能な溶剤、有利に溶剤Lと同じ溶剤である。

【0098】

この場合、溶剤(L<sup>\*</sup>)の量は、工程(c)の範囲内で変動しうる。しかし、生じる溶液の粘度が1つの表面上への施与(工程(d))の時点で高すぎないように注意すべきである。当業者であれば、適当な予備試験によって適当な組合せを見出す。

【0099】

溶剤(L<sup>\*</sup>)は、工程(c)の範囲内で、特に溶剤LおよびL<sup>\*</sup>の質量割合の総和とツイン単量体M1およびM2の質量との質量比1：1～50：1、特に2：1～30：1、殊

10

20

30

40

50

に 3 : 1 ~ 15 : 1、特に有利に 4 : 1 ~ 10 : 1、殊に有利に 5 : 1 ~ 8 : 1 で添加される。

#### 【0100】

単量体の変換および／またはポリマーフィルムの形成には、清浄化工程および場合により乾燥工程が引き続いてよい。

#### 【0101】

更に、熟成工程が引き続いてよい。熟成工程は、特に 60 ~ 300、殊に 100 ~ 250 の温度で実施される。熟成は、通常、1 ~ 1000 分間、殊に 5 ~ 60 分間継続される。この熟成は、殊にポリマーフィルムに対して不活性である雰囲気（不活性ガス雰囲気）の存在下、殊に窒素または希ガスの下で実施されてよい。ポリマーフィルムの熟成は、一面で殊に脂肪族化合物に対する選択性に対して有利に作用することができ、他面、芳香族化合物に対する選択性に対して有利に作用することができる。  
10

#### 【0102】

更に、ポリマーフィルムが得られた後にこのポリマーフィルムを反応性の有機化合物（以下、変性剤と呼称する）で勝利することは、特に好ましい。変性剤は、フェノール基に対して反応性である、1つの化合物である。これに限定されることなく、変性剤での処理によって、フェノール系ヒドロキシ基はメンブレンの表面で反応され、そして安定化される。

#### 【0103】

変性剤として、当業者に公知の変性剤、例えば有機酸の反応性誘導体、例えばアセト水素化物または塩化ベンゾイルまたは殊にオルガノシランがこれに該当する。好ましくは、変性剤として、ハロゲン基またはアルコキシ基を有するオルガノシランが使用されてよい。ハロゲン基を有する好ましいオルガノシランは、殊にトリアルキルクロロシラン、特に有利にトリメチルクロロシランである。アルコキシ基を有する好ましいオルガノシランは、トリオクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ジメチルポリシロキサン、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシランである。更に、ヘキサメチルジシラザンは、有利に使用可能である。  
20

#### 【0104】

こうして製造されたポリマーフィルムは、有利に本発明による方法において使用されてよい。

#### 【0105】

本発明による方法により得られる、ポリマーフィルムの形のナノ複合材料は、単量体セグメント A 1 の重合により生じる少なくとも 1 つの無機または金属有機ポリマー相、および単量体セグメント A 2 の重合により生じる少なくとも 1 つの有機ポリマー相を有する。こうして得られた複合材料中の相ドメインの寸法は、数ナノメートルの範囲内にある。その上、無機または金属有機相の相ドメインおよび有機相の相ドメインは、共連続的配置を有し、すなわち有機相ならびに無機または金属有機相は、相互に突き抜け、本質的に非連続的領域を形成しない。隣接した相境界間の距離または隣接した同一相のドメイン間の距離は、極端に僅かであり、平均で最大 10 nm、特に最大 5 nm、殊に最大 2 nm である。それぞれの相の非連続的ドメインの巨視的に目視可能な分離は、生じない。  
40

#### 【0106】

隣接する同一相の距離とは、例えば有機ポリマー相のドメインによって互いに分離されている、無機または金属有機相の 2 つのドメインの距離であるか、または無機または金属有機相のドメインによって互いに分離されている、有機ポリマー相の 2 つのドメインの距離である。隣接する同一相のドメインの間の平均的距離は、組み合わされた小角 X 線散乱法 ( SAXS = Small Angle X-ray Scattering ) を用いて  
50

散乱ベクター  $q$  により算出されることができる(20での透過測定、単色CuK線、2D検出器(イメージングプレート)、スリットコリメーション)。

#### 【0107】

前記概念に関連して、連続相ドメイン、非連続相ドメインおよび共連続相ドメインは、W.J.Work et al. Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials, (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76 (2004), 第1985~2007頁、殊に第2003頁にも指摘されている。これに基づいて、二成分系混合物の共連続相配置とは、2つの相が別々に配置されていることであり、この場合それぞれの相のドメイン内でドメインの相境界面のそれぞれの領域は、連続的な通路が相境界面を通過するかまたは相境界面と交差することなしに、連続的な通路によって互いに結合されていてよい。

10

#### 【0108】

本発明によるナノ複合材料において、有機相および無機または金属有機相が本質的に共連続的相ドメインを形成する領域は、TEMとSAXSとの組み合わされた使用によって算出することができるよう、ナノ複合材料少なくとも80体積%、殊に90体積%から構成されている。

20

#### 【0109】

ポリマーフィルムの厚さは、望ましいようにより左右される。シート材料の厚さは、一般的に500μm、殊に300μm、特に100μmを超過しない(平均値)。一般的にシート材料は、少なくとも6μm、殊に少なくとも10μmの厚さを有する。

#### 【0110】

上記したように得られる非多孔質ポリマーフィルムは、本発明によれば、浸透、ガス分離または浸透気化に使用されてよい。

#### 【0111】

浸透は、メンブレンを用いての物質分離を示し、この場合駆動力は、濃度勾配または圧力勾配であり、メンブレンは、分離すべき物質に対して少なくとも部分的に選択的な透過性を有する。ガスの分離(ガス分離)および液体の分離(浸透気化)は、好ましい。

30

#### 【0112】

本発明により使用されるポリマーフィルムは、ガスに対して、殊に一面で窒素に対して、他面、酸素に対して選択的な浸透性を有する。更に、本発明により使用されるポリマーフィルムは、一面で脂肪族炭化水素に対して選択的な浸透性を有し、他面、芳香族炭化水素に対して選択的な浸透性を有する。

#### 【実施例】

#### 【0113】

例

##### A. 单量体の製造

実施例1：2,2'-スピロビス[4H-1,3,2-ベンゾジオキサリリン](BIS)

40

サリチルアルコール135.77g(1.0937モル)を無水トルエン中に85で溶解した。引続き、テトラメトキシシラン83.24g(0.5469モル)(TMOS)を徐々に滴加し、この場合TMOS0.3mlの三分の一の添加後にテトラ-n-ブチルアンモニウムフルオリド0.3ml(THF中1M)を1回で注入した。85で1時間攪拌し、引続き共沸物メタノール/トルエン(63.7)を留去した。残りのトルエンをロータリーエバポレーターで除去した。生成物を得られた反応混合物からn-ヘキサンを用いて-70で溶出した。20への冷却後、澄明な溶液を傾瀉した。n-ヘキサンの除去後、目的化合物が白色の固体として残留した。生成物は、トルエン中に溶解しつつn-ヘキサンで再び沈殿させることによってさらに不純物を取り除き精製することができる。

50

<sup>1</sup>H - NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25, TMS) : [ppm] = 5.21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.97 ~ 7.05 (m, 6H), 7.21 ~ 7.27 (M, 2H)。

<sup>13</sup>C - NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25, TMS) : [ppm] = 66.3 (CH<sub>2</sub>), 119.3, 122.3, 125.7, 129.1, 152.4.

<sup>29</sup>Si - CP - MAS (79.5 MHz) : [ppm] = -78.4.

#### 【0114】

実施例2：2,2'-ジメチル-[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ]は、Weber et al., Journal of Organometallic Chemistry, 1, (1963), 93, 94の記載により製造された。 10

#### 【0115】

##### B. ポリマーフィルムの製造

全ての溶剤を無水状態で使用した。ハイブリッド材料からの支持されていないフィルムを、例えば6cmを上回る直径の金属板がデシケーター中に温度制御下にサーモキャビネットの内部でアルゴンの下で取り付けられた装置内で製造した。金属板は、6cmの直径で5mmの深さを有し、研磨されていた。

#### 【0116】

##### 実施例3 (M1/M2 = 50/50; アセトン)

2,2'-スピロビ-[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ]2.2ミリモルおよび2,2'-ジメチル-4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ2.2ミリモルを不活性ガスの下でフラスコ中に供給した。この混合物を全て溶解するまで加熱した。次に、乳酸5mgを添加し、この混合物を85の温度で30分間保持した。引き続き、このプレポリマーに、20の温度を有するアセトン8mlを、強力に攪拌しながら均一な溶液が現出するまで添加した。次に、フラスコ内容物を上記の装置中に供給し、85で4時間重合させた。 20

#### 【0117】

残留物なしで金属板によって分離することができる、澄明で透明な弾性メンブレンが得られた。

#### 【0118】

##### 実施例4 (M1/M2 = 60/40; アセトン)

実施例3と同様に、2,2'-スピロビ-[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ]1.83ミリモルおよび2,2'-ジメチル-4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ2.77ミリモルからメンブレンを製造した。 30

#### 【0119】

##### 実施例5 (M1/M2 = 50/50; THF)

実施例3と同様に、2,2'-スピロビ-[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ]2.2ミリモルおよび2,2'-ジメチル-4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ2.2ミリモルからメンブレンを製造し、この場合溶剤アセトンをTHFによって代替した。

#### 【0120】

##### 実施例6 (M1/M2 = 60/40; THF)

実施例3と同様に、2,2'-スピロビ-[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ]1.83ミリモルおよび2,2'-ジメチル-4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ2.77ミリモルからメンブレンを製造し、この場合溶剤アセトンをTHFによって代替した。 40

#### 【0121】

##### 実施例7 (M1/M2 = 50/50; 溶剤なし)

2,2'-スピロビ-[4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ]2.2ミリモルおよび2,2'-ジメチル-4H-1,3,2-ベンゾジオキサシリソ2.2ミリモルを不活性ガスの下でフラスコ中に供給した。この混合物を全て溶解するまで加熱した。次に、乳

10

20

30

40

50

酸 5 m g で均質化し、フラスコ内容物を上記の装置中に供給し、 8 5 で 4 時間重合した。

【 0 1 2 2 】

実施例 8 ( M 1 / M 2 = 6 0 / 4 0 ; 溶剤なし )

実施例 7 と同様に、 2 , 2 ' - スピロビ - [ 4 H - 1 , 3 , 2 - ベンゾジオキサシリソ ] 1 . 8 3 ミリモルおよび 2 , 2 - ジメチル - 4 H - 1 , 3 , 2 - ベンゾジオキサシリソ 2 . 7 7 ミリモルからメンブレンを製造した。

【 0 1 2 3 】

透明で弾性の非多孔質ポリマーフィルムは、 3 0 日の期間後に明らかな老化現象を示し、この老化現象は、光の影響でポリマーフィルムの褐色の変色が顕著になった。

10

【 0 1 2 4 】

メンブレンの性質：浸透気化

溶剤の収着試験を実施例 4 、 6 および 8 の記載により得られたポリマーフィルムにつき実施した。この場合、温度調節されていない試験体 ( 4 - u 、 6 - u および 8 - u ) ならびに 2 0 0 で 2 0 分間老化させたメンブレン試験体 ( 4 - a 、 6 - a および 8 - a ) を試験した。収着試験のために、メンブレン試験体を予め計量し、引続き閉鎖可能なガラス容器中に相応する溶剤と一緒に室温で載置する。約 1 ~ 2 時間の間隔で、試験体を溶剤から取出し、試験体の状態について検査した。試験体を軽く拭い、次に計量し、質量の変化を質量 % で測定した。

【 0 1 2 5 】

この場合、プロトン性の芳香族溶剤、例えば H<sub>2</sub>O 、エタノールおよびトルエンは、ハイブリッド材料に対して高い親和力を示した。老化による前記溶剤に対するハイブリッド材料メンブレンの溶解挙動は、除去されうることが判明した。老化されたポリマーフィルムは、例えばトルエンの際になお約 1 0 質量 % だけの質量増加率を記録し、一方で、老化されていないポリマーフィルムの場合には、 1 9 . 5 質量 % が溶出された。

20

【 0 1 2 6 】

老化されたポリマーフィルムおよび老化されていないポリマーフィルムは、脂肪族溶剤、例えばシクロヘキサンおよび n - ドデカンと比較可能な膨潤安定性を示した。この結果に基づいて、本発明によるポリマーフィルムは、有利に脂肪族 / 芳香族混合物を分離するための有機親和性メンブレンとして使用されることができる。

30

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

					International application No PCT/EP2010/064254
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08L83/02 B01J20/28 C07F7/00 C08J3/20 B01D69/14 B01D67/00 B01D61/36					
<b>ADD.</b> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> <b>C08L B01J C07F C08J B01D</b>					
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>					
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</small> <b>EPO-Internal, WPI Data</b>					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>					
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	WO 03/072232 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 4 September 2003 (2003-09-04) cited in the application page 1, paragraph 1; claims; examples -----				1-19
A	DE 10 2005 042138 A1 (DEUTSCHE WOLLFORSCHINST [DE]) 8 March 2007 (2007-03-08) claims; examples -----				1-19
					-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.			<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<small>* Special categories of cited documents :</small>					
<small>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</small>					
<small>"E" earlier document but published on or after the international filing date</small>					
<small>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</small>					
<small>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</small>					
<small>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</small>					
<small>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small>					
<small>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</small>					
<small>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</small>					
<small>"&amp;" document member of the same patent family</small>					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
16 February 2011			03/03/2011		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer  West, Nuki		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No PCT/EP2010/064254
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GRUND S ET AL: "Zwillingspolymerisation: ein Weg zur Synthese von Nanokompositen", ANGEWANDTE CHEMIE, WILEY - V C H VERLAG GMBH &amp; CO. KGAA, WEINHEIM, DE LNKD- DOI:10.1002/ANGE.200504327, vol. 119, 1 January 2007 (2007-01-01), pages 636-640, XP002517483, ISSN: 0044-8249 cited in the application Schema 2 -----</p>	1-19

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2010/064254

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
W0 03072232	A1 04-09-2003	AU 2003248331	A1	09-09-2003
		DE 10208278	A1	04-09-2003
		EP 1483042	A1	08-12-2004
		JP 2005525224	T	25-08-2005
		US 2005087491	A1	28-04-2005
<hr/>				
DE 102005042138	A1 08-03-2007	AT 449129	T	15-12-2009
		EP 1926772	A1	04-06-2008
		WO 2007028563	A1	15-03-2007
		US 2009155562	A1	18-06-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT			
			Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/064254
<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08L83/02 B01J20/28 C07F7/00 C08J3/20 B01D69/14 B01D67/00 B01D61/36			
<b>ADD.</b> Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC			
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiert Minderprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) <b>C08L B01J C07F C08J B01D</b>			
Recherchierte, aber nicht zum Minderprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen			
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>			
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
X	WO 03/072232 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]; HENNIGE VOLKER [DE]; HYING CHRIST) 4. September 2003 (2003-09-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1; Ansprüche; Beispiele -----	1-19	
A	DE 10 2005 042138 A1 (DEUTSCHE WOLLFORSCHINST [DE]) 8. März 2007 (2007-03-08) Ansprüche; Beispiele ----- -/-	1-19	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>16. Februar 2011</b>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  <b>03/03/2011</b>	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  <b>West, Nuki</b>	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/064254
---

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GRUND S ET AL: "Zwillingspolymerisation: ein Weg zur Synthese von Nanokompositen", ANGEWANDTE CHEMIE, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, WEINHEIM, DE LNKD- DOI:10.1002/ANGE.200504327, Bd. 119, 1. Januar 2007 (2007-01-01), Seiten 636-640, XP002517483, ISSN: 0044-8249 in der Anmeldung erwähnt Schema 2 -----	1-19

1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/064254
---

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03072232 A1	04-09-2003	AU 2003248331 A1	09-09-2003
		DE 10208278 A1	04-09-2003
		EP 1483042 A1	08-12-2004
		JP 2005525224 T	25-08-2005
		US 2005087491 A1	28-04-2005
<hr/>			
DE 102005042138 A1	08-03-2007	AT 449129 T	15-12-2009
		EP 1926772 A1	04-06-2008
		WO 2007028563 A1	15-03-2007
		US 2009155562 A1	18-06-2009

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,S,E,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アーノ ランゲ

  ドイツ連邦共和国 バート デュアクハイム オーベレス ガイスター 3ベー

(72)発明者 ハンス - ヨアヒム ヘーンレ

  ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ベールエッカーシュトラーセ 27

(72)発明者 シュテファン シュパンゲ

  ドイツ連邦共和国 オアラミュンデ ハウスベアク 29

(72)発明者 クラウディア シュタウト

  ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ビュルガーシュトラーセ 4

(72)発明者 ミヒヤエル ビスクプスキ

  ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ハンス - ベックラー - シュトラーセ 23

F ターム(参考) 4D006 GA25 GA41 MA07 MA30 MA31 MB01 MB16 MC44X MC65X NA41  
  NA54 NA63 NA64 PA05 PB62 PB63 PB68