

(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2014-525498  
(P2014-525498A)

(43) 公表日 平成26年9月29日(2014.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/03 (2006.01)	CO8L 67/03	4J001
CO8L 77/10 (2006.01)	CO8L 77/10	4J002
CO8K 7/02 (2006.01)	CO8K 7/02	
CO8G 69/32 (2006.01)	CO8G 69/32	
CO8K 5/20 (2006.01)	CO8K 5/20	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2014-528485 (P2014-528485)  
 (86) (22) 出願日 平成24年8月27日 (2012. 8. 27)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/052439  
 (87) 国際公開番号 W02013/032976  
 (87) 国際公開日 平成25年3月7日 (2013. 3. 7)  
 (31) 優先権主張番号 61/528, 398  
 (32) 優先日 平成23年8月29日 (2011. 8. 29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/664, 850  
 (32) 優先日 平成24年6月27日 (2012. 6. 27)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500100822  
 ティコナ・エルエルシー  
 アメリカ合衆国ケンタッキー州41042  
 , フローレンス, ディクシー・ハイウェイ  
 8040  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100101373  
 弁理士 竹内 茂雄  
 (74) 代理人 100118902  
 弁理士 山本 修  
 (74) 代理人 100173635  
 弁理士 吉田 樹里

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高流動性液晶ポリマー組成物

(57) 【要約】

液晶ポリマーと芳香族アミドオリゴマーとを含む液晶ポリマー組成物を提供する。オリゴマーは、分子間ポリマー鎖相互作用を変更し、剪断下でのポリマーマトリックスの全体の粘度を低下させることにより、流動助剤として役立ちえる。オリゴマーは、コンパウンディング、成形及び/または使用の間に容易に揮発も分解もしないので、使用しない場合にはポリマー組成物から製造した部品の最終機械的特性に影響を与えかたかもしれないオフガス生成及びプリスター形成を最小化する。上記の恩恵を提供しつつ、芳香族アミドオリゴマーは、一般に、相当程度まで液晶ポリマーのポリマー主鎖と反応しないので、ポリマーの機械的特性は悪影響を受けない。

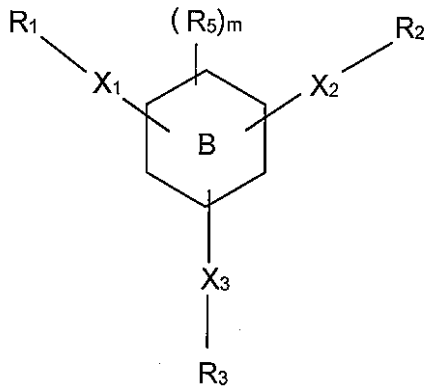
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

液晶ポリマーと、  
以下の一般式(I)：

## 【化 1】



10

{ 式中、環Bは、6-員の芳香環であり、ここで1~3個の環炭素原子は場合により窒素または酸素で置換され、ここでそれぞれの窒素は場合により酸化され、環Bは、5-または6-員のアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルに場合により融合または結合することができる；

20

$R_5$  は、ハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルであり；

$m$  は0から3である；

$X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  は独立してC(O)HNまたはNHC(O)であり；及び

$R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は独立してアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択される }

を有する芳香族アミドオリゴマーと

を含むサーモトロピック液晶ポリマー組成物。

## 【請求項 2】

30

前記液晶ポリマーが全芳香族である、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 3】

前記芳香族アミドオリゴマーが、約3,000グラム/モル以下の分子量を有する、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 4】

前記オリゴマーが3~10個/分子のアミド官能基を有する、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 5】

環Bはフェニルである、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 6】

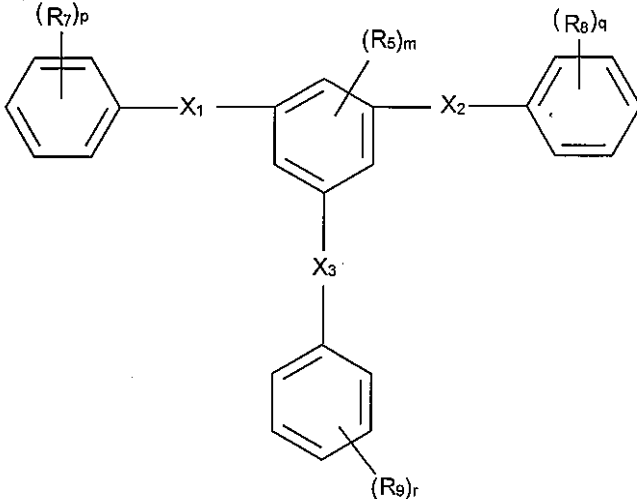
40

環Bはナフチルである、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 7】

前記芳香族アミドオリゴマーが、以下の一般式(II)：

## 【化 2】



10

## (II)

{ 式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ は独立して $C(O)HN$ または $NHC(O)$ であり；

$R_5$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は独立してハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アルキニル、

アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択され；

$m$ は0から3であり；及び

$p$ 、 $q$ 及び $r$ は独立して0から5である }

を有する、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

20

## 【請求項 8】

$m$ 、 $p$ 、 $q$ 、及び $r$ は0である、請求項 7 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 9】

$m$ は0であり、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は独立して1から5である、請求項 7 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 10】

$R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、またはその組み合わせは、非置換アリール、非置換シクロアルキル、構造  
： $-C(O)R_{12}N-$ または $-NR_{13}C(O)-$ をもつアミドで置換されたアリール及び/またはシクロアル  
キルであり、ここで $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は独立して水素、アルキル、アルケニル、アリール、ヘ  
テロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択される、請求項 9 に記載  
のポリマー組成物。

30

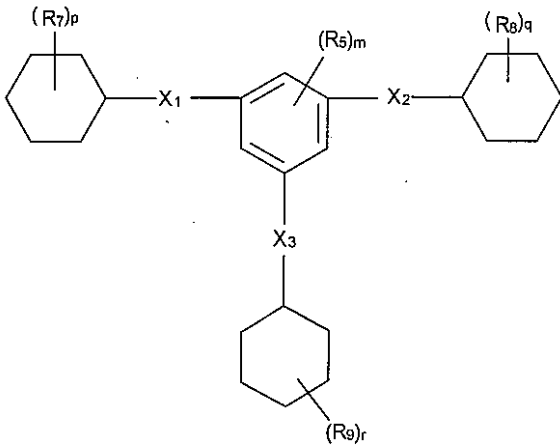
## 【請求項 11】

$R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は $-C(O)HN-$ または $-NHC(O)-$ で置換されたフェニルである、請求項 10 に記  
載のポリマー組成物。

## 【請求項 12】

前記芳香族アミドオリゴマーは、以下の一般式(III)：

## 【化 3】



(III)

10

{ 式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ は独立してC(O)HNまたはNHC(O)であり；  
 $R_5$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は独立してハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アルキニル、  
 アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択され；  
 $m$ は0から3である；及び  
 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は独立して0から5である } を有する、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

20

## 【請求項 1 3】

$m$ 、 $p$ 、 $q$ 、及び $r$ は0である、請求項 1 2 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 1 4】

$m$ は0であり、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は独立して1から5である、請求項 1 2 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 1 5】

$R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、またはその組み合わせが、非置換アリール、非置換シクロアルキル、構造： $-C(O)R_{12}N-$ または $-NR_{13}C(O)-$ をもつアミド基で置換されたアリール及び/またはシクロアルキルであり、ここで $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は独立して水素、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択される、請求項 1 4 に記載のポリマー組成物。

30

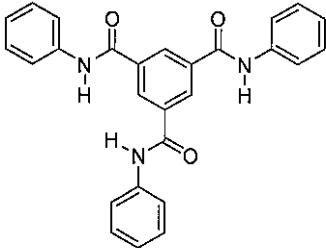
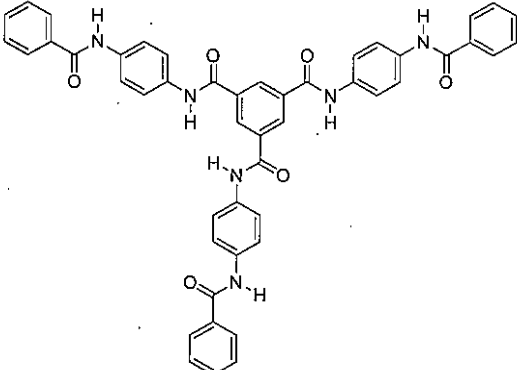
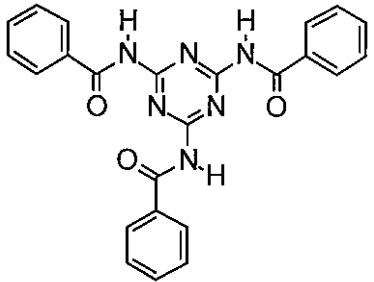
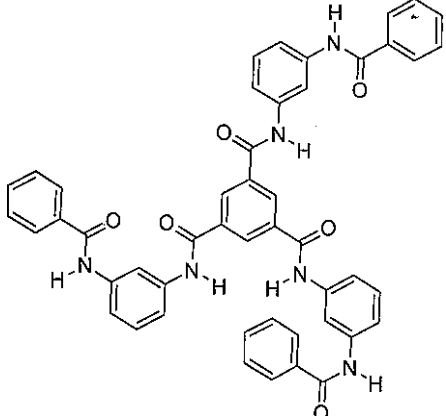
## 【請求項 1 6】

$R_7$ 、 $R_8$ 及び $R_9$ は $-C(O)HN-$ または $-NHC(O)-$ で置換されたフェニルである、請求項 1 5 に記載のポリマー組成物。

## 【請求項 1 7】

前記オリゴマーが、以下の化合物：

## 【化4】

構造	名称
	N1,N3,N5-トリフェニルベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミド
	N1,N3,N5-トリス(4-ベンズアミドフェニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミド
	N-(4,6-ジベンズアミド-1,3,5-トリアジン-2-イル)ベンズアミド
	N1,N3,N5-トリス(3-ベンズアミドフェニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミド

10

20

30

40

及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載のポリマー組成物。

## 【請求項18】

前記オリゴマーはN1,N3,N5-トリス(4-ベンズアミドフェニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミドである、請求項1に記載のポリマー組成物。

## 【請求項19】

前記液晶ポリマーは全芳香族ポリエステルまたはポリエステルアミドである、請求項1に記載のポリマー組成物。

## 【請求項20】

前記芳香族アミドオリゴマーは、液晶ポリマー100重量部に対して約0.1～約5重量部の

50

量で使用される、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 2 1】

液晶ポリマーの溶融粘度対ポリマー組成物の溶融粘度の比が少なくとも約 1.1 である、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 2 2】

液晶ポリマーの溶融粘度対ポリマー組成物の溶融粘度の比が少なくとも約 3 ~ 約 40 である、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 2 3】

請求項 1 に記載のポリマー組成物と充填剤とを含む、充填剤入りポリマー組成物。

【請求項 2 4】

前記充填剤は繊維、鉱物繊維、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 2 3 に記載の充填剤入り組成物。

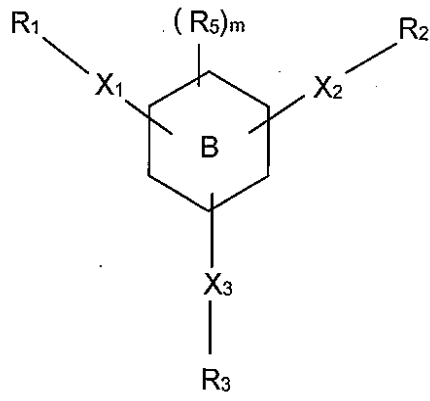
【請求項 2 5】

請求項 1 に記載のポリマー組成物を含む、成形品。

【請求項 2 6】

サーモトロピック液晶ポリマー組成物を形成する方法であって、] 液晶ポリマーと、以下の一般式 (I) :

【化 5】



{ 式中、環 B は、6-員の芳香環であり、ここで 1~3 個の環炭素原子は場合により窒素または酸素で置換され、ここでそれぞれの窒素は場合により酸化され、環 B は、5-または 6-員のアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルに場合により融合または結合することができる；

$R_5$  は、ハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルであり；

$m$  は 0 から 3 である；

$X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  は独立して  $C(O)HN$  または  $NHC(O)$  であり；及び

$R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は独立してアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択される }

をもつ芳香族アミドオリゴマーと

を溶融ブレンドすることを含む、前記方法。

【請求項 2 7】

前記液晶ポリマーが全芳香族である、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記オリゴマーは、約 3,000 グラム/モル以下の分子量をもつ、請求項 2 6 に記載の方法

。

【請求項 2 9】

前記オリゴマーは、3~10 個/分子のアミド官能基を有する、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 3 0】

10

20

30

40

50

充填剤と前記液晶ポリマーとをブレンドして、充填剤入り組成物を形成することをさらに含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 31】

前記充填剤が、繊維、鉱物繊維、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記芳香族アミドオリゴマーと前記液晶ポリマーとをブレンドする前に、充填剤と液晶ポリマーとをブレンドする、請求項 31 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

[0001]電気部品(たとえば、細いピッチコネクタ)は、通常、サーモトロピック液晶ポリマー(LCP)から製造される。そのようなポリマーの利点の一つは、これらが比較的早い「流動性(flow)」を示すことができるという点である。これは、剪断下で加熱した時に、過剰な流出(flash)や他の不都合な処理の問題なく、ポリマーが高速で複雑な部品を均一に充填できる能力を指す。複雑な部品形状を可能にすることに加えて、高速ポリマー流は、成形部品の最終的な性能も高めることができる。中でも注目すべきは、流動性の高いポリマーから製造した部品は、応力が少なく成形されるので、一般に優れた寸法安定性を示す。このため、反りによる悪影響を受けかねない下流熱処理プロセスと、あまりよく成形されていない材料で起きる他のポリマーの応力緩和プロセスとに対して部品(component)をより適合性(amenable to)とする。

【0002】

[0002]比較的高い流動能力にもかかわらず、現在市販されているLCPは、最終製品の性能に有意な妥協をすることなく、複雑な部品の設計の高い成形要求に合うようにするのに必要とされるものがいまだ不十分である。この点において、その熔融粘度を下げることによって従来の特性を改善するために様々な試みがなされてきた。熔融粘度を下げるための一つの試みは、ポリマーの分子量を下げることを包含していた。しかしながら、一般にポリマーの分子量を低下させると、無鉛はんだ及び他の製造プロセスの間に、低い熱的及び機械的特性並びに悪いプリスター性能を示す。コンパウンディングの間に特定の化合物をポリマーに添加する他の試みも使用されてきた。たとえば、カルボキシル及びヒドロキシ末端基をもつことができるオリゴマー添加剤が使用されてきた。しかしながらそのような添加剤は、特に比較的大量に使用すると、熔融加工及び/または使用の間に、これらが分解するため、揮発性生成物が形成しかねない。同じく、このことは、ポリマーの熱的及び機械的特性に悪影響を与えうるプリスター形成につながり、その使用を特定の用途に限定してしまうかもしれない。

【0003】

[0003]それ故に、優れた熱的-機械的特性と共に、高流動サーモトロピック液晶ポリマーに対する要求が今なお存在する。

【発明の概要】

【0004】

本発明の一態様に従って、液晶ポリマーと、以下の一般式(1)：

【0005】

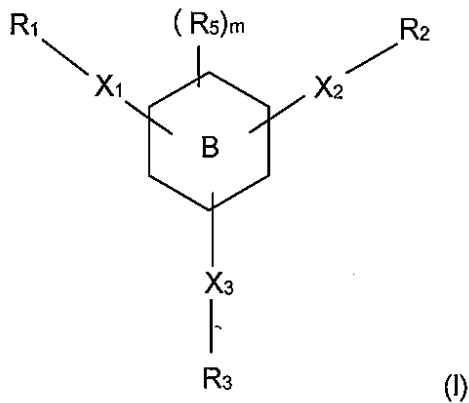
10

20

30

40

## 【化1】



10

## 【0006】

{ 式中、環Bは、6-員の芳香環であり、ここで1~3個の環炭素原子は場合により窒素または酸素で置換され、ここでそれぞれの窒素は場合により酸化され、環Bは、5-または6-員のアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルに場合により融合または結合することができる；

$R_5$  は、ハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルであり；

20

$m$  は0から3である；

$X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  は独立してC(O)HNまたはNHC(O)であり；及び

$R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は独立してアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択される}を有する芳香族アミドオリゴマーを含むサーモトロピック液晶ポリマー組成物を開示する。

## 【0007】

[0004]本発明の他の特徴及び側面は、以下詳細に記載する。

## 【0008】

[0005]当業者に対する最良の態様を含む、本発明の完全且つ実施可能な開示は、付記図面を参照して、本明細書の残りの部分に特に明記される。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1】[0006]図1は、N1,N3,N5-トリフェニルベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミド(化合物A)のプロトンNMRキャラクタリゼーションである。

【図2】[0007]図2は、N1,N3,N5-トリス(4-ベンズアミドフェニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミド(化合物B)のプロトンNMRキャラクタリゼーションである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

## 定義

[0008]本明細書中で使用される専門用語は、特定の態様を説明する目的のためだけであって、本発明の範囲を限定するものではないと理解すべきである。

40

## 【0011】

[0009]「アルキル」とは、1~10個の炭素原子、態様によっては1~6個の炭素原子をもつ一価の飽和脂肪族ヒドロカルビル基をさす。「 $C_{x-y}$ アルキル」とは、 $x-y$ 個の炭素原子をもつアルキル基をさす。この用語は、たとえば線状及び分岐ヒドロカルビル基、たとえばメチル( $CH_3$ )、エチル( $CH_3CH_2$ )、 $n$ -プロピル( $CH_3CH_2CH_2$ )、イソプロピル( $(CH_3)_2CH$ )、 $n$ -ブチル( $CH_3CH_2CH_2CH_2$ )、イソブチル( $(CH_3)_2CHCH_2$ )、 $sec$ -ブチル( $(CH_3)(CH_3CH_2)CH$ )、 $t$ -ブチル( $(CH_3)_3C$ )、 $n$ -ペンチル( $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$ )、及びネオペンチル( $(CH_3)_3CCH_2$ )などが挙げられる。

## 【0012】

50



[0010]「アルケニル」とは、2~10個の炭素原子、態様によっては2~6個の炭素原子または2~4個の炭素原子をもち、且つ少なくとも一つのビニル不飽和部位( $>C=C<$ )をもち線状または分岐ヒドロカルビル基をさす。たとえば、( $C_x-C_y$ )アルケニルは、 $x-y$ 個の炭素原子をもちアルケニル基をさし、エテニル、プロペニル、1,3-ブタンジエニルなどを包含するものとする。

【0013】

[0011]「アルキニル」とは、少なくとも一つの三重結合を含む線状または分岐の一価の炭化水素基をさす。「アルキニル」なる用語は、二重結合及び三重結合などの他の種類の結合をもちヒドロカルビル基も包含することができる。

【0014】

[0012]「アリール」とは、環ヘテロ原子のない、3~14個の炭素原子の、単環(たとえばフェニル)または複数の縮合(融合)環(例えばナフチルまたはアントリル)をもち芳香族基をさす。融合、架橋を含む多環系及び全く環ヘテロ原子をもたない芳香族及び非芳香族環をもつスピロ環系に関しては、「アリール」なる用語は、結合点が芳香族炭素原子であるときに適用する(即ち、5,6,7,8テトラヒドロナフタレン-2-イルは、その結合点が芳香族フェニル環の2-位置であるので、アリール基である)。

【0015】

[0013]「シクロアルキル」は、環ヘテロ原子のない、3~14個の炭素原子の、単環または縮合、架橋及びスピロ環系を含む複数の環をもつ飽和または部分飽和の環式基をさす。環ヘテロ原子をもたない芳香族及び非芳香族環をもつ複数の環系に関しては、「シクロアルキル」なる用語は、結合点が非芳香族炭素原子であるときに適用する(たとえば、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-5-イル)。「シクロアルキル」なる用語としては、シクロアルケニル基、たとえばアダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロオクチル、及びシクロヘキセニルが挙げられる。「シクロアルケニル」なる用語は、少なくとも一つの部位の $>C=C<$ 環不飽和をもつ部分飽和シクロアルキル環をさすために使用されることもある。

【0016】

[0014]「ハロ」または「ハロゲン」は、フルオロ、クロロ、プロモ及びヨードをさす。

【0017】

[0015]「ハロアルキル」は、1~5個、態様によっては1~3個のハロ基でアルキル基を置換することをさす。

【0018】

[0016]「ヘテロアリール」は、1~14個の炭素原子と、酸素、窒素及び硫黄から選択される1~6個のヘテロ原子の芳香族基をさし、単環(例えばイミダゾリル)及び複数の環系(たとえばベンズイミダゾール-2-イル及びベンズイミダゾール-6-イル)が挙げられる。芳香族及び非芳香族環をもつ融合、架橋及びスピロ環系を含む複数の環系に関しては、少なくとも一つの環ヘテロ原子があり、結合点が芳香族環の一原子にある場合に「ヘテロアリール」なる用語を適用する(たとえば、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-イル及び5,6,7,8-テトラヒドロキノリン-3-イル)。態様によっては、ヘテロアリール基の(単数または複数種類の)窒素及び/または硫黄環原子は、場合により酸化されて、Nオキシド( $N->O$ )、スルフィニル、またはスルホニル部分を提供する。ヘテロアリール基の例としては、これらに限定されないが、ピリジル、フラニル、チエニル、チアゾリル、イソチアゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、イミダゾリニル、イソキサゾリル、ピロリル、ピラゾリル、ピリダジニル、ピリミジニル、プリニル、フタラジル、ナフチルピリジル、ベンゾフラニル、テトラヒドロベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾイソチアゾリル、ベンゾトリアゾリル、インドリル、イソインドリル、インドリジニル、ジヒドロインドリル、インダゾリル、インドリニル、ベンゾオキサゾリル、キノリル、イソキノリル、キノリジル、キナゾリル、キノキサリル、テトラヒドロキノリニル、イソキノリル、キナゾリノニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾイソキサゾリル、ベンゾチエニル、ベンゾピリダジニル、プテリジニル(pteridinyl)、カルバゾリル、カルボリニル、フェナン

10

20

30

40

50

トリジニル、アクリジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、及びフタルイミジルが挙げられる。

【0019】

[0017]「複素環式」または「複素環」または「ヘテロシクロアルキル」または「ヘテロサイクリル」は、1~14個の炭素原子と、窒素、硫黄または酸素から選択された1~6個のヘテロ原子ともつ、飽和または部分飽和の環式基をさし、融合、架橋またはスピロ環系を含む単環及び複数の環系を包含する。芳香族及び/または非芳香族環をもつ複数の環系に関しては、「複素環式」、「複素環」、「ヘテロシクロアルキル」、または「ヘテロサイクリル」は、少なくとも一つの環ヘテロ原子があり、結合点为非芳香族環の一原子にあるときに適用する(たとえば、デカヒドロキノリン-6-イル)。態様によっては、複素環式基の(単数または複数種類の)窒素及び/または硫黄原子は、場合により酸化されて、Nオキシド、スルフィニル、スルホニル部分を提供する。ヘテロサイクリル基の例としては、これらに限定されないが、アゼチジニル、テトラヒドロピラニル、ペペリジニル、N-メチルペペリジン-3-イル、ピペラジニル、N-メチルピロリジン-3-イル、3-ピロリジニル、2-ピロリドン-1-イル、モルホリニル、チオモルホリニル、イミダゾリジニル、及びピロリジニルが挙げられる。

10

【0020】

[0018]当業界で公知のように、上記定義は、非置換基並びに、一つ以上の他の官能基で置換された基を包含するものと理解すべきである。たとえば、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリル基は、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アシル、アシルアミノ、アシルオキシ、アミノ、四級アミノ、アミド、イミノ、アミジノ、アミノカルボニルアミノ、アミジノカルボニルアミノ、アミノチオカルボニル、アミノカルボニルアミノ、アミノチオカルボニルアミノ、アミノカルボニルオキシ、アミノスルホニル、アミノスルホニルオキシ、アミノスルホニルアミノ、アリール、アリールオキシ、アリールチオ、アジド、カルボキシル、カルボキシエステル、(カルボキシルエステル)アミノ、(カルボキシルエステル)オキシ、シアノ、シクロアルキル、シクロアルキルオキシ、シクロアルキルチオ、グアニジノ、ハロ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、ヒドロキシ、ヒドロキシアミノ、アルコキシアミノ、ヒドラジノ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、ヘテロアリールチオ、ヘテロサイクリル、ヘテロサイクリルオキシ、ヘテロサイクリルチオ、ニトロ、オキソ、チオン、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスホンアミデート、ホスホロジアミデート、ホスホルアミデートモノエステル、環式ホスホルアミデート、環式ホスホロジアミデート、ホスホルアミデートジエステル、サルフェート、スルホネート、スルホニル、置換スルホニル、スルホニルオキシ、チオアシル、チオシアネート、チオール、アルキルチオなど、並びにかかる置換基の組み合わせから選択される1~8個、態様によっては1~5個、態様によっては1~3個、及び態様によっては1~2個の置換基で置換されえる。

20

30

【0021】

[0019]「液晶ポリマー(liquid crystalline polymer)」または「液晶ポリマー(liquid crystal polymer)」は、その溶融状態で液晶挙動(たとえば、サーモトロピックネマチック状態)を示すことができる棒状構造をもつことができるポリマーをさす。ポリマーは、芳香族ユニット(たとえば芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルアミドなど)を含むことができるので、ポリマーは、全芳香族(たとえば、芳香族ユニットのみを含む)または部分芳香族(脂環式ユニットなど、たとえば芳香族ユニットと他のユニットとを含む)である。ポリマーは、事実上、完全結晶質であるか、半結晶質でもありえる。

40

【0022】

詳細な説明

[0020]当業者には、本議論は、例示的な態様だけの説明であって、本発明のより広い側面を限定するものではないことを理解すべきである。

【0023】

[0021]一般に、本発明は、サーモトロピック液晶ポリマーと、分子間ポリマー鎖相互作用

50

用を変えることにより流動助剤として役立ちえ、それよって剪断下でポリマーマトリックスの全体の粘度を低下させる、芳香族アミドオリゴマーを含む液晶ポリマー組成物に関する。単に粘度を低下させることに加えて、本発明は、オリゴマーが、コンパウンディングの間、成形の間及び/または使用の間に、容易に揮発も分解もしないことも知見した。このことにより、ポリマー組成物から製造した部品の最終機械的特性に影響をあたえるかもしれないオフガスの発生及びプリスターの形成を最小化する。理論に限定されるつもりはないが、アミド官能基の活性水素原子は、液晶ポリエステルまたはポリエステルアミドの主鎖と水素結合を形成しえると考えられる。そのような水素結合は液晶ポリマーマトリックスへオリゴマーの結合を強化するので、形成する間に揮発する可能性を最小化する。上記の利点を提供する一方で、芳香族アミドオリゴマーは、液晶ポリマーのポリマー主鎖と通常、相当程度反応しないので、ポリマーの機械的特性は悪影響を受けない。

10

20

30

40

50

## 【0024】

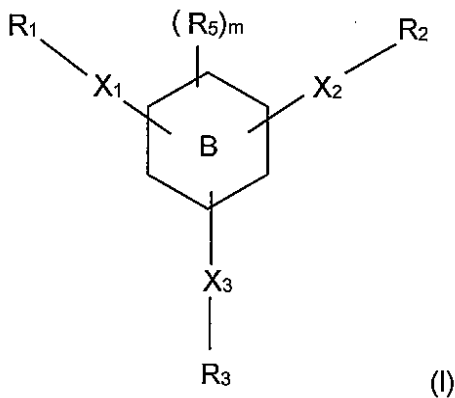
[0022]芳香族アミドオリゴマーは、通常、比較的分子量であるので、ポリマー組成物の流動助剤として効果的に役に立ちうる。たとえば、オリゴマーは通常、約3,000グラム/モル(gram per mole)以下、態様によっては約100~約2,000グラム/モル以下、態様によっては約200~約1,500グラム/モル、態様によっては約300~約1,200グラム/モルの分子量を有する。比較的低い分子量をもつことに加えて、オリゴマーは、一般に高いアミド官能性(amide functionality)を有するので、液晶ポリマーと十分な程度の水素結合を受けることができる。所与の分子のアミド官能性の程度は、その「アミド当量(amide equivalent weight)」により特徴付けることができ、これは、アミド官能基の一つの分子を含む化合物の量を反映し、化合物の分子量を分子中のアミド基の数で割ることにより計算できる。たとえば、芳香族アミドオリゴマーは、3~15個/分子、態様によっては3~12個/分子、態様によっては3~8個/分子のアミド官能基を含むことができる。アミド当量は、同様に約100~約1,000グラム/モル以下、態様によっては約50~約500グラム/モル、態様によっては約100~約300グラム/モルでありえる。

## 【0025】

[0023]上記のように、アミドオリゴマー官能性は、通常、不活性であるので、液晶ポリマー主鎖と共有結合を形成しないのが望ましい。反応性を最小化し易くするために、オリゴマーは、典型的に、一つ以上の芳香環(複素環を含む)から形成されたコアを含む。オリゴマーは、一つ以上の芳香環及び/またはシクロアルキル基から形成された末端基も含むことができる。そのような「芳香族」オリゴマーは、もしあったとしても、ベース液晶ポリマーとの反応性を殆ど持たない。たとえば、芳香族アミドオリゴマーは、以下の一般式(1)：

## 【0026】

## 【化2】



## 【0027】

{ 式中、環Bは、6-員の芳香環であり、ここで1~3個の環炭素原子は場合により窒素または酸素で置換され、ここでそれぞれの窒素は場合により酸化され、環Bは、5-または6-員のアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルに場合により融

合または結合することができる；

R<sub>5</sub>は、ハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルであり；

mは0から3である；

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>及びX<sub>3</sub>は独立してC(O)HNまたはNHC(O)であり；及び

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は独立してアリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択される}を有することができる。

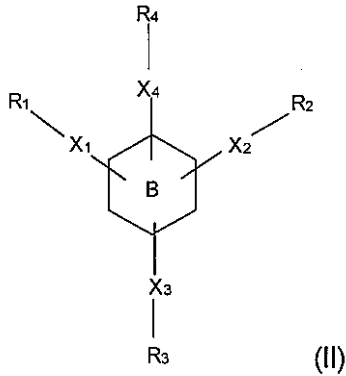
【0028】

[0024]かかる化合物の別の態様は、一般式(II)により提供される；

【0029】

10

【化3】



20

【0030】

{ 式中、環B、R<sub>5</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は上記定義の通りであり；

X<sub>4</sub>はC(O)HNまたはNHC(O)であり；及び

R<sub>4</sub>は、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択される}。

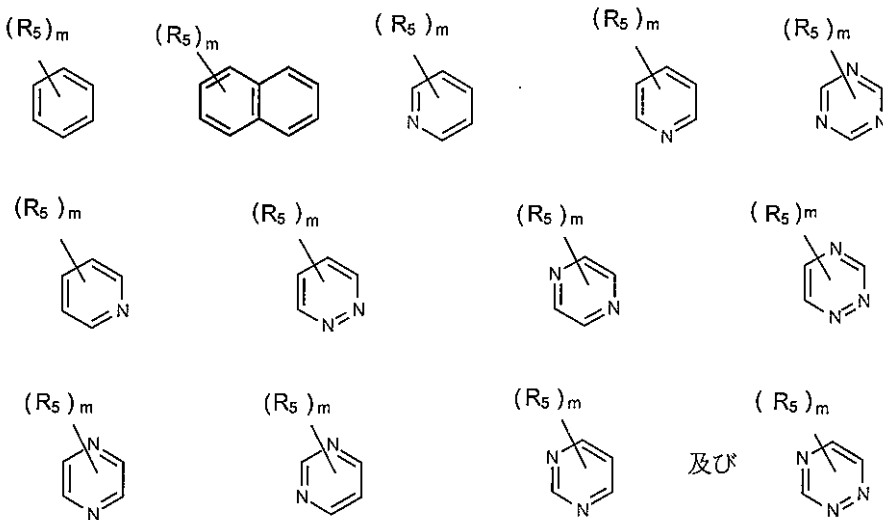
【0031】

[0025]さらに特定の態様では、環Bは以下のものから選択することができる；

【0032】

30

【化4】



40

【0033】

{ 式中、mは、0、1、2、または3であり、態様によっては、mは0、1、または2であり、態様によっては、mは0または1であり、態様によってはmは0である；及び

R<sub>5</sub>は、ハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、シクロ

50

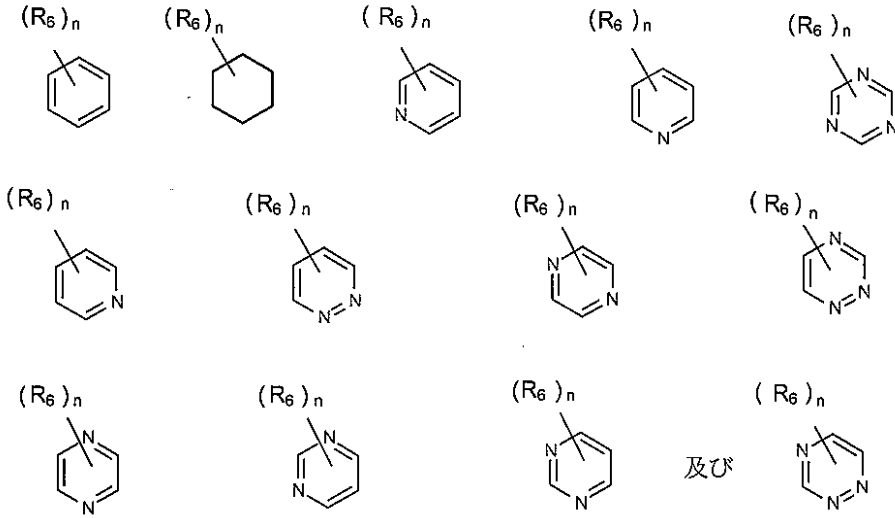
アルキル、またはヘテロサイクリルである }。環Bはフェニルでありえる。

【 0 0 3 4 】

[0026] 態様によっては、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び/または $R_4$  は、以下のものから選択することができる :

【 0 0 3 5 】

【 化 5 】



10

20

【 0 0 3 6 】

{ 式中、 $n$  は 0、1、2、3、4 または 5 であり、態様によっては、 $n$  は 0、1、または 2 であり、態様によっては、 $n$  は 0 または 1 であり ; 及び

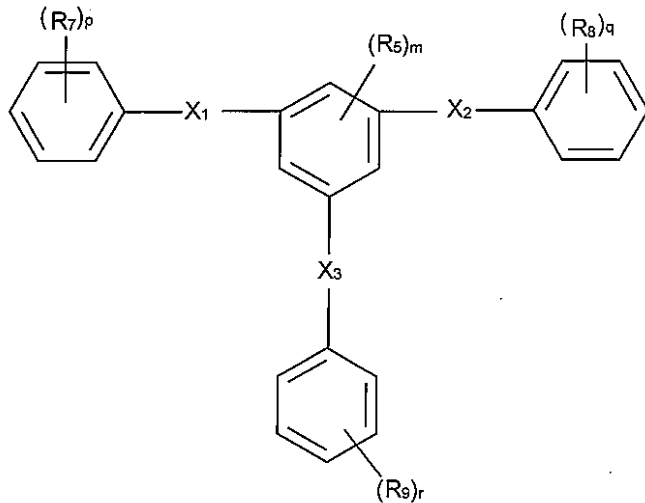
$R_6$  は、ハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、またはヘテロサイクリルである }。

【 0 0 3 7 】

[0027] 特別な一態様において、芳香族アミドオリゴマーは、以下の一般式 (III) :

【 0 0 3 8 】

【 化 6 】



30

40

(III)

【 0 0 3 9 】

{ 式中、 $X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  は、独立して  $C(O)HN$  または  $NHC(O)$  であり ;

$R_5$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及び  $R_9$  は、独立してハロ、ハロアルキル、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択され ;

50

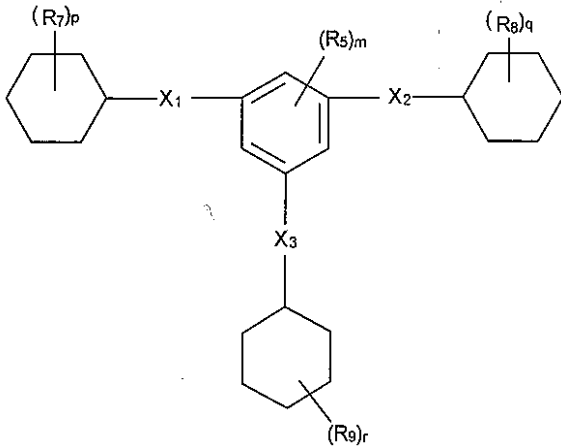
mは0~3であり；及び  
p、q及びrは独立して0~5である}を有する。

【0040】

[0028]別の態様では、芳香族アミドオリゴマーは、以下の一般式(IV)：

【0041】

【化7】



10

(IV)

20

【0042】

{式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $R_5$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$ 、及び $r$ は上記定義の通りである}を有する。

【0043】

[0029]たとえば特定の態様では、式(III)及び式(IV)中の $m$ 、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は、0に等しいので、コア及び末端基は置換されていない。他の態様では、 $m$ は0であり、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は、1~5でありえる。そのような態様では、たとえば $R_7$ 、 $R_8$ 及び/または $R_9$ はハロ(たとえば、フッ素)でありえる。他の態様では、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び/または $R_9$ は、アリーール(たとえば、フェニル)、シクロアルキル(たとえば、シクロヘキシル)、または構造： $-C(O)R_{1,2}N-$ または $-NR_{1,3}C(O)-$ {式中、 $R_{1,2}$ 及び $R_{1,3}$ は独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリーール、ヘテロアリーール、シクロアルキル、及びヘテロサイクリルから選択される}を有するアミド基で置換されたアリーール及び/またはシクロアルキルでありえる。特別な一態様では、たとえば $R_7$ 、 $R_8$ 及び/または $R_9$ は、 $-C(O)HN-$ または $-NHC(O)-$ で置換されたフェニルである。さらに別の態様では、 $R_7$ 、 $R_8$ 及び/または $R_9$ は、ヘテロアリーール(たとえば、ピリジニル)でありえる。

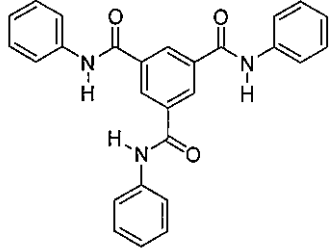
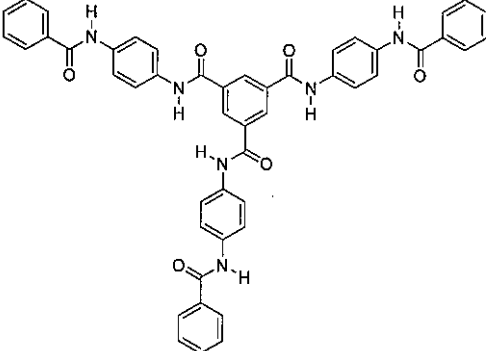
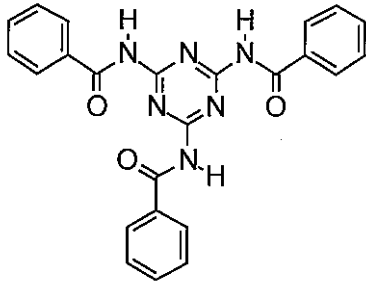
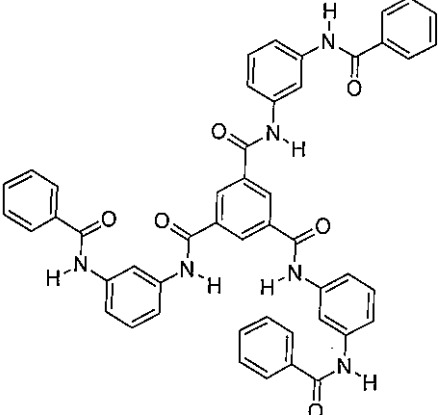
30

【0044】

[0030]本発明の芳香族アミドオリゴマーの具体的な態様は、以下の表にも記載される。

【0045】

## 【化8】

化合物 #	構造	名称
A		N1,N3,N5-トリフェニルベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミド
B		N1,N3,N5-トリス(4-ベンズアミドフェニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミド
C		N-(4,6-ジベンズアミド-1,3,5-トリアジン-2-イル)ベンズアミド
D		N1,N3,N5-トリス(3-ベンズアミドフェニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミド

10

20

30

40

## 【0046】

[0031] 一般的に言えば、本発明の芳香族アミドオリゴマーは、様々な公知のサーモトロピック液晶ポリマーのいずれかと併せて使用することができる。好適な液晶ポリマーは通常、比較的剛直且つ線状ポリマー鎖をもつ縮合ポリマーであるので、溶融して液晶相を形成する。そのようなポリマーの例としては、芳香族ポリエステル、芳香族ポリ(エステルアミド)、芳香族ポリ(エステルカーボネート)、芳香族ポリアミドなどが挙げられる。かかるポリマーは、たとえば、一つ以上の芳香族または脂肪族ヒドロキシカルボン酸、芳香

50

族または脂肪族ジカルボン酸、芳香族または脂肪族ジオール、芳香族または脂肪族アミノカルボン酸、芳香族または脂肪族アミン、芳香族または脂肪族ジアミン、並びにこれらの組み合わせから形成される繰り返し単位を含むことができる。

【0047】

[0032]特に好適な芳香族ポリエステルは、(1)二つ以上の芳香族ヒドロキシカルボン酸；(2)少なくとも一つの芳香族ヒドロキシカルボン酸、少なくとも一つの芳香族ジカルボン酸、及び少なくとも一つの芳香族ジオール；及び/または(3)少なくとも一つの芳香族ジカルボン酸と少なくとも一つの芳香族ジオールを重合することにより得られる。好適な芳香族ヒドロキシカルボン酸の例としては、4-ヒドロキシ安息香酸；4-ヒドロキシ-4'-ピフェニルカルボン酸；2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸；2-ヒドロキシ-5-ナフトエ酸；3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸；2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸；4'-ヒドロキシフェニル-4-安息香酸；3'-ヒドロキシフェニル-4-安息香酸；4'-ヒドロキシフェニル-3-安息香酸、並びにこれらのアルキル、アルコキシ、アリール及びハロゲン置換体が挙げられる。好適な芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸；イソフタル酸；2,6-ナフタレンジカルボン酸；ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸；1,6-ナフタレンジカルボン酸；2,7-ナフタレンジカルボン酸；4,4'-ジカルボキシビフェニル；ビス(4-カルボキシフェニル)エーテル；ビス(4-カルボキシフェニル)ブタン；ビス(4-カルボキシフェニル)エタン；ビス(3-カルボキシフェニル)エーテル；ビス(3-カルボキシフェニル)エタン、並びにこれらのアルキル、アルコキシ、アリール及びハロゲン置換体が挙げられる。好適な芳香族ジオールの例としては、ヒドロキノン；レゾルシノール；2,6-ジヒドロキシナフタレン；2,7-ジヒドロキシナフタレン；1,6-ジヒドロキシナフタレン；4,4'-ジヒドロキシビフェニル；3,3'-ジヒドロキシビフェニル；3,4'-ジヒドロキシビフェニル；4,4'-ジヒドロキシビフェニルエーテル；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、並びにこれらのアルキル、アルコキシ、アリール及びハロゲン置換体が挙げられる。特別な一態様では、芳香族ポリエステルは、4-ヒドロキシ安息香酸及び2,6-ヒドロキシナフトエ酸から誘導したモノマー繰り返し単位を含む。4-ヒドロキシ安息香酸から誘導したモノマー単位は、モルベースでポリマーの約45%～約85%(たとえば、73%)を構成することができ、2,6-ヒドロキシナフトエ酸から誘導したモノマー単位は、モルベースでポリマーの約15%～約55%(たとえば、27%)を構成することができる。そのような芳香族ポリエステルは、Ticona、LLCより商標名VECTRA(登録商標)Aのもと、市販されている。これら及び他の芳香族ポリエステルの合成及び構造は、米国特許第4,161,470号；同第4,473,682号；同第4,522,974号；同第4,375,530号；同第4,318,841号；同第4,256,624号；同第4,219,461号；同第4,083,829号；同第4,184,996号；同第4,279,803号；同第4,337,190号；同第4,355,134号；同第4,429,105号；同第4,393,191号；同第4,421,908号；同第4,434,262号；及び同第5,541,240号により詳細が記載されているだろう。

【0048】

[0033]液晶ポリエステルアミドは、(1)少なくとも一つの芳香族ヒドロキシカルボン酸及び少なくとも一つの芳香族アミノカルボン酸；(2)少なくとも一つの芳香族ヒドロキシカルボン酸、少なくとも一つの芳香族ジカルボン酸、及び場合によりフェノール性ヒドロキシ基をもつ少なくとも一つの芳香族アミン及び/またはジアミン；及び(3)少なくとも一つの芳香族ジカルボン酸及び場合によりフェノール性ヒドロキシ基をもつ少なくとも一つの芳香族アミン及び/またはジアミンを重合することにより得られるものも挙げられうる。好適な芳香族アミン及びジアミンとしては、たとえば3-アミノフェノール；4-アミノフェノール；1,4-フェニレンジアミン；1,3-フェニレンジアミン、並びにこれらのアルキル、アルコキシ、アリール及びハロゲン置換体を挙げることができる。特定の一態様において、芳香族ポリエステルアミドは、2,6-ヒドロキシナフトエ酸、テレフタル酸、及び4-アミノフェノールから誘導されるモノマー単位を含む。2,6-ヒドロキシナフトエ酸から誘導されるモノマー単位は、モルベースで、ポリマーの約35%～約85%(例えば、60%)を構成することができ、テレフタル酸から誘導されたモノマー単位は、モルベースでポリマーの約5%～約50%(たとえば、20%)を構成することができ、4-アミノフェノールから誘導されるモ

10

20

30

40

50



ノマー単位は、モルベースでポリマーの約5%～約50%(たとえば、20%)を構成することができる。そのような芳香族ポリエステルは、Ticona、LLCより、商標名VECTRA(登録商標)Bのもと、市販されている。別の態様では、芳香族ポリエステルアミドは、2,6-ヒドロキシナフトエ酸、及び4-ヒドロキシ安息香酸、及び4-アミノフェノール、並びに他の追加のモノマー(たとえば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル及び/またはテレフタル酸)から誘導したモノマー単位を含む。これら及び他の芳香族ポリ(エステルアミド)の合成及び構造は、米国特許第4,339,375号;同第4,355,132号;同第4,351,917号;同第4,330,457号;同第4,351,918号;及び同第5,204,443号により詳細が記載されているだろう。

#### 【0049】

[0034]特定のモノマー構成成分にかかわらず、液晶ポリマーは、様々な公知の重合プロセスを使用して製造することができる。たとえば、(単数または複数種類の)モノマー(たとえば、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族アミン、芳香族ジアミンなど)を反応器に導入して、加熱して重縮合反応を開始することができる。所望により、反応は、当業者に公知のようにモノマーのアセチル化により継続することもできる。たとえば、好適な一重合法は、モノマーを反応器に充填し、無水酢酸を添加してモノマーのヒドロキシル基をアセチル化し、次いで酢酸-除去重縮合反応を実施することを含むことができる。たとえば、芳香族ポリエステルは、4-ヒドロキシ安息香酸と2,6-ヒドロキシナフトエ酸とを窒素雰囲気下、反応器に充填し、無水酢酸を添加して、無水酢酸還流下でアセトキシを形成し、次いで温度を上昇させて、温度150～350 で酢酸を留去しつつ酢酸除去-溶融重縮合を実施する。所望により、触媒、たとえば金属塩触媒(たとえば、酢酸マグネシウム、酢酸スズ(Ⅰ)、テトラブチルチタネート、酢酸鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなど)及び有機化合物触媒(たとえば、N-メチルイミダゾール)を重合反応で場合により使用することができる。そのような触媒は、通常、繰り返し単位前駆体の総重量をベースとして約50～約500ppm(parts per million)の量で使用する。そのような反応で使用される特定の条件及び段階は公知であり、Calundannの米国特許第4,161,470号及びShepherdらの米国特許第6,514,611号により詳細が記載されているだろう。

#### 【0050】

[0035]重合は、溶融重合及び固相重合などの溶融重合または二段階重合法により実施することができる。溶融重合により得られたポリマーで固相重合を実施するとき、溶融重合により得られたポリマーを固化し、次いで粉碎して粉末状または破片様(flake-like)ポリマーを形成し、続いて不活性雰囲気下(たとえば、窒素)、200～350 の温度範囲で、加熱処理など固相重合法を実施する方法を選択するのが、通常、好ましい。固相重合は、攪拌しながら、または全く攪拌せずに静止状態で実施することができる。重合反応装置は特に限定されないが、高粘度流体反応中で通常、使用されるものを用いるのが典型的には好ましい。そのような反応装置の例としては、様々な形状の攪拌ブレード、たとえばアンカー型、多段型、螺旋-リボン型、スクリュウシャフト型など、またはそれらの修正形をもつ攪拌装置をもつ攪拌タンク型重合反応装置を挙げることができる。そのような反応装置のさらなる例としては、樹脂混練で通常、使用される混合装置、たとえば混練機、ロールミル、パンバリーミキサーなどが挙げられる。重合後、溶融ポリマーは、典型的には所望の形状のダイがついた押し出しオリフィスを通して反応器から排出され、冷却され集めることができる。通常、溶融物は、水浴中に引き取られ、ペレット化して乾燥されるストランドを形成するために、穿孔ダイを通して排出される。樹脂は、ストランド、小粒または粉末の形状でありえる。

#### 【0051】

[0036]それが形成される方法にかかわらず、得られた液晶ポリマーは、典型的には、約2,000/モルグラム以上、態様によっては、約4,000グラム/モル以上、態様によっては約5,000～約30,000グラム/モルの数平均分子量( $M_n$ )を有する。そのような分子量を達成するために、少量の末端キャッピングモノマー単位を添加するか、またはやや不均衡の化学量論を使用することができる。たとえば、少量のテレフタル酸を、2,6-ヒドロキシナフトエ酸及び4-ヒドロキシ安息香酸から誘導したポリマーに含めて、所望の範囲の分子量を達成す

ることができることがある。もちろん、本発明の方法を使用して、約2,000グラム/モル未満などのより低い分子量をもつポリマーを形成することも可能である。一般に分子量に比例しているポリマー組成物の固有粘度は、同様に約2デシリットル/グラム(dL/g)以上、態様によっては約3dL/g以上、態様によっては約4~約20dL/g、態様によっては、約5~約15dL/gでありえる。固有粘度は、以下、より詳細に記載される、ペンタフルオロフェノールとヘキサフルオロイソプロパノールの50/50(v/v)混合物を使用してISO-1628-5に従って測定することができる。

#### 【0052】

[0037]組成物中の液晶ポリマーと芳香族アミドオリゴマーの相対的比率は、粘度と機械的特性との間のバランスを達成し易くするように選択することができる。特に、オリゴマー含有量が高いと低粘度になるが、含有量が高すぎると、オリゴマーがポリマーブレンドの溶解強度に悪影響を与えるほどに粘度を低下させかねない。殆どの態様では、たとえば芳香族アミドオリゴマーは、液晶ポリマー100重量部に対して、約0.1~約5重量部、態様によっては約0.2~約4重量部、態様によっては約0.3~約1.5重量部の量で使用される。芳香族アミドオリゴマーは、たとえばポリマー組成物の約0.1wt%~約5wt%、態様によっては約0.2wt%~約4wt%、態様によっては約0.3wt%~約1.5wt%を構成しえる。同様に液晶ポリマーは、ポリマー組成物の約95wt%~約99.9wt%、態様によっては約96wt%~約98.8wt%、態様によっては約98.5wt%~約99.7wt%を構成しえる。

#### 【0053】

[0038]オリゴマー及び液晶ポリマーを混合する方法は、当業界で公知のように変動しえる。たとえば、原料は、分散的に材料をブレンドする溶解処理装置に同時に、または順に供給することができる。バッチ及び/または連続溶解処理方法を使用することができる。たとえば、ミキサー/ニーダー、パンパリーミキサー、ファレル連続ミキサー、一軸押出機、二軸押出機、ロールミルなどを使用して材料をブレンド及び溶解処理することができる。特に好適な溶解処理装置は、共回転、二軸押出機(たとえば、Leistritz共回転完全噛み合い二軸押出機(co-rotating fully intermeshing twin screw extruder))である。そのような押出機としては、供給及び排出口を含み、高度分散性及び分散性混合(high intensity distributive and dispersive mixing)を提供することができる。たとえば、液晶ポリマー及びオリゴマーは、二軸押出機の同一または異なる供給ポート(口)に供給されて、溶解ブレンドされて実質的に均質溶解混合物を形成することができる。溶解ブレンドは、高剪断/圧力下で行うことができ、十分な分散となるように加熱することができる。たとえば溶解処理は、約50~約500、態様によっては約100~約250の温度で行うことができる。同様に、溶解処理の間の見かけの剪断速度は、約100秒<sup>-1</sup>~約10,000秒<sup>-1</sup>、態様によっては約500秒<sup>-1</sup>~約1,500秒<sup>-1</sup>を変動しえる。もちろん、他の変数、たとえば押出し量に反比例する、溶解処理の間の滞留時間は、所望の均質度を達成するために制御することもできる。

#### 【0054】

[0039]溶解ブレンドに加えて、他の方法を使用して、オリゴマーと液晶ポリマーとを混和することもできる。たとえば、オリゴマーは、液晶ポリマーの重合の一つ以上の段階の間に供給することができる。たとえば、芳香族アミドオリゴマーは、重合装置に添加することもできる。どんな時にも導入することができるが、典型的には溶解重合が開始する前に、典型的には液晶ポリマー用の前駆体モノマーと共にオリゴマーを適用するのが好ましい。一般に、反応混合物は、重合反応容器内で高温に加熱して、反応体の溶解重縮合を開始する。たとえば重縮合は、約210~約400、態様によっては約250~約350の温度範囲内で実施することができる。たとえば、芳香族ポリエステルを形成するための好適な一方法としては、前駆体モノマー(たとえば、4-ヒドロキシ安息香酸と2,6-ヒドロキシナフトエ酸)、芳香族アミドオリゴマー、及び無水酢酸を反応器に充填し、この混合物を約90~約150の温度に加熱してモノマーのヒドロキシル基をアセチル化(たとえば、アセトキシを形成する)し、次いで温度を約210~約400に上昇させて、溶解重縮合を実施する。最終重合温度に到達したら、所望の分子量が容易に達成できるように、反応の揮発

性副生成物(たとえば酢酸)を除去することもできる。反応混合物は一般に、良好な加熱及び物質移動、続いて良好な材料均質性を確保するために、重合の間に攪拌にかける。攪拌機の回転速度は、反応の経過の間に変動しえるが、典型的には、約10~約100回/分(rpm)を変動し、態様によっては約20~約80rpmを変動する。溶融物中の分子量を高めるために、重合反応を真空下で実施することもでき、真空を適用することにより、重縮合の最終段階の間に形成した揮発成分を除去し易くなる。真空は、約5~約30ポンド/平方インチ(psi)、態様によっては約10~約20psiの範囲内で、吸引圧力を適用することにより作り出すことができる。溶融重合後、溶融ポリマーは、典型的には所望の形状のダイを備えた押し出しオリフィスを通して反応器から排出し、冷却し、集めることができる。通常、溶融物は穿孔ダイを通して排出されて、水浴中で取り出すストランドを形成し、ペレット化し、乾燥される。

10

#### 【0055】

[0040]導入される方法にかかわらず、芳香族アミドオリゴマーは、得られたポリマー組成物の溶融粘度を下げるることができる。たとえば、溶融粘度は、出発液晶ポリマー粘度対ブレンド組成物の粘度の比が少なくとも約1.1、態様によっては約1.2、態様によっては約1.5~約50、態様によっては約3~約40、態様によっては約5~約30であるように、下げることができる。特別な一態様において、ポリマー組成物は、 $1000\text{秒}^{-1}$ の剪断速度で測定して、約0.5~約100Pa-s、態様によっては約1~約80Pa-s、態様によっては約2~約50Pa-sの溶融粘度を有しえる。溶融粘度は、350 の温度で、ISO試験No.11443(ASTM試験No.1238-70と同等)に従って測定することができる。

20

#### 【0056】

[0041]ポリマー組成物の融点は、約250 ~約400、態様によっては約270 ~約380、態様によっては約300 ~約360 を変動しえる。同様に、結晶化温度は、約200 ~約400、態様によっては、約250 ~約350、態様によっては、約270 ~約320 を変動しえる。融解温度及び結晶化温度は、ISO試験No.11357により測定するなど、示差走査熱量計(DSC)を使用して当業界で公知のように測定することができる。

#### 【0057】

[0042]所望により、得られるポリマー組成物は、広範な種類の他の成分と混和することもできる。たとえば、充填剤をポリマー組成物に導入して、充填剤入り組成物を形成し、強度を高めることができる。充填剤入りポリマー組成物は、たとえば、当業界で一般に公知のように、場合により一つ以上の他の添加剤と併せて鉱物繊維及び/または繊維充填剤を含むことができる。

30

#### 【0058】

[0043]繊維は、機械的特性を改善するための充填剤として使用することができる。そのような繊維は、一般に、その質量に対して引張強さが高い。たとえば、(ASTM D2101に従って測定した)繊維の極限引張り強さは、典型的には約1,000~約15,000メガパスカル(MPa)、態様によっては約2,000MPa~約10,000MPa、態様によっては約3,000MPa~約6,000MPaである。電子部品で使用するのに望ましいことが多い、絶縁特性(insulative property)を維持し易くするために、高強度繊維は、ガラス、セラミック(たとえば、アルミナまたシリカ)、アラミド(たとえば、Kevlar(登録商標)、E.I.duPont de Nemours、Wilmington、Del.)、ポリオレフィン、ポリエステルなど並びにそれらの混合物など、本来、絶縁性でもある材料から形成しえる。ガラス繊維、たとえばE-ガラス、A-ガラス、C-ガラス、D-ガラス、AR-ガラス、R-ガラス、S1-ガラス、S2-ガラス及びそれらの混合物は特に好適である。

40

#### 【0059】

[0044]繊維の体積平均長さ(volume average length)は、約50~約400マイクロメートル、態様によっては約80~約250マイクロメートル、態様によっては約100~約200マイクロメートル、態様によっては、約110~約180マイクロメートルでありえる。繊維は、狭い長さ分布(length distribution)をも有しえる。すなわち、繊維の少なくとも約70体積%、態様によっては繊維の少なくとも約80体積%、態様によっては繊維の少なくとも約90体積%は

50

、約50～約400マイクロメートル、態様によっては約80～約250マイクロメートル、態様によっては約100～約200マイクロメートル、態様によっては約110～約180マイクロメートルの範囲の長さを有する。繊維は、比較的高いアスペクト比(公称直径で割った平均長さ)をもち、得られたポリマー組成物の機械的特性を改善し易くもできる。たとえば繊維は、約2～約50のアスペクト比を有しえ、態様によっては約4～約40、態様によっては約5～約20が特に有益である。繊維は、たとえば約10～約35マイクロメートル、態様によっては約15～約30マイクロメートルの公称直径を有しえる。

#### 【0060】

[0045]充填剤入りポリマー組成物中の繊維の相対量は、その流動性などの、組成物の他の特性に悪影響を与えずに、所望の機械的特性を達成し易くするために選択的に制御することもできる。たとえば、繊維は、充填剤入りポリマー組成物の約2wt%～約40wt%、態様によっては約5wt%～約35wt%、態様によっては約6wt%～約30wt%を構成しえる。繊維は上記範囲内で使用しえるが、所望の機械的特性を達成しつつ、少量の繊維含有量を使用することができる。たとえば、繊維は、約2wt%～約20wt%、態様によっては約5wt%～約16wt%、態様によっては約6wt%～約12wt%などの少量で使用することができる。

10

#### 【0061】

[0046]繊維充填剤を組成物に配合するとき、繊維はどの時点でも組成物に導入しえるが、典型的には繊維が組成物の中にくまなく分散且つ分配できるように、繊維を導入するのが望ましい。任意の特別な理論に束縛されるつもりはないが、ポリマー溶融粘度が比較的高いと、組成物の中にくまなく繊維を分散及び離散を促進できると考えられる。従って一態様において、繊維を組成物に添加してから、芳香族アミドオリゴマーを添加する。たとえば、組成物の配合プロセスは、液晶ポリマーを溶融処理ユニット、たとえば押出機に供給することを含むことができる。繊維充填剤は、芳香族アミドオリゴマーを添加する前に、ポリマーと混和してブレンドを形成することができ、ブレンドは、当業界で公知のように高剪断下で混合して、溶融ポリマーの中にくまなく分散及び分配させることができる。

20

#### 【0062】

[0047]繊維は、一般に、溶融処理ユニットの任意の位置で添加することができる。一態様において、繊維は、液晶ポリマーが供給されるが、溶融区分の前の地点より下流の位置で添加することができる。別の態様では、繊維は、液晶ポリマーが溶融する地点より下流の位置で添加することができる。

30

#### 【0063】

[0048]溶融物の中にくまなく繊維を分散且つ分配し易くするために、様々なパラメータを選択的に制御することができる。たとえば、溶融処理装置のスクリュウの長さ(L)対直径(D)の比は、処理量と繊維の分散及び分配との間の最適バランスを達成するために選択することができる。たとえば、繊維が供給された地点の後のL/D値は、繊維の分散及び分配を助長するために制御することができる。特に、スクリュウは、装置に繊維が供給される地点からスクリュウの端部まで画定されるブレンド長さ(blending length:  $L_B$ )を有することができ、一般にブレンド長さはスクリュウの全長よりも短い。一態様において、液晶ポリマーが溶融する前に繊維を添加するのが望ましく、これは $L_B/D$ 比が比較的高いことを意味する。しかしながら、 $L_B/D$ 比が高すぎると、ポリマーが劣化しかねない。従って、繊維が供給される地点の後のスクリュウの $L_B/D$ 比は、典型的には約3～約20、態様によっては約4～約18、態様によっては約5～約16である。

40

#### 【0064】

[0049]所望により、一つ以上の分配的及び/または分散的混合部材を溶融処理装置の混合セクション内で使用することができる。一軸スクリュウ押出機の好適な分配的ミキサーとしては、たとえばサクソン(Saxon)、ダルメージ(Dulmage)、キャビティトランスファーミキサー(Cavity Transfer mixer)などを挙げられえ。同様に、好適な分散的ミキサーとしては、プリスターリング(Blister ring)、リーロイ/マドック(Leroy/Maddock)、CRDミキサーなどが挙げられえ。当業界では公知のように、パス混練押出機(Buss Kneader extruder)、キャビティトランスファーミキサー、及びボルテックスイーターメッシング

50

・ピンミキサー(Vortex Intermeshing Pin mixer)などで使用されているものなど、ポリマー溶融物の折り畳み及び再配向をつくりだすパレルでピンを使用することにより、さらに混合を改善することができる。

【0065】

[0050]ポリマーと繊維を十分に混合した後、芳香族アミドオリゴマーを溶融処理ユニットに添加することができ、組成物を再び十分に混合して、組成物の中にくまなく芳香族アミドオリゴマーを分配することができる。たとえば、芳香族アミドオリゴマーは繊維を添加した後に、約5～約25、または約8～約20の $L_B/D$ 比で添加することができる。

【0066】

[0051]芳香族アミドオリゴマーを添加した後、充填剤入り組成物を混合して、組成物の中にくまなく芳香族アミドオリゴマーを分配することができる。次いで組成物を真空下、たとえば約30～約40の $L_B/D$ 比で通過させることができ、真空を適用することにより、重縮合の最終段階の間及び/または組成物のブレンドの間に形成した揮発性物質を除去し易くなる。真空は、約5～約30ポンド/平方インチ(psi)、態様によっては約10～約20psiの範囲で、吸引圧力を適用することによって作り出すことができる。

【0067】

[0052]鉱物繊維は、機械的特性を改善するための充填剤として使用することができる。たとえば鉱物繊維は、充填剤入りポリマー組成物中で使用して、所望の機械的特性及び/または外観を達成し易くできる。そのような充填剤は、熱成形した製品を形成するときに特に望ましい。使用するとき、鉱物繊維は典型的には、ポリマー組成物の約5wt%～約60wt%、態様によっては約10wt%～約55wt%、態様によっては約20wt%～約50wt%を構成する。粘土鉱物は、本発明で使用するのに特に好適である。そのような粘土鉱物の例としては、たとえばタルク( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )、ハロイサイト( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ )、カオリナイト( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ )、イライト( $((K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$ )、モンモリロナイト( $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ )、パーミキュライト( $(MgFe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ )、パリゴルスサイト( $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$ )、ピロフィライト( $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ )、並びにそれらの組み合わせが挙げられる。粘土鉱物の代わりに、または粘土鉱物に加えて、他の好適な鉱物充填剤も使用することができる。たとえば、他の好適なケイ酸塩充填剤、たとえばケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、マイカ、珪藻土、珪灰石なども使用することができる。たとえばマイカは特に好適である。地質学的発生において、かなりのばらつきのある幾つかの化学的に異なるマイカ種があるが、すべてが本質的に同じ結晶構造を有している。本明細書中、「マイカ」なる用語は、一般的にたとえば白雲母( $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ )、黒雲母( $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ )、金雲母( $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ )、鱗雲母( $K(Li,Al)_{2-3}(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ )、海緑石( $(K,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ )など、並びにこれらの組み合わせなどのこれらの種の任意のものを包含するものとする。

【0068】

[0053]充填剤入りポリマー組成物に含めることができるさらに他の添加剤としては、たとえば抗菌剤、顔料(たとえば、カーボンブラック)、酸化防止剤、安定剤、界面活性剤、蠟、固体溶媒、及び特性及び処理加工性を促進するために添加される他の材料を挙げることができる。たとえば滑剤は、ポリマー組成物中で使用することができる。そのような滑剤の例としては、脂肪酸エステル、その塩、エステル、脂肪酸アミド、有機リン酸エステル、及びエンジニアリングプラスチック材料の処理で滑剤として通常、使用されるタイプの炭化水素蠟、それらの混合物が挙げられる。好適な脂肪酸は、典型的には、約12～約60個の炭素原子をもつ炭素骨格鎖をもち、たとえばミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、モンタン酸、オクタデシン酸(octadecinic acid)、パリンリック酸(parinaric acid)などがある。好適なエステルとしては、脂肪酸エステル、脂肪アルコールエステル、ワックスエステル、グリセロールエステル、グリコールエステル及び複合エステルが挙げられる。脂肪酸アミドとしては、脂肪第一級アミド、脂肪第二級アミド、メチレン及びエチレンビスアミド及びアルカノールアミド、たとえばパルミチン酸アミド、ス

10

20

30

40

50

テアリン酸アミド、オレイン酸アミド、N,N'-エチレンビスステアラミドなどが挙げられる。ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸の金属塩；炭化水素蠟、たとえばパラフィン蠟、ポリオレフィン及び酸化ポリオレフィン蠟、並びに微結晶質蠟が挙げられる。特に好適な滑剤は、ステアリン酸の酸、塩またはアミド、たとえばペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリン酸カルシウム、またはN,N'-エチレンビスステアラミドが挙げられる。使用するときには、典型的には(単数または複数種類の)滑剤は、ポリマー組成物の約0.05wt%~約1.5wt%、態様によっては約0.1wt%~約0.5wt%(重量)を構成する。

#### 【0069】

[0054] 充填剤入りポリマー組成物は低い溶融粘度を示すことができ、これにより加工特性を改善し、優れた製品特徴を導くことができ、組成物中にくまなく充填剤が存在し、且つ高度に分散しているため、優れた機械的特性も示すことができる。たとえば、充填剤入り組成物は、 $1000\text{ s}^{-1}$ の剪断速度で測定して約0.5~約25Pa-s、態様によっては約2~約20 Pa-sの溶融粘度を有することができる、優れた強度特性も示すことができる。たとえば、充填剤入り組成物は、約150MPaを超える、または約160MPaを超える引張強度；約1.75%を超える、約1.80%を超える、または約2.00%を超える引張伸び；及び/または約15,000MPaを超える、または約16,000を越える引張弾性率を有することができる。引張特性は、温度23及び試験速度5mm/分で、ISO試験No.527(ASTM D638と技術的に同等)に従って測定することができる。充填剤入り組成物は、温度23で、ISO試験No.178(ASTM D790と技術的に同等)に従って測定して、約225MPaを超える、または約230MPaを超える曲げ強さ、及び/または約16,000MPaを超える、または約16,500MPaを超える曲げ弾性率を有することができる。充填剤入り組成物は、23において、ASTM D256、方法B(ISO179-1と技術的に同等)に従って測定するように、約30kJ/m<sup>2</sup>を越える、または約35kJ/m<sup>2</sup>を越えるノッチ付きシャルピー衝撃強さを有することができる。充填剤入り組成物は、指定荷重1.8MPaで、ASTM D648-07(ISO試験No.75-2と技術的に同等)に従って測定するように、約260 を越える、または約265 超える荷重撓み温度(DTUL)を有することができる。

#### 【0070】

[0055] 本発明は、以下の実施例を参照してよりよく理解することができる。

#### 【0071】

##### 試験法

[0056] 溶融粘度：溶融粘度(Pa-s)は、Dynisco7001キャピラリーレオメーターを使用して、350 及び剪断速度 $400\text{ s}^{-1}$ 及び $1000\text{ s}^{-1}$ で、ISO試験No.11443に従って測定した。レオメーターオリフィス(ダイ)は、直径1mm、長さ20mm、L/D比20.1、及び入口角180°を有していた。パレルの直径は $9.55\text{ mm} \pm 0.005\text{ mm}$ で、ロッド長さは233.4mmであった。

#### 【0072】

[0057] 固有粘度：固有粘度(intrinsic viscosity：IV)は、ペンタフルオロフェノールとヘキサフルオロイソプロパノールとの50/50(v/v)混合物を使用して、ISO-1628-5に従って測定することができる。それぞれのサンプルは、22mLバイアル中に約0.02グラムを秤量して、複製した。ペンタフルオロフェノール(PFP)10mLをそれぞれのバイアルと溶媒に添加した。バイアルを80 に設定した加熱ブロック中に、一晚80 に設置した。翌日、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)10mLをそれぞれのバイアルに添加した。各サンプルの最終ポリマー濃度は、約0.1%であった。サンプルを室温に放冷して、PolyVisc自動粘度計を使用して分析した。

#### 【0073】

[0058] 融解温度及び結晶化温度：融解温度(T<sub>m</sub>)及び結晶化温度(T<sub>c</sub>)は、当業界で公知のように示差走査熱量計(DSC)により測定した。融解温度は、ISO試験No.11357により測定するように、示差走査熱量計(DSC)のピーク融解温度である。結晶化温度は、冷却サイクルで冷却発熱から決定する。DSC手順のもとでは、サンプルは、TA Q2000装置上で実施したDSC測定を利用して、ISO標準10350に述べられているように、20 /分で加熱及び冷却した。

。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 4 】

[0059]荷重撓み温度(Deflection Under Load Temperature : DTUL) : 荷重撓み温度は、ISO試験No.75-2(ASTM D648-07と技術的に同等)に従って測定した。より具体的には、長さ80mm、厚さ10mm、幅4mmの試験ストリップサンプルを、指定荷重(最大外部繊維応力(maximum outer fibers stress))が1.8メガパスカルであるエッジワイズ三点曲げ試験(edgewise three-point bending test)にかけた。試験片をシリコン湯浴中に下げ、試験片が0.25mm(ISO試験No.75-2に関しては0.32mm)に撓むまで、温度を2 /分で上昇させる。

## 【 0 0 7 5 】

[0060]引張特性 : 引張特性は、ISO試験No.527(ASTM D638と技術的に同等)に従って試験する。弾性率及び強さの測定は、長さ80mm、厚さ10mm、及び幅4mmの同一試験ストリップサンプルで実施する。試験温度は23 であり、試験速度は1または5mm/分である。

10

## 【 0 0 7 6 】

[0061]曲げ特性 : 曲げ特性は、ISO試験No.178(ASTM D790と技術的に同等)に従って試験する。この試験は、64mmのサポートスパンで実施する。試験は、切断していないISO3167マルチパーパスバー(multi-purpose bar)の中心部分で実施する。試験温度は23 であり、試験速度は2mm/分である。

## 【 0 0 7 7 】

[0062]ノッチ付きシャルピー衝撃強さ : ノッチ付きシャルピー特性は、ISO試験No.ISO179-1(ASTM D256、方法Bと技術的に同等)に従って試験する。この試験は、タイプAノッチ(0.25mmベース半径)及びタイプ1試験片サイズ(長さ80mm、幅10mm、及び厚さ4mm)を使用して実施する。試験片は、一本歯フライス盤を使用してマルチパーパスバーの中心から切り出す。試験温度は23 である。

20

## 【 0 0 7 8 】

[0063]密度 : 密度は、ISO試験No.1183(ASTM D792と技術的に同等)に従って測定した。試験片は、空气中で秤量し、次いで必要により試験片を完全に沈めて保持するためにシンカーとワイヤを使用して23 で蒸留水に浸漬して秤量した。

## 【 0 0 7 9 】

[0064]ウエルドライン強度(Weldline Strength)-LGA : ウエルドライン強度は、当業界で公知のように熱可塑性組成物サンプルから射出成形したライングリッドアレイ(line grid array : LGA)コネクタ(サイズ49mm x 39mm x 1mm)を最初に形成することにより測定する。一度形成したら、LGAコネクタをサンプルホルダーに置く。次いでコネクタの中心を、5.08ミリメートル/分の速度でロッドを動かすことにより、引張力にかける。ピーク応力をウエルドライン強度の推定(estimate)として記録する。

30

## 【 0 0 8 0 】

[0065]反り(狂い : warpage)-LGA : 反りは、当業界で公知のように、熱可塑性組成物サンプルから、射出成形ライングリッドアレイ(LGA)コネクタ(サイズ49mm x 39mm x 1mm)を最初に形成することにより測定する。コア平面性測定モジュール(cores coplanarity measuring module)、モデルコア9037aを使用して、成形部分の反りの程度を測定する。試験を実施する ; 射出成形したまま(エージングなし)、周囲温度から270 に傾斜する20分の温度サイクルで調整したコネクタを3分間保持し、室温に傾斜して戻す(エージングあり(age d))。

40

## 【 0 0 8 1 】

[0066]プリスターフリー温度(Blister Free Temperature) : プリスター耐性を試験するために、127 x 12.7 x 0.8mm試験バーを、ポリマー樹脂の融解温度をDSCで測定するように5 ~ 10 超えて成形する。十(10)個のバーを所定の温度で3分間シリコン油に浸漬し、続いて取り出し、周囲条件に冷却し、次いで形成したかもしれないプリスター(即ち、表面変形)について検査する。シリコン油の試験温度は250 で開始し、一つ以上の試験バーの上でプリスターが知見されるまで、10 の増加量で上昇させる。試験した材料の「プリスターフリー温度」は、十(10)個すべての試験したバーが全くプリスターを示さない最高温度として定義される。プリスターフリー温度がより高いということは、より高度な耐熱性

50

を示唆する。

【0082】

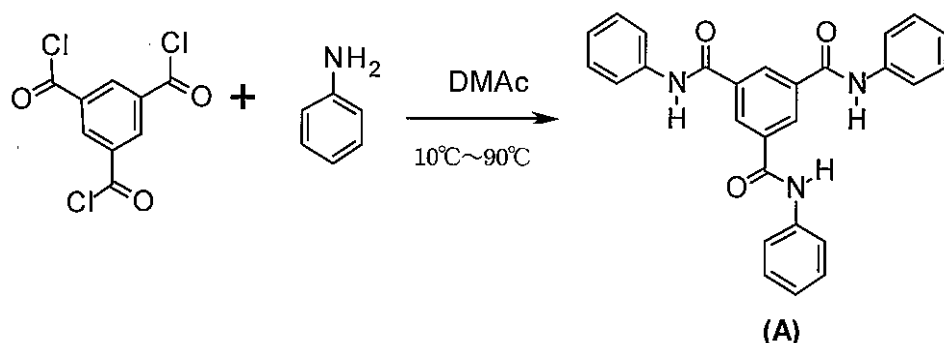
N1,N3,N5-トリフェニルベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミドの合成

化合物A

[0067]トリメソイルクロリドとアニリンからの化合物Aの合成は、以下のスキームに従って実施することができる。：

【0083】

【化9】



【0084】

[0068]実験のセットアップ(装備)は、オーバーヘッドメカニカルスターラーを連結したガラス棒攪拌機を備えた2Lガラスビーカーからなっていた。トリメソイルクロリド(200g)をジメチルアセトアミド(DMAc)(1L)に溶解し、氷浴中に浸漬して、系を10~20 に冷却した。次いでアニリン(421g)を、1.5~2時間かけて酸クロリドの攪拌溶液に滴下添加した。アミン添加が完了した後、反応混合物を45分間攪拌し、その後、温度は約1時間で90 に上昇した。混合物を一晩室温で放置して休ませた。生成物は、蒸留水1.5Lを添加して沈殿させることにより回収し、続いてろ紙とブフナー漏斗を使用して真空濾過した。粗な生成物をアセトン(2L)で、次いで温水(2L)で洗浄した。次いで生成物を室温で一晩風乾し、真空オープン中、150 で4~6時間乾燥した。生成物(250g)は白色固体であり、融点は、示差走査熱量計(DSC)により測定するように319.6 であった。化合物のプロトンNMRキャラクタリゼーションも図1に示す。

20

【0085】

N1,N3,N5-トリス(4-ベンズアミドフェニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミドの合成

化合物B

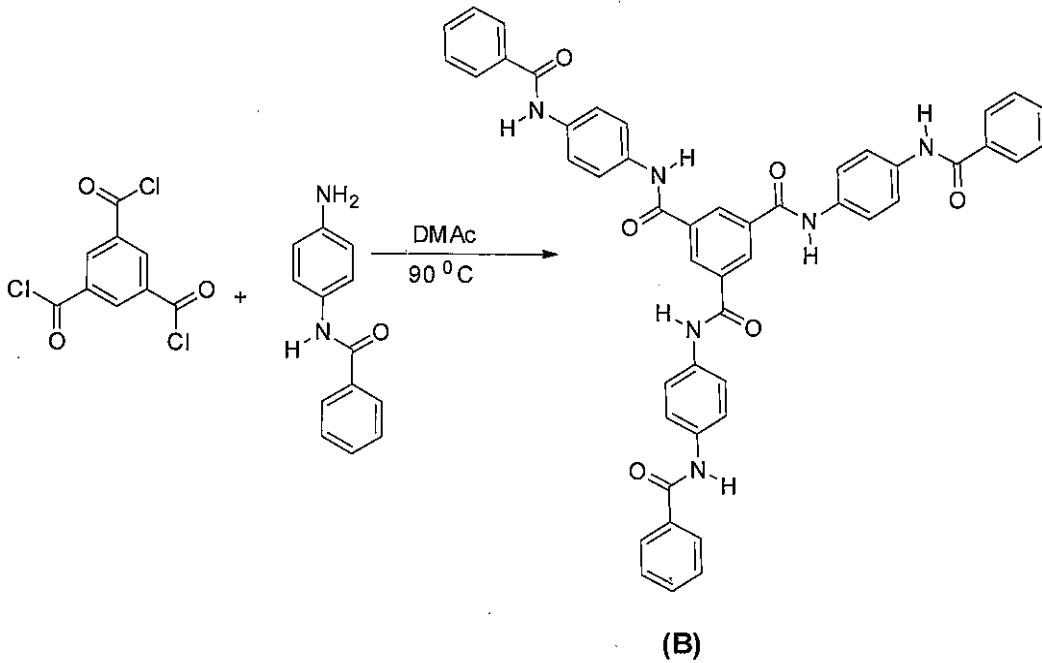
[0069]トリメソイルクロリドと4-ベンゾアニリドからの化合物Bの合成は、以下のスキームに従って実施することができる。

【0086】

30



## 【化10】



10

## 【0087】

20

[0070] 実験のセットアップは、オーバーヘッドメカニカルスターラーを連結したガラス棒攪拌機を備えた2Lガラスビーカーからなっていた。トリメソイルクロリド(83.37g)を室温でDMAc(1L)に溶解した。4-アミノベンズアニリド(200g)をDMAc(1L)に溶解した。このアミン溶液を、15分かけて酸クロリド溶液に徐々に添加し、次いで反応混合物を攪拌すると、温度は約3時間で90 に上昇した。混合物を室温で一晩放置して休ませた。生成物は、蒸留水1.5Lを添加して沈殿させることにより回収し、続いてろ紙とブフナー漏斗を使用して真空濾過した。粗な生成物をアセトン(2L)で、次いで温水(2L)で洗浄した。次いで生成物を室温で一晩風乾し、真空オープン中、150 で4~6時間乾燥した。生成物(291g)は明るい黄色固体であった。融点は検出されなかった。化合物のプロトンNMRキャラクタリゼーションを図2に示す。

30

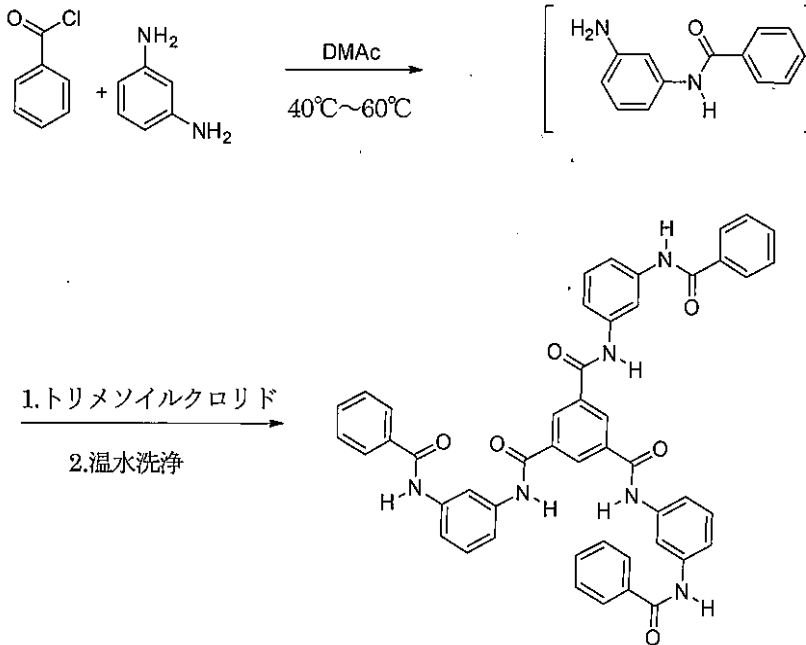
## 【0088】

N1,N3,N5-トリス(3-ベンズアミドフェニル)ベンゼン-1,3,5-トリカルボキサミドの合成化合物D

[0071] トリメソイルクロリド、ベンゾイルクロリド及び1,3-フェニレンジアミンからの化合物Dの合成は、以下のスキームに従って実施することができる。

## 【0089】

## 【化 1 1】



10

## 【0090】

20

[0072] 実験のセットアップは、オーバーヘッドメカニカルスターラーを連結したガラス棒攪拌機を備えた1Lガラスビーカーからなっていた。1,3フェニレンジアミン(20g)を温ジメチルアセトアミド(200mL)(あるいはN-メチルピロリドンも使用することができる)に溶解し、45 に保持した。次にベンゾイルクロリド(26.51g)を、1.5~2時間かけてアミン溶液に一定に攪拌しながらゆっくりと滴下添加した。ベンゾイルクロリドの添加速度は、反応温度が60 未満に保持されるように保持した。酸クロリドの添加完了後、反応混合物を徐々に85~90 に温め、次いで約45~50 に放冷した。この時点で、トリメソイルクロリド(16.03g)を、発熱が反応温度を60 を超えて上昇させないように反応混合物に徐々に添加した。トリメソイルクロリド添加完了後、反応混合物をさらに45分間放置して攪拌し、その後、反応混合物は約30分で90 に上昇し、次いで室温に冷却した。混合物を室温で一晩放置して休ませた。生成物は、蒸留水1.5Lを添加して沈殿させて回収し、続いてこれをろ紙とブフナー漏斗を使用して真空濾過した。次いで粗な生成物をアセトン(250mL)で洗浄し、温水(500mL)で再び洗浄した。次いで生成物(収率約90%)を室温で一晩風乾し、次いで真空オープン中、150 で4~6時間乾燥した。生成物は淡褐色固体であった。

30

## 【0091】

[0073] プロトンNMRキャラクタリゼーションは以下の通りであった。<sup>1</sup>H NMR(400MHz d<sub>6</sub>-DMSO) : 10.68(s, 3H, CONH), 10.3(s, 3H, CONH), 8.74(s, 3H, 中央Ar), 8.1(d, 3H, m-フェニレンAr), 7.9(d, 6H, オルト-ArH), 7.51(m, 15H, メタ-パラ-ArH及び6H, m-フェニレンAr)及び7.36(m, 3H, m-フェニレンAr)。

## 【実施例】

40

## 【0092】

## 実施例1

[0074] 化合物A及びBは上記のように合成し、Ticona、LLCより市販されており、以下のモノマー含有量：63%の4-ヒドロキシ安息香酸(HBA)、5%の2,6-ヒドロキシナフトエ酸(HNA)、16%のテレフタル酸(TA)、11%の4,4'-ビフェノール(BP)、及び5%のアセトアミノフェン(APAP)を有する液晶ポリマーの溶融粘度におけるその影響に関して試験した。特に、ポリマーは、120 に加熱し、ポリマーの重量をベースとして0.3wt%の充填量でペンタエリスリトールテトラステアレート(PETS、市販グレードLonza Glycolube P)でパウダーコーティングした(powder coating)。次いで熱いペレットを化合物A及びBの一つで2wt%(ポリマー重量をベースとする)でコーティングした。2wt%の量で流動添加剤(flow additive)

50

として4,4'-ビフェノールを使用した対照サンプルも形成した。次いで混合物は、6つの温度制御ゾーン(押し出しダイを含む)及び全L/Dが30のLeistritz 18mm共回転の十分に噛み合った二軸押し出し機を使用して熔融混合した。汎用スクリーデザインを使用して、オリゴマーを樹脂マトリックスにコンパウンディングした。すべての材料を、定量供給機により第一のバレルの供給口に供給した。材料を融解し、混合し、次いで単一孔ストランドダイを通して押し出した。次いで材料を水浴中でクエンチして固化させ、ペレタイザーで造粒した。次いで得られたペレットを120 で3時間乾燥し、走査剪断キャピラリー熔融粘度測定(scanning shear capillary melt viscosity measurement)を350 で実施した。結果を以下に明記する。

【0093】

【表1】

成分	ポリマ ー	ポリマー + 化 合物 A	ポリマー + 化 合物 B	ポリマー + ビフ ェノール
熔融粘度 (1000 s <sup>-1</sup> ) (Pa·s)	25.3	10.7	3.7	6.4
初期 MV 対 ブレンド MV の比(1000 <sup>-1</sup> )	-	2.4	6.8	4.0
熔融粘度 (400 s <sup>-1</sup> ) (Pa·s)	33.3	16.0	5.0	7.6
初期 MV 対 ブレンド MV の比 (400 <sup>-1</sup> )	-	2.1	6.7	4.4
固有粘度 (dL/g)	6.96	6.22	5.43	4.39
T <sub>m</sub> (°C)	336.4	318.1	329.0	329.9
T <sub>c</sub> (°C)	289.3	277.9	290.0	310.1

【0094】

[0075]記載のように、約85%(6.8の比)の熔融粘度の低下(流の増加)が、本発明のオリゴマーにより達成された。これによって機械的特性に変化があったかどうかを究明するために、ペレットも射出成形して、引張、衝撃、曲げ及び熱変形温度測定用の試験片サンプルを得た。結果を以下に明記する。

【0095】

10

20

30

【表 2】

成分	ポリマー	ポリマー + 化合物 A	ポリマー + 化合物 B	ポリマー + ビ フェノール
曲げ弾性率 (MPa)	12,500	11,900	-	10,950
曲げ破断応力 (MPa)	167	160	-	141
曲げ破断歪み (%)	3.4	3.5	-	2.6
引張弾性率 (MPa)	13,150	12,200	13,400	11,750
引張破断応力 (MPa)	152	155	146	129
引張破断歪み (%)	1.74	2.15	1.65	2.15
シャルピーノッチ 付き (kJ/m)	90.9	90.3	65.6	49.2

10

20

## 【0096】

【0076】記載のように、本発明の組成物に関しては、優れた機械的特性が観察された。理論に限定されるつもりはないが、オリゴマーは、その分子量を低下させるためにポリマー主鎖と直接反応しなかったため、機械的特性において有意な減少が起きなかったと考えられる。

## 【0097】

## 実施例2

【0077】ペレットサンプルは、Ticona LLCから市販されている固相重合した液晶ポリマーで形成し、以下のモノマー含有量を有していた：61%HBA、3%HNA、18%TA、13%BP、及び5%A PAP。サンプルは120 で加熱し、ポリマーをベースとして0.3wt%の充填量でペンタエリスリトールテトラステアレート(PETS、市販グレードLonza Glycolube P)でパウダーコーティングした。次いで熱いペレットを、ポリマー重量をベースとして2wt%の充填量で化合物A及びBの微粉末でコーティングした。PETSだけのサンプルも、ベースラインの目的のために同様に製造した。サンプルは、粉末化合物でペレットを一様にコーティングするために十分に混合した。次いで混合物は、全L/Dが30の、ダイに一つ含む六つの温度制御ゾーンをもつLeistritz 18mm共回転の十分に噛み合った二軸押出機を使用して熔融混合した。汎用スクリュージェインを使用して、オリゴマーを樹脂マトリックスにコンパウンディングした。すべての材料を、定量供給機により第一の平行の供給口に供給した。材料を融解し、次いで単一孔ストランドダイを通して押し出した。次いで材料を浴中で水クエンチして固化させ、ペレタイザーで造粒した。すべての組成物は11ポンド/時間の速度、平行温度360~370、スクリュースピード約300rpmでコンパウンディングした。熔融混合パラメーター及び得られたスクリュートルクを以下の表に提供する。

30

40

## 【0098】

【表 3】

サンプル	対照	対照 + 化合物 A (2 wt.%)	Control+化合物 B (2 wt.%)
スクリー速度 (rpm)	300	302	301
処理量速度 (lb/hr)	10	10	11
トルク (amp)	5-12	8-10	6-8
バレル温度ゾーン 1 (°C)	177	179	266
バレル温度ゾーン 2 (°C)	308	310	359
バレル温度ゾーン 3 (°C)	370	366	367
バレル温度ゾーン 4 (°C)	370	371	369
バレル温度ゾーン 5 (°C)	370	380	369
ダイヘッド温度 (°C)	380	380	363

10

## 【0099】

[0078]すべての組成物は、対照と比較して押出機トルクが減少した。このことは、これらの組成物が高剪断速度で低い粘度を示したことを示唆している。次いで得られたペレットを120 で3時間乾燥し、熔融粘度測定は370 で実施した。次いで熱特性は上記のように試験した。結果は以下に明記する。

20

## 【0100】

【表 4】

成分	対照	対照+化合物 A	対照+化合物 B
熔融粘度 (1000 s <sup>-1</sup> ) (Pa·s)	130.8	28.1	38.6
初期MV 対 ブレンドMV の比(1000 <sup>-1</sup> )	-	4.7	3.4
熔融粘度 (400 s <sup>-1</sup> ) (Pa·s)	223.9	41.3	59.1
初期MV 対 ブレンドMV の比(400 <sup>-1</sup> )	-	5.4	3.8
固有粘度 (dL/g)	10.4	9.6	9.4
T <sub>m</sub> (°C)	362.7	344.5	355.3
T <sub>c</sub> (°C)	301.7	293.8	315.9

30

## 【0101】

[0079]記載のように、化合物A及びBは、熔融粘度が減少した。次いでペレットを射出成形して、引張、衝撃、曲げ及び荷重撓み温度(DTUL)測定用の試験片サンプルを得た。すべての組成物はISO 294条件で射出成形した。ペレットは120 で3時間乾燥した。特性を以下に明記する。

40

## 【0102】

【表 5】

成分	対照	対照+化合物 A	対照+化合物 B
DTUL (°C)	248.4	251.4	258.1
曲げ弾性率 (MPa)	12,500	12,950	15,100
曲げ破断応力 (MPa)	161.9	160.1	179.94
曲げ破断歪み (%)	3.19	3.5	3.19
引張弾性率 (MPa)	10,700	11,550	14,350
引張破断応力 (MPa)	117.71	137.30	178.37
引張破断歪み (%)	1.62	1.66	1.81
シャルピーノッチ付き (kJ/m)	74.2	101.6	90.0

## 【0103】

【0080】上記表に示したように、比較的レベルの化合物A及びBで製造したTLCPの熔融粘度(MV)で50~80%の顕著な低下が知見された。特に、これらの粘度低下は、機械的特性に実質的な変化をもたらさなかった。

## 【0104】

## 実施例3

【0081】2リットルフラスコに、HBA(432.3g)、HNA(47g)、TA(134.6g)、BP(104.3g)、APAP(37.8g)、化合物A(19.65g)、及び酢酸カリウム33mgを充填した。次にフラスコに、C-型のスターラー、熱電対、ガス入口及び蒸留塔を備えた。フラスコを低窒素パージ下に置き、無水酢酸(99.7%アッセイ、501.5g)を添加した。乳白色スラリーを75rpmで攪拌し、流動砂浴(fluidized sand bath)を使用して95分間、140 に加熱した。この時間の後、混合物を290分間にわたって徐々に350 に加熱した。反応物が140 を超えると還流が見られ、酢酸副生成物が系から除去されるにつれて、塔頂部の温度が約115 に上昇した。加熱の間に、混合物は黄色に、ややより粘稠になり、蒸気の温度は徐々に90 に低下した。混合物が350 に到達したら、窒素流を停止した。フラスコを20psi未満で排出し、攪拌を45分間にわたって30rpmに落とした。真空下での時間が進むにつれて、混合物は粘稠になった。84分後、反応を停止し、トルクは観察されなかった。次いで真空を放出し、反応器への熱流を停止することにより、反応を停止した。フラスコを冷却し、ポリマーを固体の、濃い黄色-茶色塊として回収した。分析試験用のサンプルは、機械的にサイズを小さくすることにより得た。

## 【0105】

【0082】対照サンプルと実施例3のポリマーの熱的特性を上記のように試験した。結果を以下に明記する。

## 【0106】

【表 6】

サンプル	化合物	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	固有粘度 (dL/g)	MV 1000 s <sup>-1</sup> (Pa*s) 350°C	MV 400 s <sup>-1</sup> (Pa*s) 350°C
対照	-	343.7	290.8	8.5	79.6	129.0
実施例3	A	314.2	268.3	2.6	7.2	9.3

## 【0107】

【0083】上記のように、化合物Aは熔融粘度で減少した。

## 【0108】

**実施例4**

[0084]第一のサンプル(サンプル1)を形成した。2Lのフラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸(415.7g)、2,6-ヒドロキシナフトエ酸(32g)、テレフタル酸(151.2g)、4,4'-ビフェノール(122.9g)、アセトアミノフェン(37.8g)、及び酢酸カリウム50mgを充填した。フラスコにC-型スターラー、熱電対、ガス入り口及び蒸留塔を備えた。フラスコを低窒素バージ下に置き、無水酢酸(99.7%アッセイ、497.6g)を添加した。乳白色スラリーを75rpmで攪拌し、流動砂浴を使用して95分間、140 に加熱した。この時間の後、混合物を300分間にわたって徐々に360 に加熱した。反応物が140 を超えると還流が見られ、酢酸副生成物が系から除去されるにつれて、塔頂部の温度が約115 に上昇した。加熱の間に、混合物は黄色に、ややより粘稠になり、蒸気の温度は徐々に90 に低下した。混合物が360 に到達したら、窒素流を停止した。フラスコを20psi未満で排出し、攪拌を45分間にわたって30rpmに落とした。真空下での時間が進むにつれて、混合物は粘稠になった。72分後、攪拌機モーターの力(strain)(トルク値30ユニット)により図るにつれて、最終粘度目標に到達した。真空を開放し、反応器への熱流を停止することにより、反応を停止した。フラスコを冷却し、次いでポリマーを固体の、濃い黄色-茶色塊として回収した。分析試験用のサンプルは、機械的にサイズを小さくすることにより得た。

10

**【0109】**

[0085]第二のサンプル(サンプル2)は、19.76グラムの化合物Aも反応器に導入した以外には、サンプル1に関して記載のように形成した。サンプル1と比較して、蒸留物中には残渣は僅かであったことが知見された。反応は72分後に停止した。攪拌機モーターのトルクは観察されなかった。

20

**【0110】**

[0086]第三のサンプル(サンプル3)は、18.7グラムの化合物Bも反応器に導入した以外には、サンプル1に関して記載のように形成した。サンプル1と比較して、蒸留物中には残渣は僅かであったことが知見された。反応は72分後に停止した。攪拌機モーターのトルクはトルク値50ユニットであることが観察された。

**【0111】**

[0087]サンプル1～3の熔融重合したポリマーの熱的特性は上記のようにして試験した。結果を以下の表に明記する。

**【0112】****【表7】**

30

サンプル	添加剤	Tm (°C)	Tc (°C)	IV (dL/g)	MV 1000 s <sup>-1</sup> (Pa*s)	MV 400 s <sup>-1</sup> (Pa*s)
1	-	361.6	301.8	8.4	75.7	118.2
2	A	322.4	275.1	3.8	27.7	43.6
3	B	343.0	284.7	5.0	137.8	230.1

40

**【0113】****実施例5**

[0088]全芳香族液晶ポリマー(Ticona、LLCより市販)は、最初に120 に加熱し、次いでペンタエリスリトールテトラステアレート滑剤(Glycolube(登録商標)P、Lonza、Inc.より入手可能)でパウダーコーティングした。その後、化合物B及びガラス繊維をポリマーに熔融ブレンドすると、最終組成物は、液晶ポリマー68.95wt%、滑剤0.3wt%、ガラス繊維30wt%、及び化合物B0.75wt%である。ガラス繊維は、10ミクロン直径の3mmのチョップドストランドEガラス(Nippon Electric Glass Co Ltd製)であった。サンプルは、押し出しダイに一つ含む、十一(11)個の温度制御ゾーンをもつCoperion 32mm共回転完全噛み合い二軸押し出し機を使用して熔融ブレンドした。押し出し機は全L/Dが40であり、潜在的供給ゾーンはL/D

50

が1、16、及び24であり；剪断ゾーンL/D、12、20、28、及び32であり；脱気/真空ゾーンL/D36である。ポリマーペレットはL/D1で供給し、ガラス繊維はL/D16で、重力式フィーダーで供給される。化合物Bは、L/D24で併せて供給される。溶融ブレンド後、サンプルを水浴でクエンチして、固化し、ペレタイザーで造粒する。すべての組成物は140ポンド/時間の速度でコンパウンドし、ガラス繊維混合ゾーンではバレル温度は290 であり、スクリー速度は450RPMである。

【0114】

比較例1～3

[0089]化合物Bを使用しなかった(比較例1)以外には、実施例5に記載の通りにサンプルを形成した。化合物Bではなく4,4'-ビフェノールを使用した以外には、実施例5に記載の通りにサンプルを形成した。特に、比較例2は、ポリマーペレット(L/D 1)と併せて4,4'-ビフェノールを供給することを含み、比較例3は、ガラス繊維とポリマーペレット(L/D 24)の下流に4,4'-ビフェノールを供給することを含む。実施例すべての処理条件を以下の表に要約する。

10

【0115】

【表8】

実施例	比較例1	比較例2	比較例3	5
ポリマー供給物のL/D	1	1	1	1
ガラス繊維供給物のL/D	16	16	16	16
化合物B供給物のL/D	-	-	-	24
4,4'-ビフェノール供給物のL/D	-	1	24	-
スクリー速度	450	450	450	450
処理量速度	140	140	140	140
繊維混合温度(°C)	290	290	290	290
トルク(%)	32-34	34-36	34-35	32-35
溶融温度(°C)	341	339	341	340

20

30

【0116】

[0090]形成後、組成物を120 で3時間乾燥し、350 で溶融粘度に関して試験した。これは以下の表に収録する。その後、ペレットを射出成形して、引張、衝撃、曲げ及び荷重撓み温度並びにブリストア性能用の試験片を得た。すべての組成物は、ISO294条件で射出成形する。ペレットは、120 で3時間、最初に乾燥した。以下の条件を使用して試験片を成形した：バレル温度 - 315 ；型温度 - 100 ；背圧 - 50psi；保持圧 - 10,000psi；保持圧時間 - 5秒；冷却時間 - 25秒；及びサイクル時間 - 40秒。以下の表は、得られた熱的及び機械的特性を示す。

【0117】

40



【表 9】

実施例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	5
灰分 (%)	29.6	29.9	29.6	29.7
熔融粘度(Pa・秒、350°C 及び 1000s <sup>-1</sup> )	37.2	24.5	28.2	18.7
熔融粘度(Pa・秒、350°C 及び 400s <sup>-1</sup> )	55.4	36.2	39.2	29.4
ペレット密度 (g/cc)	1.564	1.562	1.568	1.553
密度 (%)	96.3	96.2	96.5	95.6
熔融粘度 (°C)	333.2	333.4	332.8	331.8
結晶化温度 (°C)	295.2	294.1	294.8	287.4
ブリスターフリー温度(°C)	270	250	260	270
引張り強さ (MPa)	165	143	150	164
引張り伸び (%)	1.72	1.55	1.49	2.04
引張り弾性率 (MPa)	16650	13950	14550	16450
曲げ強さ (MPa)	230.57	204.21	212.32	232.95
曲げ弾性率 (MPa)	17000	14950	15250	16600
ノッチ付きシャルピー衝撃強さ (kJ/m <sup>2</sup> )	36	29	27	36
DTUL (°C)	265	250	252	267
充填するためのピーク圧力 (psi)	8260	7890	8300	6060
最大負荷点 (lb-f)	11.1	11.5	10.6	10.9
反り(エージングなし)- LGA (mm)	0.913	0.955	0.904	0.905
反り(エージングあり)- LGA (mm)	2.437	2.643	2.479	2.189

10

20

30

## 【 0 1 1 8 】

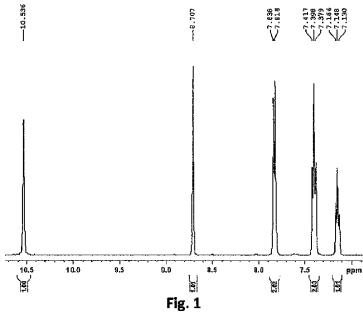
【0091】示されているように、化合物Bを24L/Dで供給すると(実施例5)、熔融粘度を実質的な低下も観察される。さらにガラス繊維を分散させた後に化合物Bを添加することにより、実施例5も優れた機械的及び熱的特性(たとえば、BFT)を示した。対照的に、繊維分散後に添加しても、4,4'-ピフェノールを使用すると、機械的特性が実質的に低下した(比較例3)。

40

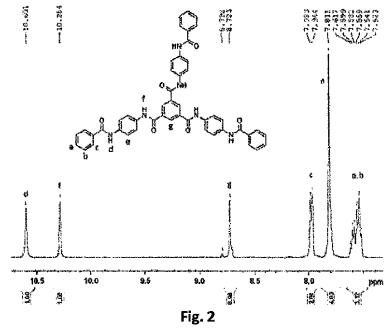
## 【 0 1 1 9 】

【0092】本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく、当業者には本発明のこれら及び他の変形及び変更が明らかであろう。様々な態様の側面は全体または一部を交換できると理解すべきである。さらに、当業者は、上記記載は単なる例示であって、付記請求の範囲に記載される本発明を限定するものではないと理解するだろう。

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/052439
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C09K19/22	C09K19/30
	C09K19/48	
	C09K19/32	C09K19/34
		C09K19/38
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 792 942 A1 (POLYPLASTICS CO [JP]) 6 June 2007 (2007-06-06) manufacture example 2; paragraph [0001]; example 4; table 2 -----	1-32
A	DE 10 2005 030391 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 26 January 2006 (2006-01-26) claim 1; examples 1-4 -----	1-32
A	DE 40 17 685 A1 (BAYER AG [DE]) 5 December 1991 (1991-12-05) page 2, lines 3-5; examples I,II; table 1 -----	1-32
A	EP 0 413 375 A1 (STAMICARBON [NL]) 20 February 1991 (1991-02-20) claims 1-8 -----	1-32
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 January 2013		23/01/2013
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  Schoenhentz, Jérôme

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/052439

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1792942	A1	06-06-2007	CN 101006138 A EP 1792942 A1 KR 20070059070 A US 2008139754 A1 WO 2006025538 A1	25-07-2007 06-06-2007 11-06-2007 12-06-2008 09-03-2006
DE 102005030391	A1	26-01-2006	CN 1715313 A DE 102005030391 A1 KR 20060048610 A US 2006019110 A1 US 2008132673 A1	04-01-2006 26-01-2006 18-05-2006 26-01-2006 05-06-2008
DE 4017685	A1	05-12-1991	DE 4017685 A1 EP 0464351 A2 JP 4227952 A	05-12-1991 08-01-1992 18-08-1992
EP 0413375	A1	20-02-1991	EP 0413375 A1 JP 3070731 A	20-02-1991 26-03-1991

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, 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, BN, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ナイアー, カムレシュ・ピー  
アメリカ合衆国ケンタッキー州41042, フローレンス, メドランズ・トレイル 664ビー

(72)発明者 グレンシ, ジョゼフ・ジェイ  
アメリカ合衆国ケンタッキー州41042, フローレンス, ファームハウス・ウェイ 1822

(72)発明者 グレイ, スティーブン・ディー  
アメリカ合衆国ケンタッキー州41042, フローレンス, ノールモント・ドライブ 1780

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 EB34 EB67 EC44 EC45 EC46 EE04E EE08E EE18E  
EE36C EE44C EE53E EE64A FB03 FB05 FB06 FC03 FC05 FC06  
GA13 JA01 JA07 JB04  
4J002 BB013 CF003 CF16W CF18W CL06X CL063 DE146 DJ016 DL006 EP037  
FA046 FD016 FD020 FD027 FD030 FD070 FD090 FD200 FD207 GQ00  
GQ01