

(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2020-503418

(P2020-503418A)

(43) 公表日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(51) Int.Cl.
C08G 73/10 (2006.01)

F I
C08G 73/10

テーマコード(参考)
4J043

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2019-535853 (P2019-535853)
 (86) (22) 出願日 平成29年12月29日(2017.12.29)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年8月1日(2019.8.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/068890
 (87) 国際公開番号 W02018/126105
 (87) 国際公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)
 (31) 優先権主張番号 16382680.3
 (32) 優先日 平成28年12月31日(2016.12.31)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)

(71) 出願人 508171804
 サビック グローバル テクノロジーズ
 ベスローテン フェンノートシャップ
 オランダ国4612 ビーエックス・ベル
 ゲン・オブ・ゾーム, プラスティクスラ
 ーン 1
 (74) 代理人 100105924
 弁理士 森下 賢樹
 (72) 発明者 グゲンハイム、トーマス リンク
 アメリカ合衆国、47620、インディア
 ナ州、マウント バーン、レクサン
 ーン 1

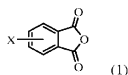
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルイミドの反応性中間体合成、およびその使用

(57) 【要約】

【解決手段】 反応性中間体組成物の製造方法は、下記式

【化1】



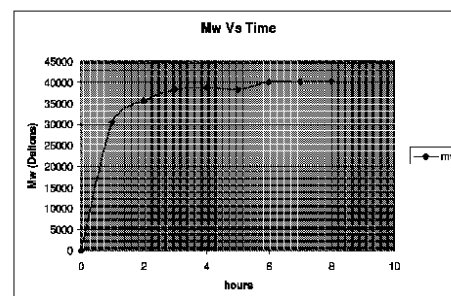
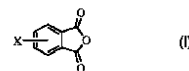
の置換無水フタル酸と、下記式：

【化2】



のジアミンとを、反応中の無水物官能基の合計モルに対して10～50モル%の量の芳香族二無水物の存在下で反応させるステップを含み、

反応性中間体組成物を生成するのに有効な条件下で、反応器内で、非プロトン性溶媒中で反応を実施し、上記式中、Xは、ハロゲンまたはニトロ基を含み、Rは、C₆-₃芳香族炭化水素基もしくはそのハロゲン化誘導体、直鎖もしくは分岐鎖C₂-₂₀アルキレンもしくはそ



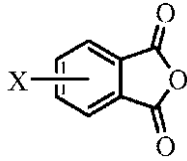
FIGURE

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式：

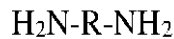
【化 1】



の置換無水フタル酸と、下記式：

10

【化 2】



のジアミンとを、反応中の無水物官能基の合計モルに対して 10 ~ 50 モル%の量の芳香族二無水物、および任意選択的に連鎖停止剤の存在下で反応させるステップを含み；

反応性中間体組成物を生成するのに有効な条件下で、反応器内で、非プロトン性溶媒中で反応を実施し；

上記式中、X は、ハロゲンまたはニトロ基を含み、

R は、 C_{6-20} 芳香族炭化水素基もしくはそのハロゲン化誘導体、直鎖もしくは分岐鎖 C_{2-20} アルキレンもしくはそのハロゲン化誘導体、または C_{3-8} シクロアルキレンもしくはそのハロゲン化誘導体を含むことを特徴とする反応性中間体組成物の製造方法。

20

【請求項 2】

前記非プロトン性溶媒が、o-ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、ジフェニルスルホン、スルホラン、アニソール、ペラトロール、ジフェニルエーテル、フェネトール、またはこれらの非プロトン性溶媒の少なくとも 1 つを含む組み合わせを含むか、または

好ましくは、前記非プロトン性溶媒が o-ジクロロベンゼンを含む請求項 1 に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 3】

合計無水物基：ジアミンのモル比が、1.98 : 1 ~ 2.2 : 1、好ましくは 2 : 1 ~ 2.1 : 1 である請求項 1 または 2 に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

30

【請求項 4】

相間移動触媒の存在下で、

モノ無水物、モノアミン、またはモノ官能化フタルイミド連鎖停止剤の存在下で、

少なくとも 110 °C、または 150 °C ~ 275 °C、好ましくは 175 °C ~ 225 °C の温度で、

最大 310 kPa、または 6.89 ~ 68.9 kPa、好ましくは 20.7 ~ 48.3 kPa の圧力下で反応させる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 5】

40

中間体組成物の成分が、前記芳香族二無水物がないこと以外は同じ条件の下で実施した同じ反応によって得られた中間体組成物の成分よりも少なく反応器の壁に付着する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 6】

180 °C での中間体反応組成物の成分の溶解度が、前記芳香族二無水物がないこと以外は同じ条件下で実施される同じ反応によって得られる中間体組成物の成分の 180 °C での溶解度を超える請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 7】

中間体反応組成物の 180 °C での固形分の質量%が、前記芳香族二無水物がないこと以

50

外は同じ条件下で実施される同じ反応によって得られる中間体組成物の180 での固形分の質量%より多い請求項1~6のいずれか1項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項8】

前記芳香族二無水物の量が、無水物官能基の合計モルに対して10~35モル%であり、

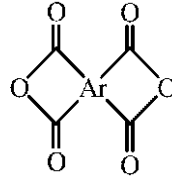
好ましくは、前記芳香族二無水物の量が、無水物官能基の合計モルに対して20~30モル%である請求項1~7のいずれか1項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項9】

前記芳香族二無水物が、下記式のものであり、

10

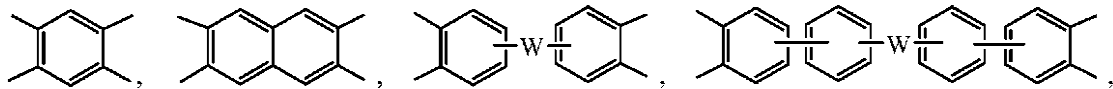
【化3】



式中、Arは、少なくとも1個の芳香族基を含む四価の C_{6-36} 炭化水素であり、好ましくは、Arは下記式の基であり、

【化4】

20



式中、Wは、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 C_{1-12} 炭化水素または $-O-Z-O-$ （Zは C_{1-12} 炭化水素）であり、好ましくは、Wは、単結合、 $-O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、フェニレン、 $-OC_6H_4O-$ 、または $-O-Z-O-$ （Zは C_{3-12} アルキリデン、または4~6個の炭素原子の環サイズを有する C_{4-12} シクロアルキリデン）である請求項1~8のいずれか1項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

30

【請求項10】

前記芳香族二無水物が、4,4'-ビスフェノールA二無水物、3,4'-ビスフェノールA二無水物、3,3'-ビスフェノールA二無水物、2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ブタン二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ヒドロキノンジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-[[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビス(オキシ)]ビス-1,3-イソベンゾフランジオン、3,4,9,10-ペリレン-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、またはこれらの無水物の少なくとも1つを含む組み合わせであり、

40

好ましくは、前記芳香族二無水物が、4,4'-ビスフェノールA二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ヒドロキノンジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、またはこれらの無水物の少なくとも1つを含む組み合わせであり、

50

より好ましくは、前記芳香族二無水物が、ビスフェノール A 二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、またはこれらの無水物の少なくとも 1 つを含む組み合わせである請求項 9 に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 1 1】

反応性中間体の存在量が、反応質量の合計質量に対して 15 ~ 40 質量% 固形分であり、

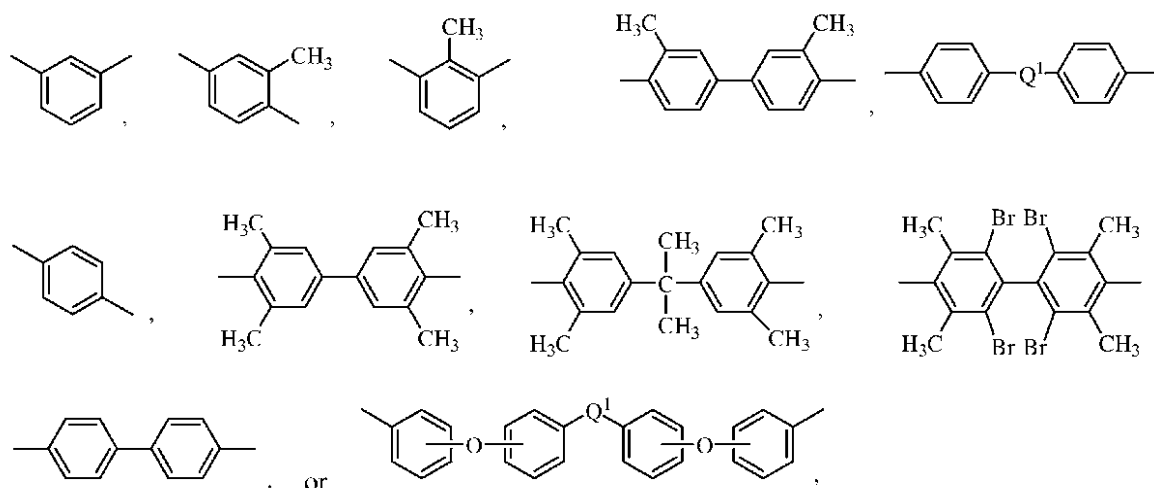
好ましくは、反応性中間体の存在量が、反応成分の合計質量に対して 25 ~ 40 質量% 固形分である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 1 2】

X がハロゲンを含み；

R が、下記式の二価の基であり、

【化 5】



式中、 Q^1 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(R^a)(=O)-$ であり、ここで、 R^a は、 C_{1-8} アルキルまたは C_{6-12} アリール、 $-C_yH_{2y}-$ (y は 1 ~ 5 の整数) もしくはそのハロゲン化誘導体、または $-(C_6H_{10})_z-$ (z は 1 ~ 4 の整数) である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 1 3】

R が、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン、ビス(4, 4'-フェニレン)スルホン、ビス(3, 4'-フェニレン)スルホン、ビス(3, 3'-フェニレン)スルホン、またはこれらの少なくとも 1 つを含む組み合わせである請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 1 4】

前記置換無水フタル酸が 4-クロロフタル酸無水物を含み、

前記ジアミンが、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、またはこれらの少なくとも 1 つを含む組み合わせであり；

前記芳香族二無水物がビスフェノール A 二無水物である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 1 5】

前記置換無水フタル酸が 3-クロロフタル酸無水物を含み、

前記ジアミンが、*m*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、またはこれらの少なくとも 1 つを含む組み合わせであり；

前記芳香族二無水物がビスフェノール A 二無水物である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項

10

20

30

40

50

以上に記載の反応性中間体組成物の製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項以上に記載の方法によって得られた反応性中間体組成物と、ジヒドロキシ芳香族化合物のアルカリ金属塩とを、非プロトン性溶媒と相間移動触媒を含む重合混合物中で、ポリエーテルイミドの製造に有効な条件下で反応させるステップを含むことを特徴とするポリエーテルイミドの製造方法。

【請求項 17】

前記重合混合物が、連鎖停止剤、好ましくはモノヒドロキシ芳香族化合物のアルカリ金属塩をさらに含む請求項 16 に記載のポリエーテルイミドの製造方法。

【請求項 18】

ポリエーテルイミドの存在量が、前記重合混合物の合計質量に対して 15 ~ 40 質量% 固形分であり、

好ましくは、ポリエーテルイミドの存在量が、前記重合混合物の合計質量に対して 17 ~ 35 質量% 固形分である請求項 16 または 17 に記載のポリエーテルイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ポリエーテルイミドの製造用の反応性中間体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエーテルイミドの 1 つの製造方法が、「置換重合」法として既知である。置換重合法によるポリエーテルイミドの合成は、例えば米国特許第 6,235,866 号に記載されているような、脱離基で置換された反応性ビスフタルアミド中間体を製造するイミド化と、例えば米国特許第 4,520,204 号に記載されているような、ジヒドロキシ芳香族化合物の塩の合成と、例えば米国特許第 6,265,521 号に記載されているような、置換ビスフタルアミドと塩とを反応させることによる重合と、を含む。

【0003】

特に、イミド化は、一般的に、o-ジクロロベンゼン (oDCB) などの反応溶媒中の 2 モルの脱離基で置換されたフタル酸無水物と 1 モルのジアミンとの反応によって進行する。反応性ビスフタルアミド中間体は、反応溶媒中のスラリーとして得られ、重合に直接使用できる。ビスフタルアミドスラリーのチキソトロピー性が、反応器の壁、並びに攪拌シャフト、攪拌ブレード、およびパッフルなどの他の内部設備への付着を引き起こす。これは、最終ポリエーテルイミド生成物への反応性ビスフタルアミド中間体の高いレベルの汚染をもたらす。それは、さらに、完全な混合の達成の困難性および反応生成物のサンプリングの困難性などの他の加工の問題をもたらす。さらに、重合の速度が、重合反応混合物へのビスフタルアミドの溶解速度に依存する。

【0004】

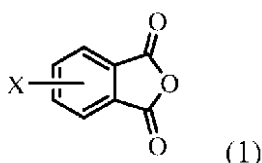
したがって、イミド化方法、特に溶液としてビスフタルアミドを製造する方法の改善が、依然として当分野で必要とされている。反応容器の壁または内部設備に付着しない中間組成物が製造されれば、方法はさらに改善されるだろう。

【発明の概要】

【0005】

反応性中間体組成物の製造方法は、下記式の置換無水フタル酸：

【化 1】



10

20

30

40

50

と、下記式のジアミン：

【化 2】



と、を反応中の無水物官能基の合計モルに対して 10 ~ 50 モル%の量の芳香族二無水物の存在下で反応させるステップを含み、

反応性中間体組成物を生成するのに有効な条件下で、反応器内で、非プロトン性溶媒中で反応を実施し、

上記式中、X は、ハロゲンまたはニトロ基を含み、R は、 C_{6-20} 芳香族炭化水素基もしくはそのハロゲン化誘導体、直鎖もしくは分岐鎖 C_{2-20} アルキレンもしくはそのハロゲン化誘導体、または C_{3-8} シクロアルキレンもしくはそのハロゲン化誘導体を含む。

10

【0006】

別の実施形態では、ポリエーテルイミドの製造方法は、上記反応性ポリエーテルイミド中間体組成物を反応させるステップを含む。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】時間に対する、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した実施例 1 の分子量の増加のグラフである。

【発明を実施するための形態】

20

【0008】

本発明者らは、置換重合法におけるイミド化中の芳香族二無水物の特定の量の存在が、反応溶媒により可溶である特定の反応性ポリエーテルイミド中間体を生成することを予想外に見出した。したがって、中間体組成物の成分が反応器の槽またはその内部の部品に付着せず、混合およびサンプリングがより容易である。加えて、後の重合の速度が改善される。

【0009】

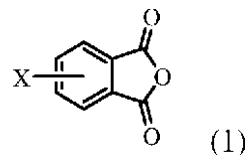
芳香族二無水物の量は、イミド化反応における無水物官能基の合計モルに対して 10 ~ 50 mol% である。特に好都合な特徴では、芳香族無水物は、ポリエーテルイミド生成物に組み込まれるジヒドロキシ芳香族化合物の塩の構造に対応するように選択され得る。したがって、芳香族二無水物は、中間体またはポリエーテルイミド組成物からの後の除去を必要とせずに、生成物のポリエーテルイミドに組み込まれる。

30

【0010】

したがって、イミド化が、芳香族二無水物の存在下で、非プロトン性溶媒中で置換無水フタル酸とジアミンとを反応させる（縮合させる）ことによって進行する。置換無水フタル酸は、下記式（1）で表される：

【化 3】



40

式中、X はハロゲン、好ましくは臭素または塩素、またはニトロ基である。一実施形態では、X は塩素である。一実施形態では、式（1a）の 4-クロロフタル酸無水物（4-CLPA）、式（1b）の 3-クロロフタル酸無水物（3-CLPA）またはこれらの少なくとも 1 つを含む組み合わせが使用される。一実施形態では、置換無水フタル酸は、3-CLPA を 2 ~ 50%、好ましくは 10 ~ 50%、より好ましくは 25 ~ 50% 含む 4-CLPA および 3-CLPA の組み合わせである。

4 - アミノシクロヘキシル)メタン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、2, 4 - ジアミノトルエン、2, 6 - ジアミノトルエン、m - キシレンジアミン、p - キシレンジアミン、2 - メチル - 4, 6 - ジエチル - 1, 3 - フェニレン - ジアミン、5 - メチル - 4, 6 - ジエチル - 1, 3 - フェニレン - ジアミン、ベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、1, 5 - ジアミノナフタレン、ビス(4 - アミノフェニル)メタン、ビス(2 - クロロ - 4 - アミノ - 3, 5 - ジエチルフェニル)メタン、ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2, 4 - ビス(p - アミノ - t - プチル)トルエン、ビス(p - アミノ - t - プチルフェニル)エーテル、ビス(p - メチル - o - アミノフェニル)ベンゼン、ビス(p - メチル - o - アミノペンチル)ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - イソプロピルベンゼン、ビス(4 - アミノフェニル)スルフィド、ビス(4 - アミノフェニル)スルホン(4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン(DDS)としても既知)、およびビス(4 - アミノフェニル)エーテルが挙げられる。前記化合物のいずれの位置異性体も使用できる。前記のいずれのC₁ - 4アルキル化またはポリ(C₁ - 4)アルキル化誘導体、例えばポリメチル化1, 6 - ヘキサレンジアミンも使用できる。これらの化合物の組み合わせも使用できる。一実施形態では、有機ジアミンは、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、またはこれらの少なくとも1つを含む組み合わせである。

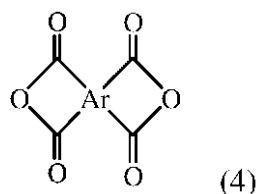
10

【0013】

上述したように、反応は、芳香族二無水物、例えば下記式(4)の芳香族二無水物の存在下で進行する。

20

【化7】

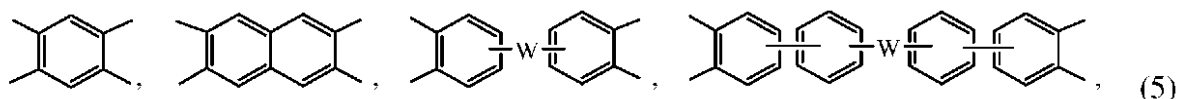


(4)

式中、Arは、少なくとも1個の芳香族基、特にC₆芳香族基を含む四価のC₆ - 3₆炭化水素である。典型的な芳香族炭化水素基としては、下記式(5)：

30

【化8】



(5)

の基、または前記の式の少なくとも1つを含む組み合わせが挙げられる。式中、Wは単結合、-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、環式、非環式、芳香族もしくは非芳香族であり得るC₁ - 1₂炭化水素部分、または-O-Z-O-であり、ここで、Zは、環式、非環式、芳香族または非芳香族であり得るC₁ - 1₂炭化水素部分である。C₁ - 1₂炭化水素部分は、C₆アリーレン基またはそれに連結した酸素が、共通のアルキリデン炭素、またはC₁ - 1₈炭化水素部分の異なる炭素にそれぞれ連結しているように配置され得る。一実施形態では、Zは、C₁ - 8脂肪族基またはC₆ - 1₂芳香族基、好ましくはC₃ - 1₂アルキリデン、または4~6個の炭素原子の環の大きさを有するC₄ - 1₂シクロアルキリデンである。式(5)の部分のフェニル環のいずれも、0~4個のハロゲン原子または一価のC₁ - 6アルキル基、例えばメチルで置換され得る。

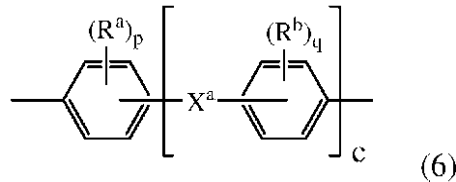
40

【0014】

一実施形態ではWは、単結合、-O-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、フェニレン、または-O-Z¹-O-であり、ここで、Z¹は下記式(6)の基である。

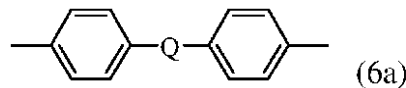
。

【化 9】



式中、 R^a および R^b はそれぞれ独立に、同じでも異なってもよく、例えばハロゲン原子または一価の C_{1-6} アルキル基であり； p および q は、それぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の整数であり； c は $0 \sim 4$ であり； X^a はヒドロキシ置換芳香族基を連結する架橋基であり、ここで、各 C_6 アリーレン基の架橋基およびヒドロキシ置換基は、 C_6 アリーレン基上で互いにオルト、メタ、またはパラ ($o-$ 、 $m-$ 、または $p-$) で配置されている。一実施形態では、各 C_6 アリーレン基の架橋基およびヒドロキシ置換基は、パラ位で配置されている。架橋基 X^a は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、または C_{1-12} 有機架橋基であり得る。 C_{1-12} 有機架橋基は、環式または非環式、芳香族または非芳香族であり得、ハロゲン、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、またはリンのなどのヘテロ原子をさらに含み得る。 C_{1-12} 有機基は、それに連結した C_6 アリーレン基が、共通のアルキリデン炭素、または C_{1-18} 有機架橋基の異なる炭素にそれぞれ連結されるように配置され得る。 Z^1 基の具体例は下記式 (6a) の二価の基である。

【化 10】



式中、 Q は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、または $-C_yH_{2y}-$ (y は $1 \sim 5$ の整数) もしくはそのハロゲン化誘導体 (ペルフルオロアルキレン基を含む) である。特定の実施形態では、式 (6) の Q は 2, 2-イソプロピリデンである。

【0015】

特定の芳香族二無水物の例としては、4, 4'-ビスフェノール A 二無水物 (BPAA および 2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物 (CAS 登録番号 38103-06-9) としても既知)；3, 4'-ビスフェノール A 二無水物 (2, 2-[4-(3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]4-(4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物)；3, 3'-ビスフェノール A 二無水物 (2, 2-[3-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物)；2, 2-ビス[4-(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物；2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ブタン二無水物；4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA)；1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物 (6FBPADA)；4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA)；ピロメリット酸二無水物 (PMDA)；ヒドロキノンジフタル酸無水物 (HQDPA、4, 4'-(4, 1-フェニレンジオキシ)ビス[フタル酸無水物])；3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)；3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)；3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)；5, 5'-[[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビス(オキシ)]ビス-1, 3-イソベンゾフランジオン (CAS 登録番号 26177-82-2)；3, 4, 9, 10-ペリレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、または前記の無水物少なくとも 1 つを含む組み合わせが挙げられる。

【0016】

好ましくは、芳香族二無水物は、4, 4'-ビスフェノール A 二無水物、4, 4'-オ

キシジフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ヒドロキノンジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホントラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホントラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、または前記の無水物の少なくとも1つを含む組み合わせである。より好ましくは、芳香族二無水物は、ビスフェノールA二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、または前記の無水物の少なくとも1つを含む組み合わせである。

【0017】

芳香族二無水物の存在量は、無水物官能基の合計モル（すなわち、置換無水フタル酸および芳香族二無水物由来の無水物の合計モル）に対して10～50モル%、無水物官能基の合計モルに対して10～35モル%、無水物官能基の合計モルに対して10～20モル%、または無水物官能基の合計モルに対して20～30モル%である。芳香族二無水物の存在量がより低い（例えば、無水物官能基の合計モルに対して10モル%未満）場合、ビスフタルアミド中間体は十分に可溶しない。芳香族二無水物のより高い量（例えば、無水物官能基の合計モルに対して50モル%超）の使用は、よりコストが高く、イミド化の速度を減少させる。

10

【0018】

イミド化は、ビスフタルアミドの製造に有効な既知の条件下で実施され得る。そのような条件は、例えば、米国特許第4,520,204号明細書、米国特許第5,229,482号明細書、米国特許第6,235,866号明細書および米国特許第6,265,521号明細書に記載されている。

20

【0019】

連鎖停止剤、特にアミンまたは無水物と反応できる単官能性化合物が、反応混合物中に存在し得る。アミン反応性である典型的な化合物としては、フタル酸無水物などの単官能性芳香族無水物、マレイン酸無水物などの脂肪族モノ無水物、または単官能性のアルデヒド、ケトン、エステルもしくはイソシアネートが挙げられる。単官能性ビスフタルアミドも、イミド化の前またはイミド化中に添加し得る。添加できる単官能性反応物質の量は、連鎖停止剤の望ましい量次第である。例えば、反応中に存在する単官能性反応物質の量は、連鎖停止剤および置換無水フタル酸の合計モルに対して、0超～10mol%、または0.1～10mol%、または0.1～6mol%であり得る。

30

【0020】

o-ジクロロベンゼン(oDCB)、ジクロロトルエン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ジフェニルスルホン、スルホラン、またはモノアルコキシベンゼン(アニソール、ペラトロール、ジフェニルエーテル、またはフェネトール等)などの、比較的無極性である、好ましくは沸点が100超、具体的には150超である非プロトン性溶媒中で反応が概して行われる。好ましくはoDCBが使用される。一実施形態では、1つ以上の他の溶媒が、望ましい溶解度およびビスフタルアミド中間体の収量に実質的に悪影響を及ぼさないことを条件として、任意選択的にoDCBと共に存在し得る。

【0021】

使用した反応条件、特に温度の下で実質的に安定である相間移動触媒の非存在下または存在下でイミド化を実施できる。重合のための典型的な相間移動触媒としては、ヘキサ(C₁₋₈アルキル)グアニジニウムおよび、-ビス(ペンタ(C₁₋₈アルキル)グアニジニウム)アルカン塩などのグアニジニウム塩が挙げられる。対イオンは、ハロゲン化物、例えば塩化物であり得る。

40

【0022】

イミド化は、上昇した温度、例えば少なくとも110、または150～275、好ましくは150～240、より好ましくは175～225で一般的に行われる。110未満の温度では、反応速度が、経済的な稼働には遅すぎる可能性がある。大気圧または超大気圧を使用できる。例えば、溶媒が蒸発により失われることなく高温の使用を容易にするために、反応は、最大45psig(最大310.3kPa)、または1～

50

30 p s i g (6 . 8 9 ~ 2 0 7 k P a)、好ましくは1 ~ 1 0 p s i g (6 . 8 9 ~ 8 . 9 k P a)、より好ましくは3 ~ 7 p s i g (2 0 . 7 ~ 4 8 . 3 k P a)の圧力で実施し得る。

【0023】

イミド化中の系からの水の除去は、1つ以上の反応器と連結した蒸留塔などの当分野で既知の手段を用いるバッチ、半連続式、または連続プロセスにて達成できる。一実施形態では、水と非極性溶媒との混合物が反応器から蒸留され、その後、蒸留塔に送られ、そこで、水は上から取り除かれ、溶媒が、望ましい固形濃度を維持するか、または増加させる速度で反応器に再循環される。他の水の除去方法は、水の化学的または物理的吸収のための乾燥床に濃縮した留分を通過させることを含む。

10

【0024】

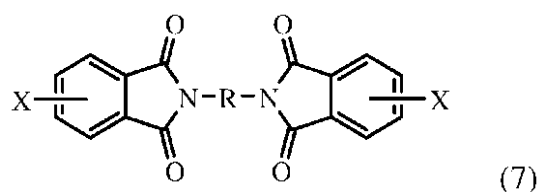
一般的な慣行において、無水物基の合計（置換無水フタル酸（1）および二無水物（4）の両方に由来）：ジアミン（2）のモル比は1.98 : 1 ~ 2.2 : 1、好ましくは2.1 : 1 ~ 2 : 1、または2 : 1である。わずかに過剰な無水物基を使用して、最終生成物の色を改善できる。無水物基とジアミン（8）との間の適切な化学量論バランスをさらに維持して、ポリマーの分子量を制限し得るか、かつ/またはアミン末端基を有するポリマーを生じ得る望ましくない副生成物を避ける。したがって、一実施形態では、置換無水フタル酸（1）と二無水物（3）と溶媒との混合物にジアミン（2）を添加して、無水物基：ジアミンの目標の初期のモル比を有する反応混合物を形成し；反応混合物を少なくとも100の温度に（任意選択的にイミド化触媒の存在下で）加熱し；加熱した反応混合物のモル比を分析して無水物基：ジアミンの実際の初期のモル比を決定し；必要な場合、置換無水フタル酸（1）、二無水物（4）、またはジアミン（2）を分析した反応混合物に添加して、無水物基：ジアミンのモル比を1.98 : 1 ~ 2.2 : 1、好ましくは2 : 1 ~ 2.1 : 1に調整することによって、イミド化は進行する。

20

【0025】

芳香族二無水物の存在下でのイミド化は、ポリイミドおよびポリエーテルイミドの製造に使用できる反応性中間体を含有する反応性中間体組成物を生じる。反応性中間体は、下記式（7）のビスフタルアミドを含み得る。

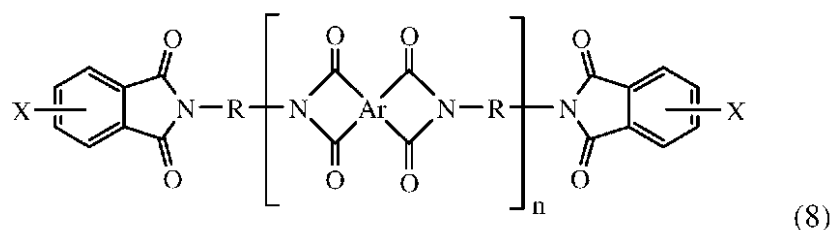
【化11】



30

式中、XおよびRは、式（1）および（2）で定義した通りである。反応性中間体は、下記式（8）のポリフタルアミドをさらに含み得る。

【化12】



40

式中、R、Ar、およびXは、式（1）、（2）、および（4）で定義した通りであり、nは1超、例えば2 ~ 200、または2 ~ 100、または5 ~ 50の整数である。nの値は、少なくとも一部は反応条件、および重合中に存在する芳香族二無水物の量に依存する。

【0026】

50

一実施形態では、イミド化は、成分（溶媒を含む）の合計質量（反応質量とも称される）に対して、15～35質量%、または15～30質量%の合計ポリフタルアミドを生じる。

【0027】

驚くべきことに、前記条件は、反応性中間体（7）および（8）が、180℃で、15～40質量%固形分、20～40質量%固形分、25～40質量%固形分、30～40質量%固形分、または25～35質量%固形分の範囲で、少なくとも80質量%、少なくとも90質量%、または少なくとも95質量%反応溶媒に可溶である末端反応性中間体組成物を生成し得る。製造されたままの反応性中間体組成物は、容器または攪拌シャフトの側面への材料の付着がないか、または実質的になく、攪拌するのが容易である。製造されたままの反応性中間体組成物は、室温に冷却してより粘度があるスラリーをもたらすことが可能であり得る。冷却した反応性中間体組成物の再加熱（例えば180℃）は、製造されたままの組成物と同程度で、反応性中間体を十分に再溶解しない可能性がある。しかしながら、スラリーは、芳香族二無水物が不在以外は同じ条件の下で実施した同じ反応（すなわち、芳香族二無水物によって供給される無水物基のモルが、等モルの置換無水フタル酸（1）で置き換えられている）によって得られる比較できる反応性中間体組成物より粘度が低い。

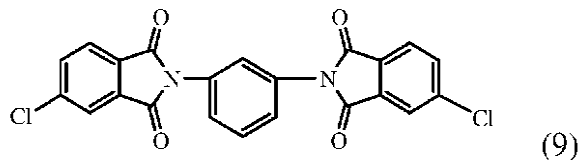
10

【0028】

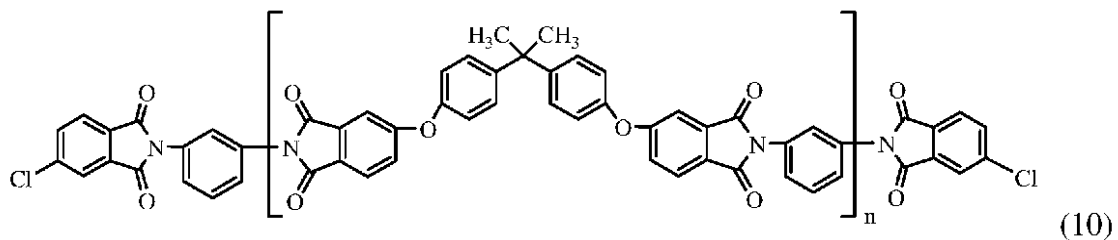
イミド化の特定の実施形態では、4-ClPA（1a）とm-フェニレンジアミンとの、好ましくはoDCB中で、BPADAの存在下での反応（BPADAが10mol%の無水物基を提供）は、反応性中間体のビスクロロ末端化した組み合わせ、特に式（9）のビスフタルアミドと式（10）のポリフタルアミドとを含む組み合わせを含む化学量論的反応性中間体組成物をもたらす。

20

【化13】



【化14】



30

式（1）の残存の置換無水フタル酸（例えば、3-ClPA）、残存の連鎖停止剤（例えば、フタル酸無水物、モノアミン、またはフタルイミド）、または式（1）の置換無水フタル酸（例えばフタルイミド）または3-もしくは4-ClPAのうちの1つの分子とmPDとの不完全な反応から生じるモノアミンが挙げられるが、これらに限定されない他の種が組成物中に存在し得る。驚くべきことに、ビスフタルアミド中間体の組み合わせは、180℃で、17質量%固形分で、oDCBにほとんど可溶である。混合物は、ほとんど完全に可溶なままである一方で、180℃で、17質量%固形分で攪拌しながら維持される。初期の溶液は、攪拌が容易であり、容器または攪拌シャフトの側面への材料の付着がなかった。反応混合物を室温に冷却すると、反応混合物は粘度があるスラリーになった。混合物を180℃に再加熱し、反応性中間体は、混合物を最初に合成した際に見られた元の程度で再溶解しなかったが、スラリーは、oDCB中ClPAを用いて芳香族二無水物の非存在下で製造した比較できる反応生成物のスラリー（BPADAによって供給された無水物基のモルが4-ClPAの等価のモルによって置換されたもの）より粘度が低かつ

40

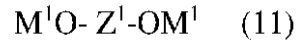
50

た。

【0029】

反応性中間体組成物は、ジヒドロキシ芳香族化合物のアルカリ金属塩との反応によるポリエーテルイミドの製造に使用できる。特に、反応性中間体のX基は、下記式(11)のアルカリ金属塩との反応によって置き換えられる。

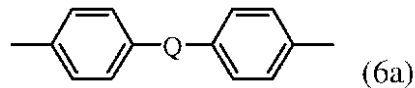
【化15】



式中、 M^1 はそれぞれ独立にアルカリ金属、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、またはセシウムである。一実施形態では、 M^1 はそれぞれカリウムまたはナトリウム、好ましくはナトリウムであり、 Z^1 は式(6)で定義される通りである。 Z^1 基の具体例は下記式(6a)の二価の基である。

10

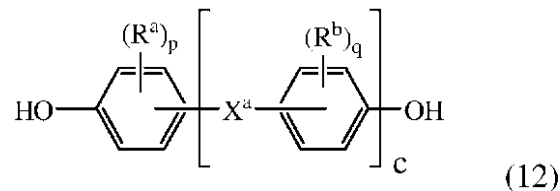
【化16】



式中、Qは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、または $-C_yH_{2y}-$ (y は1~5の整数)もしくはそのハロゲン化誘導体(ペルフルオロアルキレン基を含む)である。具体的な実施形態では、式(6)のQは2,2-イソプロピリデンである。アルカリ金属塩(11)は、金属の水酸化物または炭酸塩と下記式(12)の芳香族ジヒドロキシ化合物との反応によって得られ得る。

20

【化17】



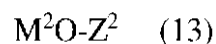
式中、 R^a 、 R^b 、 X^a 、および c は、式(6)に記載されている通りである。一実施形態では、ジヒドロキシ化合物2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」または「BPA」)を使用できる。反応性中間体：アルカリ金属塩(11)のモル比は0.9:1~1.1:1であり得る。

30

【0030】

一実施形態では、重合は、連鎖停止剤の存在下で実施される。連鎖停止剤は、上記の単官能性化合物の添加によって、イミド化中に形成できるか、またはイミド化後に添加できる。そのような連鎖停止剤としては、単官能性ビスフタルアミド、または下記式(13)のモノヒドロキシ芳香族化合物のアルカリ金属塩が挙げられる。

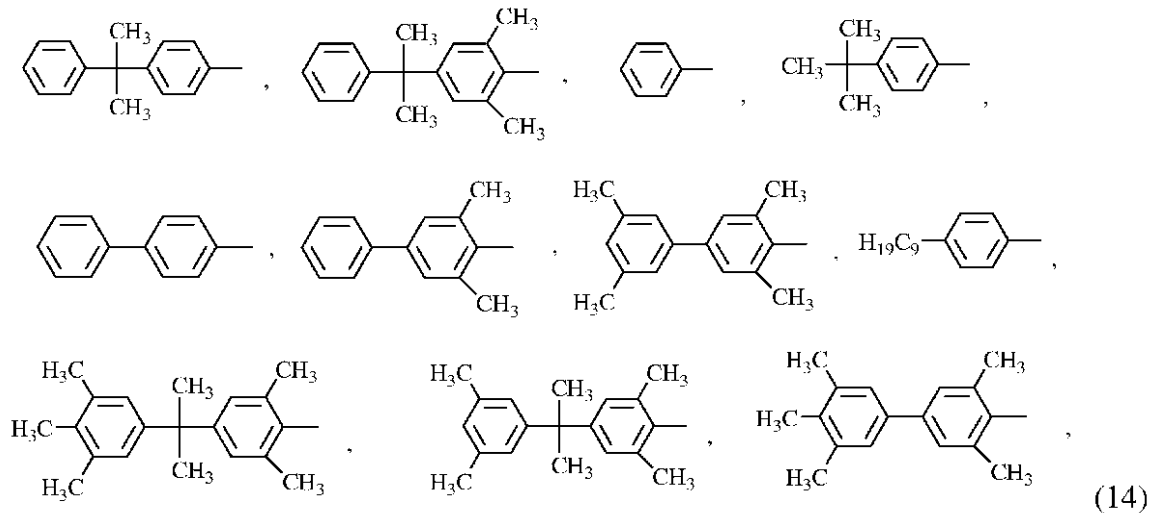
【化18】



式中、 M^2 は、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、またはセシウムである。一実施形態では、 M^2 は、カリウムまたはナトリウム、好ましくはナトリウムである。式(13)中の Z^2 は、例えば、下記式(14)：

40

【化 19】



10

の基またはこれらの少なくとも1つを含む組み合わせであり得る。連鎖停止剤は、ポリマーの末端基の種類を制御し、ポリマーの分子量を調整するのに有用である。

【0031】

重合は、ポリエーテルイミドを製造するのに有効な既知の条件下で実施できる。そのような条件は、例えば、米国特許第6,235,866号明細書および米国特許第6,265,521号明細書に記載されている。

20

【0032】

概して、重合は、沸点が100 超または150 超である比較的無極性の非プロトン性溶媒中で実施できる。適した溶媒としては、oDCB、ジクロロトルエン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ジフェニルスルホン、スルホラン、またはモノアルコキシベンゼン（アニソール、ペラトロール、ジフェニルエーテルもしくはフェネトールなど）が挙げられるが、これらに制限されない。一実施形態では、溶媒はoDCBである。1つ以上の他の溶媒が、望ましい溶解度を実質的に悪影響を及ぼさないことを条件として、任意選択的にoDCBと共に存在し得る。

30

【0033】

使用した反応条件下、特に温度で実質的に安定である相間移動触媒の存在下で重合を実施できる。相間移動触媒は、イミド化に使用した触媒と同じであっても、異なってもよい。重合のための典型的な相間移動触媒としては、ヘキサ(C₁₋₈アルキル)グアニジニウムおよび、-ピス(ペンタ(C₁₋₈アルキル)グアニジニウム)アルカン塩などのグアニジニウム塩が挙げられる。対イオンは、亜硝酸塩、硝酸塩、メシレート、トシラート、またはハロゲン化物、例えば塩化物であり得る。典型的な触媒はヘキサエチルグアニジニウムクロリド(HEGCl)である。

【0034】

少なくとも110、好ましくは150~275、または175~225で重合を実施できる。110未満の温度では、反応速度が経済的な運転にとって遅すぎる可能性がある。大気圧または超大気圧が、例えば最大5気圧まで、溶媒を蒸発によって失うことなく高温の使用を容易にすることができる。

40

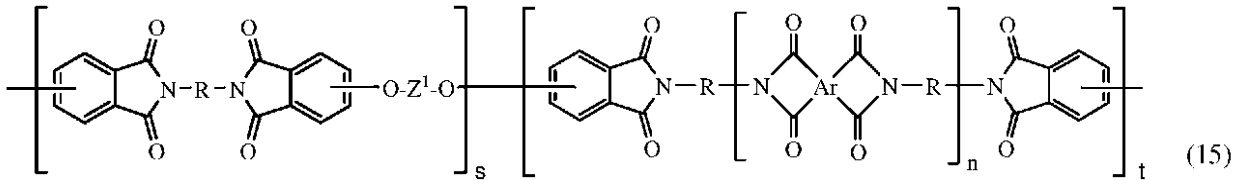
【0035】

一実施形態では、アルカリ金属塩(11)、任意選択的に連鎖停止剤、および相間移動触媒を反応性中間体組成物に直接添加する。

【0036】

重合によって、下記式(15)のポリエーテルイミドが生成される。

【化 2 0】



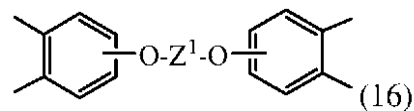
式中、 $s + t$ は 2 以上、または 5 以上、例えば 2 ~ 1000、または 5 ~ 500、または 10 ~ 100 であり、R、Ar、および Z^1 は、式 (2)、(4) および (6) において上記で定義した通りである。

10

【0037】

一実施形態では、芳香族二無水物 (4) の構造は、ジヒドロキシ芳香族化合物 (12) のアルカリ金属塩の構造に対応する。これらの実施形態では、芳香族二無水物 (4) の Ar 基は下記式 (16) のものである。

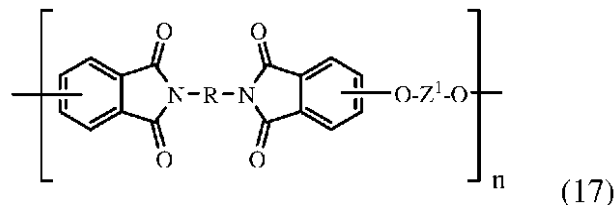
【化 2 1】



式中、 Z^1 はヒドロキシ芳香族化合物 (12) のジアルカリ金属塩のものと同じである。本実施形態では、ポリエーテルイミドは下記式 (17) のものである。

20

【化 2 2】



式中、 n は 2 以上、または 5 以上、例えば 2 ~ 1000、または 5 ~ 500、または 10 ~ 100 である。

30

【0038】

一実施形態では、重合によって、15 ~ 40 質量%のポリエーテルイミド、または 17 ~ 35 質量%のポリエーテルイミドが生成される。一実施形態では、重合によって、溶媒および製造したポリマーの合計質量に対して、固形分を基準として 20 ~ 30 質量%のポリエーテルイミドが生成される。

【0039】

前記実施形態のいずれかにおいて、ポリエーテルイミドは、米国材料試験協会 (ASTM) D 1238 によって、340 ~ 370 で 6.7 kg 質量を用いて測定されるメルトインデックスが 0.1 ~ 10 g / 分であり得る。一実施形態では、ポリエーテルイミドは、ポリスチレン標準を用いてゲル浸透クロマトグラフィーで測定される質量平均分子量 (Mw) が 1,000 ~ 150,000 g / モル (Da) であり得る。一実施形態では、ポリエーテルイミドの Mw は 10,000 ~ 80,000 Da である。そのようなポリエーテルイミドは、典型的には、 m -クレゾール中 25 で測定される固有粘度が 0.2 dl / g 超、またはより具体的には、0.35 ~ 0.7 dl / g である。ポリエーテルイミドは、多分散指数 (PDI) が 2.1 ~ 2.5、または 2.2 ~ 2.4 であり得、PDI* が 1.1 ~ 1.9、または 1.3 ~ 1.7 であり得る。

40

【0040】

以下の非限定的な実施例は、本明細書に開示される方法および組成物をさらに例証する。

【実施例】

50

【 0 0 4 1 】

実施例に使用した材料を表 1 に列挙する。

【表 1】

呼称	化学的記載	供給元
DDS	4,4-ジアミノジフェニルスルホン	Aldrich
mPD	m-フェニレンジアミン	Dupont
4-CIPA	4-クロロフタル酸無水物	SABIC
3-CIPA	3-クロロフタル酸無水物	SABIC
PA	フタル酸無水物	Aldrich
H ₃ PO ₄	リン酸	Fischer
Na ₂ BPA	ビスフェノール A ニナトリウム	SABIC
oDCB	o-ジクロロベンゼン	Fischer
HEGCl	ヘキサエチルグアニジニウムクロリド	SABIC
BPADA	ビスフェノール A ニ無水物	SABIC

10

実施例で記載されている量は、特定された組成物の合計質量に対する質量% (w t . %) におけるものである。

【 0 0 4 2 】

実施例 1

機械的攪拌器と、還流冷却器を取り付けたディーン・スターク受器と、窒素掃引維持手段とを備えた 1 L の 3 つ口丸底フラスコに、oDCB (4 3 4 g)、BPADA (7 . 8 0 8 6 g、0 . 0 1 5 m o l)、および 4 - C I P A (4 8 . 7 9 8 0 g、0 . 2 6 7 m o l) を封入した。フラスコ中に存在する無水物官能基の 1 0 % が BPADA の形態であった。その後、mPD (1 6 . 2 2 1 1 g、0 . 1 5 m o l) および H E G C l (1 . 2 9 5 5 m m o l、0 . 3 4 2 g) をフラスコに添加し、フラスコを窒素で 1 0 分間フラッシュした。フラスコを、外側に油浴を用いて 1 8 5 に加熱した。水および oDCB を頂部で凝縮し、受器の収集アーム (c o l l e c t i o n a r m) から除去した。反応から回収した水の大部分が還流で 1 時間後になくなった。2 時間後の凝縮した頂部の水分濃度は 1 5 p p m であった。合計 6 5 g の oDCB を反応時間の間に頂部で取り出した。混合物を 3 時間還流させて、ほとんど可溶性混合物を得た。容器の内側へのビスフタルアミド中間体の付着は見られなかった。容器中のビスフタルアミド中間体の % 固形分が 1 7 質量% となるまで、蒸留によって oDCB を除去した。窒素掃引を最小に調整して、いずれのさらなる濃度のビスフタルアミド中間体を得た。混合物を 1 8 0 で維持した。

20

30

【 0 0 4 3 】

機械的攪拌器を磁気攪拌子に交換したこと以外は上記のように構成した別の容器に、oDCB 中のビスフェノール A ニナトリウム塩の 1 4 . 5 4 質量% スラリー 2 4 2 . 5 8 g (3 5 . 2 7 g、0 . 1 2 9 7 m o l) および追加の 2 8 . 8 2 g の oDCB と窒素下で封入した。容器を、外側で油浴を用いて還流まで加熱し、磁気で攪拌した。合計 2 5 m L の oDCB を頂部で取り出した。2 5 m L を頂部で取り出した後の頂部で凝縮した水分濃度は 1 6 p p m であった。油浴を 1 8 0 に維持し、その後、窒素圧を用いて、ビスクロロオリゴマーポライミドを含む容器に 1 2 分間にわたってカニューレで導入した (c a n n u l a t e d)。その後、フラスコを乾燥 oDCB で濯ぎ、次いでこの oDCB を重合容器にカニューレで導入した。oDCB の濯ぎ液を容器に添加した後すぐに、1 . 1 0 g (製造したポリマーの量に対して 1 . 2 5 質量%) の乾燥リン酸カリウム (K P の粒子の 9 0 % が直径 < 7 0 μ m) を反応混合物に添加した。重合容器上の油浴を 2 0 0 で保持した。反応混合物は 2 0 分以内に半透明となり、これは、すべての B P A ニナトリウム塩が反応したことを示す。

40

【 0 0 4 4 】

重合を 8 時間進行させた。ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) によって、分子形成を経時的に見た (図 1)。反応が約 3 時間で M w プラトーに到達した。8 時間の反応時間

50

後、120 mLのoDCBを容器に添加した。その後、 H_3PO_4 (1.512 gの85% H_3PO_4)を用いて160 で1時間、重合を抑制した。ポリマーの最終Mwは40318であり、PDIは2.390、 $PDI^*(M_z/M_w)$ は1.514であり、これらは、GPCによって決定した。ポリマーは、2000 Da未満の物質を1.64質量%と、4000 Da未満の物質を3.60質量%とを含んでいた。

【0045】

実施例 2

BPADA由来の無水物が20%存在すること以外は実施例1について上記で説明した通り、イミド化を繰り返した。反応性中間体を含む生じた組成物は、180 で、17%固形分で、oDCBにほとんど可溶であった。

【0046】

実施例 3

BPADA由来の無水物が50%存在すること以外は実施例1について上記で説明した通り、イミド化を繰り返した。反応性中間体を含む生じた組成物は、180 で、17%固形分で、oDCBに完全に可溶であった。

【0047】

実施例 4

機械的攪拌器と、還流冷却器を取り付けたディーン・スターク受器と、溶媒補充システムと、窒素掃引維持手段と備えた1 Lの4つ口ジャケット付き反応器に、4-ClPA (125.61 g) ; およびoDCB (700 g) を封入した。攪拌機速度を300 rpmに設定し、反応器を、反応器ジャケットにより熱油を循環させる油浴を用いて140 に加熱し、その後0.2 mol%のHEGClを反応器に添加し、続いてmPD (37 gr) を1.5時間にわたってゆっくり添加した。反応器中の初期の%固形含量は17.5%であった。mPDの添加が完了した後、油浴を185 に加熱し、水/oDCB混合物を頂部で凝縮し、受器の収集アームから除去した。混合物を180 で維持し、その間、反応の水とoDCBとの混合物を、ディーン・スターク受器により連続的に除去した。6時間後、ディーン・スターク中の水分濃度は<50 ppmであった。次に、0.8 mol%の追加のHEGClを反応器に添加し、反応を1時間余分に続けた。反応の合計期間は7時間であり、19%固形分の最終含量を達成した。

【0048】

実施例 5

機械的攪拌器と、還流冷却器を取り付けたディーン・スターク受器と、溶媒補充システムと、窒素掃引維持手段とを備えた1 Lの4つ口ジャケット付き反応器に、134.55 gの4-ClPA、11 gのビスフェノールジフタル酸無水物 (BPADA) および700 gのoDCBを封入した。攪拌機速度を300 rpmに設定し、油浴を反応器ジャケットにより熱油を循環させる油浴を用いて140 に加熱し、その後、0.2 mol%のHEGClを、反応器に添加し、続いて1.5時間の間、42 gのmPDをゆっくりと添加した。反応器中の初期の%固形含量は20%であり、フラスコ中に存在する無水物官能基の合計5 mol%がBPADAの形態であった。mPDの添加が完了した後、油浴を185 に加熱し、水/oDCB混合物を頂部で凝縮し、受器の収集アームから除去した。混合物を180 で維持し、その間、反応の水とoDCBとの混合物を、ディーン・スターク受器により連続的に除去した。6時間後、ディーン・スターク中の水分濃度は<50 ppmであった。次に、0.8 mol%の追加のHEGClを反応器に添加し、反応を1時間余分に続けた。反応の合計期間は7時間であり、22%固形分の最終含量を達成した。

【0049】

実施例 6

実施例5について説明したのと同じイミド化反応手順に従ったが、バッチサイズを増加させ、151.15 gの4-ClPA、25 gのBPADA、700 gのoDCBおよび50 gのmPDの分量を用いた。反応器中の初期の%固形含量は22.5%であり、フラスコ中に存在する無水物官能基の合計10 mol%がBPADAの形態であった。7時間

10

20

30

40

50

後、反応を完了し、26%固形分の最終含量を達成した。

【0050】

17.5%および20%初期の固形分で調製したバッチも、26%の最終固形分を生成した。

【0051】

実施例7

実施例5について説明したのと同じイミド化反応手順に従ったが、バッチサイズを増加させ、147.18gの4-CLPA、55gのBPADA、700gのoDCBおよび55gのmPDの分量を用いた。反応器中の初期の%固形含量は25%であり、フラスコ中に存在する無水物官能基の合計20mol%がBPADAの形態であった。7時間後、

10

【0052】

17.5%、20%、および22.5%の初期の固形分で調製したバッチも、31%の最終固形分を生成した。

【0053】

実施例8

実施例5について説明したのと同じイミド化反応手順に従ったが、バッチサイズを増加させ、165.61gの4-CLPA、78gのBPADA、700gのoDCBおよび65gのmPDの分量を用いた。反応器中の初期の%固形含量は27.5%であり、フラスコ中に存在する無水物官能基の合計25mol%がBPADAの形態であった。7時間後、

20

【0054】

17.5%、20%、22.5%、および25%初期の固形分で調製したバッチも、32%の最終固形分を生成した。

【0055】

実施例9

実施例5について説明したのと同じイミド化反応手順に従ったが、バッチサイズを増加させ、173.42gの4-CLPA、110gのBPADA、750gのoDCBおよび74gのmPDの分量を用いた。反応器中の初期の%固形含量は30%であり、フラスコ中に存在する無水物官能基の合計30mol%がBPADAの形態であった。7時間後、

30

【0056】

実施例10

実施例5について説明したのと同じイミド化反応手順に従ったが、バッチサイズを増加させ、155.36gの4-CLPA、150gのBPADA、750gのoDCBおよび78gのmPDの分量を用いた。反応器中の初期の%固形含量は30%であり、フラスコ中に存在する無水物官能基の合計40mol%がBPADAの形態であった。7時間後、

【0057】

17.5%、20%、22.5%、25%、27.5%、30%、および32.5%初期の固形分で調製したバッチも、37%の最終固形分を生成した。

40

【0058】

実施例4~10のビスフタルアミド中間体を次の一般手順に従って重合した。補償型添加漏斗に望ましい量の~24%固形分のBPA二ナトリウム塩/oDCBスラリーを封入し、反応器の口の1つに取り付け、添加漏斗の内容物を窒素下で反応器に放出した。放出操作は完了するのに約30分要した。反応器を還流で維持し、43,000~47,000Daの範囲内のMwプラトーに到達するまで重合を継続させた。その時点で、H₃PO₄(2.35gの85%H₃PO₄)を用いて160で1時間重合を抑制した。

【0059】

実施例4~10から得られたデータを、それぞれ表2に示す。

50

【表 2】

実施例番号	BPADA (mol%)	初期固形分 (%)	最終固形分 (%)	mPD (g)	ポリマーバッチサイズ (g)
4	0	17.5	19	37	203
5	5	20	22	42	230
6	10	22.5	26	50	274
7	20	25	31	55	301
8	25	27.5	32	65	356
9	30	30	34	74	406
10	40	30	37	78	427

10

表 2 のデータは、イミド化反応の初期および最終の % 固形分の両方が、BPADA の濃度を増加させることによって増加し得ることを示す。実施例 5 ~ 10 では、初期の固形分が 20 ~ 30 % であり、最終の固形分が 22 ~ 37 % であった。BPADA なし (実施例 4) では、反応混合物の高い粘度により、初期の固形分の量が 17.5 % に制限され、最終の固形分が 19 % に制限された。

【0060】

データは、処方中の BPADA の mol % の増加によって、mPD の量が増加し、より高い開始時の % 固形分 (初期の固形分) で反応を継続させ、より大きいバッチサイズ (ポリマーバッチサイズ) をもたらす一方で、プロセス条件の残り (例えば、攪拌の rpm、温度) を変化させないようにすることを示す。

20

【0061】

実施例 11

機械的攪拌器と、還流冷却器を取り付けたディーン・スターク受器と、溶媒補充システムと、窒素掃引維持手段と備えた 1 L の 4 つ口ジャケット付き反応器に、96.71 g (0.53 mol) の 4-CLPA; 30.18 g (0.279 mol) の mPD、反応溶媒として oDCB を封入した。反応器を、反応器ジャケットにより熱油を循環させる油浴を用いて、油浴中で 185 °C に加熱した。水および oDCB を頂部で凝縮し、受器の収集アームから除去した。その後、6.16 g (0.0139 mol) の 4,4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (6-FDA) を、反応器の端に存在するように、mPD を封入してから 1 時間後に添加し、6-FDA の形態の無水物官能基を合計 5 mol %、反応触媒として 0.2 mol % の HEGCl を反応器に封入した。油浴を 180 °C で 6 時間維持し、その間、反応の水と oDCB との混合物を、ディーン・スターク受器により連続的に除去した。その後、追加の 0.8 mol % HEGCl を反応器に添加し、反応をさらに 1 時間継続した。反応の合計期間は 7 時間であり、新鮮な oDCB を反応器に連続して添加して、固形含量を 11 % に保った。

30

【0062】

補償型添加漏斗に無水ベースで 67.32 g の純粋な BPA 二ナトリウム塩を含む 306 g の BPA 二ナトリウム塩 / oDCB スラリーを封入し、その後、補償型添加漏斗を反応器の口の 1 つに取り付け、内容物を窒素下で反応器に放出した。放出操作は約 30 分で完了した。反応器を還流で維持し、反応が 55,571 Da の Mw プラトーに到達するまで、重合を継続させた。その後、H₃PO₄ (2.35 g の 85 % H₃PO₄) を用いて 160 °C で 1 時間、重合を抑制した。ポリマーの最終 Mw は 54,477 Da であり、Tg は 224.1 °C であった。

40

【0063】

実施例 12

96.2 g の 4-CLPA、30 g の mPD、4.47 g のベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、および反応溶媒として oDCB を用いて、実施例 11 に記載されたものと同じイミド化プロトコールを使用した。合計 5 mol % の無水物官能基が BTDA の形態であった。

【0064】

50

その後、イミド化反応の生成物を、実施例 11 に記載された手順に従って、無水ベースで 67.09 g の BPA ナトリウム塩を含む 297.5 g の BPA 塩スラリーを封入した後に重合し、反応が 54,893 Da の Mw プラトーに到達した。その後、 H_3PO_4 (2.37 g の 85% H_3PO_4) を用いて、160 で 1 時間、重合を抑制した。ポリマーの最終 Mw は 54,105 Da であり、Tg は 222.47 であった。

【0065】

実施例 13

96.11 g の 4-ClPA、30.1 g の mPD、3.45 g のビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物 (BOTDA)、および反応溶媒として oDCB を用いて、実施例 11 に記載されたものと同じイミド化プロトコールを使用した。合計 5 mol % の無水物官能基が BOTDA の形態であった。無水ベースで 67.13 g の純粋な BPA ナトリウム塩を含む 295 g の BPA 塩スラリーを封入した後、実施例 8 に記載された手順にしたがってイミド化反応の生成物を重合し、反応が 54,825 Da の Mw プラトーに到達した。その後、 H_3PO_4 (2.33 g の 85% H_3PO_4) を用いて 160 で 1 時間、重合を抑制した。ポリマーの最終 Mw は 54,223 Da であり、Tg は 222.05 であった。

【0066】

実施例 11 ~ 13 の収集データを表 3 に示す。

【表 3】

イミド化	芳香族二無水物 (DA)	6-FDA	BTDA	BOIDA
	%固形分	11%	11%	11%
	Mol % DA	5%	5%	5%
重合	Mw 抑制 (Da)	54,477	54,105	54,223
	溶解度 (oDCB)	はい	はい	はい
	Tg (°C)	224.1	222.47	222.05

実施例 11 ~ 13 の結果は、イミド化反応が、BPADA に加えて、様々な芳香族二無水物に拡張できることを示す。さらに、Tg の増加が見られた。

【0067】

実施例 14

機械的攪拌器と、還流冷却器を取り付けたディーン・スターク受器と、溶媒補充システムと、窒素掃引維持手段と備えた 1 L の 4 つ口ジャケット付き反応器に、120.4 g の 3-ClPA; 101.7 g の 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS); 42.617 g の BPADA、および反応溶媒として 1340 g の oDCB を封入した。反応器を反応器ジャケットにより熱油を循環させる油浴を用いて 185 に加熱した。水および oDCB を頂部で凝縮し、受器の収集アームから 2 時間除去し、その後 0.83 mL の 20% 固形分 HEGCl / oDCB 溶液を封入して、反応を触媒した。その後、追加の 11.63 g の 3-ClPA を反応器に添加した。合計 20 mol % の無水物官能基が BPADA の形態であった。その後、追加の 3.32 mL の 20% 固形分 HEGCl / oDCB 溶液を封入し、油浴を 180 で 7 時間維持し、その間、反応の水と oDCB との混合物を、ディーン・スターク受器により連続的に除去した。反応の合計期間は 7 時間であり、新鮮な oDCB を反応器に連続して添加して、14% 固形分に固形含量を保った。

【0068】

補償型添加漏斗に、無水ベースで 85.5 g の BPA ナトリウム塩を含む 365.6 g の BPA ナトリウム塩 / oDCB スラリーを封入し、その後、補償型添加漏斗を反応器の口の 1 つに取り付け、内容物を窒素下で反応器に放出した。放出操作の完了まで約 30 分を要した。反応器を還流で維持し、反応が 50831 Da の Mw プラトーに到達するまで、重合を継続させた。その後、 H_3PO_4 (2.2 mL の 85% H_3PO_4) を用い

て160 で1時間、重合を抑制した。その後、654gのベラトロールを反応器に封入して、ポリマーを溶液中に保ち、20%ポリマー固形含量で最終溶媒比は40:60(ベラトロール:ODCB)であった。

【0069】

実施例15

143gの3-CLPA; 101.3gの4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS); 10.5gのBPADA、および反応溶媒として1340gのDCBを用いて、実施例14で説明したのと同じイミド化プロトコルを使用した。合計5mol%の無水物官能基がBPADAの形態であった。その後、実施例14に記載された手順にしたがって、無水ベースで84.9gのBPA二ナトリウム塩を含む363.1gのBPA塩スラリーを封入した後、反応性組成物を重合し、反応が52,290DaのMwプラトーに到達した。その後、H₃PO₄(2.2mLの85%H₃PO₄)を用いて、160 で1時間、重合を抑制した。次いで、650gのベラトロールを反応器に封入して、ポリマーを溶液中に保ち、20%ポリマー固形含量で最終溶媒比が40:60(ベラトロール:ODCB)であった。ポリマーの最終Mwは50,920Daであり、Tgは263.05であった。

10

【0070】

実施例16

84.15gの3-CLPA; 60gの4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS); 3.55gのピフェノールジフタル酸無水物(BPDA)、および反応溶媒として790gのODCBを用いて、実施例14で説明したのと同じイミド化プロトコルに従った。合計5mol%の無水物官能基がBPDAの形態であった。次いで、実施例14に記載された手順にしたがって、無水ベースで58.78gのBPA二ナトリウム塩を含む250.45gのBPA塩スラリーを封入した後、反応性組成物を重合し、反応が55,706DaのMwプラトーに到達した。その後、H₃PO₄(1.3mLの85%H₃PO₄)を用いて、160 で1時間、重合を抑制した。その後、380gのベラトロールを反応器に封入して、ポリマーを溶液中に保ち、20%ポリマー固形含量で最終溶媒比が40:60(ベラトロール:ODCB)であった。ポリマーの最終Mwは51,225Daであり、Tgは271.6であった。

20

【0071】

実施例17

83.58gの3-CLPA; 60.1gの4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS); 5.35gの6-FDA、および反応溶媒として790gのODCBを用いて、実施例14で説明したのと同じイミド化プロトコルに従った。合計5mol%の無水物官能基が6-FDAの形態であった。次いで、無水ベースで58.27gのBPA二ナトリウム塩を含む248.3gのBPA塩スラリーを封入した後、実施例14に記載された手順にしたがって、反応性組成物を重合し、反応が51,181DaのMwプラトーに到達した。その後、H₃PO₄(1.3mLの85%H₃PO₄)を用いて、160 で1時間、重合を抑制した。その後、380gのベラトロールを反応器に封入してポリマーを溶液中に保ち、20%ポリマー固形含量で最終溶媒比が40:60(ベラトロール:ODCB)であった。ポリマーの最終Mwは48,651Daであり、Tgは270.69であった。

30

40

【0072】

実施例18および19

83.6gの3-CLPA; 60gの4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS); 3.89gのBTDA、および反応溶媒として790gのODCBを用いて、実施例14で説明したのと同じイミド化プロトコルを使用した。合計5mol%の無水物官能基がBTDAの形態であった。次いで、実施例14に記載された手順にしたがって、無水ベースで58.89gのBPA二ナトリウム塩を含む258.1gのBPA塩スラリーを封入した後、反応性組成物を重合し、反応が55,101DaのMwプラトーに到達し

50

た。その後、 H_3PO_4 (1.3 mLの85% H_3PO_4) を用いて、160 で1時間、重合を抑制した。その後、380 gのベラトロールを反応器に封入してポリマーを溶液中に保ち、20%ポリマー固形含量で最終溶媒比が40:60 (ベラトロール: oDCB) であった。ポリマーの最終Mwは55,474 Daであり、Tgは269.35 であった。

【0073】

上記と同様のイミド化プロトコールを使用して、BTDAについての第2のデータ点を得た。

【0074】

実施例16~19からのデータを表4に示す。

10

【表4】

イミド化	芳香族二無水物 (DA)	BPDA	6FDA	BTDA	BTDA
	%固形分	14%	14%	14%	14%
	Mol % DA	5%	5%	5%	10%
重合	Mw 抑制 (Da)	51,225	48,651	55,474	54,058
	溶解度 (ベラトロール)	はい	はい	はい	はい
	Tg (°C)	271.65	270.69	269.35	271.74

20

【0075】

実施例16~18の結果は、イミド化反応が、様々なジアミンおよび芳香族二無水物に拡張できることを示す。さらに、Tgの増加が見られた。

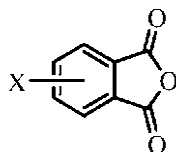
【0076】

特許請求の範囲は、以下の態様によってさらに例示される。

【0077】

態様1. 下記式:

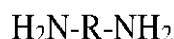
【化23】



30

の置換無水フタル酸と、下記式:

【化24】



のジアミンとを、反応中の無水物官能基の合計モルに対して10~50モル%の量の芳香族二無水物の存在下で反応させるステップを含み;

反応性中間体組成物を生成するのに有効な条件下で、反応器内で、非プロトン性溶媒中で反応を実施し;

40

上記式中、Xは、ハロゲンまたはニトロ基を含み、Rは、 C_{6-20} 芳香族炭化水素基もしくはそのハロゲン化誘導体、直鎖もしくは分岐鎖 C_{2-20} アルキレンもしくはそのハロゲン化誘導体、または C_{3-8} シクロアルキレンもしくはそのハロゲン化誘導体を含む

反応性中間体組成物の製造方法。

【0078】

態様2. 非プロトン性溶媒が、o-ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ジフェニルスルホン、スルホラン、アニソール、ベラトロール、ジフェニルエーテル、フェネトール、または前記の非プロトン性溶媒の少なくとも1つを

50

含む組み合わせを含むか、あるいは好ましくは、非プロトン性溶媒が *o*-ジクロロベンゼンを含む態様 1 の方法。

【0079】

態様 3 . 合計無水物基 : ジアミンのモル比が、1 . 98 : 1 ~ 2 . 2 : 1、好ましくは 2 : 1 ~ 2 . 1 : 1 である態様 1 または態様 2 の方法。

【0080】

態様 4 . 相間移動触媒の存在下で ; モノ無水物、モノアミン、またはモノフタルアミド連鎖停止剤の存在下で ; 少なくとも 110 °C、または 150 °C ~ 275 °C、好ましくは 175 °C ~ 225 °C の温度で ; 最大 45 psig (ゲージ) (最大 310 kPa)、または 1 ~ 10 psig (6 . 89 ~ 68 . 9 kPa)、好ましくは 3 ~ 7 psig (20 . 7 ~ 48 . 3 kPa) の圧力下で反応させる態様 1 ~ 3 のいずれか 1 つ以上の方法。

10

【0081】

態様 5 . 中間体組成物の成分が、芳香族二無水物が存在しないこと以外は同じ条件の下で実施した同じ反応によって得られる中間体組成物の成分よりも少なく反応器の壁に付着し、最終ポリマーにおけるモノマーの残存がより少なく、重合反応時間がより速く、固形含量の質量%がより高く、それにより製造設備のより多くのスループットを可能にする態様 1 ~ 4 のいずれか 1 つ以上の方法。

【0082】

態様 6 . 180 °C での中間体反応組成物の成分の溶解度が、芳香族二無水物がないこと以外は同じ条件下で実施される同じ反応によって得られる中間体組成物の成分の 180 °C での溶解度を超える態様 1 ~ 5 のいずれか 1 つ以上の方法。

20

【0083】

態様 7 . 態様 1 ~ 6 のいずれか 1 つ以上の方法中間体反応組成物の 180 °C での固形分の質量%が、芳香族二無水物がないこと以外は同じ条件下で実施される同じ反応によって得られる中間体組成物の 180 °C での固形分の質量%より多い。

【0084】

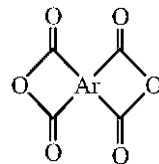
態様 8 . 態様 1 ~ 7 のいずれか 1 つ以上の方法芳香族二無水物の量が、無水物官能基の合計モルに対して 10 ~ 35 モル%であり、好ましくは、芳香族二無水物の量が、無水物官能基の合計モルに対して 20 ~ 30 モル%である。

【0085】

態様 9 . 芳香族二無水物が、下記式 :

30

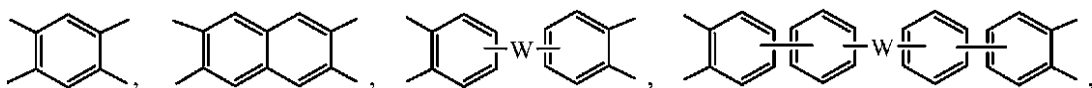
【化 25】



のものであり、式中、Ar は、少なくとも 1 個の芳香族基を含む四価の C₆-₃-₆ 炭化水素であり、好ましくは Ar は、下記式 :

40

【化 26】



の基であり、式中、W は単結合、-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、C₁-₁₈ 炭化水素、または -O-Z-O- (式中、Z は C₁-₁₂ 炭化水素) であり、好ましくは、W は、単結合、-O-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、フェニレン、-OC₆H₄O-、または -O-Z-O- (式中、Z は C₃-₁₂ アルキリデン、または 4 ~ 6 個の炭素原子の環サイズを有する C₄-₁₂ シクロアルキリデン) である態様 1 ~ 8 のいずれか 1 つ以上の方法。

50

【0086】

態様10．芳香族二無水物が、4,4'-ビスフェノールA二無水物、3,4'-ビスフェノールA二無水物、3,3'-ビスフェノールA二無水物、2,2'-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ブタン二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2'-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ヒドロキノンジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-[[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビス(オキシ)]ビス-1,3-イソベンゾフランジオン、3,4,9,10-ペリレン-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、または前記の無水物の少なくとも1つを含む組み合わせであり；好ましくは、芳香族二無水物が、4,4'-ビスフェノールA二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、ヒドロキノンジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、または前記の無水物の少なくとも1つを含む組み合わせであり；より好ましくは、芳香族二無水物が、ビスフェノールA二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、または前記の無水物の少なくとも1つを含む組み合わせである態様9の方法。

10

20

【0087】

態様11．反応性ポリエーテルイミド中間体の存在量が、反応質量の合計質量に対して15～35質量%固形分であり；好ましくは、反応性ポリエーテルイミド中間体の存在量が、反応成分の合計質量に対して20～30質量%固形分である態様1～10のいずれか1つ以上の方法。

【0088】

態様12．Xがハロゲンを含み；Rが式(3)の二価の基であり、式中、 Q^1 が-O-、
-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-P(R^a)(=O)-（式中、R^aはC₁-8アルキルまたはC₆-12アリール）、-C_yH_{2y}-（式中、yは1～5の整数）もしくはそのハロゲン化誘導体、または-(C₆H₁₀)_z-（式中、zは1～4）である態様1～11のいずれか1つ以上の方法。

30

【0089】

態様13．Rが、m-フェニレン、p-フェニレン、ビス(4,4'-フェニレン)スルホン、ビス(3,4'-フェニレン)スルホン、ビス(3,3'-フェニレン)スルホン、またはこれらの少なくとも1つを含む組み合わせである態様1～12のいずれか1つ以上の方法。

【0090】

態様14．置換無水フタル酸が、4-クロロフタル酸無水物を含み；ジアミンが、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、またはこれらの少なくとも1つを含む組み合わせであり；芳香族二無水物がビスフェノールA二無水物である態様1～13のいずれか1つ以上の方法。

40

【0091】

態様15．置換無水フタル酸が、3-クロロフタル酸無水物を含み；ジアミンが、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、またはこれらの少なくとも1つを含む組み合わせであり；芳香族二無水物がビスフェノールA二無水物である態様1～13のいずれか1つ以上の方法。

50

【0092】

態様16．態様1～15のいずれか1つ以上の方法によって得られた反応性中間体組成物とジヒドロキシ芳香族化合物のアルカリ金属塩とを、非プロトン性溶媒と相間移動触媒を含む重合混合物中で、ポリエーテルイミドの製造に有効な条件下で反応させるステップを含むポリエーテルイミドの製造方法。

【0093】

態様17．重合混合物が、モノヒドロキシ芳香族化合物のアルカリ金属塩をさらに含む態様16の方法。

【0094】

態様17．ポリエーテルイミドの存在量が、重合混合物の合計質量に対して15～40質量%固形分であり、好ましくは、ポリエーテルイミドの存在量は、重合混合物の合計質量に対して17～35質量%固形分である態様16または17の方法。

10

【0095】

組成物、方法、および物品は、代替的に、本明細書に開示されているいずれの適切な成分またはステップを含むか、該成分または該ステップからなるか、あるいは本質的になる。組成物、方法、および物品は、先行技術の組成物で使用されているか、または本発明の機能および/もしくは目的の達成に必要でないいずれの構成要素、材料、成分、補助剤または種も含まないか、または実質的に含まないように、追加的に、または代替的に形成され得る。

【0096】

本明細書で開示されているすべての範囲は終点を含み、終点は互いに独立して組み合わせ可能である。「組み合わせ」は、ブレンド、混合物、合金、反応生成物、および同種のものを含む。「a」および「an」および「the」は、本明細書において別段の指示がないか、文脈に明らかに反していない限り、量の限定を示すものではなく、単数形および複数形の両方をカバーすると解釈されるべきである。「または」は、別段の明示がない限り、「および/または」を意味する。明細書全体での「一実施形態」等への言及は、実施形態に関連して記載されている特定の要素が、本明細書に記載の少なくとも1つの実施形態に含まれるか、または他の実施形態では存在していても、存在していなくてもよいことを意味する。加えて、記載された要素は、種々の実施形態で、いずれの適した様式で組み合わせ得る。

20

30

【0097】

「アルキル」は、分岐鎖または直鎖の、不飽和脂肪族 C_{1-30} 炭化水素基、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*s*-ペンチル、*n*-および*s*-ヘキシル、*n*-および*s*-ヘプチル、および、*n*-および*s*-オクチルを含む。「アルケニル」は、少なくとも1つの炭素間二重結合（例えば、エテニル-(-HC=CH₂-)）を有する直鎖もしくは分岐鎖の一価炭化水素基を意味する。「アルコキシ」は、酸素を介して結合しているアルキル基（すなわち、アルキル-O-）、例えばメトキシ、エトキシ、および*sec*-ブチルオキシ基を意味する。「アルキレン」は、直鎖もしくは分岐鎖の飽和二価脂肪族炭化水素基（例えば、メチレン(-CH₂-)または、プロピレン(- (CH₂)₃ -)）を意味する。「シクロアルキレン」は、二価環式アルキレン基、-C_nH_{2n-x}（式中、*x*は、環化によって置換された水素の数）を意味する。「シクロアルケニル」は、すべての環員が炭素である環内に、1つ以上の環および1つ以上炭素間二重結合を有する一価の基（例えば、シクロペンチルおよびシクロヘキシル）を意味する。「アリール」は、フェニル、トロポン、インダニル、またはナフチルなどの特定数の炭素原子を含む芳香族炭化水素基を意味する。接頭辞「ハロ」は、フルオロ、クロロ、プロモ、またはヨード置換基の1つ以上を含む基または化合物を意味する。異なるハロ基（例えば、プロモおよびフルオロ）の組み合わせが存在してもよく、クロロ基のみが存在してもよい。接頭辞「ヘテロ」は、ヘテロ原子である少なくとも1個の環員（例えば、1、2、または3個のヘテロ原子）を含む化合物または基を意味し、ここで、ヘテロ原子は、それぞれ独立にN、O、S、またはPである。「

40

50

置換された」は、置換された原子の通常の価数を超えないことを条件として、水素の代わりに、 C_{1-9} アルコキシ、 C_{1-9} ハロアルコキシ、ニトロ ($-NO_2$)、シアノ ($-CN$)、 C_{1-6} アルキルスルホニル ($-S(=O)_2$ -アルキル)、 C_{6-12} アリールスルホニル ($-S(=O)_2$ -アリール)、チオール ($-SH$)、チオシアノ ($-SCN$)、トシル ($CH_3C_6H_4SO_2-$)、 C_{3-12} シクロアルキル、 C_{2-12} アルケニル、 C_{5-12} シクロアルケニル、 C_{6-12} アリール、 C_{7-13} アリールアルキレン、 C_{4-12} ヘテロシクロアルキル、および C_{3-12} ヘテロアリールから独立して選択される少なくとも1個 (例えば、1、2、3、または4個) の置換基で置換された化合物または基を意味する。

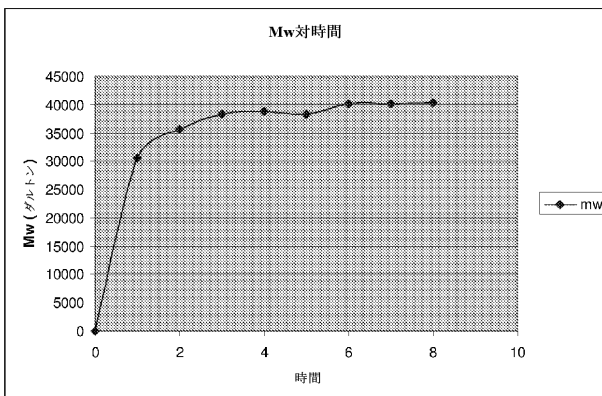
【0098】

すべての参考文献が参照により本明細書に援用される。

【0099】

特定の実施形態について説明したが、現在予測できない可能性がある代替手段、改変、バリエーション、改善、および実質的な均等物を、出願人らまたは当業者が想到し得る可能性がある。したがって、出願時、および補正され得る添付の特許請求の範囲は、すべてのそのような代替手段、改変、バリエーション、改善、および実質的な均等物を包含するものである。

【図1】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2017/068890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D209/48 C08G73/12 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) C07D C08G		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/119660 A1 (KHOURI FARID FOUAD [US] ET AL) 22 May 2008 (2008-05-22) paragraphs [0005], [0026], [0033] - [0041] paragraphs [0050] - [0051], [0054]; claims 1,3,8-10,12,14-15	1-18
Y	WO 01/25196 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 12 April 2001 (2001-04-12) the whole document	1-18
A	US 2005/049384 A1 (KHOURI FARID FOUAD [US] ET AL) 3 March 2005 (2005-03-03) paragraphs [0003], [0006] - [0009], [0021], [0024]; figures; examples	1-18
<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 19 March 2018		Date of mailing of the international search report 27/03/2018
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 Seelmann, Marielle

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/068890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008119660	A1	22-05-2008	NONE

WO 0125196	A2	12-04-2001	AT 265434 T 15-05-2004
			AT 456555 T 15-02-2010
			DE 60010305 D1 03-06-2004
			DE 60010305 T2 12-05-2005
			EP 1222168 A2 17-07-2002
			EP 1426358 A2 09-06-2004
			ES 2219405 T3 01-12-2004
			ES 2338872 T3 13-05-2010
			JP 2003511365 A 25-03-2003
			US 6235866 B1 22-05-2001
			WO 0125196 A2 12-04-2001

US 2005049384	A1	03-03-2005	AT 441686 T 15-09-2009
			AU 2004270624 A1 17-03-2005
			CN 1867613 A 22-11-2006
			EP 1660559 A1 31-05-2006
			ES 2331612 T3 11-01-2010
			JP 2007503437 A 22-02-2007
			KR 20060069849 A 22-06-2006
			US 2005049384 A1 03-03-2005
			WO 2005023903 A1 17-03-2005

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72) 発明者 チオン、ヘンドリック

アメリカ合衆国、45220、オハイオ州、シンシナティ、ラファイエット アベニュー 870

(72) 発明者 ケベド サンチェス、ベルナベ

スペイン、カルタヘナ イー - 30390、ラ アルホラ、アルアマ デ ムルシア ケーエム 13、カレテラ カルタヘナ

(72) 発明者 ミシイーゴ アルバ、カルメン ロシオ

スペイン、カルタヘナ イー - 30390、ラ アルホラ、アルアマ デ ムルシア ケーエム 13、カレテラ カルタヘナ

(72) 発明者 ロドリゲス オルドネス、ファン ジュスティノ

スペイン、カルタヘナ イー - 30390、ラ アルホラ、アルアマ デ ムルシア ケーエム 13、カレテラ カルタヘナ

(72) 発明者 ニエベス レマーチャ、ハビエル

スペイン、カルタヘナ イー - 30390、ラ アルホラ、アルアマ デ ムルシア ケーエム 13、カレテラ カルタヘナ

Fターム(参考) 4J043 PA04 PA08 PA18 PB07 PC016 PC135 QB15 QB26 QB31 QB33

QB45 RA23 RA35 SA06 SB01 TA12 TA14 TA21 TA22 TA41

TA52 TB03 UA121 UA122 UA131 UA132 UA142 UA151 UA152 UA262

UB022 UB062 UB072 UB121 UB122 UB131 UB132 UB151 UB152 UB281

UB282 UB291 UB292 UB301 UB302 UB381 UB401 XA18 XB19

【要約の続き】

のハロゲン化誘導体、またはC₃₋₈シクロアルキレンもしくはそのハロゲン化誘導体を含む。

【選択図】図1