

(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2016-519694

(P2016-519694A)

(43) 公表日 平成28年7月7日(2016.7.7)

(51) Int.Cl.

C09D 201/00 (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
B32B 5/16 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)

F 1

C09D 201/00
C09D 179/08
C09D 7/12
B32B 5/16
B05D 7/24

テーマコード (参考)

4 D 075
4 F 100
4 J 038

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-501977 (P2016-501977)
(86) (22) 出願日 平成26年3月13日 (2014.3.13)
(85) 翻訳文提出日 平成27年11月10日 (2015.11.10)
(86) 國際出願番号 PCT/US2014/025824
(87) 國際公開番号 WO2014/151481
(87) 國際公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
(31) 優先権主張番号 13/843,010
(32) 優先日 平成25年3月15日 (2013.3.15)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 508171804
サビック グローバル テクノロジーズ
ペスローテン フェンノートシャップ
オランダ国 4 6 1 2 ピーエックス・ベル
ゲン・オプ・ゾーム、プラスティクスラ
ン 1
(74) 代理人 100105924
弁理士 森下 賢樹
(72) 発明者 カリヤナラマン、ヴィスワナタン
アメリカ合衆国 インディアナ州 4 7 6
2 0 - 9 3 6 7 マウント バーノン、レ
クサン レーン 1
F ターム(参考) 4D075 BB29Z BB93Z CA44 DB01 DB13
DB21 DB31 DC21 DC24 DC38
EA06 EA10 EC07 EC35 EC53
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水分散ポリエーテルイミド微粉化粒子の製造プロセス、これらの粒子のコーティングと形成プロセス、およびそれから製造された製品

(57) 【要約】

微粉化熱可塑性パウダーの水分散液で纖維を湿潤させるステップを備えるプロセス；微粉化熱可塑性パウダーの水分散液製造プロセス；微粉化粒子の化学的表面架橋プロセス；およびこれらから製造される物品。

【選択図】図 5

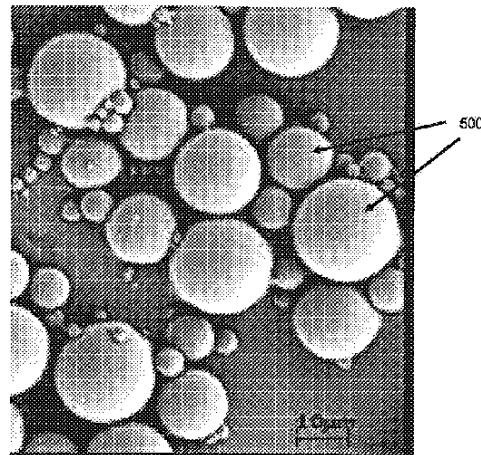


FIG. 5

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

微粉化ポリマー粒子と HLB 値が 9 以上の界面活性剤とを含む水性ポリマーコーティング組成物系であることを特徴とする、基板上のポリマーコーティング。

【請求項 2】

前記コーティングは、コーティングされた物品を 80 ~ 350 の温度に加熱することによって形成される請求項 1 に記載のポリマーコーティング。

【請求項 3】

前記基板は、木材、金属、ガラス、炭素およびプラスチックの内の少なくとも 1 つを含む請求項 1 または 2 に記載のポリマーコーティング。

【請求項 4】

前記水性ポリマーコーティング組成物中の前記ポリマー粒子の 90 体積 % の粒径は 45 μm 以下である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のポリマーコーティング。

【請求項 5】

ポリマー粒子の 90 体積 % の粒径が 45 μm 以下である微粉化ポリマー粒子と、HLB 値が 9 以上の界面活性剤と、を含むことを特徴とする水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 6】

前記ポリマー粒子の形態は球状である請求項 5 に記載の水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 7】

前記界面活性剤の量は、前記ポリマーの質量に対して 1 質量 % 超である請求項 5 または 6 に記載の水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 8】

前記ポリマー粒子はポリエーテルイミドを含む請求項 5 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 9】

前記ポリマー粒子は、ポリエーテルイミドとポリエーテルスルホンの組み合わせを含む請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 10】

前記ポリマー粒子は、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンおよびポリアミドイミドの組み合わせを含む請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 11】

前記組成物中の水質量に対して、50 質量 % 以下の量の極性有機溶媒をさらに含む請求項 5 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 12】

前記有機溶媒は、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランおよびジメチルホルムアミドの内の少なくとも 1 つである請求項 11 に記載の水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 13】

架橋剤、充填剤および顔料の内の少なくとも 1 つをさらに含む請求項 5 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の水性ポリマーコーティング組成物。

【請求項 14】

1 つまたは複数の上層をさらに含む請求項 5 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の水性ポリマーコーティング組成物系である、基板上のポリマーコーティング。

【請求項 15】

微粉化ポリマー粒子と、HLB 値が 9 以上の界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物から形成されることを特徴とするポリマー薄膜。

【請求項 16】

前記薄膜は、前記微粉化粒子を 80 ~ 350 間の温度に加熱することにより形成さ

10

20

30

40

50

れる請求項 15 に記載のポリマー薄膜。

【請求項 17】

前記界面活性剤の量は、前記ポリマーの質量に対して 1 質量 % 超である請求項 15 または 16 に記載の薄膜。

【請求項 18】

前記ポリマー粒子はポリエーテルイミドを含む請求項 15 乃至 17 のいずれか 1 項に記載の薄膜。

【請求項 19】

前記ポリマー粒子は、ポリエーテルイミドとポリエーテルスルホンの組み合わせを含む請求項 15 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の薄膜。 10

【請求項 20】

前記ポリマー粒子は、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンおよびポリアミドイミドの組み合わせを含む請求項 15 乃至 19 のいずれか 1 項に記載の薄膜。

【請求項 21】

架橋剤、充填剤および顔料の内の少なくとも 1 つをさらに含む請求項 15 乃至 20 のいずれか 1 項に記載の薄膜。

【請求項 22】

前記コーティングは架橋している請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のポリマーコーティング。

【請求項 23】

架橋している請求項 15 乃至 21 のいずれか 1 項に記載の薄膜。 20

【請求項 24】

木材、プラスチック、金属およびガラスの内の少なくとも 1 つを含む基板と、ポリエーテルイミドおよびポリエーテルスルホンの内の少なくとも 1 つを含む微粉化粒子から形成された、前記基板上の少なくとも 1 つのコーティングと、を含むことを特徴とする物品。

【請求項 25】

調理器具コーティング結合層、エポキシ強化コーティング、複合 U D テープ、接着剤、金属とフッ素ポリマーを接合する結合層、前記微粉化粒子の架橋コーティングでコーティングされた可溶性ポリマーを含む射出成形または押出し物品、前記微粉化粒子から形成されたコーティングを有する電気伝導体、前記微粉化粒子コーティングを含む光学物品、前記微粉化粒子から形成された強化コーティングを含む木製物品、および前記微粉化粒子から形成された強化コーティングを含む炭化物である請求項 24 に記載の物品。 30

【請求項 26】

揮発性有機成分の放出が低減されたポリマーを含むコーティングまたは薄膜の形成プロセスであって、

基板を、平均粒径が 4.5 μm 以下の球状形態を有する微粉化熱可塑性ポリマーパウダーの水分散液に接触させるステップと；

その後、前記熱可塑性パウダーを少なくとも 300 °C の温度で少なくとも 15 分加熱するステップと、を備えることを特徴とするプロセス。

【請求項 27】

前記熱可塑性パウダーは、ポリエーテルイミドおよびポリエーテルスルホンの内の少なくとも 1 つである請求項 26 に記載のプロセス。 40

【請求項 28】

前記基板は纖維材を含む請求項 26 または 27 に記載のプロセス。

【請求項 29】

前記基板から薄膜を除去するステップをさらに備える請求項 26 乃至 28 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 30】

前記接触させた基板と微粉化粒子を乾燥させるステップをさらに備える請求項 26 乃至 29 のいずれか 1 項に記載のプロセス。 50

【請求項 3 1】

前記微粉化熱可塑性パウダーを架橋させるステップをさらに備える請求項 2 6 乃至 3 0 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 3 2】

請求項 2 6 乃至 3 1 のいずれか 1 項に記載のプロセスで製造された製品。

【請求項 3 3】

前記ポリマーは、(a) ポリエーテルイミドと、(b) 前記ポリエーテルイミドの溶融安定性の向上に効果的な量のリン含有安定剤であって、そのサンプルの初期量を熱重量分析で測定し、不活性雰囲気下、室温から 300 まで加熱速度 20 / 分で加熱時に、前記サンプルの初期量の 10 質量 % 以上が蒸発せずに残る低揮発性を呈するリン含有安定剤と、を含む請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のポリマーコーティング、請求項 5 乃至 14 のいずれか 1 項に記載のコーティング組成物、請求項 15 乃至 23 のいずれか 1 項に記載のポリマー薄膜、請求項 24 または 25 に記載の物品、あるいは請求項 26 乃至 32 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

10

【請求項 3 4】

前記リン含有安定剤は、式 $P - R'$ (R' は、それぞれ独立に H、C₁ - C₁₂ アルキル、C₁ - C₁₂ アルコキシ、C₆ - C₁₂ アリール、C₆ - C₁₂ アリールオキシまたはオキシ置換基であり；a は 3 または 4 である) の構造を有する請求項 3 3 に記載のプロセス。

20

【発明の詳細な説明】**【背景技術】****【0 0 0 1】****(本発明の技術分野)**

本発明は、一般に熱可塑性コーティングと薄膜に関し、より具体的には、コーティングと微粉化熱可塑性パウダーの分散液からの薄膜との製造方法および任意に、コーティングとそれから製造された物品との化学的架橋方法に関する。

【0 0 0 2】**(関連技術の説明)**

ポリエーテルイミド (PEI) やポリエーテルスルホン (PES) などの熱可塑性ポリマーは、一般に、絶縁性および環境条件に対する保護を付与する保護層（繊維、ガラス、金属など）として、また、熱可塑性複合材 (TC) の製造に使用される。現在、これらの高性能ポリマーを含む材料のコーティングには種々の方法が用いられている。物品を溶融ポリマーでコーティング後、冷却する溶融プロセスが使用され得る。不都合なことに、溶融プロセスには大きな資本投資が必要であり、また、物品に対するポリマー融液の濡れが良くないために、コーティングされた物品の表面に空隙が生じる。物品を有機溶媒に溶解させたポリマーで濡らした後に該溶媒を除去する溶液含浸プロセスが使用され得る。不都合なことに、溶液含浸プロセスでは揮発性有機化合物が放出される。物品を粉末ポリマーパウダーで静電塗装後に溶融させてポリマーコーティングを形成するパウダー含浸プロセスが使用され得る。このパウダー含浸プロセスでは、粉碎にかかるコストが高く、また、粉碎中に不純物が存在することが欠点である。有機溶媒を使用しない溶液含浸による熱可塑性コーティングの製造方法に対し、満たされていない要求がある。

30

【0 0 0 3】

ポリエーテルイミド (PEI) やポリエーテルスルホン (PES) などの熱可塑性ポリマーは、その優れた機械的特性、誘電特性および高熱特性により、膜および保護層として一般に使用されている。また、これらのポリマーは、調理器具の結合層としても一般に使用されている。有機溶媒系のコーティングプロセスは、膜形成およびコーティング製造業界では一般に使用されている。この有機溶媒系のコーティングプロセスの欠点は、揮発性有機化合物が放出されることと、ポリマー溶液の粘度が高いことである。揮発性有機化合物 (VOC) の放出量が少なく、粘度も低減された分散液处方を用いたフィルムとコーティングの製造方法に対し、満たされていない要求がある。

40

50

【0004】

ポリエーテルイミド(PEI)は、高耐熱性と優れた難燃性を有する熱可塑性ポリマーであるが、耐薬品性は熱硬化性ポリマーほど良好ではない。従って、耐薬品性を向上させるPEIの架橋微粉化パウダーと物品に対し、満たされていない要求がある。

【発明の概要】

【0005】

第1の実施形態では、有機溶媒を使用しない溶液含浸による熱可塑性コーティングの製造方法に対する要求が満たされる。第1の実施形態では、実質的に球状の形態であって平均粒径が45μm以下であり、後に300以上の中温で少なくとも15分加熱されることによって高性能のポリマーコーティングを形成する、微粉化熱可塑性パウダーの水分散液で纖維を湿潤させるステップを備える革新的なプロセスが提供される。このプロセスでは、揮発性有機化合物を伴わずに、良好な界面接着が得られる。

10

【0006】

第2の実施形態では、揮発性有機化合物(VOC)の放出量が少なく、粘度も低減された水分散処方を用いたフィルムとコーティングの製造方法に対する要求が満たされる。第2の実施形態では、微粉化熱可塑性パウダーの水分散液の革新的な製造プロセスが提供される。微粉化熱可塑性パウダーの形態は、平均粒径が75μm以下の球状であってもよい。微粉化熱可塑性パウダーの水分散液は、融合助剤を含んでいてもよい。最終処方は、100以下の温度での乾燥プロセス中に、保護コーティングあるいは連続膜を形成できる。

20

【0007】

第3の実施形態では、耐薬品性が向上したポリエーテルイミド(PEI)の架橋微粉化パウダーとその物品に対する要求が満たされる。第3の実施形態では、PEIの化学的に表面架橋した微粉化粒子とその物品の革新的なプロセスが提供される。表面架橋によって、熱安定性を犠牲にすることなく良好な耐薬品性が得られ、また、良好なバリア性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

本発明のこれらおよび他の特徴、様式および利点は、以下の記述、添付の請求項および添付図を参照することによって一層よく理解されるであろう。

30

【図1】乳化プロセスで製造されたポリエーテルイミドパウダーの走査電子顕微鏡写真である。

【図2】ポリエーテルイミドでコーティングされた銅線の光学顕微鏡写真である。

【図3】高性能熱可塑性プラスチックでコーティングされた物品を製造可能なコーティングプロセスの概略図である。

【図4】高性能ポリマーの水分散液製造プロセスの概略図である。

【図5】乳化プロセスで製造されたポリエーテルイミドパウダーの走査電子顕微鏡写真である。

【図6】図6Aは、塩化メチレンに溶解させたポリエーテルイミド微粉化パウダー(5%wt/wt)を示す。図6Bは、10%(w/v)ジアミン(PXDA)メタノール溶液に1時間浸漬後、塩化メチレンに溶解させた微粉化ポリエーテルイミド粒子(5%wt/wt)を示す。

40

【図7】空气中での微粉化ポリエーテルイミド粒子の熱重量分析結果を示す。

【図8】窒素中での微粉化ポリエーテルイミド粒子の熱重量分析結果を示す。

【図9】表面架橋PEIでコーティングされたワイヤー/ガラス/纖維製造プロセスの概略図である。種々の実施形態は、図に示した配置および手段に限定されないことは理解されるべきである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明は、熱可塑性ポリマー、コポリマーおよびブレンドの微粉化粒子の製造方法およ

50

び利用方法に係る。特に興味あるものは、ポリエーテルイミドのポリマーおよびポリエーテルスルホンのポリマー、それらのコポリマーおよびブレンドである。該微粉化粒子からコーティングまたは薄膜が製造できる。使用時には、該コーティングまたは薄膜を架橋させて、その特性を向上させられる。微粉化粒子の水分散液から複合の高性能物品が製造でき、環境中への揮発性有機成分の放出が回避される。

【0010】

本発明は、好適な実施形態に関する以下の詳細な記述とそこに含まれる実施例を参照することによって、より容易に理解されるであろう。明示的に示されているか否かに拘わらず、本明細書における数値はすべて、「約」で修飾されているものと見なされる。「約」は一般に、当業者が引用された数値と等価である（すなわち、同じ機能または結果を有する）と考える数値範囲を指す。多くの場合、「約」は、最も近い有効数字に四捨五入される数を含んでよい。「または（あるいは）」は、「およびまたは」を意味する。

10

【0011】

第1の実施形態は、微粉化ポリエーテルイミドまたはポリエーテルスルホンポリマーの水分散液を用いた、ポリエーテルイミドまたはポリエーテルスルホンコーティング物品の製造プロセスに関する。第1の実施形態は、粒径が45μm以下の球状の形態の微粉化ポリエーテルイミド（P E I）または微粉化ポリエーテルスルホン（P E S）の水分散液に浸漬して物品を湿潤させ、その後、300以上オーブン内で15分以上加熱してコーティングを形成することによって、P E IまたはP E Sコーティング物品（ガラス、炭素、金属など）を製造するステップを備える。このコーティングプロセスでは、揮発性の有機含有物は放出されず、物品上に良好な界面接着を有するP E IまたはP E Sポリマーの均一なコーティングを製造できる。

20

【0012】

図1の走査電子顕微鏡（S E M）写真では、粒子100の球状性が示されている。これらの粒子の平均粒径は、光散乱データにより18μmであった。コーティングワイヤー200の光学写真を図2に示す。図示のコーティング厚は約5.7μmである。図3に示すように、物品は、高性能熱可塑性ポリマーのこの水分散液で工業的にコーティングできる。繊維材304のスプール300が準備される。繊維材304は、炭素繊維、ガラス繊維、あるいは銅線などの金属線であってもよい。繊維材304は、熱可塑性ポリマー305の水分散液を含むタンク301を通して供給される。熱可塑性ポリマー305は、平均粒径が45μm以下の微粉化ポリエーテルイミドであってもよい。繊維材304は、タンク301を通過後、エマルジョンコーティング306でコーティングされる。コーティングされた繊維材304を温度が300以上のヒーター302を通過させて、水分307を蒸発させてよい。ヒーター302内の保持時間は15分以上であってもよい。ヒーター302を出た処で、熱可塑性コーティングされた物品308を最終スプール303上に巻き付けてよい。

30

【0013】

第2の実施形態は、100以下の温度で連続膜を形成可能な水分散高性能ポリマーの製造プロセスに関する。第2の実施形態は、水分散ポリエーテルイミド（P E I）またはポリエーテルスルホン（P E S）ポリマーの製造ステップを備える。これらの水分散ポリマー処方は、100以下の温度で乾燥させることによって融合し、連続膜を形成できる。

40

【0014】

図4を参照して、ポリエーテルイミドペレットなどの熱可塑性ポリマーペレット404を、塩化メチレンなどの有機溶媒403と共に容器400内に供給してもよい。例えば、20%w/wポリエーテルイミド（ULTEM（登録商標）1000樹脂）塩化メチレン溶液を容器400内で調製できる。容器400内を攪拌後、該溶液を高せん断攪拌器401に供給してもよく、ここで、ドデシルスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤419と脱イオン水418を添加してもよい。より具体的には、（塩化メチレンの質量に対して）3倍の脱イオン水と、ポリエーテルイミドの質量に対して3質量%のドデシルベンゼンス

50

ルホン酸ナトリウム界面活性剤と、をこのポリマー溶液に添加してもよい。ホモジナイザー 411、具体的には Silverson Model L4R-PA を 2500 rpm 以上で回転させて、得られた溶液を乳化してもよい。搅拌器 401 内を搅拌することによって、安定したエマルジョンが得られる。ホモジナイザー 411 によって、搅拌器 401 からの流出液の一部を再循環できる。得られた安定したエマルジョンは、噴霧乾燥器 402 に供給できる。窒素または空気などのガス 410 を水 412と共に、噴霧乾燥器 402 に添加できる。塩化メチレンは、噴霧乾燥器 402 内での噴霧乾燥によってエマルジョンから除去できる。噴霧乾燥器は 80 度操作でき、得られた水分散液を 80 × 3 時間維持することによって、残留する揮発性有機化合物 (VOC) を除去できる。VOC は、凝縮器 409 内および通気口 406 を有するデカンタ 407 内で回収できる。塩化メチレンなどの溶媒は、デカンタ 407 から流路 408 経由で容器 400 に再循環できるが、廃水流 405 は除去できる。最後に、噴霧乾燥された材料は、噴霧乾燥器 402 から回収でき、水 413 の存在下で遠心分離機 414 を通過させて廃水流 415 に送られる。微粉化粒子は、遠心分離機から回収でき、100 以下の温度の乾燥器 416 を通過させて、最終的には、平均粒径が 45 μm 以下の球状の形態の熱可塑性ポリマー粉末として回収できる。図 5 の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真では、形成されたポリマー粒子 500 の球状性が示されている。

10

【0015】

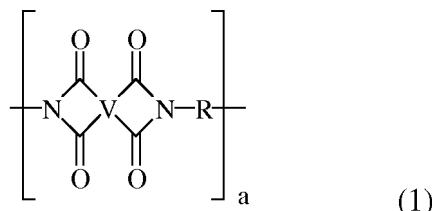
ポリエーテルイミドは、ポリエーテルイミドホモポリマー（例えばポリエーテルイミド）、ポリエーテルイミドコポリマー（例えばポリエーテルイミドスルホン）およびこれらの組み合わせから選択できる。ポリエーテルイミドは既知のポリマーであり、SABIC Innovative Plastics 社から ULTREM（登録商標）、EXTREM（登録商標）および SILTEM（登録商標）ブランド（SABIC Innovative Plastics IP B.V. 社の商標）で販売されている。

20

【0016】

一部の実施形態では、該ポリエーテルイミドは、式(1)の構造を有する：

【化1】



30

式中、a は 1 より大きく、例えば 10 ~ 1,000 以上であり、より具体的には 10 ~ 500 である。

【0017】

式(1)の基 V は、エーテル基を含む四価リンカー（ここでは「ポリエーテルイミド」あるいはエーテル基とアリーレンスルホン基の組み合わせを含む四価リンカー（「ポリエーテルイミドスルホン」）である。こうしたリンカーとしては、これに限定されないが、(a) エーテル基、アリーレンスルホン基あるいはこれらの組み合わせで任意に置換された、C₅~C₅₀ の置換または未置換、飽和、不飽和または芳香族の単環式および多環式基；(b) エーテル基で、あるいはエーテル基とアリーレンスルホン基との組み合わせで任意に置換された、C₁~C₃₀ の置換または未置換、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和のアルキル基；あるいはこれらのものの少なくとも 1 つを含む組み合わせが挙げられる。さらに好適な置換基としては、これに限定されないが、エーテル基、アミド基、エステル基およびこれらのものの少なくとも 1 つを含む組み合わせが挙げられる。

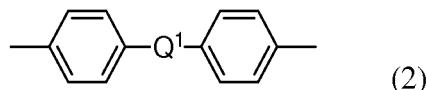
40

【0018】

式(1)の R 基としては、これに限定されないが、(a) C₆~C₂₀ 芳香族炭化水素基およびそのハロゲン化誘導体、(b) C₂~C₂₀ 直鎖または分枝鎖アルキレン基、(c) C₃~C₂₀ シクロアルキレン基、あるいは(d) 式(2)

50

【化2】

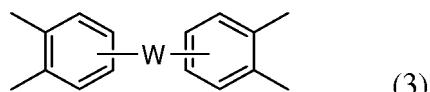


[式中、Q¹は、これに限定されないが、-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}- (y:1~5の整数)、およびパーフルオロアルキレン基を含むこれらのハロゲン化誘導体などの二価部分を含む]の二価基などの置換または未置換二価有機基が挙げられる。

【0019】

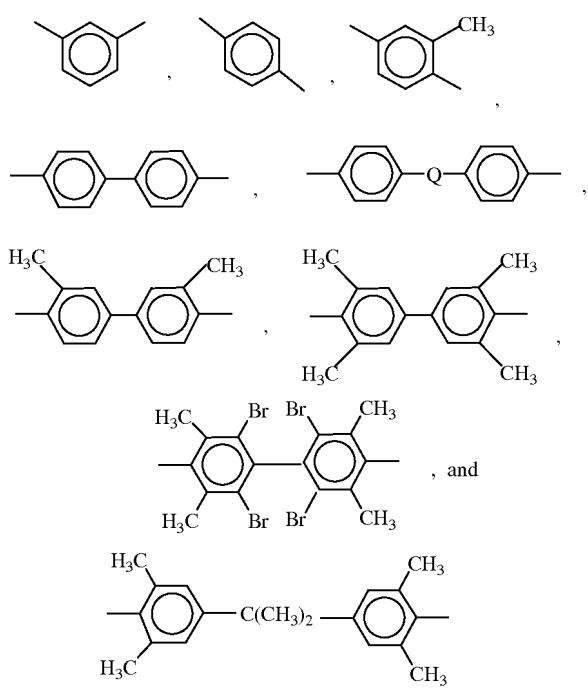
ある実施形態では、リンカーVは、これに限定されないが、式(3)の四価芳香族基を含む：

【化3】



式中、Wは、-O-、-SO₂-、あるいは式-O-Z-O-の基を含む二価部分であり、-O-または-O-Z-O-基の二価結合は、3, 3'、3, 4'、4, 3'または4, 4'の位置にあり；Zは、これに限定されないが、式(4)

【化4】



[式中、Qは、これに限定されないが、-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}- (y:1~5の整数)、およびパーフルオロアルキレン基を含むこれらのハロゲン化誘導体を含む]の二価基を含む。

【0020】

特定の実施形態では、ポリエーテルイミドは、式(5)の構造単位を2個以上、具体的には10~1,000個、より具体的には10~500個含む：

【化5】



式中、Tは、-O-または式-O-Z-O-の基であり、-O-または-O-Z-O-基の二価結合は、3, 3'、3, 4'、4, 3'または4, 4'の位置にあり；Zは、上記で定義したように式(3)の二価基であり；Rは、上記で定義したように式(2)の二価基である。

10

【0021】

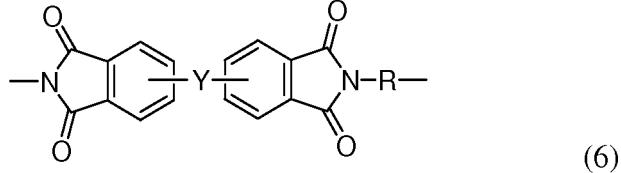
別の特定の実施形態では、ポリエーテルイミドスルホンは、式(1)のリンカーVとR基との少なくとも50モル%が二価のアリーレンスルホン基を含む、エーテル基とスルホン基とを含むポリエーテルイミドである。例えば、R基を除いて、すべてのリンカーVがアリーレンスルホン基を含んでいてもよく；あるいは、リンカーVを除いて、すべてのR基がアリーレンスルホン基を含んでいてもよく；あるいは、アリールスルホン基を含むリンカーVとR基の合計モル分率が50モル%以上であることを条件として、アリーレンスルホンは、リンカーVとR基の一部に存在していてもよい。

20

【0022】

さらにより具体的には、ポリエーテルイミドスルホンは、式(6)の構造単位を2個以上、具体的には10~1,000個、より具体的には10~500個含んでいてもよい：

【化6】



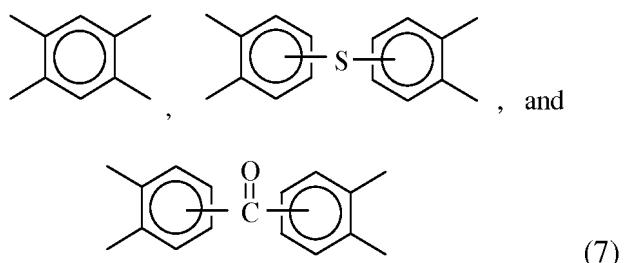
式中、Yは、-O-、-SO₂-または式-O-Z-O-の基であり、-O-、SO₂-または-O-Z-O-基の二価基は、3, 3'、3, 4'、4, 3'または4, 4'の位置にあり；Zは、上記で定義したように式(3)の二価基であり；Rは、式(2)のYモルとRモルの合計の50モル%超が-SO₂-を含むことを条件として、上記で定義したように式(2)の二価基である。

30

【0023】

該ポリエーテルイミドとポリエーテルイミドスルホンは、例えば式(7)のリンカーなどの、エーテル基あるいはエーテル基とスルホン基とを含まないリンカーVを任意に含んでもよいことは理解されるべきである。

【化7】



40

【0024】

こうしたリンカーを含むイミド単位は一般に、その合計単位数の0~10モル%の量で、具体的には0~5モル%の量で存在する。一部の実施形態では、ポリエーテルイミドお

50

およびポリエーテルイミドスルホン中には、さらなるリンカーバイオレンスは存在しない。

【0025】

別の特定の実施形態では、ポリエーテルイミドは、式(5)の構造単位を10~500個含み、ポリエーテルイミドスルホンは、式(6)の構造単位を10~500個含む。

【0026】

一部の実施形態では、該ポリエーテルイミドは、(a)ポリエーテルイミドと、(b)ポリエーテルイミドの溶融安定性の向上に効果的な量のリン含有安定剤であって、そのサンプルの初期量を熱重量分析で測定し、不活性雰囲気下、室温から300まで加熱速度20/分で加熱時に、サンプルの初期量の10質量%以上が蒸発せずに残る低揮発性を呈するリン含有安定剤と、を含むポリエーテルイミド熱可塑性組成物を含む。一部の実施形態では、リン含有安定剤は、式P-R^a(R^aは、それぞれ独立にH、C₁-C₁₂アルキル、C₁-C₁₂アルコキシ、C₆-C₁₂アリール、C₆-C₁₂アリールオキシまたはオキシ置換基であり；aは3または4である)の構造を有する。こうした適切な安定化ポリエーテルイミドの例は米国特許第6,001,957号に見出すことができ、該特許はその全体が本明細書に援用される。

10

【0027】

該ポリエーテルイミドとポリエーテルイミドスルホンは、これに限定されないが、式(8)のビス(フタルイミド)の反応を含む種々の方法で調製できる：

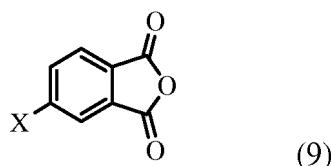
【化8】



20

式中、Rは上記で定義したものであり、Xは、ニトロ基またはハロゲンである。ビス(フタルイミド)(8)は、例えば、式(9)の対応する無水物の縮合によって形成できる：

【化9】



30

式中、Xは、式(10)の有機ジアミンを有するニトロ基またはハロゲンである：

【化10】



式中、Rは上記のものである。

【0028】

式(10)のアミン化合物の具体的な例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、1,18-オクタデカンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4-メチルノナメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、N-メチル-ビス(3-アミノプロピル)アミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、1,2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、ビス(3-アミノプロピル)スルフィド、1,4-シクロヘキサンジアミン、ビス-(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

40

50

アミノトルエン、2, 6 -ジアミノトルエン、m -キシリレンジアミン、p -キシリレンジアミン、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(b -アミノ -t -ブチル)トルエン、ビス(p -b -アミノ -t -ブチルフェニル)エーテル、ビス(p -b -メチル -o -アミノフェニル)ベンゼン、ビス(p -b -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)エーテルおよび1 , 3 -ビス(3 -アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンが挙げられる。これらのアミン類の混合物も使用できる。スルホン基を含む式(10)のアミン化合物の具体的な例としては、これに限定されないが、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)およびビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン(BAPS)が挙げられる。これらのアミン類のいずれかを含む組み合わせも使用できる。
10

【0029】

該ポリエーテルイミドは、式(8)のビス(フタルイミド)と、式HO - V - OH(Vは上記のもの)のジヒドロキシ置換芳香族炭化水素のアルカリ金属塩との相間移動触媒の有無に拘わらない反応で合成できる。好適な相間移動触媒は、米国特許第5,229,482号に開示されている。具体的には、ビスフェノールAなどのビスフェノールのジヒドロキシ置換芳香族炭化水素、あるいは、ビスフェノールのアルカリ金属塩と別のジヒドロキシ置換芳香族炭化水素のアルカリ金属塩との組み合わせも使用できる。
20

【0030】

一部の実施形態では、ポリエーテルイミドは、式(5)[式中、Rは、それぞれ独立にp -フェニレン、m -フェニレン、またはこれらのものの少なくとも1つを含む混合物であり; Tは、式-O - Z - O - の基(式中、-O - Z - O - 基の二価結合は3 , 3 '位置にあり、Zは2 , 2 -ジフェニルエンプロパン基(ビスフェノールA基)である]の構造単位を含む。さらに、ポリエーテルイミドスルホンは、式(6)[式中、R基の少なくとも50モル%は、式(4)(Q : -SO₂ -)の構造を有し、残りのR基は独立に、p -フェニレン、m -フェニレンまたはこれらのものの少なくとも1つを含む組み合わせであり; Tは、式-O - Z - O - の基(式中、-O - Z - O - 基の二価結合は3 , 3 '位置にあり、Zは2 , 2 -ジフェニレンプロパン基である)の基である]の構造単位を含む。
30

【0031】

本発明のポリマー部品の製造において、該ポリエーテルイミドとポリエーテルイミドスルホンは、単独で、あるいは互いに組み合わせて、およびまたは、ここに開示されたポリマー材料の他のものと組み合わせて使用できる。一部の実施形態では、ポリエーテルイミドだけが使用される。別の実施形態では、ポリエーテルイミドとポリエーテルイミドスルホンとの質量比は、99 : 1 ~ 50 : 50であってもよい。

【0032】

ポリエーテルイミドの質量平均分子量(Mw)は、ゲル透過クロマトグラフィ(GPC)で測定して、5,000 ~ 100,000 g / モルであってもよい。一部の実施形態では、Mwは10,000 ~ 80,000であってもよい。本明細書での分子量は、絶対質量平均分子量(Mw)を指す。
40

【0033】

ポリエーテルイミドの固有粘度は、温度25 °Cのm -クレゾール中で測定して0 . 2 dL / g以上であってもよい。この範囲内で、固有粘度は、温度25 °Cのm -クレゾール中で測定して0 . 35 ~ 1 . 0 dL / gであってもよい。

【0034】

ポリエーテルイミドのガラス転移温度は、ASTM D3418に準拠し示差走査熱量測定法(DSC)を用いて測定して、180 °Cであってもよく、具体的には200 ~ 500 °Cであってもよい。一部の実施形態では、該ポリエーテルイミド、特に一般的のポリエ

ーテルイミドのガラス転移温度は 240 ~ 350 である。

【0035】

該ポリエーテルイミドのメルトインデックスは、ASTM D1238に準拠し温度 340 ~ 370 、荷重 6.7 kg で測定して、0.1 ~ 10 g / 分であつてもよい。

【0036】

式(1)の構造を有するポリエーテルイミドの一つの調製法は、ニトロ置換プロセス(式(8)のXがニトロ基の場合)と呼ばれる。ニトロ置換プロセスの一例では、N-メチルフタルイミドを99%の硝酸で処理して、N-メチル-4-ニトロフタルイミド(4-NPI)とN-メチル-3-ニトロフタルイミド(3-NPI)の混合物を生成する。精製後、相間移動触媒の存在下で、約95部の4-NPIと5部の3-NPIとを含む混合物をトルエン中でビスフェノールA(BPA)の二ナトリウム塩と反応させる。この反応によって、ニトロ置換ステップとして既知のステップでBPA-ビスイミドとNaNO₂を生成する。精製後、BPA-ビスイミドをイミド交換反応で無水フタル酸と反応させて、BPA-二無水物(BPADA)を生成し、次に、イミド化-重合ステップにおいて、オルトジクロロベンゼン中でこれをm-フェニレンジアミン(MPD)と反応させて生成物ポリエーテルイミドを得る。

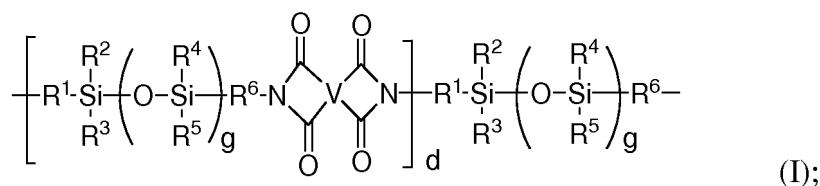
【0037】

式(1)の構造を有するポリエーテルイミドへの代替化学経路としては、塩素置換法(式(8)のXがClの場合)と呼ばれるプロセスがある。塩素置換法は以下のように説明される: 4-クロロ無水フタル酸およびm-フェニレンジアミンを触媒量のナトリウムフェニルホスフィネート触媒の存在下で反応させて、m-フェニレンジアミンのビスクロロフタルイミド(CAS登録番号第148935-94-8号)を生成する。その後、o-ジクロロベンゼンまたはアニソール溶媒中の触媒の存在下、ビスクロロフタルイミドを塩素置換反応でBPAの二ナトリウム塩と重合させる。あるいは、3-クロロ-および4-クロロフタル酸無水物の混合物を用いて、ビスクロロフタルイミド異性体の混合物を得、上記のように、これを塩素置換によってBPA二ナトリウム塩と重合させてもよい。

【0038】

シロキサンポリエーテルイミドは、シロキサン含有量がブロックコポリマーの合計質量に対して0超~40質量%未満のポリシロキサン/ポリエーテルイミドブロックコポリマーを含んでいてもよい。該ブロックコポリマーは、式(I)のシロキサンブロックを含む:

【化11】



式中、R¹ ~ R⁶は、それぞれ独立に、C₅ ~ C₃₀の置換または未置換、飽和、不飽和または芳香族单環式基、C₅ ~ C₃₀の置換または未置換、飽和、不飽和または芳香族多環式基、C₁ ~ C₃₀の置換または未置換アルキル基およびC₂ ~ C₃₀の置換または未置換アルケニル基から構成される群から選択され; Vは、C₅ ~ C₅₀の置換または未置換、飽和、不飽和または芳香族单環式および多環式基、C₁ ~ C₃₀の置換または未置換アルキル基、C₂ ~ C₃₀の置換または未置換アルケニル基およびこれらのリンカーの内の少なくとも1つを含む組み合わせから構成される群から選択された四価リンカーであり; gは1 ~ 30であり; dは2 ~ 20である。市販のシロキサンポリエーテルイミドは、SABIC Innovative Plastics社からブランド名SILITEM*(*: SABIC Innovative Plastics IP B.V.社の商標)で入手できる。

【0039】

ポリエーテルイミドの質量平均分子量(Mw)は、下限値およびまたは上限値を有する

10

20

30

40

50

ある範囲内であってもよい。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。該下限値およびまたは上限値は、5 0 0 0、6 0 0 0、7 0 0 0、8 0 0 0、9 0 0 0、1 0 0 0 0、1 1 0 0 0、1 2 0 0 0、1 3 0 0 0、1 4 0 0 0、1 5 0 0 0、1 6 0 0 0、1 7 0 0 0、1 8 0 0 0、1 9 0 0 0、2 0 0 0 0、2 1 0 0 0、2 2 0 0 0、2 3 0 0 0、2 4 0 0 0、2 5 0 0 0、2 6 0 0 0、2 7 0 0 0、2 8 0 0 0、2 9 0 0 0、3 0 0 0 0、3 1 0 0 0、3 2 0 0 0、3 3 0 0 0、3 4 0 0 0、3 5 0 0 0、3 6 0 0 0、3 7 0 0 0、3 8 0 0 0、3 9 0 0 0、4 0 0 0 0、4 1 0 0 0、4 2 0 0 0、4 3 0 0 0、4 4 0 0 0、4 5 0 0 0、4 6 0 0 0、4 7 0 0 0、4 8 0 0 0、4 9 0 0 0、5 0 0 0 0、5 1 0 0 0、5 2 0 0 0、5 3 0 0 0、5 4 0 0 0、5 5 0 0 0、5 6 0 0 0、5 7 0 0 0、5 8 0 0 0、5 9 0 0 0、6 0 0 0 0、6 1 0 0 0、6 2 0 0 0、6 3 0 0 0、6 4 0 0 0、6 5 0 0 0、6 6 0 0 0、6 7 0 0 0、6 8 0 0 0、6 9 0 0 0、7 0 0 0 0、7 1 0 0 0、7 2 0 0 0、7 3 0 0 0、7 4 0 0 0、7 5 0 0 0、7 6 0 0 0、7 7 0 0 0、7 8 0 0 0、7 9 0 0 0、8 0 0 0 0、8 1 0 0 0、8 2 0 0 0、8 3 0 0 0、8 4 0 0 0、8 5 0 0 0、8 6 0 0 0、8 7 0 0 0、8 8 0 0 0、8 9 0 0 0、9 0 0 0 0、9 1 0 0 0、9 2 0 0 0、9 3 0 0 0、9 4 0 0 0、9 5 0 0 0、9 6 0 0 0、9 7 0 0 0、9 8 0 0 0、9 9 0 0 0、1 0 0 0 0 0、1 0 1 0 0 0、1 0 2 0 0 0、1 0 3 0 0 0、1 0 4 0 0 0、1 0 5 0 0 0、1 0 6 0 0 0、1 0 7 0 0 0、1 0 8 0 0 0、1 0 9 0 0 0 および 1 1 0 0 0 0 ダルトンから選択され得る。ポリエーテルイミドの質量平均分子量 (M_w) は、例えば、5,000 ~ 100,000 ダルトン、5,000 ~ 80,000 ダルトンあるいは 5,000 ~ 70,000 ダルトンであってもよい。第一アルキルアミン改質ポリエーテルイミドは、出発原料の未改質ポリエーテルイミドに比べて分子量は低く、メルトフローは高いであろう。

【0040】

ポリエーテルイミドは、例えば米国特許第 3,875,116 号、同第 6,919,422 号および同第 6,355,723 号に記載されているポリエーテルイミド、例えば米国特許第 4,690,997 号および同第 4,808,686 号に記載されているシリコーンポリエーテルイミド、米国特許第 7,041,773 号に記載されているポリエーテルイミドスルホンおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択されてもよい(これらの特許はすべて、その全体が本明細書に援用される)。

【0041】

ポリエーテルイミドのガラス転移温度は、下限値およびまたは上限値を有するある範囲内であってもよい。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290 および 300 から選択されてもよい。ポリエーテルイミドのガラス転移温度 (T_g) は、例えば約 200 超であってもよい。

【0042】

ポリエーテルイミドは、実質的にベンジルプロトンを含まない(100 ppm 未満)ものであってもよい。ポリエーテルイミドは、ベンジルプロトンを含まなくてもよい。ポリエーテルイミドのベンジルプロトン量は、100 ppm 未満であってもよい。一部の実施形態では、ベンジルプロトンの量は 0 超 ~ 100 ppm 未満である。別の実施形態では、ベンジルプロトンの量は検出不能である。

【0043】

ポリエーテルイミドは、実質的にハロゲン原子を含まない(100 ppm 未満)ものであってもよい。ポリエーテルイミドは、ハロゲン原子を含まなくてもよい。ポリエーテルイミドのハロゲン原子の量は 100 ppm 未満であってもよい。一部の実施形態では、ハロゲン原子の量は 0 超 ~ 100 ppm 未満である。別の実施形態では、ハロゲン原子の量は検出不能である。

【0044】

一部の実施形態では、ポリエーテルイミドは、(a) ポリエーテルイミドと、(b) ポ

10

20

30

40

50

リエーテルイミドの溶融安定性の向上に効果的な量のリン含有安定剤であって、そのサンプルの初期量を熱重量分析で測定し、不活性雰囲気下、室温から 300 まで加熱速度 20 / 分で加熱時に、サンプルの初期量の 10 質量 % 以上が蒸発せずに残る低揮発性を呈するリン含有安定剤と、を含むポリエーテルイミド熱可塑性組成物を含む。一部の実施形態では、リン含有安定剤は、式 P - R' _a (R' は、それぞれ独立に H、C1-C12アルキル、C1-C12アルコキシ、C6-C12アリール、C6-C12アリールオキシまたはオキシ置換基であり； a は 3 または 4 である) の構造を有する。こうした適切な安定化ポリエーテルイミドの例は米国特許第 6,001,957 号に見出すことができ、該特許はその全体が本明細書に援用される。

【0045】

乳化プロセスで調製された水溶性処方は、これには限定されないが、保護コーティングや結合層の形成；ワイヤー、纖維あるいは鋼コーティングの形成；および電子・電気用途用の膜形成を含む多様な用途に使用できる。

【0046】

上記の水溶性処方は、種々の方法で改質できる。架橋剤（例えば多機能性アミン）を添加して、コーティングの機械的特性を向上させられる。顔料、帯電防止剤および充填剤を添加して、コーティング特性を改質できる。均一な膜製造のために消泡剤を添加できる。水分散処方を他のラテックス系ポリマー（例えばアクリルまたはウレタン系ポリマー）とブレンドして特性を向上させられる。ポリマブレンドを用いて水分散液を形成できる。電子・電気用途では、導電性充填剤を添加できる。N-メチルピロリドン、グリコール、グリコールエーテルジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アニソールおよびピリジンなどの融合助剤を添加できる。また、フルフリルアルコールなどの共溶媒を融合助剤に添加して、粘度を低減しコーティング特性を向上させられる。これらの処方では、環境上無害な融合助剤も使用できる。高性能高分子コーティング（ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンなど）および他の水分散コーティング（フッ素化ポリマー、ポリオレフィン、ポリウレタンまたはポリアクリレートなど）を含む多様なサンドイッチコーティングを用いて、良好な機械的特性とバリア特性を実現できる。

【0047】

第 3 の実施形態は、ポリエーテルイミドの表面架橋微粉化粒子と物品の製造方法に関する。第 3 の実施形態では、10 % (w/v) のジアミンメタノール溶液に室温で 1 時間以上ポリエーテルイミドの微粉化粒子を浸漬することによって、架橋表面を有する微粉化粒子が製造できる。得られた粒子の耐薬品性は、非暴露粒子より高い。同様に、10 % (w/v) のジアミンメタノール溶液に室温で 1 時間以上、射出成形または押出しポリエーテルイミド物品を浸漬することによって、架橋表面を有する物品が製造できる。得られた物品の耐薬品性は、非暴露物品より高い。

【0048】

種々の実施形態は、微粉化ポリマー粒子と、HLB 値が下限値およびまたは上限値を有するある範囲内である界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物系の、基板上へのポリマーコーティングに関する。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 および 30 から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、種々の実施形態は、微粉化ポリマー粒子と、HLB 値が 9 以上または 9 超、好適には 9 ~ 30 または 9 ~ 20 の界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物系の、基板上へのポリマーコーティングに関する。

【0049】

基板は、木材、金属、ガラス、炭素およびプラスチックから構成される群の少なくとも 1 つの材料から製造できる。

【0050】

10

20

30

40

50

コーティングは、下限値およびまたは上限値を有するある範囲内の温度にコーティングされた物品を加熱することによって形成できる。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、200、205、210、215、220、225、230、235、240、245、250、255、260、265、270、275、280、285、290、295、300、305、310、315、320、325、330、335、340、345、350、355、360、365、370、375、380、385、390、395および400から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、該コーティングは、コーティングされた物品を80～350の温度に加熱することによって形成できる。
10

【0051】

ポリマー粒子の体積百分率は、下限値およびまたは上限値を有するある範囲内の粒径を有していてもよい。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49および50 μm から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、ポリマー粒子の体積百分率は、45 μm 以下、または45 μm 未満の粒径を有していてもよい。ポリマー粒子の体積百分率は、下限値およびまたは上限値を有するある範囲内であってもよい。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98および99%から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、粒径が45 μm 未満のポリマー粒子の体積百分率は90%であってもよい。
20

【0052】

種々の実施形態は、微粉化ポリマー粒子と、HLB値が下限値およびまたは上限値を有するある範囲内である界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物に関する。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29および30から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、種々の実施形態は、微粉化ポリマー粒子と、HLB値が9以上または9超の界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物に関する。
30

【0053】

ポリマーコーティングは架橋していてもよい。ポリマー粒子の形態は球状であってもよい。ポリマー粒子は、ポリエーテルイミドを含んでいてもよい。ポリマー粒子は、ポリエーテルイミドとポリエーテルスルホンとの組み合わせ、好適にはブレンドを含んでいてもよい。ポリマー粒子は、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンおよびポリアミドイミドの組み合わせ、好適にはブレンドを含んでいてもよい。
40

【0054】

水性ポリマーコーティング組成物中の界面活性剤の量は、下限値およびまたは上限値を有するある範囲内であってもよい。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、ポリマーの質量に対して、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、10、15、20および25%から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、界面活性剤の量は、ポリマーの質量に対して1質量%超であってもよく、例えば1～10質量%であってもよい。
50

【0055】

水性ポリマーコーティング組成物は、下限値およびまたは上限値を有するある範囲内の量の極性有機溶媒をさらに含んでいてもよい。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59および60%から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、水性ポリマーコーティング組成物は、50質量%以下の量の極性有機溶媒をさらに含んでいてもよい。

【0056】

該有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランおよびジメチルホルムアミドから構成される群から選択された少なくとも1つであってもよい。水性ポリマーコーティング組成物は、架橋剤、充填剤および顔料から構成される群から選択された少なくとも1つをさらに含んでいてもよい。

【0057】

種々の実施形態は、基板上への、水性ポリマーコーティング組成物系であって、さらに1つまたは複数の上層を含むポリマーコーティングに関する。種々の実施形態は、微粉化ポリマー粒子と、HLB値が下限値およびまたは上限値を有するある範囲内である界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物から形成されるポリマー薄膜に関する。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29および30から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、種々の実施形態は、微粉化ポリマー粒子と、HLB値が9以上の界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物から形成されるポリマー薄膜に関する。

【0058】

該膜は、下限値およびまたは上限値を有するある範囲内の温度に微粉化粒子を加熱することにより形成できる。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、200、205、210、215、220、225、230、235、240、245、250、255、260、265、270、275、280、285、290、295、300、305、310、315、320、325、330、335、340、345、350、355、360、365、370、375、380、385、390、395および400から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、該膜は、80~350の温度に微粉化粒子を加熱することにより形成できる。

【0059】

該薄膜の界面活性剤量は、下限値およびまたは上限値を有するある範囲内であってもよい。該範囲には、下限値およびまたは上限値が含まれていても含まれていなくてもよい。下限値およびまたは上限値は、ポリマーの質量に対して、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、10、15、20、25、30、35、40、45および50%から選択できる。例えば、ある好適な実施形態では、該薄膜の界面活性剤量は、ポリマーの質量に対して1質量%以上であってもよい。

【0060】

該薄膜のポリマー粒子はポリエーテルイミドを含んでいてもよい。薄膜のポリマー粒子は、ポリエーテルイミドとポリエーテルスルホンのブレンドを含んでいてもよい。薄膜のポリマー粒子は、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンおよびポリアミドイミドのブレンドを含んでいてもよい。

【0061】

10

20

30

40

50

薄膜は、架橋剤、充填剤および顔料から構成される群から選択された少なくとも1つをさらに含んでいてもよい。薄膜は架橋されていてもよい。

【0062】

種々の実施形態は、木材、プラスチック、金属、ガラスおよびこれらの混合物から選択された基板と、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、これらのブレンドおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択された微粉化粒子から形成された、該基板上の少なくとも1つのコーティングと、を含む物品に関する。他の実施形態は、調理器具コーティング結合層、エポキシ強化コーティング、複合UDテープ、接着剤、金属とフッ素ポリマーを接合する結合層、微粉化粒子の架橋コーティングでコーティングされた可溶性ポリマーの射出成形または押出し物品、微粉化粒子から形成されたコーティングを有する電気伝導体、微粉化粒子コーティングを有する光学物品、微粉化粒子から形成された強化コーティングを有する木製物、および微粉化粒子から形成された強化コーティングを有する炭化物から選択された物品に関する。

10

【0063】

また、本発明は、他の実施形態を含んでいてもよい。例えば、一部の実施形態では、図9に示すように、連続架橋PEIコーティングワイヤー／ガラス／繊維物品を製造できる。最初に、PEIコーティング物品を10% (w/v) ジアミンメタノール溶液に浸漬できる。所定時間経過後、該物品をメタノール溶液に浸漬して未反応のジアミンを除去する。IRヒーターを用い180°で該コーティングされた物品を加熱して揮発性物質を除去し、架橋PEIコーティング物品を製造する。

20

【0064】

図9は、表面架橋PEIでコーティングされたワイヤー／ガラス／繊維製造プロセスの概略図である。ポリエーテルイミドコーティングされた物品900は、10% (w/v) ジアミンメタノール溶液中での第1の浸漬901を通った後、メタノール中での第2の浸漬902を通る。ヒーター903内で乾燥させて揮発性有機化合物904が除去されると、架橋PEIでコーティングされた物品905が製造できる。

30

【0065】

本発明を以下の具体的な実施例でさらに説明する。特に明記されない限り、部および%はすべて質量部、質量%である。

【実施例】

【0066】

(実施例1)

この実施例の目的は、第1の実施形態による、微粉化ポリエーテルイミドまたはポリエーテルスルホンポリマーの水分散液を用いた、ポリエーテルイミドまたはポリエーテルスルホンでコーティングされた物品の製造プロセスを実証することである。

40

【0067】

(内容と作業)

球状形態の微粉化熱可塑性ポリマーの水分散液を以下 の方法で製造した：熱可塑性ポリマー（ポリエーテルイミド）を塩化メチレンなどの有機溶媒（量：ポリマーの質量に対して1～25質量%）に溶解させ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤を用い水で乳化した（水と有機溶媒との比は、1：1～3：1 (w/w) の範囲で変化してもよい）。高せん断攪拌（2500 rpm以上）しながら乳化させて、45 μm未満のエマルジョン液滴を得た。有機溶媒は、加熱または窒素バージにより溶液から除去した。これによって、微粉化熱可塑性ポリマーの水分散液を得た。残留有機物含有量を10 ppm未満とするために、蒸気（150ポンド）を溶液に導入する蒸気ストリッピングを用いた。

【0068】

(結果)

20% w/w ポリエーテルイミド（ULTEM（登録商標）1000樹脂）塩化メチレン溶液を調製した。このポリマー溶液に、3：1 (w/w) 比の水およびドデシルスルホ

50

ン酸ナトリウム界面活性剤 3 質量 % (ポリエーテルイミドの質量に対して) を添加した。高せん断攪拌器 (Silverson Model L 4 R - PA) を 3 0 0 0 r p m で回転させて、得られた溶液を乳化した。減圧下、溶液を 8 0 °C で加熱して、エマルジョンから塩化メチレンを除去した。溶液に 150 ポンドの蒸気をバージする蒸気ストリッピングによって、残留する有機溶媒を除去した。図 1 の S E M 写真では、粒子 100 の球状性が示されている。これらの粒子の平均粒径は、光散乱データにより 18 μm であった。微粉化熱可塑性ポリマー溶液の水分散液を 45 μm の篩にかけて、それより大きい粒子を除去した。銅線 (6 インチ長 × 0.025 インチ径) をポリエーテルイミド (P E I) の水分散液に浸漬して、保護コーティングを形成した。湿潤銅線を 300 °C のオーブンに 15 分間入れた。この加熱プロセスによって水を除去しポリマーを溶融させて、均一なコーティングを形成した。コーティングされたワイヤー 200 の光学写真を図 2 に示す。コーティング厚は約 5.7 μm であった。露出端部とコーティングされた中央部間の伝導性をオーム計でチェックして、該コーティングが電気非伝導性であることが確認された。上記のように、物品は、図 3 に示すように、高性能熱可塑性ポリマーの水分散液でコーティングできる。

10

【 0 0 6 9 】

(実施例 2)

この実施例の目的は、第 2 の実施形態による、100 °C 未満で連続膜を形成できる水分散高性能ポリマーの製造プロセスを実証することである。

20

【 0 0 7 0 】

(内容と作業)

球状形態の微粉化熱可塑性ポリマーの水分散液を以下 の方法で製造した：有機溶媒、具体的には量がポリマーの質量に対して 1 ~ 25 質量 % の範囲の塩化メチレンに、熱可塑性ポリマー (ポリエーテルイミド) を溶解させた。その後、溶解した熱可塑性ポリマーを、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤を用いて水に乳化させた。水と有機溶媒との比は、1 : 1 ~ 3 : 1 (w / w) の間で変化してもよい。2500 r p m 以上の高せん断攪拌器で乳化させて、安定したエマルジョンを形成した。有機溶媒は、加熱、噴霧乾燥、蒸気バージ、あるいはガスを用いたバージによって溶液から除去した。こうして、微粉化熱可塑性ポリマーの水分散液を得た。製造された粒子の平均直径は 75 μm 以下であった。上記の水分散液に、水の質量に対して 100 質量 % 以下の量の融合助剤 (N - メチルビロリドンなど) を添加した。ガラスや金属などの表面に、水分散ポリマー処方をコーティングし室温 (約 23 °C) で乾燥させて、連続膜を形成した。その後、コーティングされた物品または膜を、100 °C 以下の真空オーブン内で 48 時間乾燥させて、揮発性有機化合物 (V O C) を除去した。

30

【 0 0 7 1 】

(ポリマー水分散液の調製)

図 4 に示すように、容器 400 に、20 % w / w ポリエーテルイミド (U L T E M (登録商標) 1000 樹脂) 塩化メチレン溶液を調製した。このポリマー溶液に、1 : 1 (w / w) 比の水と、3 質量 % (ポリエーテルイミド質量に対して) のドデシルスルホン酸ナトリウム界面活性剤と、を添加した。図 4 に示すように、ホモジナイザー 411 、具体的には Silverson Model L 4 R - PA を 2500 r p m で回転させて、得られた溶液を乳化させた。これによって、安定したエマルジョンを得た。図 4 に示すように、噴霧乾燥によって、塩化メチレンをエマルジョンから噴霧乾燥器 402 内の 80 °C の水内に除去し、得られた水分散液を 80 °C に 3 時間維持して、残留する V O C を除去した。水分散液を 75 μm の篩にかけて、それより大きい粒子を除去した。

40

【 0 0 7 2 】

図 5 に示す走査電子顕微鏡 (S E M) 写真では、形成されたポリマー粒子 500 の球状性が示されている。

【 0 0 7 3 】

(水分散処方の調製)

50

該水分散液を室温まで冷却後、水分散液中の水の質量に対して、異なる量(表1参照)のN-メチルピロリドン(CAS登録番号第872-50-4号)などの融合助剤を添加した。機械的攪拌器で該処方を十分に混合した。

【0074】

(保護層または膜の形成)

ドクターナイフを用いて、水溶性処方をガラスや金属などの表面に塗布した。水分散処方中の固体物の割合を変化させて、コーティングの厚みを制御した。湿潤コーティングを23×約8時間で乾燥させた。90の真空オーブン(水銀柱635mm)内に48時間入れてコーティングされた物品をさらに乾燥させて、残留する揮発性有機化合物(VOC)を除去した。

10

【0075】

表1には、融合助剤を含まない処方では、100未満での乾燥時に膜はなんら形成されなかつたことが示されている。融合助剤の量が水質量に対して2.5質量%などの最小量であっても、連続膜が形成できる。

【表1】

表1 種々の融合助剤含有量での膜形成					
反応#	水に対する NMP* %	エマルジョン の安定性	23°Cでの膜形成	100°C未満 での膜形成	膜の均一性
1 (対照)	0	安定	×	×	膜非形成
2	2.5	安定	○	○	均一膜
3	5	安定	○	○	均一膜
4	10	安定	○	○	均一膜
5	20	安定	○	○	均一膜
6	30	安定	○	○	均一膜

*NMP = N-メチルピロリドン

従って、実施例2～6に示す組成物は、環境への影響が少ない膜および保護コーティングの製造に非常に有用であった。対照的に、比較実施例で使用した組成物は、均一な膜製造には有用でなかつた。

20

【0076】

(実施例3-1、3-2、3-3、3-4、3-5および3-6)

これらの実施例の目的は、第3の実施形態による、ポリエーテルイミドの表面架橋微粉化粒子と物品の製造プロセスを実証することである。

【0077】

(内容と作業)

(乳化プロセスによるPEI微粉化粒子の製造)

実施例3-1、3-2および3-3で使用され、その後架橋したパウダーの製造技術について、以下説明する。実施例2で説明した方法を用いてポリエーテルイミド水分散液を製造し、75μmの篩にかけてそれより大きい粒子を除去した。10μmのフィルターで、微粉化ポリエーテルイミドの水分散液をろ過した。湿潤ケーキを脱イオン水で3度洗浄・ろ過して、残留する界面活性剤の含有量を25ppm未満にした。最終の湿潤ケーキを180の真空オーブン内に8時間入れて乾燥させ、水と残留する有機溶媒を除去した。

40

【0078】

また、該パウダーをジェットミリングプロセス処理してもよいが、ジェットミリングプロセスは、通常非常に高価であるため、上記の方法が好ましい。

【0079】

(ポリエーテルイミド微粉化粒子の化学的浸漬)

50

実施例 3 - 1、3 - 2 および 3 - 3 では、室温の 10% (w/v) ジアミンメタノール溶液に、微粉化粒子を 1 時間浸漬した。代表的なジアミンとして、p-キシレンジアミン (P X D A) と、10 個の繰り返しシロキサン単位を有するジアミノプロピルキャップ化メチルシロキサン (G 10) と、を選択した。化学的暴露後、0.7 μm フィルターで粒子をろ過した。得られたパウダーをメタノールで 3 度洗浄して、未反応の残留ジアミンを除去した。パウダーを 180 × 8 時間で乾燥させて、残留する揮発性物質を除去した。

【0080】

(実施例 3 - 4、3 - 5 および 3 - 6 のポリエーテルイミド物品の化学的浸漬)

実施例 3 - 4、3 - 5 および 3 - 6 で使用したポリエーテルイミドの射出成形部品を、室温の 10% (w/v) ジアミンメタノール溶液に 1 時間浸漬した。p-キシレンジアミン (P X D A) と、10 個の繰り返しシロキサン単位を有するジアミノプロピルキャップ化メチルシロキサン (G 10) と、を代表的なジアミンとして選択した。暴露後、成形部品をメタノールで完全に洗浄して、未反応のジアミンを除去した。該部品を 180 × 8 時間で乾燥させて、残留する揮発性物質を除去した。

【0081】

(実施例 3 - 1、3 - 2、3 - 3、3 - 4、3 - 5 および 3 - 6 で使用した粒子と物品の架橋による粒子改質技術)

第 3 の実施形態では、ポリエーテルイミドの微粉化粒子と物品を、室温の 10% (w/v) ジアミンメタノール溶液に 1 時間浸漬して、架橋表面を有する微粉化粒子と物品を製造する。得られた粒子と物品の耐薬品性は、非暴露粒子と比べて高かった。

【0082】

表 2 には、対照サンプルと、架橋された粒子および物品との要約を示す。

【表 2】

表 2	
実施例	材料
3.1 (対照)	ポリエーテルイミド微粉化粒子
3.2	PXDA で改質したポリエーテルイミド微粉化粒子
3.3	G10 で改質したポリエーテルイミド微粉化粒子
3.4 (対照)	ポリエーテルイミド射出成形部品
3.5	PXDA で改質したポリエーテルイミド射出成形部品
3.6	G10 で改質したポリエーテルイミド射出成形部品

図 7 と 8 は、上記の表で要約した実施例 3 - 1、3 - 2 および 3 - 3 で使用したこれらの微粉化粒子の空気中および窒素中での熱重量分析結果を示す。

【0083】

(結果)

(P E I の架橋微粉化粒子の特性)

ポリエーテルイミドの微粉化粒子、すなわち、架橋していない対照サンプルは、図 6 および表 3 に示すように、塩化メチレンなどの塩素系溶媒に溶解する。驚いたことに、10% (w/v) ジアミンメタノール溶液に 1 時間浸漬したポリエーテルイミドの微粉化粒子は、塩化メチレンに完全には溶解しなかった。図 6 B に示すように、また表 3 に要約したように、該粒子は、溶媒中には完全には溶解せずに膨潤した。

【表3】

表3		
実施例	材料	ジクロロメタンへの溶解性
3.1	ポリエーテルイミド微粉化粒子	完全溶解
3.2	PXDA で改質したポリエーテルイミド微粉化粒子	非完全溶解
3.3	G10 で改質したポリエーテルイミド微粉化粒子	非完全溶解
3.4	ポリエーテルイミド射出成形部品	完全溶解
3.5	PXDA で改質したポリエーテルイミド射出成形部品	非完全溶解
3.6	G10 で改質したポリエーテルイミド射出成形部品	非完全溶解

【0084】

表3に要約した結果は、該微粉化粒子の表面では、これらの粒子の耐薬品性を向上させる架橋反応が生じたことを示している。

【0085】

より具体的には、図7には、空気中での微粉化ポリエーテルイミド粒子（実施例3-1、3-2および3-3）の熱重量分析結果が示されている。対照をライン700で示す。
10% (w/v) p-キシレンジアミンメタノール溶液に1時間浸漬したサンプルをライン701で示す。10% (w/v) G10メタノール溶液に1時間浸漬したサンプルをライン702で示す。

【0086】

図8には、窒素中の微粉化ポリエーテルイミド粒子（実施例3-1、3-2および3-3）の熱重量分析結果が示されている。対照をライン800で示す。10% (w/v) p-キシレンジアミンメタノール溶液に1時間浸漬したサンプルをライン802で示す。10% (w/v) G10メタノール溶液に1時間浸漬したサンプルをライン801で示す。

【0087】

微粉化粒子の熱安定性は、ジアミン浸漬によるこれらの粒子の改質によって影響されなかつたことが分かる。架橋微粉化粒子は、高い耐薬品性が要求される用途に有用である。

【0088】

（実施例3-4、3-5および3-6の架橋射出成形部品の特性）

射出成形ポリエーテルイミド（架橋していない対照サンプル）物品は、塩化メチレンなどの塩素系溶媒に完全に溶解する。驚いたことに、表3に示すように、10% (w/v) ディアミンメタノール溶液に1時間浸漬したポリエーテルイミドの射出成形物品は、塩化メチレンに完全には溶解しなかった。該物品は、この溶媒中で完全に溶解せずに膨潤する。このことは、該物品の表面では、これらの粒子の耐薬品性を向上させる架橋反応が生じたことを示している。架橋ポリエーテルイミド物品は、高い耐薬品性が要求される用途に有用である。

【0089】

要約すると、種々の実施形態では、基板（好適には、木材、金属、ガラス、炭素およびプラスチックの内の少なくとも1つ）上の任意に架橋したポリマーコーティングは、微粉化ポリマー粒子（好適には、水性ポリマーコーティング組成物中のポリマー粒子の90体積%の粒径が45μm以下）と、HLB値が9以上の界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物系であって、該コーティングは、コーティングされた物品を例えば80~350の温度に加熱することによって形成される。該ポリマー粒子は、ポリエーテルイミドとポリエーテルスルホンの組み合わせ、好適にはポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンおよびポリアミドイミドの組み合わせを含んでいてもよい。

【0090】

10

20

30

40

50

他の実施形態では、水性ポリマーコーティング組成物は、好ましくは、ポリエーテルイミドとポリエーテルスルホンの組み合わせ、好適にはポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンおよびポリアミドイミドの組み合わせを含む微粉化ポリマー粒子と；HLB値が9以上であって、量が好適にはポリマーの質量に対して1質量%超の界面活性剤と、を含む。ここで、ポリマー粒子の90体積%の粒径は45μm以下であり、該ポリマー粒子の形態は好適には球形であり、該コーティング組成物は、好適には、組成物中の水質量に対して50質量%以下の量の極性有機溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランおよびジメチルホルムアミドの内の少なくとも1つ）をさらに含む。該ポリマー粒子は、任意に、架橋剤、充填剤および顔料の内の少なくとも1つをさらに含んでいてもよい。ある物品は、基板上に配置され、前述の水性ポリマーコーティング組成物から形成されたコーティングまたは薄膜を含む。
10

【0091】

他の実施形態では、任意に架橋されたポリマー薄膜は、好ましくは、ポリエーテルイミドとポリエーテルスルホンの組み合わせ、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンおよびポリアミドイミドの組み合わせを含む微粉化ポリマー粒子と；HLB値が9以上であって、量が好適にはポリマーの質量に対して1質量%超の界面活性剤と、を含む水性ポリマーコーティング組成物から形成される。ここで、該膜は、該微粉化粒子を例えば80～350の温度に加熱することによって形成される。該薄膜は、任意に、1つまたは複数の上層をさらに含んでいてもよい。該薄膜は、任意に、架橋剤、充填剤および顔料の内の少なくとも1つをさらに含んでいてもよい。ある物品は、基板上に配置された、前述の任意に架橋した薄膜を含む。
20

【0092】

さらに他の実施形態では、ある物品は、木材、プラスチック、金属およびガラスの内の少なくとも1つを含む基板と；ポリエーテルイミドおよびポリエーテルスルホンの内の少なくとも1つを含む微粉化粒子から形成された、該基板上の少なくとも1つのコーティングと、を含む。該基板は纖維状であってもよい。前述の物品は、調理器具コーティング結合層、エポキシ強化コーティング、複合UDテープ、接着剤、金属とフッ素ポリマーを接合する結合層、微粉化粒子の架橋コーティングでコーティングされた可溶性ポリマーを含む射出成形または押し出し物品、微粉化粒子から形成されたコーティングを有する電気伝導体、微粉化粒子コーティングを含む光学物品、微粉化粒子から形成された強化コーティングを含む木製物品、および、微粉化粒子から形成された強化コーティングを含む炭化物のいずれかであってもよい。
30

【0093】

揮発性有機成分の放出が低減されたポリマーを含むコーティングまたは薄膜の形成プロセスは、基板（例えば纖維材）を、好適にはポリエーテルイミドとポリエーテルスルホンの組み合わせ、例えばポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホンおよびポリアミドイミドの組み合わせを含み、平均粒径が45μm以下の球状形態を有する微粉化熱可塑性ポリマーパウダーの分散液に接触させるステップと；その後、該熱可塑性パウダーを少なくとも300の温度で少なくとも15分加熱するステップと；さらに任意に、該基板と微粉化粒子を乾燥させるステップおよび該微粉化熱可塑性パウダーを架橋するステップの1つまたは2つを備える。該プロセスは、任意に、該基板から薄膜を除去するステップをさらに備える。このプロセスで製造される製品、例えば上記の物品についても記載される。
40

【0094】

前述の任意に架橋したコーティング組成物、任意に架橋したポリマー薄膜、物品またはプロセスのいずれかにおいて、ポリマーは、ポリエーテルイミドと、該ポリエーテルイミドの溶融安定性の向上に効果的な量のリン含有安定剤であって、そのサンプルの初期量を熱重量分析で測定し、不活性雰囲気下、室温から300まで加熱速度20/分で加熱時に、サンプルの初期量の10質量%以上が蒸発せずに残る低揮発性を呈するリン含有安定剤と、を含む組成物である。該リン含有安定剤は、好適には式P-R_a（R'は、それぞれ独立にH、C₁-C₁₂アルキル、C₁-C₁₂アルコキシ、C₆-C₁₂アリー-
50

ル、C6-C12アリールオキシまたはオキシ置換基であり；aは3または4である)の構造を有する。

【0095】

特に明記されない限り、この明細書(添付の請求項、要約および図面を含む)に開示された特徴はすべて、同じ、均等または同様の目的に資する代替となる特徴で置換されてもよい。従って、特に明記されない限り、開示されたそれぞれの特徴は、包括的な一連の均等または同様な特徴のほんの一例である。

【0096】

好適な実施形態を参照して本発明をかなり詳細に説明したが、他の変形も可能である。従って、添付の請求項の趣旨と範囲は、本明細書に含まれる実施形態の記載に限定されるべきではない。

10

【図1】

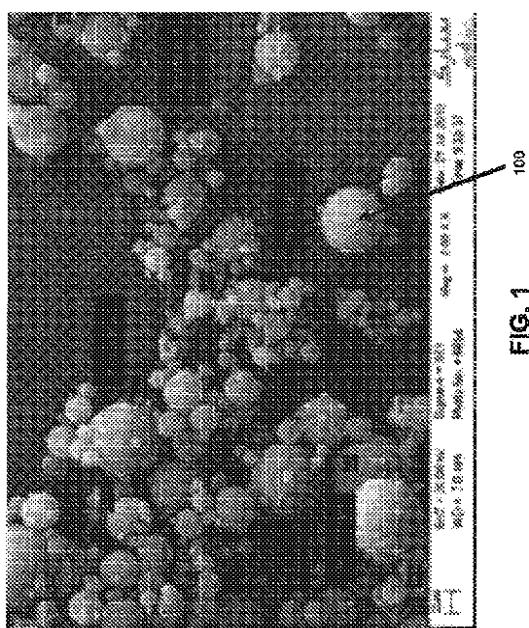


FIG. 1

【図2】

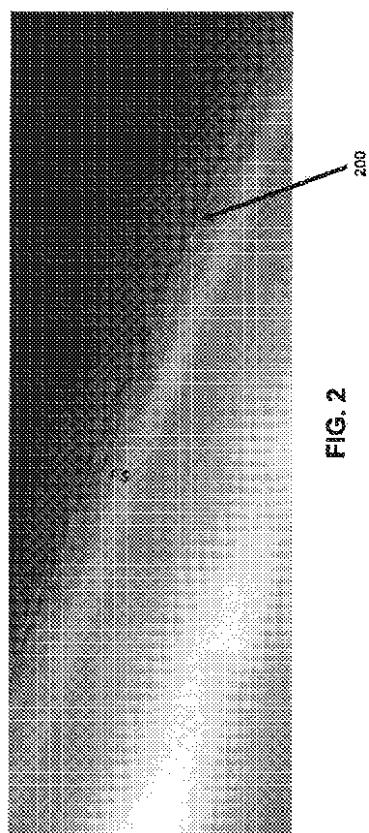


FIG. 2

【図3】

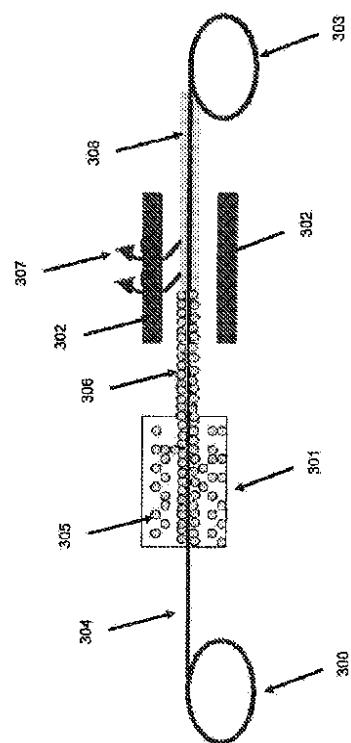


FIG. 3

【図4】

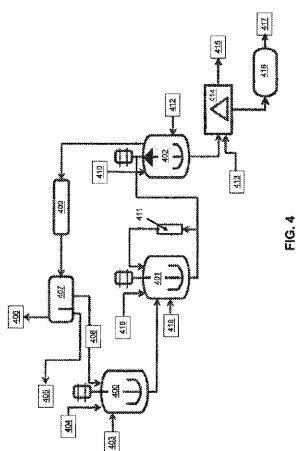


FIG. 4

【図5】

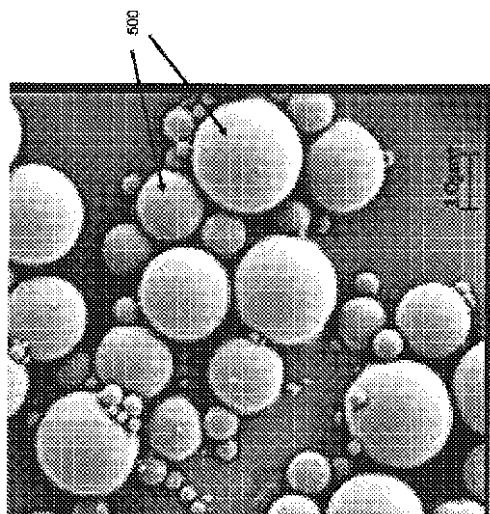
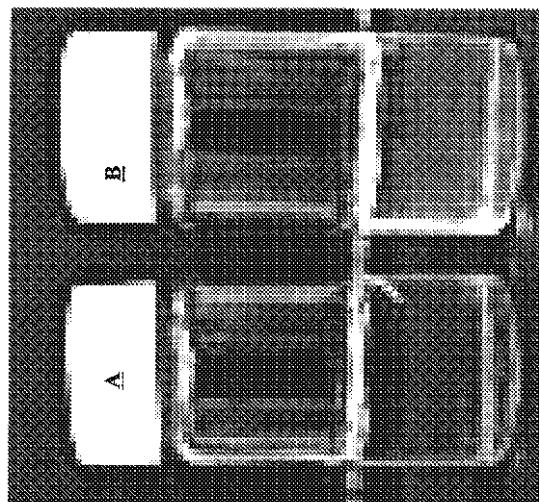


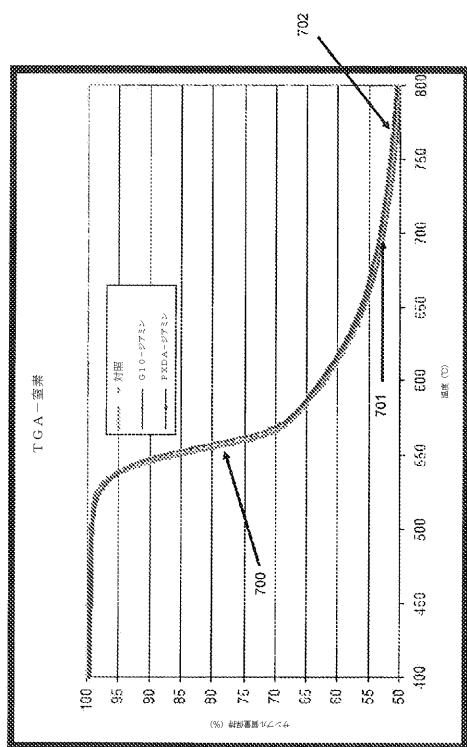
FIG. 5

【図6A and 6B】

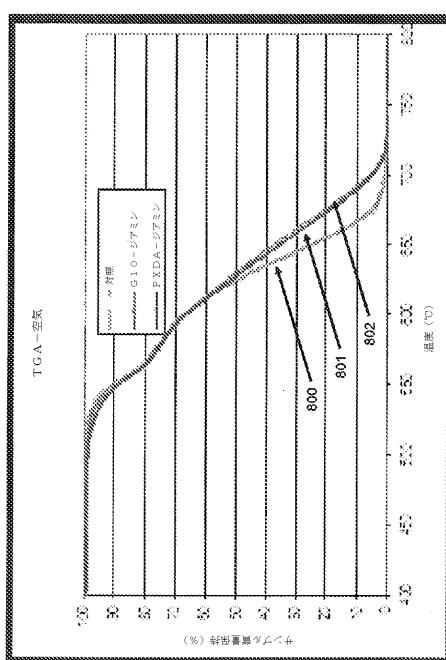


FIGS. 6A and 6B

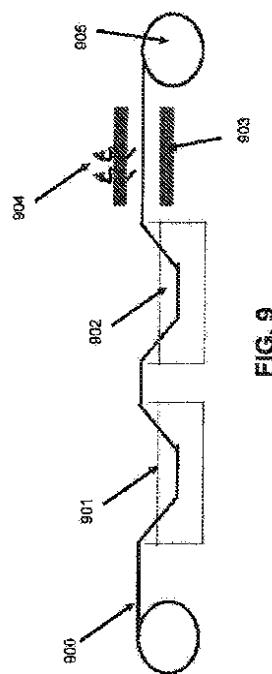
【図7】



【図8】



【図9】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2014/025824															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D5/02 C09D7/12 C09D179/08 C09D181/06 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) C09D C08L																	
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 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2011/300381 A1 (BERGERAT JEAN-MICHEL [FR] ET AL) 8 December 2011 (2011-12-08)</td> <td style="padding: 2px;">1-13, 15-21, 26-30,32 37,38</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">examples 1-7 -----</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DATABASE WPI Week 200452 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-538025 XP002727841, -& JP 2004 204073 A (DAIKIN KOGYO KK) 22 July 2004 (2004-07-22)</td> <td style="padding: 2px;">1-21, 24-27, 29,30</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">abstract paragraphs [0060], [0072] - [0074], [0076], [0100] - [0104]; claim 4; examples 1,2 ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">31,37,38</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2011/300381 A1 (BERGERAT JEAN-MICHEL [FR] ET AL) 8 December 2011 (2011-12-08)	1-13, 15-21, 26-30,32 37,38	Y	examples 1-7 -----		X	DATABASE WPI Week 200452 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-538025 XP002727841, -& JP 2004 204073 A (DAIKIN KOGYO KK) 22 July 2004 (2004-07-22)	1-21, 24-27, 29,30	Y	abstract paragraphs [0060], [0072] - [0074], [0076], [0100] - [0104]; claim 4; examples 1,2 ----- -/-	31,37,38
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 2011/300381 A1 (BERGERAT JEAN-MICHEL [FR] ET AL) 8 December 2011 (2011-12-08)	1-13, 15-21, 26-30,32 37,38															
Y	examples 1-7 -----																
X	DATABASE WPI Week 200452 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-538025 XP002727841, -& JP 2004 204073 A (DAIKIN KOGYO KK) 22 July 2004 (2004-07-22)	1-21, 24-27, 29,30															
Y	abstract paragraphs [0060], [0072] - [0074], [0076], [0100] - [0104]; claim 4; examples 1,2 ----- -/-	31,37,38															
<input checked="" 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 29 July 2014	Date of mailing of the international search report 06/08/2014																
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schmitt, Johannes																

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/025824

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200921 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-E44997 XP002727842, -& WO 2009/014009 A1 (DAIKIN IND LTD) 29 January 2009 (2009-01-29) abstract example 1 -----	1-21, 24-27, 29,30
Y	paragraphs [0062], [0094]; examples 1-5,7; table 1 -----	31,37,38
X	EP 2 314 648 A1 (NIPPON PAPER CHEMICALS CO LTD [JP]) 27 April 2011 (2011-04-27)	1-7,11, 13-17, 21-23
Y	cited in the application claim 5 -----	31,37,38
Y	EP 0 926 203 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 30 June 1999 (1999-06-30)	37,38
A	DATABASE WPI Week 200833 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-E77608 XP002727843, & JP 2008 056762 A (TORAY IND INC) 13 March 2008 (2008-03-13) abstract -----	1-32,37, 38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2014/025824

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2011300381	A1	08-12-2011	EP FR JP US	2392550 A1 2960878 A1 2011256389 A 2011300381 A1		07-12-2011 09-12-2011 22-12-2011 08-12-2011
JP 2004204073	A	22-07-2004		NONE		
WO 2009014009	A1	29-01-2009		NONE		
EP 2314648	A1	27-04-2011	CN EP ES KR US WO	102124062 A 2314648 A1 2425977 T3 20110028550 A 2011112229 A1 2010018863 A1		13-07-2011 27-04-2011 18-10-2013 18-03-2011 12-05-2011 18-02-2010
EP 0926203	A1	30-06-1999	EP JP SG US	0926203 A1 H11263911 A 166663 A1 6001957 A		30-06-1999 28-09-1999 29-12-2010 14-12-1999
JP 2008056762	A	13-03-2008		NONE		

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/02 (2006.01) C 0 9 D 5/02

(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,R,S,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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

F ターム(参考) 4F100 AB01A AG00A AK01A AK54B AK55B AP00A AT00A DE01B EH46B GB41
GB81 GB90
4J038 DJ021 DK011 MA08 MA10 NA01 NA03 NA21 PA18 PC02