

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6637228号
(P6637228)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 65/48 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)C08G 65/48
C08J 5/18

C E Z

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-33364 (P2014-33364)
 (22) 出願日 平成26年2月24日 (2014.2.24)
 (65) 公開番号 特開2014-177628 (P2014-177628A)
 (43) 公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
 審査請求日 平成29年2月21日 (2017.2.21)
 審判番号 不服2018-10534 (P2018-10534/J1)
 審判請求日 平成30年8月2日 (2018.8.2)
 (31) 優先権主張番号 13/804,874
 (32) 優先日 平成25年3月14日 (2013.3.14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 596170170
ゼロックス コーポレイション
XEROX CORPORATION
アメリカ合衆国 コネチカット州 068
51-1056 ノーウォーク メリット
7 201
(74) 代理人 110001210
特許業務法人 YKI 国際特許事務所
(72) 発明者 アンソニー・ジェイ・ルスワース
カナダ国 オンタリオ州 エル6エム 5
シー5 オークビル リーブス・ゲート
1551 ナンバー7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】構造化された有機膜を調製するための溶融配合プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造化された有機膜(SOF)を調製するためのプロセスであって、
 (a) それぞれがセグメントおよび多くの官能基を含む複数の分子ビルディングブロックと触媒を混合し、分子ビルディングブロック及び触媒の混合物を作製することと;
 (b) 溶融反応工程でこの混合物を加熱し、得られた溶融混合物にフッ素化モノアルコールを添加し、前記フッ素化モノアルコール及びプレSOFを含む均質な液体を作製することと;
 (d) 前記フッ素化モノアルコール及びプレSOFを含む均質な液体を濡れた層として堆積させることと;

(e) この濡れた層を乾燥させ、プレSOFから乾燥SOFを作製することとを含む、
プロセス。

【請求項 2】

前記プレSOFが、有機溶媒に可溶性である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記混合物を加熱し、プレSOFを含む均質な液体を作製することは、この混合物を80 ~ 150 の範囲の温度で加熱することを含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記混合物を5分~120分加熱する、請求項3に記載のプロセス。

【請求項 5】

10

20

前記プレSOFは、平均分子量(M_w)が3,000~10,000ダルトンの範囲である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項6】

前記乾燥SOFがフッ素化SOFである、請求項1に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

化学構造が、長い構造内で共有結合によって接続する分子で構成される物質は、(1)ポリマーおよび架橋したポリマー、および(2)共有結合性有機骨格(共有結合した有機網目構造としても知られる)の2種類に分けられてもよい。

10

【背景技術】

【0002】

第1の種類であるポリマーおよび架橋したポリマーは、典型的には、分子モノマーの重合によって具現化され、共有結合した分子の長い直鎖を形成する。ポリマーの化学プロセスは、重合した鎖が、順に、または同時に、「架橋した」状態になるのを可能にする。ポリマー化学の性質は、生成した物質の分子レベルの構造(すなわち、ポリマー鎖の組織化)の制御がうまくいかず、鎖間の分子モノマーのパターン形成はほとんどランダムである。規則正しく並んだ棒状として効果的に封入されるいくつかの直鎖ポリマーは別として、ほぼすべてのポリマーがアモルファスである。いくつかのポリマー材料、特にブロックコポリマーは、その塊中に規則的な領域を有していてもよい。上に述べた2種類の場合に、ポリマー鎖のパターン形成は、設計によるものではなく、分子レベルでの任意の規則正しい配列は、天然の分子間封入傾向の結果である。

20

【0003】

第2の種類である共有結合性有機骨格(COF)は、第1の種類(ポリマー/架橋したポリマー)とは、COFが高度にパターン形成されることが意図されているという点で異なる。COF化学において、分子の構成要素は、モノマーではなく、分子ビルディングブロックと呼ばれる。COF合成中、分子ビルディングブロックが反応し、二次元または三次元の網目構造を生成する。その結果、分子ビルディングブロックがCOF材料全体でパターン形成され、分子ビルディングブロックが、強固な共有結合によって互いに接続する。

30

【0004】

このようにして成長したCOFは、典型的には、空隙率が高い粉末であり、並外れて密度が低い物質である。COFは、新記録に近い量のアルゴンおよび窒素を蓄えることができる。これらの従来のCOFは有用であるが、改善された特徴という観点で従来のCOFを超える利点を与える新規材料が必要とされており、本発明の実施形態によって対処される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

いくつかの実施形態では、共有結合性有機骨格として整列した複数のセグメントと複数のリンカーを含む、構造化された有機膜を調製するためのプロセスが提供され、ここで、巨視的な見方だと、共有結合性有機骨格は膜であり、このプロセスは、(a)それぞれがセグメントおよび多くの官能基を含む複数の分子ビルディングブロックを混合し、分子ビルディングブロックの混合物を作成することと；(b)この混合物を加熱し、プレSOFを含む均質な液体を作成することと；(c)プレSOFを含む均質な液体を濡れた層として堆積させることと；(d)この濡れた層を乾燥させ、プレSOFから乾燥SOFを作成することとを含む。

40

【図面の簡単な説明】

【0006】

50

【図1A】図1Aは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1B】図1Bは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1C】図1Cは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1D】図1Dは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1E】図1Eは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1F】図1Fは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1G】図1Gは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1H】図1Hは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1I】図1Iは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1J】図1Jは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1K】図1Kは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1L】図1Lは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1M】図1Mは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1N】図1Nは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【図1O】図1Oは、対称型の成分の概略を示した例示的なビルディングブロックの図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

他の意味であると示されていない限り、異なる図面で同じ参照番号は、同じまたは類似の特徴を指す。

【0008】

用語「SOF」または「SOF組成物」は、一般的に、巨視的な見方だと膜である、共有結合性有機骨格(COF)を指す。しかし、本開示で使用する場合、「SOF」という用語は、グラファイト、グラフェン、および/またはダイヤモンドを含まない。句「巨視的な見方」は、例えば、このSOFの肉眼での見え方を指す。

【0009】

本開示のプロセスは、それぞれがセグメントおよび多くの官能基を含む複数の分子ビルディングブロックを含む反応混合物を含有する液体を調製することと、この反応混合物中で、溶融反応工程(例えば、溶融縮合工程)、例えば、高分子量プレSOFを含む均質な反応混合物を作成する溶融反応工程によって、プレSOFを含む均質な反応混合物を作成することとを含む工程を組み込むことによって、SOFを作成するプロセスを改善する。プレSOF(例えば、高分子量プレSOF)は、プレSOFが種々の一般的な有機溶媒(例えば、溶媒系コーティングプロセスで使用されるもの)に可溶性であるように作られてよい。

【0010】

溶解したプレSOF(例えば、高分子量プレSOF)を含むこのような均質な配合物は

10

20

30

40

50

、粘度が高く、多くの固体を保有することができる場合がある。プレSOF（例えば、高分子量プレSOF）を含む均質な反応混合配合物は、粘度が高くてよく、貯蔵寿命が長くてもよい（例えば、貯蔵寿命が、プレSOF（例えば、高分子量プレSOF）を含む均質な反応混合配合物を調製したときから、堆積した反応混合物において、共有結合性有機骨格として整列した複数のセグメントと複数のリンカーを含むSOFを含む乾燥膜を作成する变化を促進するときまで、1週間を超えるか、または約1週間～約2年、例えば、約1ヶ月～約1年）。本開示の改善されたプロセスは、自由度が大きく、種々の用途、例えば、BCRシステムにおける長期寿命のオーバーコートを含むコーティング用途、また、非粘着性濡れ防止コーティングに対して向上したSOF品質を生じる。

【0011】

10

本開示のプロセスによって使用されるプレSOF（例えば、高分子量プレSOF）を含む均質な反応混合配合物は、所定の平均分子量（MnまたはMw）、分子量範囲のプレSOF、および／または所定の多分散指数（Mw/Mn）を得る目的で精製および／または濾過されたプレSOF（例えば、高分子量プレSOF）を含有していてもよい。

【0012】

例えば、溶融反応工程（例えば、溶融縮合工程）の後、得られたプレSOFを、所定の平均分子量（MnまたはMw）、所定の分子量範囲のプレSOF、および／または所定の多分散指数（Mw/Mn）を有するプレSOF組成物を得る目的で精製および／または濾過してもよい。次いで、このような所定の平均分子量（MnまたはMw）、分子量範囲のプレSOF、および／または所定の多分散指数（Mw/Mn）を有するプレSOF組成物を、高分子量プレSOFを含む反応混合配合物を作成するためにさらなる分子ビルディングブロックを加えるか、または加えることなく、1種類以上の種々の一般的な有機溶媒（例えば、溶媒系コーティングプロセスで使用されるもの）に溶解し、最終的に、膜として堆積させ、共有結合性有機骨格として整列した複数のセグメントと複数のリンカーを含むSOFを含む乾燥膜になるように促進してもよい。

20

【0013】

このような高分子量プレSOFを含む反応混合配合物は、粘度が高くてよく、貯蔵寿命が長くてもよい（例えば、貯蔵寿命が、高分子量プレSOFを含む均質な反応混合配合物を調製したときから、堆積した反応混合物において、共有結合性有機骨格として整列した複数のセグメントと複数のリンカーを含むSOFを含む乾燥膜を生成する变化を促進するときまで、1週間を超えるか、または約1週間～約2年、例えば、約1ヶ月～約1年）。

30

【0014】

本明細書に開示するプロセスは、反応混合物を濡れた膜として堆積させ、高分子量プレSOF網目構造を調製する前に、溶融反応工程（例えば、溶融縮合工程）を含んでいてよい。溶融反応工程は、任意の望ましい様式で行われてもよい。一般的に、反応混合物中のすべてのビルディングブロックを容器（例えば、バイアル）内で合わせてもよい。その後、あらかじめ加熱しておいた油浴に反応混合配合物を浸してもよく、つまり、すべての固体が溶融状態になるまで、所定の温度（例えば、約80～約200の範囲の温度、または約100～約150の範囲の温度）に維持する。反応系の反応性（例えば、分子ビルディングブロックの反応性）によって変わるが、溶融工程の前に、またはすべての構成要素が溶融状態になった後に、酸触媒を加えてよい。

40

【0015】

次いで、所望の平均分子量のプレSOFを得る目的で、溶融反応工程（例えば、溶融縮合工程）で所望の反応時間加熱してもよい。次いで、溶融反応工程（例えば、溶融縮合工程）で、任意の所望な時間（例えば、約2分～約240分、または約5分～約120分、または約10分～約60分）、加熱してもよい。溶融反応工程（例えば、溶融縮合工程）で加熱している間に、高分子量プレSOF網目構造（プレSOFと単純化して呼んでもよい）を作成するための反応中に生成し得る任意の揮発性副生成物（例えばメタノール）を放出させるために、反応物を排気してもよい。「高分子量プレSOF」という用語は、分

50

子量が、分子ビルディングブロックの1つの分子量の10倍より大きい、例えば、分子ビルディングブロックの1つの分子量の20倍より大きく、分子ビルディングブロックの1つの分子量の1000倍未満まで、または、分子ビルディングブロックの1つの分子量の50倍より大きく、分子ビルディングブロックの1つの分子量の250倍未満までのプレSOFを指していてもよい。他の実施形態では、高分子量プレSOFは、平均分子量(M_w)が約4,000～約15,000ダルトン、または平均分子量(M_w)が約6,000～約8,000ダルトンの範囲であってもよい。反応混合物中の高分子量プレSOFの全体集合におけるそれぞれのプレSOFは、分子量(M_w)が約4,000～約15,000ダルトンの範囲、例えば、 M_w が約6,000～約10,000ダルトンの範囲、または M_w が約6,000～約8,000ダルトンの範囲であってもよい。このような所定の平均分子量(M_n または M_w)、所定の分子量範囲のプレSOFを有する高分子量プレSOFは、所定の多分散指数(M_w/M_n)を有していてもよく、例えば、多分散指数が約1～約8、または約1.05～約4、または約1.10～約2の範囲であってもよい。
10

【0016】

いくつかの実施形態では、高分子量プレSOF網目構造を、例えば溶融形態で油浴から除去してもよく、プレSOF(例えば、高分子量プレSOF)を溶解するためのさらなる溶媒を加えてよい。いくつかの実施形態では、溶媒は、コーティング溶媒であってもよい。いくつかの実施形態では、溶媒をすぐに加えてよい。次いで、配合物を反応温度または反応温度付近まで、例えば、約80～約200の範囲の温度、または約100～約150の範囲の温度に約数分間で加熱し、得られたプレSOF網目構造を溶解してもよい。
20

【0017】

いくつかの実施形態では、得られたプレSOF網目構造を作成し、および/または溶解した後、配合物を例えば室温まで冷却し、例えば、シリنجフィルター(例えば、0.45 μm のPTFEシリnjingフィルター)によって濾過し、プレSOF(例えば、高分子量プレSOF)を含む均質な反応混合配合物を得てもよい。いくつかの実施形態では、このようなプロセスによって、プレSOF(例えば、高分子量プレSOF)を含む均質な反応混合配合物が得られ、この配合物は、高い粘度を有していてもよく、貯蔵寿命が長くてもよい(例えば、貯蔵寿命が、均質な反応混合配合物を調製したときから、均質な反応混合配合物が堆積し、この配合物から、共有結合性有機骨格として整列した複数のセグメントと複数のリンカーを含むSOFを含む乾燥膜を作成する変化が促進されるときまで、1週間を超えるか、または約1週間～約2年、例えば、約1ヶ月～約1年)。一般的に、上の実施形態は、溶融配合プロセスを使用することによってさらに可能になるだろう。
30

【0018】

貯蔵寿命が長く、高分子量プレSOFを含む反応混合配合物の均質性は、濁度を、例えば、比濁計を用いて測定することによって評価されてもよい。濁度は、比濁計を用いて測定することができる。比濁計による測定は、粒子の光散乱性に基づく。較正した比濁計による濁度の単位は、比濁計濁度単位(NTU)と呼ばれる。いくつかの実施形態では、既知の濁度を有するリファレンス標準を用い、サンプルの濁度を測定してもよい。例えば、濁度をFTU(ホルマジン濁度単位)またはFN(ホルマジン比濁計単位)で測定してもよい。例えば、比濁計を、ポリマーであるホルマジンを含有する標準を用いて較正してもよい。比濁計は、入射光の軸に対して90°の角度で散乱光を測定する。ヘイズおよび濁度は、比濁計によってFTU(ホルマジン濁度単位)での濁度として測定され、これらのFTUは、粒子の濃度に比例する。
40

【0019】

いくつかの実施形態では、均質な反応混合配合物は、濁度値が、比濁計を用いて測定される場合、約10～約0FTUの範囲、例えば、約8～約1FTUの範囲、または約5～約2FTUの範囲であってもよい。

【0020】

ある実施形態では、均質な反応混合配合物の透明度は、通常のヒトの肉眼で評価されて
50

もよい。この内容で、「本質的に透明」は、均質な反応混合配合物が透明であり、眼に見える粒子および/または沈殿物が本質的に存在しない（例えば、眼に見えて濁っていたり、かすんでいたり、または他の様式で不均一であったりしない）ことを意味する。他の実施形態では、均質な反応混合配合物の透明度、かすみまたは曇りは、光散乱技術、例えば、動的光散乱（DLS）を用いて評価されてもよい。この内容で、「本質的に透明」は、DLSによって測定されるメジアン粒径が約100nm未満であることを意味する。例えば、メジアン粒径が100nm未満である場合、均質な反応混合配合物は、ヒトの肉眼で透明に見える。別の実施形態では、「本質的に透明」は、メジアン粒径が約60nm未満であることを意味する。当業者は、DLS測定のためのサンプルを調製する方法を知っているだろう。

10

【0021】

いくつかの実施形態では、本開示のプロセスは、反応混合物を濡れた膜として堆積させ、SOFを作成するためにプレSOF（例えば、高分子量プレSOF）を調製する前に、溶融反応工程（例えば、溶融縮合工程）を組み込んでいてもよく、広範囲のビルディングブロックに適用することができる。さらに、得られたプレSOF（例えば、高分子量プレSOF）は、一般的に、一般的な有機溶媒に可溶性である。プロセスは、フッ素化プレSOF網目構造を作成するためにも機能する。

【0022】

いくつかの実施形態では、高分子量プレSOFを含む反応混合配合物は、固体保有量が大きくてよく、例えば、固形分が約20%～約80%、または約30%～約70%、または約40～約60%であってもよく、粘度が良好に制御される。いくつかの実施形態では、本開示のプロセスを用い、標準的なコーティング技術を用い、種々の基材をコーティングしてもよい。さらに、得られたコーティングは、改善された膜品質を有する。改善された膜品質は、均一な膜厚、ピンホールおよび他の欠陥の不在、膜の完全な硬化によって具現化される。

20

【0023】

種々の例示的な分子ビルディングブロック、リンカー、SOFの種類、キャッピング基、SOFを作成する戦略に関する記載は、米国特許出願第12/716,524号；第12/716,449号；第12/716,706号；第12/716,324号；第12/716,686号；第12/716,571号；第12/815,688号；第12/845,053号；第12/845,235号；第12/854,962号；第12/854,957号；第12/845,052号；第13/173,948号に詳細に記載されている。本開示のSOFは、セグメント（S）を有する分子ビルディングブロックを含み、少なくとも2個の官能基を必要とする。官能基は、SOF作成プロセス中にセグメントとともに接続する化学反応に関する、分子ビルディングブロックの反応性化学部分である。セグメントは、官能基を支え、官能基に関連しないすべての原子を含む、分子ビルディングブロックの部分である。

30

【0024】

分子ビルディングブロックコポリマーの対称性は、分子ビルディングブロックコポリマー-セグメントの周囲にある官能基（Fg）の位置に関係がある。

40

【0025】

図1A～Oは、対称型の成分の概略を示す例示的なビルディングブロックを示す。このような対称型の成分は、本開示で使用してもよいビルディングブロック中に見出される。このような例示的なビルディングブロックは、フッ素化されていてもよく、またはフッ素化されていてもよい。

【0026】

SOFのための分子ビルディングブロックとして役立つであろう、フッ素化されていてもよく、またはフッ素化されていてもよい例示的な分子部分としては、炭素原子コアまたはケイ素原子コアを含むビルディングブロック；アルコキシコアを含むビルディングブロック；窒素原子コアまたはリン原子コアを含むビルディングブロック；アリールコア

50

を含むビルディングブロック；カーボネットコアを含むビルディングブロック；炭素環、炭素二環、または炭素三環のコアを含むビルディングブロック；オリゴチオフェンコアを含むビルディングブロックが挙げられる。

【0027】

SOFは、理想的な三角形のビルディングブロック、ゆがんだ三角形のビルディングブロック、理想的な四面体のビルディングブロック、ゆがんだ四面体のビルディングブロック、理想的な四角形のビルディングブロック、ゆがんだ四角形のビルディングブロックからなる群から選択される少なくとも1個の対称型ビルディングブロックを含む。

【0028】

官能基は、1個の原子で構成されていてもよく、または、官能基は、ハロゲン、アルコール、エーテル、ケトン、カルボン酸、エステル、カーボネット、アミン、アミド、イミン、尿素、アルデヒド、イソシアネート、トシレート、アルケン、アルキンなどのように、1個より多い原子で構成されていてもよい。

【0029】

セグメントは、官能基を支え、官能基に関連しないすべての原子を含む、分子ビルディングブロックの部分である。SOFのセグメント（またはSOFを構成する複数のセグメント中に含まれる1つ以上の種類のセグメント）は、炭素ではない元素の少なくとも1つの原子を含んでいてもよく、例えば、セグメントの構造は、水素、酸素、窒素、ケイ素、リン、セレン、フッ素、ホウ素、硫黄からなる群から選択される少なくとも1つの原子を含む。

【0030】

リンカーは、分子ビルディングブロックおよび/またはキャッピングユニット上に存在する官能基間の化学反応のときに、SOF中に発生する化学部分である。

リンカーは、エステル、ケトン、アミド、イミン、エーテル、ウレタン、カーボネットなど、またはこれらの誘導体であってもよい。

【0031】

SOFのリンカー（または複数のリンカーの1つ以上）は、炭素ではない元素の少なくとも1つの原子を含んでいてもよく、例えば、リンカーの構造は、水素、酸素、窒素、ケイ素、リン、セレン、フッ素、ホウ素、硫黄からなる群から選択される少なくとも1つの原子を含む。

【0032】

SOFは、任意の適切なアスペクト比を有していてもよく、約30:1より大きくてもよく、または約50:1より大きくてもよい。SOFのアスペクト比は、SOFの平均厚み（最も短い寸法）に対する、幅または直径（厚みに対して次に大きな寸法）の平均の比率であると定義される。

【0033】

SOFは、以下の具体的な厚みを有する。1セグメントの厚い層の場合、約10オングストローム～約250オングストローム、例えば、約20オングストローム～約200オングストロームであり、複数セグメントの厚い層の場合、約20nm～約5mm、約50nm～約10mm。

【0034】

SOFの寸法は、種々の工具および方法を用いて測定されてもよい。約1マイクロメートル以下の寸法の場合、走査電子顕微鏡法が好ましい方法である。約1マイクロメートル以上の寸法の場合、マイクロメーター（またはルーラー）が好ましい方法である。

【0035】

高分子量プレSOFを調製するための接続に関する化学反応としては、例えば、縮合反応、付加/脱離反応、付加反応が挙げられ、例えば、エステル、イミン、エーテル、カーボネット、ウレタン、アミド、アセタール、シリルエーテルを生成するさらなる反応が挙げられる。

【0036】

10

20

30

40

50

SOFは、高い熱安定性を有していてもよく（典型的には、周囲条件下で400よりも高い）、有機溶媒への溶解度が低く（化学安定性）、多孔性であってもよい（ゲストを可逆的に取り込むことができる）。

【0037】

加えられる機能性は、従来のCOFに固有ではなく、分子ビルディングブロックの選択によって得られてもよい性質を示し、分子組成物が、得られるSOFに対し、加えられる機能を付与する。

【0038】

分子ビルディングブロックの「偏った特性」との用語は、特定の分子組成物について存在することが知られている性質、またはセグメントの分子組成を観察すれば、当業者ならば合理的に特定可能な性質を指す。

10

【0039】

SOFの疎水性（超疎水性）、親水性、疎油性（超疎油性）、親油性、光発色性および／または電気活性（導体、半導体、電荷輸送材料）といった性質は、SOFの「加えられる機能性」をあらわしてもよい特性のいくつかの例である。

【0040】

（構造化された有機膜を調製するためのプロセス）

SOFを作成するためのプロセスは、典型的には、任意の適切な順序で行われてもよい（以下に記載する）多くの作業または工程を含み、または、2つ以上の作業が同時に行われるか、または近い時間で行われる。

20

【0041】

例えば、構造化された有機膜を調製するための本開示のプロセスは、

（a）それぞれがセグメントおよび多くの官能基を含む複数の分子ビルディングブロックを含む反応混合物を含有する液体を調製し、この反応混合物を含む液体において、プレSOF（例えば、高分子量プレSOF）を作成すること；

（b）プレSOF（例えば、高分子量プレSOF）を含む反応混合物を濡れた膜として堆積させること、

（c）プレSOFおよび他の分子ビルディングブロックを含む濡れた膜から、共有結合性有機骨格として整列した複数のセグメントと複数のリンカーを含むSOFを含む乾燥膜への変化を促進し、巨視的な見方で、共有結合性有機骨格が膜であること、

30

（d）場合により、コーティング基材からSOFを除去し、自立型のSOFを得ることと、

（e）場合により、自立型のSOFをロールへと加工することと、

（f）場合により、SOFを切断し、縫い合わせてベルトにすることと、

（g）場合により、その後のSOF作成プロセスのために、SOF（上のSOF作成プロセスによって調製された）を基材として、上のSOF作成プロセスを行うことを含んでいてもよい。

【0042】

反応混合物は、液体に溶解し、懸濁し、または混合する複数の分子ビルディングブロックを含む。複数の分子ビルディングブロックは、1種類または2種類以上を含んでいてよい。1種類以上の分子ビルディングブロックが液体である場合、さらなる液体の使用は任意である。場合により、プレSOFの作成を可能にし、および／または上述の作業Cの間にSOF作成の速度を変えるために、触媒を反応混合物に加えてもよい。「プレSOF」という用語は、例えば、反応し、出発物質の分子ビルディングブロックよりも大きな分子量を有し、SOFを得るための他のビルディングブロックまたはプレSOFの官能基とさらに反応することが可能な複数の官能基を含有する少なくとも2つの分子ビルディングブロックを指していてもよく、実質的に欠陥がないか、または欠陥がないSOFであってもよい。「高分子量プレSOF」という用語は、例えば、反応し、平均分子量が、約3000ダルトン（Da）より大きく、例えば、分子量が約5,000Da～約40,000Da、または約7,000Da～約20,000Daであり、SOFを得るための他のビ

40

50

ルディングブロックまたはプレSOFまたは高分子量プレSOFの官能基とさらに反応することが可能な複数の官能基を含有する少なくとも複数の分子ビルディングブロックを指していてもよく、実質的に欠陥がないか、または欠陥がないSOFであってもよい。

【0043】

いくつかの実施形態では、分子ビルディングブロック官能基の「活性化」によって、膜作成プロセスのために、向上した反応性または修正した反応性を付与してもよい。活性化としては、官能基部分の解離、触媒を用いた前会合、溶媒分子、液体、第2の溶媒、第2の液体、第2の構成要素、または官能基の反応性を変える任意の物質との会合を挙げることができる。いくつかの実施形態では、プレSOFの作成および/または高分子量プレSOFの作成は、分子ビルディングブロック間の反応、または分子ビルディングブロック官能基の「活性化」、またはこれら2つの組み合わせを含んでいてもよい。「プレSOF」および/または「高分子量プレSOF」の作成は、例えば、基材の上に濡れた層を堆積させる前に、反応混合物の加熱、反応混合物にUV線を照射、または分子ビルディングブロックを部分的に反応させ、および/または反応混合物中の官能基を活性化する任意の他の手段を含む多くの様式で達成されてもよい。場合により、得られるSOFの物理特性を変えるために、反応混合物に添加剤または第2の構成要素を加えてもよい。

【0044】

反応混合物の構成要素（分子ビルディングブロック、場合により、液体、場合により、触媒、場合により、添加剤）を容器中で合わせる。反応混合物の構成要素を添加する順序は、さまざまあってよいが、典型的には、SOFを調製するためのプロセスは、「プレSOF」および/または「高分子量プレSOF」、または「プレSOF」および/または「高分子量プレSOF」の作成を含み、触媒が存在する場合、反応混合物を溶融状態になるまで加熱した後、反応混合物に触媒を添加してもよい。いくつかの実施形態では、分子ビルディングブロックを、触媒が存在する状態、または存在しない状態で、化学線によって、熱によって、化学的に、または任意の他の手段によって反応させ、プレSOFおよび/または高分子量プレSOFを得てもよい。分子ビルディングブロック、プレSOF、および/または高分子量プレSOFの溶解を助けるために、触媒が存在しない状態で作られたプレSOFおよび/または高分子量プレSOFおよび分子ビルディングブロックを、触媒が存在しない状態で、液体中で加熱してもよい。いくつかの実施形態では、プレSOFおよび/または高分子量プレSOFと分子ビルディングブロックを触媒存在下で混合し、分子ビルディングブロック、プレSOFおよび/または高分子量プレSOFの溶解を助けるために、分子ビルディングブロックおよび/またはプレSOFおよび/または高分子量プレSOFの顕著なさらなる反応が起こらない温度で加熱してもよい。さらに、反応混合物を濡れた膜として堆積させる前に、配合物の構成要素を均一に分布させるために、反応混合物を混合し、攪拌し、粉碎するなどしてもよい。

【0045】

いくつかの実施形態では、反応混合物を、濡れた膜として堆積させる前に加熱してもよい。この加熱は、1種類以上の分子ビルディングブロックの溶解を助け、および/または濡れた層に堆積させる前に反応混合物の部分的な反応によって反応混合物の粘度を上げるだろう。例えば、あらかじめ反応させておいた分子ビルディングブロック、プレSOFおよび/または高分子量プレSOFに組み込まれる反応混合物中の分子ビルディングブロックの重量%は、10%未満、例えば、約20%～約80%、または25%～約50%であってもよい。いくつかの実施形態では、10%の高分子量プレSOF分子の分子量は、約2000Daより大きく、例えば、分子量は約2500Da～約10,000Da、または約3000Da～約6000Daの範囲である。プレSOFの調製を利用し、反応混合物中の分子ビルディングブロックの保有量を増やしてもよい。

【0046】

いくつかの実施形態では、プレSOFおよび/または高分子量プレSOFを作成する（分子ビルディングブロック間の反応によるプレSOFおよび/または高分子量プレSOFを作成するか、または分子ビルディングブロック官能基の「活性化」によるプレSOFを

10

20

30

40

50

作成する) 2つの方法を組み合わせて行ってもよく、プレSOFおよび/または高分子量プレSOF構造に組み込まれた分子ビルディングブロックは、活性化した官能基を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、分子ビルディングブロック間の反応によるプレSOFおよび/または高分子量プレSOFの作成と、分子ビルディングブロック官能基の「活性化」によるプレSOFの作成を同時に行ってもよい。

【0047】

いくつかの実施形態では、プレSOFおよび/または高分子量プレSOF作成の持続時間は、約10秒～約48時間、例えば、約30秒～約12時間、または約1分～約6時間続く。

【0048】

特定の実施形態では、反応混合物は、堆積した濡れた層を保持するような粘度を有している必要がある。反応混合物の粘度は、約10～約50,000cps、例えば、約25～約25,000cps、または約50～約1000cpsの範囲である。

【0049】

分子ビルディングブロックを保有すること、または反応混合物中の「保有量」は、分子ビルディングブロック、プレSOF、および/または高分子量プレSOFと、場合により、触媒との合計重量を、反応混合物の合計重量で割ったものであると定義される。ビルディングブロックの保有量は、反応混合物の合計重量の約3～90%、例えば、約30～約80%、または約40～約70%の範囲であってもよい。

【0050】

プレSOFおよび/または高分子量プレSOFは、疎水性という加えられる機能性、超疎水性という加えられる機能性、親水性という加えられる機能性、疎油性という加えられる機能性、超疎油性という加えられる機能性、親油性という加えられる機能性、光発色性という加えられる機能性、電気活性という加えられる機能性からなる群から選択される1つ以上の加えられる機能性を有するビルディングブロックから作られてもよい。分子ビルディングブロックの偏った特性は、プレSOFおよび/または高分子量プレSOFの加えられる機能性と同じである。SOFの加えられる機能性は、分子ビルディングブロックの偏った特性ではない。

【0051】

反応混合物中で用いられる液体は、純粋な液体(例えば、溶媒)であってもよく、および/または溶媒混合物であってもよい。分子ビルディングブロックおよび触媒/改質剤を反応混合物に溶解または懸濁させるために、液体を使用する。液体の選択は、一般的に、分子ビルディングブロックの溶解度/分散物と、特定のビルディングブロック保有量、反応混合物の粘度、液体の沸点のバランスをとることに基づき、濡れた層の乾燥SOFへの促進を付与する。適切な液体は、沸点が約30～約300、例えば、約65～約250、または約100～約180であってもよい。

【0052】

液体としては、アルカン；混合アルカン；分岐アルカン；芳香族化合物；エーテル；エステル；ケトン；アミン；アミド；アルコール；ニトリル；ハロゲン化芳香族；水のような種類の分子が挙げられる。

【0053】

また、第1の溶媒、第2の溶媒、第3の溶媒などを含む混合した液体を、反応混合物中で用いてもよい。第1の溶媒は、沸点が第2の溶媒より高くてよい。第2の溶媒は、沸点が約100以下、例えば、約30～約100、または約50～約80であってもよい。

【0054】

第1の溶媒、つまり沸点が高い方の溶媒は、沸点が約65以上、例えば、約80～約300の範囲である。

【0055】

二成分混合液体の液体比率は、体積基準で約1：1～約99：1、例えば、約1：10

10

20

30

40

50

～約10：1、または1：5～約5：1であってもよい。

【0056】

場合により、触媒は、反応混合物中に、触媒保有範囲が、反応混合物中の分子ビルディングブロック保有量の約0.01%～約25%、例えば、約0.1%～約5%になるように存在していてもよい。触媒は、最終的なSOF組成物中に存在していてもよく、存在していないなくてもよい。

【0057】

場合により、添加剤または第2の構成要素、例えば、ドーパントが反応混合物および濡れた層に存在していてもよい。添加剤または第2の構成要素は、反応混合物および濡れた層、または乾燥SOF中で均質または不均一であってもよい。「添加剤」または「第2の構成要素」という用語は、例えば、SOFに共有結合していないが、組成物にランダムに分布している原子または分子を指す。このような添加剤としては、衝撃改質剤、強化纖維、潤滑剤、静電気防止剤、カップリング剤、濡れ性付与剤、曇り止め剤、難燃剤、紫外線安定化剤、酸化防止剤、殺虫剤、染料、顔料、着臭剤、脱臭剤、成核剤などが挙げられる。

10

【0058】

酸化防止剤は、SOFコンポジットに任意の望ましい量または任意の有効な量で存在していてもよく、例えば、SOFの約0.25重量%～約10重量%、または約1重量%～約5重量%の量で存在していてもよい。ポリマーは、存在する場合、SOFコンポジットに任意の望ましい量または任意の有効な量で存在していてもよく、例えば、SOFの約1重量%～約50重量%、または約1重量%～約15重量%の量で存在していてもよい。

20

【0059】

SOFは、カーボンナノチューブまたはナノ纖維凝集物をさらに含んでいてもよく、ナノ纖維凝集物は、ナノチューブの微視的な粒状構造である。

【0060】

SOFは、第2の構成要素として金属粒子を任意の望ましい量または任意の有効な量で、例えば、SOFの約0.25重量%～約70重量%、または約1重量%～約15重量%の量でさらに含んでいてもよい。

【0061】

SOFは、第2の構成要素として酸化物および硫化物を任意の望ましい量または任意の有効な量で、例えば、SOFの約0.25重量%～約20重量%、または約1重量%～約15重量%の量でさらに含んでいてもよい。

30

【0062】

SOFは、半金属または周期律表から金属状元素を第2の構成要素として任意の望ましい量または任意の有効な量で、例えば、SOFの約0.25重量%～約10重量%、または約1重量%～約5重量%の量でさらに含んでいてもよい。

【0063】

SOFは、正孔輸送分子または電子受容体を第2の構成要素として任意の望ましい量または任意の有効な量で、例えば、SOFの約0.25重量%～約50重量%、または約1重量%～約20重量%の量でさらに含んでいてもよい。

40

【0064】

SOFは、殺虫剤を第2の構成要素として、例えば、SOFの約0.1～約1.0重量%の量でさらに含んでいてもよい。SOFは、有機低分子を第2の構成要素として任意の望ましい量または任意の有効な量で、例えば、SOFの約0.25重量%～約50重量%、または約1重量%～約10重量%の量でさらに含んでいてもよい。

【0065】

存在する場合、第2の構成要素または添加剤は、それぞれ、または組み合わせて、組成物中に任意の望ましい量または任意の有効な量で、例えば、組成物の約1重量%～約50重量%、または約1重量%～約20重量%の量で存在していてもよい。

【0066】

50

いくつかの実施形態では、第2の構成要素は、SOFの意図する特性を目的の性能を満たすことができるよう強めるか、または混合するために同様の特性または全く異なる特性を有していてもよい（相乗効果または改善効果、およびSOFの固有の特性および偏った特性を弱める能力）。例えば、SOFに酸化防止剤化合物を入れると、化学分解経路を防ぐことによってSOFの寿命が延びるだろう。さらに、反応混合物からSOFを生成する変化を促進する間に起こる反応を調整することによってSOFの形態学的特性を高めるために、添加剤を加えてよい。

【0067】

反応混合物を、多くの液体堆積技術を用い、濡れた膜として種々の基材に塗布してもよい。濡れた膜の厚みは、反応混合物の粘度および反応混合物を濡れた膜として堆積させるために用いられる方法に依存して変わる。濡れた層の厚みは、約100nmより大きくてもよく、例えば、約200nm～約5mm、または約500nm～約50ミクロンの範囲であってもよい。

10

【0068】

基材の厚みは、ほぼ10マイクロメートルから、10ミリメートルを超てもよく、例示的な厚みは、特に可撓性プラスチック基材の場合には約50～約100マイクロメートル、剛性基材、例えば、ガラスまたはシリコンの場合には約1～約10ミリメートルであってもよい。

【0069】

プレSOFおよび/または高分子量プレSOFを含む反応混合物を、多くの液体堆積技術を用い、基材に塗布してもよい。濡れた層を堆積させるために用いられる方法は、基材の性質、大きさ、形状、望ましい濡れた層の厚みに依存して変わる。濡れた層の厚みは、約10nm～約5mm、または約1μm～約500μmであってもよい。

20

【0070】

「促進する」という用語は、分子ビルディングブロックおよび/またはプレSOFおよび/または高分子量プレSOFの反応、例えば、ビルディングブロックおよび/またはプレSOFおよび/または高分子量プレSOFの官能基の化学反応を容易にする任意の適切な技術を指す。液体を除去して乾燥膜を作成する必要がある場合には、「促進する」は、液体を除去することも指す。分子ビルディングブロックおよび/またはプレSOFおよび/または高分子量プレSOFの反応および液体の除去は、連続して行われてもよく、同時に行われてもよい。液体は、分子ビルディングブロックのひとつであってもよく、SOFに組み込まれてもよい。「乾燥SOF」という用語は、液体の含有量がSOFの約5%未満、または約2%未満の、実質的に乾燥したSOFを指す。

30

【0071】

濡れた層から乾燥SOFを形成するのを促進することは、任意の適切な技術によって行われてもよい。濡れた層から乾燥SOFを形成するのを促進することは、典型的には、例えば、オープンでの乾燥、赤外線（IR）などを用いた、温度が40～350、60～200、85～160での熱処理を含む。合計加熱時間は、約4秒～約24時間、または1分～120分、または3分～60分の範囲であってもよい。

【0072】

40

濡れた層をCOF膜にするようにIRによって促進することは、ベルト輸送システムに取り付けられたIR加熱モジュールを用いて行われてもよい。種々の種類のIRエミッタを用いてもよく、例えば、炭素IRエミッタまたは短波IRエミッタ（Heraeusから入手可能）を用いてもよい。炭素IRエミッタまたは短波IRエミッタに関するさらなる例示的な情報を以下の表にまとめている。

【表1】

I R ランプ	ピーク波長	ランプの数	モジュールの出力 (kW)
炭素	2.0マイクロメートル	2-twin tube型	4.6
短波	1.2~1.4マイクロメートル	3-twin tube型	4.5

【0073】

いくつかの実施形態では、自立型のSOFが望ましい。自立型のSOFは、接着性の低い適切な基板を用い、濡れた層の堆積物を支えるときに得られてもよい。SOFに対する接着性が低い適切な基材としては、金属箔、金属化ポリマー基材、剥離紙およびSOFを挙げることができる。10

【0074】

場合により、自立型のSOFまたは可撓性基材によって支えられたSOFをロールへと加工してもよい。

【0075】

SOFを切断し、縫い合わせる方法は、1995年10月3日に登録された米国特許第5,455,136号に記載されている方法と同様である（ポリマー膜の場合）。

【0076】

SOF作成プロセスにSOFを基材として用い、多層の構造化された有機膜を得てもよい。20

【実施例】

【0077】

SOFを製造するために用いられるプロセスの多くの例が本明細書に記載され、利用可能な異なる組成、条件、技術の具体例である。それぞれの実施例の中で、この活性に関連する名目上の作用が特定される。作業の順序および数は、操作パラメーター（例えば、温度、時間、コーティング方法など）とともに、以下の実施例によって限定されない。すべての割合は、他の意味であると示されていない限り、重量基準である。「r t」という用語は、例えば、約20~約25の範囲の温度を指す。機械的な測定は、当該技術分野で標準的な方法を用い、TA Instruments DMA Q800動的機械分析機で測定した。示差走査熱量は、当該技術分野で標準的な方法を用い、TA Instruments DSC 2910示差走査熱量計で測定した。熱重量分析は、当該技術分野で標準的な方法を用い、TA Instruments TGA 2950熱重量分析機で測定した。FT-IRスペクトルは、当該技術分野で標準的な方法を用い、Nicolet Magna 550分光計で測定した。1ミクロン未満の厚み測定は、Dektak 6m Surface Profilerで測定した。表面エネルギーは、当該技術分野で標準的な方法を用い、Fibro DAT 1100（スウェーデン）接触角装置で測定した。他の意味であると示されない限り、以下の実施例で製造したSOFは、欠陥のないSOFまたは実質的に欠陥のないSOFのいずれかであった。30

【0078】

以下の実施例を考えると、本開示の方法によって調製される組成物を、多くの種類の構成要素を用いて実施してもよく、上の開示内容にしたがって、以下に指摘するように多くの異なる用途を有していてもよいことが明らかであろう。

【0079】

（作業A）反応混合物を含む液体の調製。以下のものを合わせた。ビルディングブロックである1,3,4,6-テトラキス（メトキシメチル）テトラヒドロイミダゾ[4,5-d]イミダゾール-2,5(1H,3H)-ジオン[セグメント=1,3,4,6-テトラキス（メチレン）テトラヒドロイミダゾ[4,5-d]イミダゾール-2,5(1H,3H)-ジオン；Fg = -OCH3; 0.5g]およびビルディングブロックである2,2,3,3,4,5,6,7,7-ドデカフルオロオクタン-1,8-ジ

40

30

50

オール [セグメント = 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 - ドデカフルオロオクタン ; Fg - ヒドロキシル (- OH) ; 1 . 14 g] ; および触媒である p - トルエンスルホン酸。

[0 0 8 0]

上のビルディングブロックをバイアル中で合わせた。次いで、すべての固体が溶融状態になるまで、80℃にあらかじめ加熱しておいた油浴に配合物を浸した。次いで、反応物を5分間の反応時間で加熱し、排気し、反応中に生成したメタノールを放出させた。溶融したプレSOF網目構造を油浴から除去し、シクロヘキサンコーティング溶媒(0.5g)をすぐに加えた。次いで、この配合物を反応温度で数分間加熱し、プレSOF網目構造を溶解させた。次いで、この配合物を室温まで冷却し、シリンジフィルター(0.45μmPTFE)によって濾過した。このプロセスは、貯蔵中に1ヶ月より長く安定な配合物を製造した。

〔 0 0 8 1 〕

(作業 B) 反応混合物を濡れた膜として堆積。0.5 ml のバードバーを使用したドローダウンコーティングを用い、反応混合物を U p l i l e x ポリイミド基材に塗布した。

[0 0 8 2]

(作業C)濡れた膜から乾燥SOFへの変化を促進。濡れた層を支える基材を、155にあらかじめ加熱しておいた能動的に排気するオープンに迅速に移し、40分間加熱した。これらの作業によって、厚みが2~3ミクロンの膜を得た。

[0 0 8 3]

上のプロセスは、表 2 に概要を説明した 3 種類の異なるフッ素化 SOF 組成物を示した。

【表2】

溶融処理によって調製されたフッ素化SOF組成物

実施例	ビルディングブロック	フッ素化アルコール	^{19}F 含有量 (w t. %) ^b	溶融処理 時間
1			6.3 %	1 ~ 2 時間
2			6.0 %	10 分
3			2.0 ~ 4.5 %	5 ~ 30 分

(0 0 8 4)

実施例3のプレSOFの分子量をGPCによって決定した(Mnが3200;Mwが9600)。少量のフッ素化モノアルコールを溶融配合物に加え、フッ素化SOFの¹⁹F含有量を増大させることができる。

(0 0 8 5)

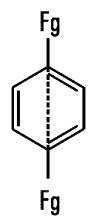
実施例 1：上述のようにシクロヘキサン中で配合物 1 を調製した。得られたフッ素化 S O F 膜は、単純なスコッチテープ剥離試験を合格する。スコッチテープ剥離試験は、接着性の測定である。この試験では、S O F 膜はどれも基材からはずれず、このことは、基材に強固に接着していることを示していた。さらに、S O F 膜は、溶融したワックス系固体インクに 4~8 時間 (120°で) 耐性があり、このことは、S O F 膜表面を染色したり

、損なったりすることがないことによって示される。

【0086】

実施例2：上述のように配合物3を調製したが、ただし、コーティング溶媒がドワノールであり、30mmのドラムおよび40mmのドラムの上にコーティングした。この配合物は、固体含有量が40%であり、厚みが約6μmのオーバーコートを製造した。P IDCの痕跡は、フッ素化SOFオーバーコートを含むドラムが、従来の標準的なドラムと性能が実質的に同様であることを示す。

【図1A】



理想的な棒状ビルディングブロック

図1A

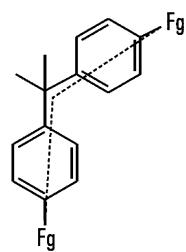
【図1B】



理想的な棒状ビルディングブロック

図1B

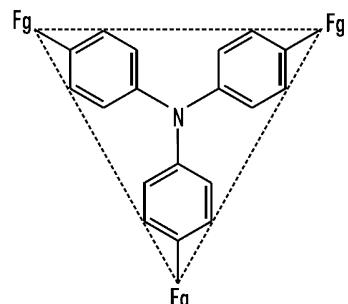
【図 1 C】



ゆがんだ棒状ビルディングブロック

図 1 C

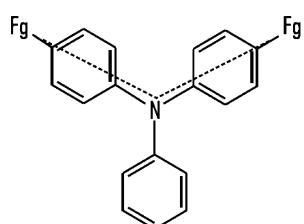
【図 1 E】



理想的な三角形のビルディングブロック

図 1 E

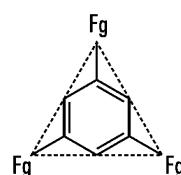
【図 1 D】



ゆがんだ棒状ビルディングブロック

図 1 D

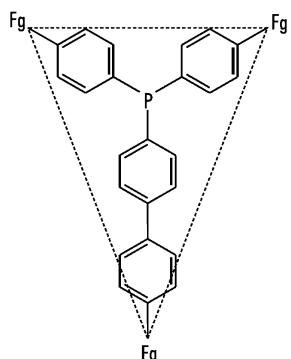
【図 1 F】



理想的な三角形のビルディングブロック

図 1 F

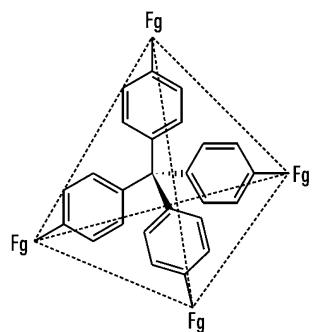
【図 1 G】



ゆがんだ三角形のビルディングブロック

図 1 G

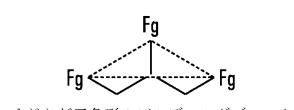
【図 1 I】



理想的な四面体のビルディングブロック

図 1 I

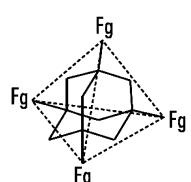
【図 1 H】



ゆがんだ三角形のビルディングブロック

図 1 H

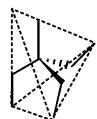
【図 1 J】



理想的な四面体のビルディングブロック

図 1 J

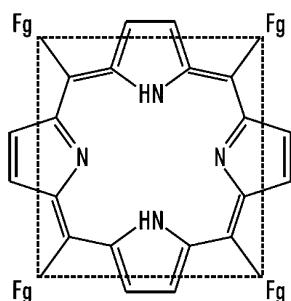
【図 1 K】



ゆがんだ四面体のビルディングブロック

図 1 K

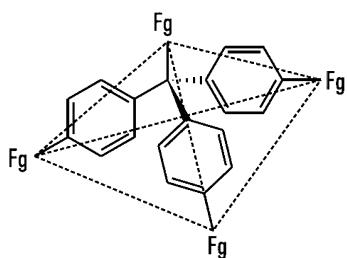
【図 1 M】



理想的な四角形のビルディングブロック

図 1 M

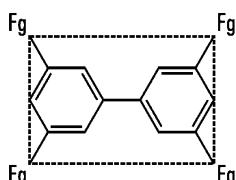
【図 1 L】



ゆがんだ四面体のビルディングブロック

図 1 L

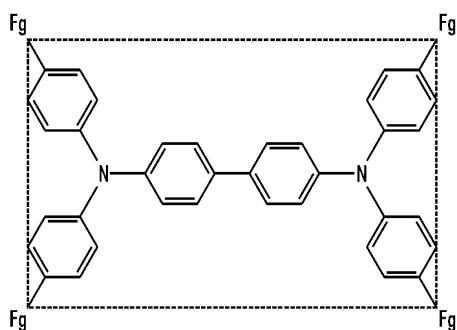
【図 1 N】



ゆがんだ四角形／四面体のビルディングブロック

図 1 N

【図 1 O】



ゆがんだ四角形／四面体のビルディングブロック

図 1 O

フロントページの続き

(72)発明者 サラ・ジェイ・ヴェラ

カナダ国 オンタリオ州 エル9ティー 8イー1 ミルトン リゴ・クロッシング 921

(72)発明者 ブリン・エム・ドゥーリー

カナダ国 オンタリオ州 エム5ティー 1ビー7 トロント カー・ストリート ナンバー6-78

(72)発明者 エイドリアン・ピー・コート

カナダ国 オンタリオ州 エル5ジェイ 4ジェイ7 クラークソン プロムスグローヴ・ロード
2440 ナンバー83

合議体

審判長 近野 光知

審判官 大熊 幸治

審判官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開2013-14762(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00- 67/04

C08J 5/00- 5/24

C07D 251/00-251/72

C07D 487/00-487/22

C A P l u s / R E G I S T R Y (S T N)