

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-532335
(P2024-532335A)

(43)公表日 令和6年9月5日(2024.9.5)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 0 8 G	73/10 (2006.01)	C 0 8 G	73/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K	5/00 (2006.01)	C 0 8 K	5/00	4 J 0 4 3
C 0 8 K	5/3415(2006.01)	C 0 8 K	5/3415	
C 0 8 K	5/20 (2006.01)	C 0 8 K	5/20	
C 0 8 L	79/08 (2006.01)	C 0 8 L	79/08	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全22頁)				
(21)出願番号	特願2024-513025(P2024-513025)	(71)出願人	512323929	
(86)(22)出願日	令和4年8月22日(2022.8.22)		ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ	
(85)翻訳文提出日	令和6年4月25日(2024.4.25)		ユーエスエー, エルエルシー	
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/073318		アメリカ合衆国 ジョージア 3 0 0 0 5	
(87)国際公開番号	WO2023/025720		- 3 9 1 4, アルファレッタ, マクジ	
(87)国際公開日	令和5年3月2日(2023.3.2)		ニス フェリー ロード 4 5 0 0	
(31)優先権主張番号	21306153.4	(74)代理人	110002077	
(32)優先日	令和3年8月26日(2021.8.26)		園田・小林弁理士法人	
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	ティルフォード, アール. ウィリアム	
(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, 最終頁に続く		アメリカ合衆国 ジョージア 3 0 0 8 7, ストーン マウンテン, フォレスト	
		(72)発明者	グレード ドライブ 2 2 4 8	
			ベリッシェール, ジャロッド	
			アメリカ合衆国 ジョージア 3 0 0 0 4, アルファレッタ, レイク ユニオン	最終頁に続く

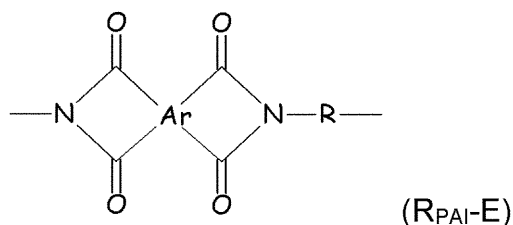
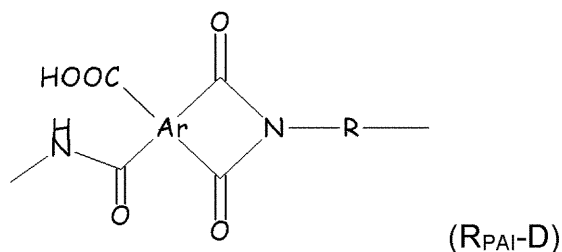
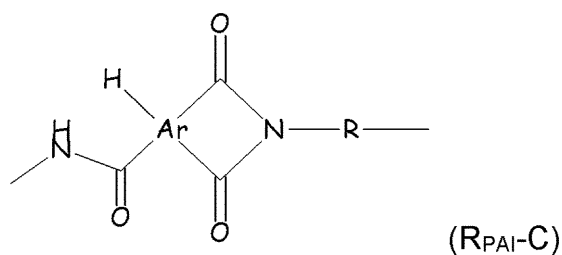
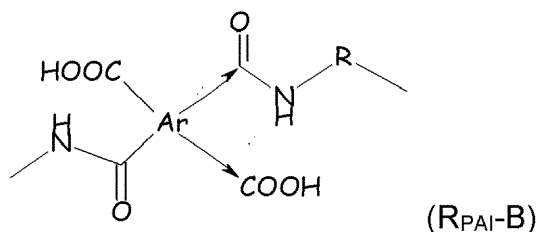
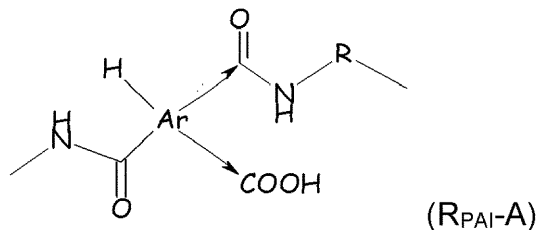
(54)【発明の名称】 ポリアミドイミドポリマーを含む低粘度組成物

(57)【要約】
低毒性溶媒に基づく組成物、特に低粘度のコーティング配合物が開示される。この組成物は、明確に規定された分子量分布を有するポリアミドイミドポリマーを含む。
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

50モル%を超える繰り返し単位〔繰り返し単位(R_{PAI})〕を含む芳香族ポリアミック酸／ポリアミドイミドポリマー〔ポリマー(PAI)〕であって、前記繰り返し単位〔繰り返し単位(R_{PAI})〕が、
【化1】

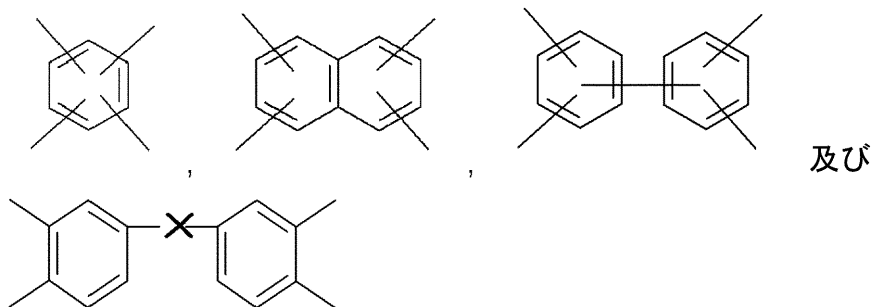


からなる群から選択され、式中、

— 記号→は、それぞれの式の中で、前記芳香族ポリアミック酸構造内の任意の繰り返し単位において、矢印が指し示す基が示される通りに又は入れ替わった位置に存在してもよいような異性を意味し；

— Arは、芳香族の四価の基であり、これは1つ以上の芳香環を含んでいてもよく、好ましくは、

【化 2】



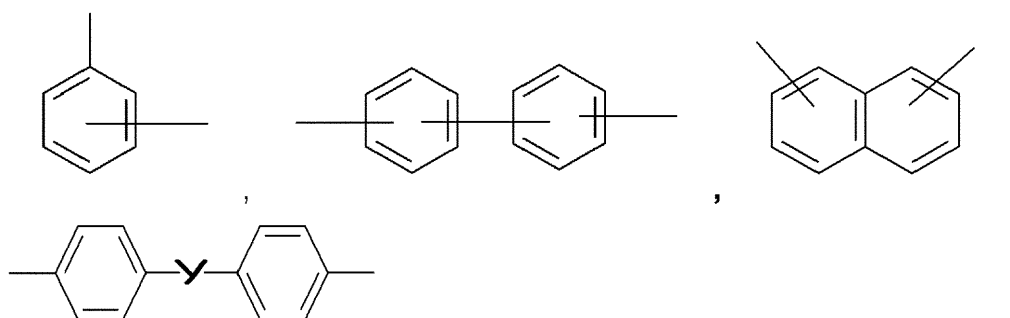
10

(Xは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_n-$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$ 、又は5である) からなる群から選択される)

からなる群から選択され；

— Rは芳香族の二価の基であり、これは1つ以上の芳香環を含んでいてもよく、好ましくは、

【化 3】

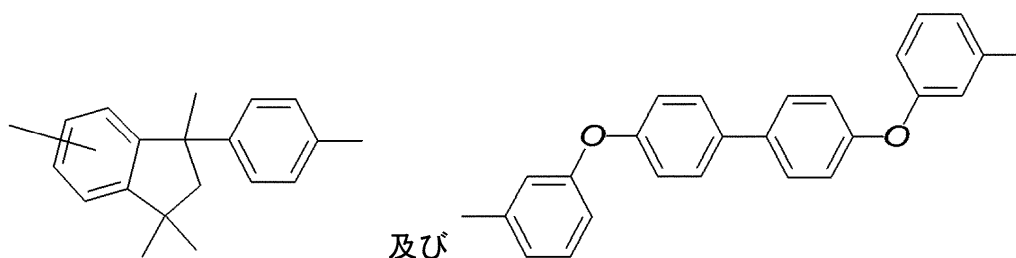


20

(Yは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_n-$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$ 、又は5である) からなる群から選択される)

30

【化 4】



40

からなる群から選択され、

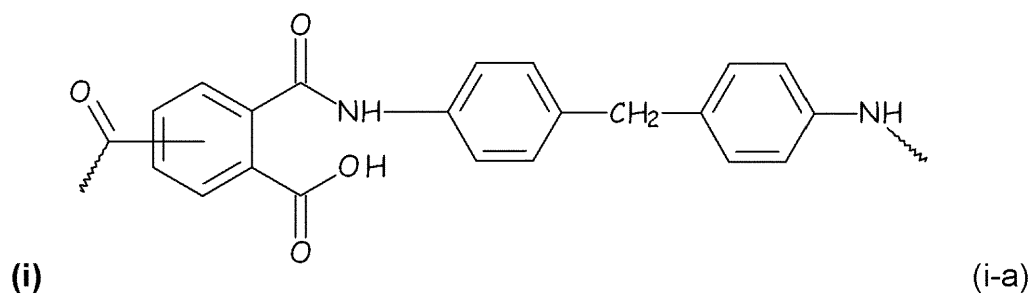
前記芳香族ポリアミク酸／ポリアミドイミドポリマーが、2.00～3.40の分子量分布 M_w/M_n を有する、芳香族ポリアミク酸／ポリアミドイミドポリマー〔ポリマー(PAI)〕。

【請求項 2】

前記繰り返し単位 (R_{PAI}) が、単位 (i)、(ii)、及び (iii)：

50

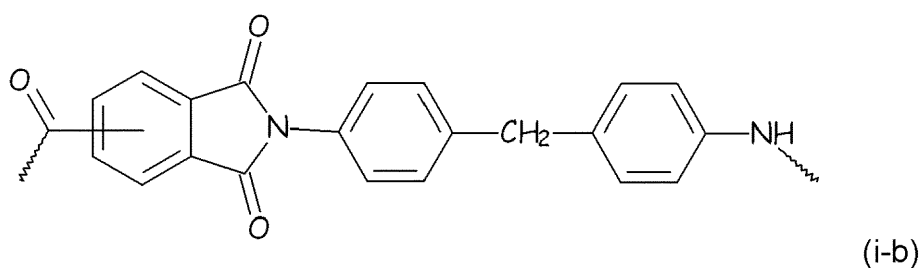
【化 5】



10

及び／又は対応するイミド基含有繰り返し単位：

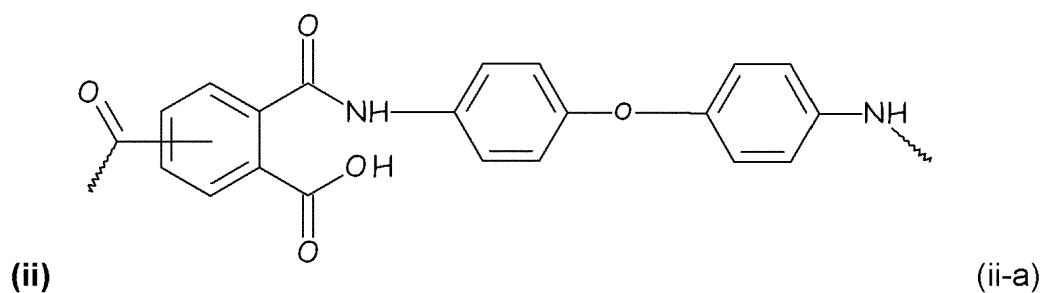
【化 6】



20

（式中、（i-a）に示される芳香環への2個のアミド基の結合は、1, 3及び1, 4ポリアミド-アミック酸配置を表すと理解される）；

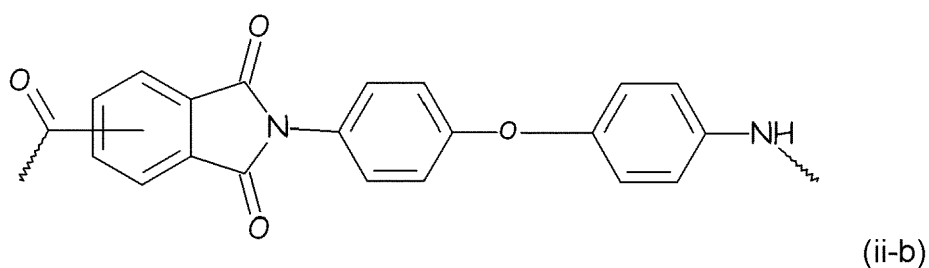
【化 7】



30

及び／又は対応するイミド基含有繰り返し単位：

【化 8】

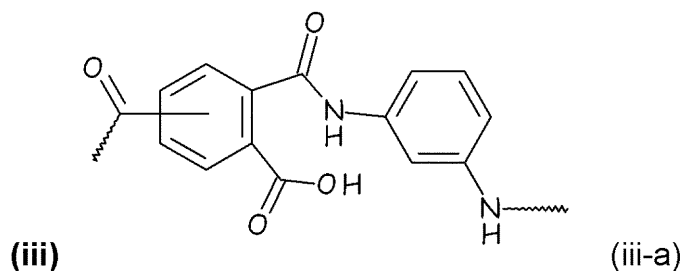


40

（式中、（ii-a）に示される芳香環への2個のアミド基の結合は、1, 3及び1, 4ポリアミド-アミック酸配置を表すと理解される）；並びに

50

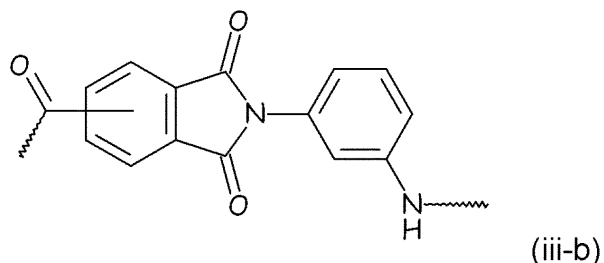
【化 9】



及び／又は対応するイミド基含有繰り返し単位：

10

【化 10】



（式中、（iii-a）に示される芳香環への 2 個のアミド基の結合は、1，3 及び 1，4 ポリアミド-アミク酸配置を表すと理解される）

20

からなる群から選択される、請求項 1 に記載のポリマー（PAI）。

【請求項 3】

繰り返し単位（R_{PAI}）が、繰り返し単位（i）、又は繰り返し単位（ii）と（iii）との混合である、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー（PAI）。

【請求項 4】

90 モル％を超える繰り返し単位（R_{PAI}）を含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のポリマー（PAI）。

【請求項 5】

ポリマー 1 グラムあたりの KOH のミリグラムとして測定される 50 未満の酸価を有する、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリマー（PAI）。

30

【請求項 6】

2.50～3.40、好ましくは 2.80～3.40 の分子量分布 M_w/M_n を有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のポリマー（PAI）。

【請求項 7】

芳香族ジアミンモノマーに対して過剰の芳香族ポリカルボン酸ハロゲン化物モノマーの存在下で、少なくとも前記芳香族ポリカルボン酸ハロゲン化物モノマーと前記少なくとも芳香族ジアミンとの間の重縮合反応を行うことを含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリマー（PAI）の製造のための方法。

【請求項 8】

前記芳香族ポリカルボン酸ハロゲン化物モノマーが、前記芳香族ジアミンモノマーの等モル濃度に対して少なくとも 5 モル％過剰で、好ましくは前記芳香族ジアミンモノマーの等モル濃度に対して 10～15 モル％過剰で存在する、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 9】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリマー（PAI）と非毒性溶媒〔溶媒（S）〕とを含む組成物。

【請求項 10】

溶媒（S）が、N-ブチルピロリドン、N-アセチルピロリドン、メチル-5-（ジメチルアミノ）-2-メチル-5-オキソペンタノエート、ジメチルデカンアミド、2-ヒドロキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、イソソルビドジメチルエーテル、2-イソ

50

ブチル－２－メチル－１，３－ジオキソラン－４－メタノール、γ－バレロラクトン、乳酸エチルと大豆油又はコーン油由来のエチルエステルとを含む混合物、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチルとコハク酸ジメチルとアジピン酸ジメチルと２－メチルグルタル酸ジメチルとの混合物、のうちの少なくとも１つからなる群から選択される、請求項９に記載の組成物。

【請求項１１】

溶媒（Ｓ）が、Ｎ－ブチルピロリドン及びメチル－５－（ジメチルアミノ）－２－メチル－５－オキソペンタノエートのうちの少なくとも１つからなる群から選択される、請求項９又は１０に記載の組成物。

【請求項１２】

溶媒（Ｓ）とは異なる溶媒を５．０重量％未満、２．０重量％未満、好ましくは１．０重量％未満含む、請求項９～１１のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項１３】

前記組成物の総重量に対して１０～４５重量％のポリマー（ＰＡＩ）を含む、請求項９～１２のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項１４】

請求項９～１３のいずれか一項に記載の組成物を基材上にコーティングすることを含む、物品の製造のための方法。

【請求項１５】

１２０～４００℃に含まれる温度で加熱することによって前記組成物を硬化する工程をさらに含む、請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

請求項１～６のいずれか一項に記載のポリマー（ＰＡＩ）を含有する物品。

【請求項１７】

ワイヤ、調理器具、電池、フレキシブル電子部品、石油又はガスのパイプである、請求項１６に記載の物品。

【請求項１８】

調理器具のコーティングのための、石油及びガスのパイプラインのコーティングのための、航空宇宙部品及びフレキシブル電子部品の製造のための、ドライフィルム潤滑剤としての、耐熱性インクとしての、ゼログラフィー及び缶コーティングのための、ワイヤのコーティングのための、特にマグネットワイヤの製造における、電池バインダー配合物、特にＬｉイオン電池バインダー配合物調製のための、請求項９～１３のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本出願は、２０２１年８月２６日に提出された欧州特許出願第２１３０６１５３．４号に基づく優先権を主張するものであり、この出願の全ての内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【０００２】

本発明は、ポリアミドイミドポリマーと低毒性の溶媒とを含有する低粘度の配合物、特にコーティング配合物、及びその調製のためのポリアミドイミドポリマーに関する。

【背景技術】

【０００３】

ポリアミドイミド及びポリアミック酸ポリマー（以降、総称してＰＡＩと呼ぶ）は、その優れた接着性、耐熱性、及び高い強度のため、多くの高性能コーティング用途に使用されている周知の熱的に安定なポリマーである。ＰＡＩは、温度、磨耗、研磨、及び化学物質への曝露などの過酷な環境にさらされる金属基材の保護コーティングとして一般的に利用されている。

【０００４】

10

20

30

40

50

典型的には、ポリマーを溶解してコーティング組成物を調製するためには、極性非プロトン性溶媒、一般的にはN-メチルアミドタイプの溶媒、特にN-メチルピロリドン（NMP）が使用される。基材上に塗布された後、組成物は、材料の最適な望まれる特性を実現するために、溶媒を除去して分子量を高める熱硬化プロセスを受ける。このアプローチの重大な欠点は、NMPが有毒であることが知られていることである。そのため、適切な他の溶媒を見つける必要がある。テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、 γ -ブチロラクトン、又はジメチルスルホキシドなどの代替の溶媒は、ポリマーの溶解性が低いことや保存安定性が不十分であることなどの欠点を有しており、これはポリマーの特性及びポリマーの塗布性能、並びにその他の実用上の考慮事項を変える可能性がある。

【0005】

10

NMPのような溶媒に代わる生分解性且つ危険性の低いものとしては、EastmanからTamisolv（登録商標）NxGの商品名で市販されているNBP（N-n-ブチル-2-ピロリドン）や、SolvayからRhodiasolv（登録商標）PolarCleanの商品名で市販されているメチル-5-（ジメチルアミノ）-2-メチル-5-オキソペンタノエートなどが入手可能である。これらの代替の溶媒の使用の際の主な課題は、場合によっては均一なポリマー溶液の製造に成功する可能性はあるものの、これらは不十分な溶解力を有する傾向があり、その結果通常コーティング用途には適さない高粘度になることである。

【0006】

国際公開第2015/161107A1号パンフレット及び国際公開第2015/161131A1号パンフレット（富士フイルムホールディングス株式会社）は、この問題に対処することを試みている。これらの文献は、溶媒と共溶媒との混合物を使用する、イソシアネート経路によるPAI樹脂の製造のための方法、及び溶媒と共溶媒との混合物中にPAI樹脂を含むPAI含有コーティング組成物を開示している。溶媒と共溶媒との混合物は、少なくとも1種の非プロトン性ジアルキルアミド溶媒と、酢酸メチル、酢酸n-プロピル、酢酸t-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソブチル、乳酸t-ブチル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、酢酸n-ブチル、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-アセチルモルホリン、 ϵ -カプロラクトン、及びメチルシクロヘキサノンからなる群から選択される少なくとも1種の共溶媒とを含む。国際公開第2015/161107A1号パンフレット及び国際公開第2015/161131A1号パンフレットに開示されているコーティング組成物は適切な粘度によって特徴付けられるが、工業レベルでの取り扱いにおいては、より複雑な溶媒混合物の使用を必要とする。

20

30

【0007】

今回、驚くべきことに、ポリアミドイミドポリマーに対するポリアミック酸前駆体の分子量分布を特定の範囲内に制御することによって、組成物中に存在するポリマーの量とその粘度との最適な組み合わせによって特徴付けられ、且つコーティング用途に非常に適した、低毒性の溶媒を含む組成物を得ることが可能であることが見出された。

【発明の概要】

40

【0008】

したがって、本発明の第1の目的は、分子量分布 M_w/M_n が2.00~3.40であることを特徴とする芳香族ポリアミック/ポリアミドイミドポリマー〔ポリマー（PAI）〕である。分子量分布 M_w/M_n は、3.35以下、さらには3.30以下であってよい。

【0009】

一実施形態では、ポリマー（PAI）は、酸ハロゲン化物プロセスにより得られたものである。

【0010】

本発明の第2の目的は、2.00~3.40の分子量分布 M_w/M_n を有するポリマー

50

(P A I) の調製のための方法であって、芳香族ジアミンモノマーに対して過剰の芳香族ポリカルボン酸ハロゲン化物モノマーの存在下、少なくとも 1 種の芳香族ポリカルボン酸ハロゲン化物モノマーと少なくとも 1 種の芳香族ジアミンモノマーとを重縮合反応させることを含む方法である。

【0011】

本発明の第 3 の目的は、低毒性の溶媒と、2.00～3.40 の分子量分布 M_w/M_n を有するポリマー (P A I) とを含む組成物である。組成物は、好ましくは、組成物の総重量に対して 15～40 重量 % のポリマー (P A I) を含む。

【0012】

一実施形態では、組成物は 1000～10000 cP o i s e の粘度を有する。

10

【0013】

本発明の第 4 の目的は、基材上に組成物をコーティングする工程を含む、物品の製造のための方法である。

【0014】

定義

化合物、化学式又は式の一部を特定する記号又は数字の前後の括弧の使用は、それらの記号又は数字を本文の残りの部分からよりよく区別する目的を有するにすぎず、したがって、前記括弧は省略することも可能である。

【0015】

いずれの記載も、特定の実施形態に関連して記載されているとしても、本発明の他の実施形態に適用可能であり、且つそれらと交換可能である。

20

【0016】

端点による数値範囲の本明細書でのいかなる列举も、列举された範囲内に包含される全ての数並びに範囲の端点及び均等物を含む。

【0017】

本発明の第 1 の目的によれば、以下で定義される少なくとも 1 つの芳香環と少なくとも 1 つのアミック酸基及び／又はイミド基とを含む繰り返し単位 [繰り返し単位 (R P A I)] を 50 モル % より多く含む芳香族ポリアミック酸／ポリアミドイミドポリマー [ポリマー (P A I)] が提供される。ポリマー (P A I) は、2.00～3.40 の分子量分布 M_w/M_n を有することを特徴とする。分子量分布 M_w/M_n は、3.35 以下、さらには 3.30 以下であってよい。

30

【0018】

いくつかの実施形態では、分子量分布 M_w/M_n は、2.50 以上、さらには 2.80 以上であってよい。分子量分布 M_w/M_n は、有利には 2.50～3.40 であってよい。

【0019】

ポリマー (P A I) の数平均分子量 (M_n) は、有利には少なくとも 1000、好ましくは少なくとも 1500、より好ましくは少なくとも 2000 である。

【0020】

ポリマー (P A I) の数平均分子量 (M_n) は、有利には最大 20000、好ましくは最大 15000 である。

40

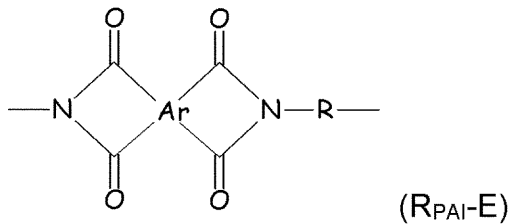
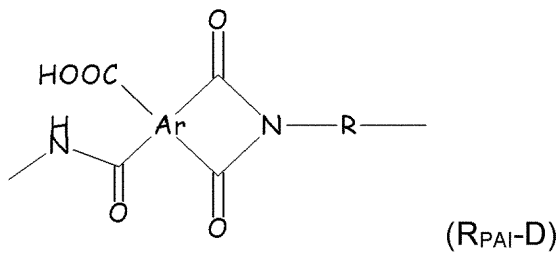
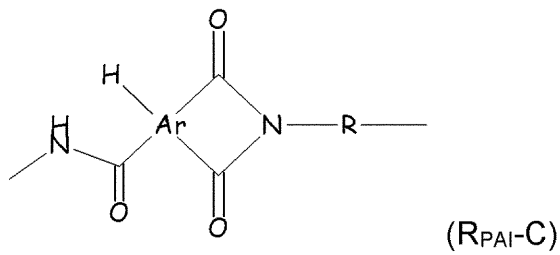
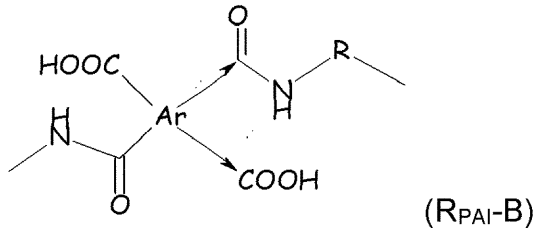
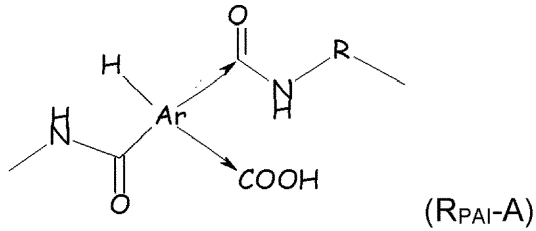
【0021】

ポリマー (P A I) の分子量 (M_w 及び M_n) は、以降で詳述するポリスチレン標準を使用するゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) を使用して決定することができる。

【0022】

繰り返し単位 (R P A I) は、

【化 1】



からなる群から選択され、式中、

— 記号→は、それぞれの式の中で、芳香族ポリアミック酸構造内の任意の繰り返し単位において、矢印が指し示す基が示される通りに又は入れ替わった位置に存在してもよいような異性を意味し；

— Arは、芳香族の四価の基であり、これは1つ以上の芳香環を含んでいてもよく、好ましくは、

10

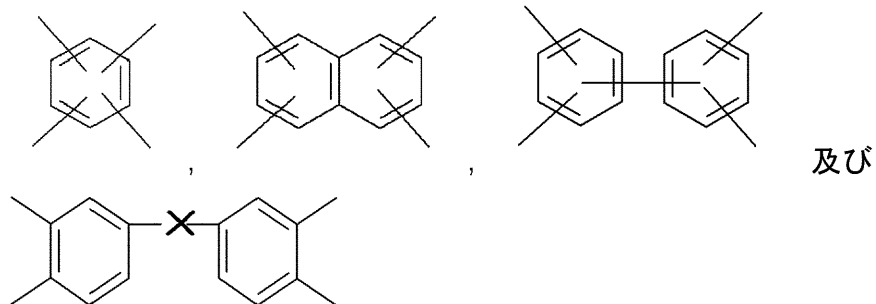
20

30

40

50

【化 2】



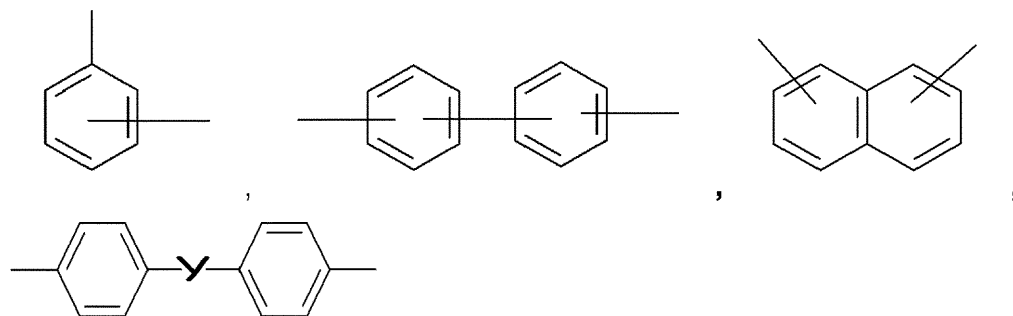
10

(Xは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_n-$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$ 、又は5である) からなる群から選択される)

からなる群から選択され；

— Rは芳香族の二価の基であり、これは1つ以上の芳香環を含んでいてもよく、好ましくは、

【化 3】

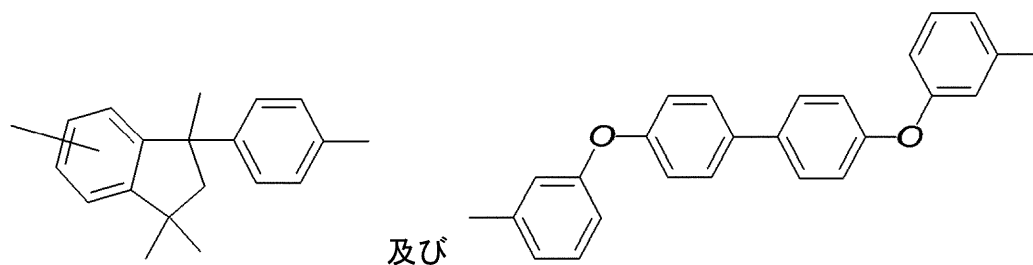


20

(Yは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CF_2)_n-$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$ 、又は5である) からなる群から選択される)

30

【化 4】



40

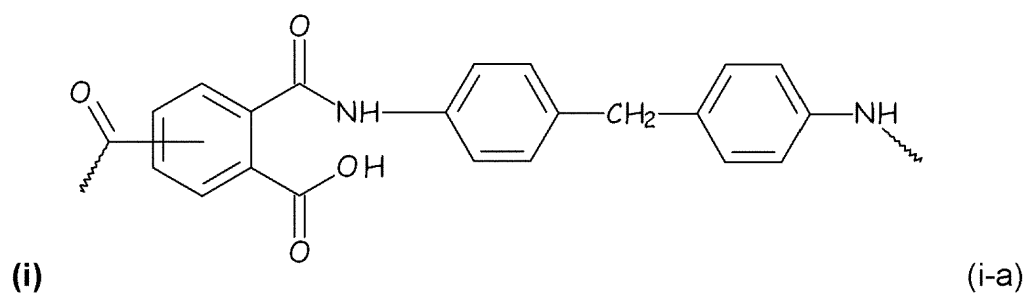
からなる群から選択される。

【0023】

繰り返し単位 (R_{PAI}) は、好ましくは、以下に詳述する単位 (i)、(ii)、及び (iii)：

50

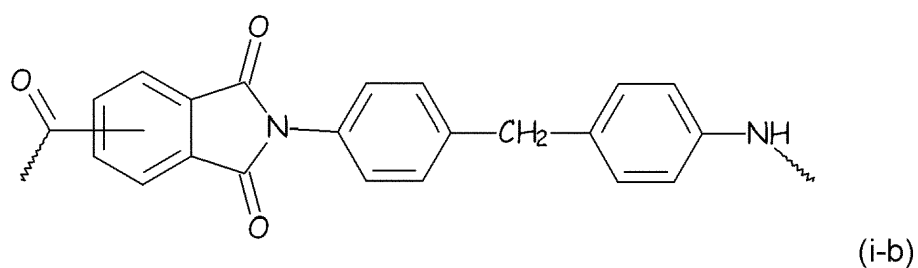
【化 5】



10

及び／又は対応するイミド基含有繰り返し単位：

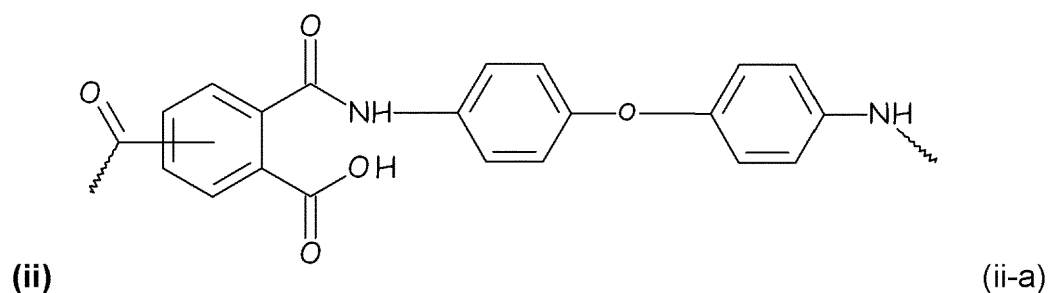
【化 6】



20

（式中、（i-a）に示される芳香環への2個のアミド基の結合は、1,3及び1,4ポリアミド-アミック酸配置を表すと理解される）；

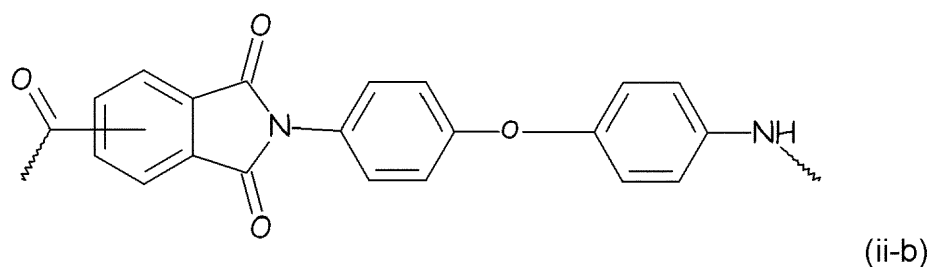
【化 7】



30

及び／又は対応するイミド基含有繰り返し単位：

【化 8】

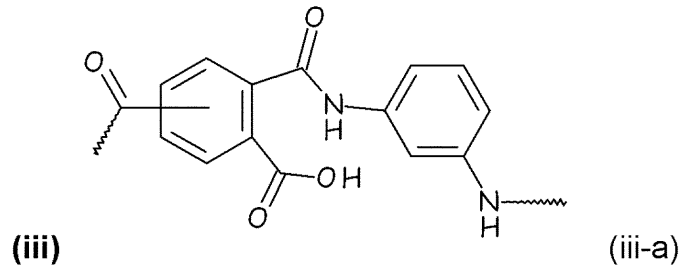


40

（式中、（ii-a）に示される芳香環への2個のアミド基の結合は、1,3及び1,4ポリアミド-アミック酸配置を表すと理解される）；並びに

50

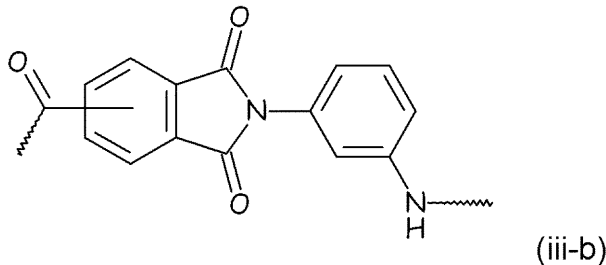
【化 9】



及び／又は対応するイミド基含有繰り返し単位：

10

【化 10】



(式中、(iii-a) に示される芳香環への 2 個のアミド基の結合は、1, 3 及び 1, 4 ポリアミド-アミク酸配置を表すと理解される)
 からなる群から選択される。

20

【0024】

繰り返し単位 (R_{PAI}) は、好ましくは繰り返し単位 (i)、又は繰り返し単位 (ii) と (iii) との混合である。

【0025】

好ましくは、ポリマー (PAI) は、90 モル% 超の繰り返し単位 (R_{PAI}) を含む。
 さらに好ましくは、それは、繰り返し単位 (R_{PAI}) 以外の繰り返し単位を全く含有しない。

【0026】

繰り返し単位 (i)、又は繰り返し単位 (ii) と (iii) との混合からなるポリマー (PAI) で優れた結果が得られた。

30

【0027】

アミク基を含む繰り返し単位の量は、特に当業者に周知の分光技術又は滴定技術などの任意の適切な技術によって決定することができる。

【0028】

繰り返し単位 (R_{PAI}) は、上で詳述した式 (R_{PAI}-A)、(R_{PAI}-B)、(R_{PAI}-C)、(R_{PAI}-D)、(R_{PAI}-E) のものから選択され、少なくとも 1 つのアミク酸基を含む繰り返し単位 (R_{PAI}) のモルパーセントは以下の通りに表すことができる：

40

【数 1】

$$\frac{[(R_{PAI}-A) \text{ 単位}] + 2 \cdot [(R_{PAI}-B) \text{ 単位}] + [(R_{PAI}-D) \text{ 単位}]}{[(R_{PAI}-A) \text{ 単位}] + 2 \cdot [(R_{PAI}-B) \text{ 単位}] + [(R_{PAI}-C) \text{ 単位}] + [(R_{PAI}-D) \text{ 単位}] + [(R_{PAI}-E) \text{ 単位}]} \times 100$$

(式中、[(R_{PAI}-A) 単位]、[(R_{PAI}-B) 単位]、[(R_{PAI}-C) 単位]、[(R_{PAI}-D) 単位]、及び [(R_{PAI}-E) 単位] は、それぞれ上述した異なる繰り返し単位 (R_{PAI}) のモル濃度を意味する)。

【0029】

好ましい実施形態では、25 モル% 未満、さらには 20 モル% 未満、さらには 15 モル

50

40

エノキシ-1", 3"-ベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニル-4", 4-フェニル-イソプロピルプロパンからなる群から選択される。

【0038】

芳香族ジアミンモノマーは、好ましくは、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (MDA)、p-フェニレンジアミン (PDA)、及びm-フェニレンジアミン (MPDA)、及びそれらの混合物からなる群から選択される。

【0039】

重縮合反応は、有利には、化学量論量過剰の酸ハロゲン化物モノマーを使用して、極性溶媒中、150℃未満の温度で、実質的に無水条件下で行われる。

【0040】

ポリマーの分子量を制御し、安定性を向上させるために、当業者に公知のように、一官能性反応剤をエンドキャッピング剤として使用することができる。

【0041】

ポリマー (PAI) は、有利には、穏やかな条件下で、好ましくは、例えば水や低級アルキルアルコールなどの混和性非溶媒を添加して極性反応溶媒から凝固又は析出させることにより、固体形態で単離される。任意選択的には、その後固体樹脂を回収し、水で十分に洗浄し、遠心分離又はプレスすることで、熱をかけずに固体の含水率がさらに下げられてもよい。水及び低級アルキルアルコール以外の非溶媒は公知であり、例えば、エーテル、芳香族炭化水素、ケトンなどを含む溶液からポリマー (PAI) を析出させるために当該技術分野で使用されている。

【0042】

本発明のさらなる態様では、ポリマー (PAI) と非毒性溶媒 [溶媒 (S)] とを含む組成物が提供される。「非毒性溶媒」という表現は、本明細書では人の健康に有害であると認識されていない溶媒を指すために使用される。

【0043】

溶媒 (S) は、通常、N-ブチルピロリドン、N-アセチルピロリドン、メチル-5-(ジメチルアミノ)-2-メチル-5-オキソペンタノエート、ジメチルデカンアミド、2-ヒドロキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、イソソルビドジメチルエーテル、2-イソブチル-2-メチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノール、γ-バレロラクトン、乳酸エチルと大豆油又はコーン油由来のエチルエステルとを含む混合物、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチルとコハク酸ジメチルとアジピン酸ジメチルと2-メチルグルタル酸ジメチルとの混合物、のうちの少なくとも1つからなる群から選択される。

【0044】

好ましくは、溶媒 (S) は、N-ブチルピロリドン、N-アセチルピロリドン、メチル-5-(ジメチルアミノ)-2-メチル-5-オキソペンタノエート、ジメチルデカンアミド、2-ヒドロキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、イソソルビドジメチルエーテル、2-イソブチル-2-メチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノール、シクロペンタノン、γ-バレロラクトンのうちの少なくとも1つからなる群から選択される。

【0045】

より好ましくは、溶媒 (S) は、N-ブチルピロリドン及びメチル-5-(ジメチルアミノ)-2-メチル-5-オキソペンタノエートのうちの少なくとも1つからなる群から選択される。

【0046】

本発明の組成物は、典型的には、5.0重量%未満、2.0重量%未満、好ましくは1.0重量%未満、さらには0.5重量%未満、さらには0.1重量%未満の、溶媒 (S) とは異なる溶媒を含む。

【0047】

本発明の組成物は、有利には、組成物の総重量に対して少なくとも1重量%、好ましく

10

20

30

40

50

は少なくとも５重量％、より好ましくは少なくとも１０重量％のポリマー（ＰＡＩ）を含有する。

【００４８】

本発明の組成物は、有利には、組成物の総重量に対して最大５５重量％、好ましくは最大５０重量％、より好ましくは最大４５重量％のポリマー（ＰＡＩ）を含有する。

【００４９】

組成物の総重量に対して１０～４５重量％のポリマー（ＰＡＩ）を含有するポリマー組成物が、非常に満足できる結果を与えた。

【００５０】

ポリマー（ＰＡＩ）を１０～４５重量％、典型的には１５～４０重量％の量で含む組成物は、コーティングの製造における前記組成物の使用に適した粘度を有することが予想外にも見出された。

【００５１】

有利には、ポリマー（ＰＡＩ）を１０～４５重量％の量で含む組成物は、２５℃で測定される粘度が５００～１００００ｃＰoise、典型的には１０００～８０００ｃＰoiseであり、そのためこれらはコーティング用途に適している。

【００５２】

組成物は、コーティング組成物の通常の成分、特に以下のものをさらに含み得る：（ｉ）分散剤；（ｉｉ）カーボンブラック、シリケート、金属酸化物及び硫化物などの顔料；（ｉｉｉ）コーティング助剤又は流動促進剤などの添加剤；（ｉｖ）炭素繊維、ガラス繊維、BaSO₄やCaSO₄などの金属硫酸塩、Al₂O₃やSiO₂などの酸化物、ゼオライト、マイカ、タルク、カオリンのような無機充填剤；（ｖ）有機充填剤、好ましくはPTFEのような熱安定性ポリマー；（ｖｉ）金属シリケート、例えばケイ酸アルミニウムなどのシリケート化合物、及び二酸化チタンなどの金属酸化物のようなフィルム硬化剤；（ｖｉｉ）コロイダルシリカ、並びにリン酸金属塩、例えばZn、Mn、又はFeのリン酸塩などのリン酸化合物のような接着促進剤。

【００５３】

本発明のさらなる態様は、基材上に本発明の組成物をコーティングすることを含む物品の製造のための方法である。コーティングは、スピンコーティング、スリットスピンコーティング、ロールコーティング、ダイコーティング、又はカーテンコーティングなどの任意の適切なコーティングプロセスによって行うことができる。コーティング工程の後には、典型的には、溶媒を揮発させるために、得られたフィルムを１２０～４００℃、好ましくは１２０～３５０℃に含まれる温度でプリバークすることによって塗布された組成物を硬化させる工程が続く。

【００５４】

コーティングの厚さは、意図される目的に応じて変化させることができる。厚さは、好ましくは、０．１～１００ミクロン、好ましくは１～５０ミクロン、より好ましくは５～２０ミクロンの範囲であり、さらに好ましくは厚さは約１０ミクロンである。

【００５５】

特に、ポリマー（ＰＡＩ）を含む組成物は、調理器具のコーティングのために、石油及びガスのパイプラインのコーティングのために、航空宇宙部品及びフレキシブル電子部品の製造のために、ドライフィルム潤滑剤として、耐熱性インクとして、並びにゼログラフィー及び缶コーティングのために、並びにその他の用途において使用することができる。本発明の組成物は、エナメル又はベースコートなどのワイヤコーティング用途に、特にマグネットワイヤ又は一般的な電動モータ用ワイヤの製造に有用な場合がある。

【００５６】

特に、ポリマーＰＡＩは、限定するものではないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含むコーティング溶液に使用することができる。

【００５７】

本発明の組成物は、NMPを含まない電池バインダー配合物、特にLiイオン電池バイ

10

20

30

40

50

ンダー配合物の調製にも有利に使用することができる。

【0058】

本発明は、ここで、以下の実施例に関連して説明されるが、その目的は、単に例示的であり、本発明を限定するものではない。

【0059】

原材料

トリメリット酸無水物 (TMA)、トリメリット酸塩化物 (TMAC)、オキシジアニン (ODA)、*m*-フェニレンジアミン (MPDA)、及び *N*-メチルピロリドン (NMP) は、Sigma Aldrich から入手可能である。メチル-5-(ジメチルアミノ)-2-メチル-5-オキソペンタノエートは、Solvay から商品名 Rhodiasolv (登録商標) Polarclean として供給されている。*N*-ブチルピロリドン (NBP) は、Eastman から商品名 Tamisolv (登録商標) NxG として入手可能である。

【0060】

方法

溶液粘度

ポリマーの粘度は、23 重量% のポリマー濃度で、25 °C の NMP 中でブルックフィールド粘度計を用いて測定した。

【0061】

GPC 法を使用する分子量決定

GPC 条件：ポンプ：Waters 515 溶媒供給システム又は同等品

検出器：Waters 2487 シリーズの UV/VIS 検出器又は同等品 (270 nm)

ソフトウェア：Waters Empower 3 Pro ゲル浸透クロマトグラフィーソフトウェア又は同等品

インジェクター：Waters 717 Wisp オートサンプラー又は同等品

流量：0.3 mL / 分

UV 検出：270 nm

カラム温度：45 °C

カラム：2 本の PLgel 5 µm MiniMix-D、250 × 4.6 mm のカラム、Agilent、部品番号 PL1510-5504；1 本の PLgel 5 µm MiniMix-D Guard、50 × 4.6 mm、Agilent、部品番号 PL1510-1504

注入量：10 マイクロリットル

実行時間：30 分

溶離液：N, *N*-ジメチルアセトアミド / 0.1 M 臭化リチウム

校正標準：10 個のポリスチレンの狭い校正標準 (Agilent 部品番号 PL2010-060)。これら 10 個の標準のうち 8 個は、Mp 364, 000 ~ 2790 g / モルの範囲で分離することができた。

校正標準の濃度：6 mg / mL

校正曲線：タイプ：相対的な、狭い校正標準による校正

フィット：3 次回帰。積分及び計算：Waters 製の Empower 3 Pro GPC ソフトウェアを使用して、データ、校正、及び分子量計算を取得する。ピーク積算開始点及び終了点は、ベースライン全体上の有意な差からマニュアルで決定する。

試料調製：磁気攪拌子で攪拌しながら 100 °C まで 20 分間加熱することによって、24 mg のポリマーを 4 mL の溶離液に溶解した。冷却後、0.22 µm の PTFE 製シリンジフィルターを使用して溶液を濾過し、得られた溶液を上記 GPC 条件に従って GPC カラムに通した。

【0062】

実施例 1 - $M_w / M_n < 3.40$ のポリマー PAI-1

ODA (0.201 モル) 及び MPDA (0.086 モル) を、オーバーヘッドメカニ

10

20

30

40

50

カルスターラーを備えたジャケット付き４口丸底フラスコに入れた。NMP（２７０ｇ）をフラスコに入れ、混合物を窒素雰囲気中で穏やかに攪拌しながら１０℃まで冷却した。フラスコに加熱された滴下漏斗を取り付け、それにTMAC（０．３１６モル）を入れ、最低１００℃まで加熱した。溶融TMACをNMP中のジアミンの溶液に、激しく攪拌しながら４０℃を超えないように十分な速度で添加した。添加が完了した後、外部加熱を適用して３５～４０℃に２時間維持した。追加のNMP（５０ｇ）を添加し、反応混合物を５００ｍＬのビーカー中へ排出した。ポリマー溶液を、ステンレス鋼製高せん剪断ミキサー中の水（４０００ｍＬ）にゆっくりと添加した。析出したポリマーを濾過し、水で複数回洗浄して、残留溶媒及び酸副生成物を除去した。固体ポリマーを２６０℃で少なくとも２時間乾燥した。残留NMP溶媒は、GC分析により０．１％未満であることが確認された。

【００６３】

比較例１－ $M_w/M_n > 3.40$ のポリマーPAI-2

ODA（０．２６３モル）及びMPDA（０．１１３モル）、並びにTMA（０．０１９モル）を、オーバーヘッドメカニカルスターラーを備えたジャケット付き４口丸底フラスコに入れた。NMP（２９０ｇ）をフラスコに入れ、混合物を窒素雰囲気中で穏やかに攪拌しながら１０℃まで冷却した。フラスコに加熱された滴下漏斗を取り付け、それにTMAC（０．３７７モル）を入れ、最低１００℃まで加熱した。溶融TMACをNMP中のジアミンの溶液に、激しく攪拌しながら４０℃を超えないように十分な速度で添加した。添加が完了した後、外部加熱を適用して３５～４０℃に２時間維持した。追加のNMP（５０ｇ）を添加し、反応混合物を５００ｍＬのビーカー中へ排出した。ポリマー溶液を、ステンレス鋼製高せん剪断ミキサー中の水（４０００ｍＬ）にゆっくりと添加した。析出したポリマーを濾過し、水で複数回洗浄して、残留溶媒及び酸副生成物を除去した。固体ポリマーを２６０℃で少なくとも２時間乾燥した。残留NMP溶媒は、GC分析により０．１％未満であることが確認された。

【００６４】

表１に、ポリマーPAI-1及びPAI-2の分子量特性がまとめられている。

【００６５】

【表１】

表 1

試料	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
PAI-1	9161	30018	3.28
PAI-2	7684	27296	3.55

【００６６】

実施例２－ポリマーPAIを含む組成物

基本手順：ポリマー粉末（４．７４ｇ）と選択した溶媒（S）（１５．２６ｇ）との混合物を９０℃で１０分間加熱することによって、２３重量％のポリマーを含む溶液を調製した。

【００６７】

比較として、ポリマー粉末（５ｇ）とNMP（２０ｇ）との混合物を９０℃で１０分間加熱することによって、NMP中２５重量％のポリマーPAI-2の溶液も調製した。

【００６８】

組成物及びそれらの特性が表２に詳述されている。

【００６９】

【表 2】

表 2

試験#	ポリマーPAI	溶媒	粘度 (cPs)
1	PAI-1	メチル-5-(ジメチルアミノ)-2-メチ ル-5-オキソペンタノエート	8000
2	PAI-2	メチル-5-(ジメチルアミノ)-2-メチ ル-5-オキソペンタノエート	18600
3	PAI-1	NBP	5500
4	PAI-2	NBP	10300
5	PAI-2	NMP	3000

【0070】

表 2 の結果は、3.28 の M_w / M_n を有するポリマー PAI-1 を含む組成物が、同
じ溶媒中に 3.40 を超える M_w / M_n を有する PAI ポリマーを同量含む組成物よりも
大幅に低い粘度を有することを示している。ポリマー PAI-1 の分子量が高いことも考
慮すると、これは驚くべきことである。

【0071】

試験 5 の組成物の粘度と、試験 2 及び 4 の組成物の粘度を比較すると、 M_w / M_n が 3
.40 より大きい PAI ポリマーにより、コーティング用途に適した粘度を有する NMP
中の組成物が得られることが示される。しかしながら、これらのポリマーは、メチル-5
-(ジメチルアミノ)-2-メチル-5-オキソペンタノエート又は NBP のような溶媒
に溶解すると、使用するには粘度が高すぎる溶液を生成する。この問題は、本発明の PA
I ポリマーを使用することにより、驚くべきことに首尾よく克服することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/073318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G73/10 C09D179/08 C08G73/14
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)
C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92/21711 A1 (AMOCO CORP [US]) 10 December 1992 (1992-12-10) claim 1 example 1	1-13 14-18
X	US 5 120 826 A (VORA ROHITKUMAR H [US] ET AL) 9 June 1992 (1992-06-09) example 5 column 13, line 17 - line 31	1-18
X	CN 110 760 062 A (LI NANWEN; ZHEJIANG ZHONGKE JIUYUAN NEW MAT CO LTD) 7 February 2020 (2020-02-07) example 6	1-6, 9-18 7, 8
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

25 November 2022

Date of mailing of the international search report

07/12/2022

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Laudi, Ines

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/073318

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/260330 A1 (MALIK SANJAY [US] ET AL) 14 September 2017 (2017-09-14)	1-6, 9-18
A	synthesis example 1; table 1 synthesis example 6; table 2 formulation FR-17; table 11 paragraph [0271] paragraph [0302] -----	7, 8
X	JP 5 854159 B2 (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 9 February 2016 (2016-02-09)	1-8
A	comparative synthesis example 1 -----	9-18
A	US 2021/214497 A1 (CHOI IL HWAN [KR] ET AL) 15 July 2021 (2021-07-15)	1-18
	example 1 paragraph [0075] -----	
A	CN 111 662 452 A (ANSHAN HIFICHEM CO LTD) 15 September 2020 (2020-09-15)	1-18
	paragraph [0103] - paragraph [0108] -----	

1

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/073318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9221711	A1	10-12-1992	AT 146496 T 15-01-1997
		CA 2087167 A1 01-12-1992	
		CN 1067436 A 30-12-1992	
		DE 69216052 T2 03-07-1997	
		EP 0541774 A1 19-05-1993	
		JP H07502051 A 02-03-1995	
		US 5124428 A 23-06-1992	
		WO 9221711 A1 10-12-1992	
US 5120826	A	09-06-1992	NONE
CN 110760062	A	07-02-2020	NONE
US 2017260330	A1	14-09-2017	CN 105408399 A 16-03-2016
		CN 105658585 A 08-06-2016	
		EP 2996990 A1 23-03-2016	
		EP 2997075 A1 23-03-2016	
		JP 6503341 B2 17-04-2019	
		JP 6538027 B2 03-07-2019	
		JP 2016518511 A 23-06-2016	
		JP 2016521769 A 25-07-2016	
		KR 20160011188 A 29-01-2016	
		KR 20160012166 A 02-02-2016	
		SG 10201709161S A 28-12-2017	
		SG 11201508593Q A 30-12-2015	
		SG 11201508596V A 30-12-2015	
		TW 201500408 A 01-01-2015	
		TW 201502175 A 16-01-2015	
		US 2014343199 A1 20-11-2014	
		US 2014343223 A1 20-11-2014	
		US 2017174837 A1 22-06-2017	
		US 2017260330 A1 14-09-2017	
		WO 2014186721 A1 20-11-2014	
		WO 2014186785 A1 20-11-2014	
JP 5854159	B2	09-02-2016	JP 5854159 B2 09-02-2016
		JP 2015096625 A 21-05-2015	
US 2021214497	A1	15-07-2021	CN 112204074 A 08-01-2021
		CN 112243448 A 19-01-2021	
		CN 112262171 A 22-01-2021	
		EP 3786212 A1 03-03-2021	
		EP 3789422 A1 10-03-2021	
		EP 3789423 A1 10-03-2021	
		JP 7074280 B2 24-05-2022	
		JP 2021524878 A 16-09-2021	
		JP 2021526568 A 07-10-2021	
		JP 2021526569 A 07-10-2021	
		TW 202028298 A 01-08-2020	
		TW 202028299 A 01-08-2020	
		TW 202028302 A 01-08-2020	
		US 2021214497 A1 15-07-2021	
		US 2022025117 A1 27-01-2022	
		US 2022033653 A1 03-02-2022	
CN 111662452	A	15-09-2020	NONE

フロントページの続き

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,N
E,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,
CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J
M,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,ST,SV,SY,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ヒル ウェイ 1 0 0 0 5

(72)発明者 ガリナ デルペ, ソフィ
フランス国 3 3 6 0 8 ペサック, アヴェニュー デュ ドクトゥール シュヴァイツァー 1 7 8
, ローディア ラボラトワール デュ フュテュール

(72)発明者 アーミセン, サマンサ
フランス国 3 3 6 0 8 ペサック, アヴェニュー デュ ドクトゥール シュヴァイツァー 1 7 8
, ローディア ラボラトワール デュ フュテュール

(72)発明者 ボカユット, アンソニー
フランス国 6 9 1 9 0 サン＝フォン, アヴェニュー デ フレール ペレ 8 5, ベーペー 6 2
, ローディア オペレーションズ

F ターム (参考) 4J002 CM041 EC026 ED016 EH026 EH096 EL066 EP016 EU026 FD010 FD090
FD200 GH00 GQ00 HA01
4J043 PA04 PA08 PB14 PC015 QB31 QB51 RA05 RA34 SA06 SB01
SB03 TA14 TA27 TA44 TB01 UA121 UA122 UA131 UB121 VA021 VA022
VA061 VA062 XA03 XA16 XB02 XB27 YA23 ZA23 ZA60 ZB03 ZB11
ZB47