

(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2019-517618

(P2019-517618A)

(43) 公表日 令和1年6月24日(2019.6.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/26 (2006.01)	C08G 77/26	4J002
C08L 83/08 (2006.01)	C08L 83/08	4J043
C08G 73/06 (2006.01)	C08G 73/06	4J246

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

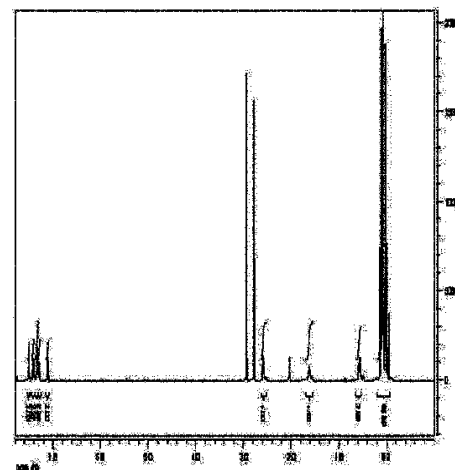
(21) 出願番号	特願2018-563886 (P2018-563886)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンボーク, ヨイードロ 128
(86) (22) 出願日	平成29年10月18日 (2017.10.18)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(85) 翻訳文提出日	平成30年12月6日 (2018.12.6)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/011496	(72) 発明者	サン・ウ・キム 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(87) 国際公開番号	W02018/080088		
(87) 国際公開日	平成30年5月3日 (2018.5.3)		
(31) 優先権主張番号	10-2016-0143084		
(32) 優先日	平成28年10月31日 (2016.10.31)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物

(57) 【要約】

本出願の化合物は、低い融点と優れた柔軟性などを有して、フタロニトリル樹脂またはそのプレポリマーやそれを形成する重合性組成物に優れた加工性と広いプロセスウィンドウを示し、改善された衝撃強度が確保され得るようにすることができる。前記化合物は、前記フタロニトリル樹脂などを液状で形成したり、ゴム形態で形成することができる。このようなフタロニトリル樹脂などは、多様な用途に適用され得る。

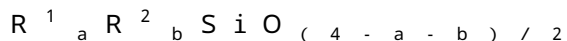


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 の平均単位式で表示され、重量平均分子量が 700 ~ 7,000 の範囲内にある化合物：

[化学式 1]

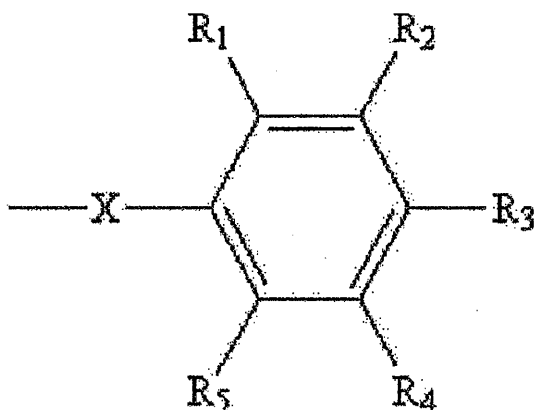


化学式 1 で R^1 は、下記化学式 2 の置換基であり、 R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、 a は、0.01 ~ 0.4 の範囲内の数であり、 b は、0.5 ~ 4 の範囲内の数である：

【化 1】

10

[化学式 2]



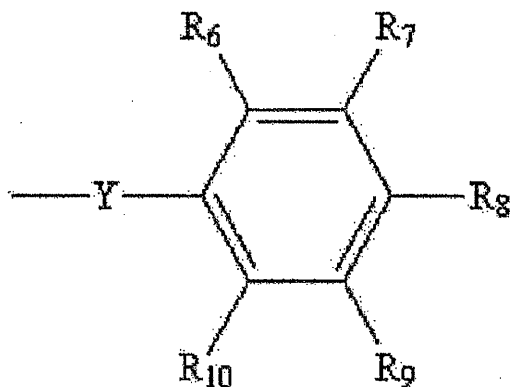
20

化学式 2 で X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基または下記化学式 3 の置換基であり、且つ、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 1 個は、下記化学式 3 の置換基である：

30

【化 2】

[化学式 3]



40

化学式 3 で Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_2-$ または $-X_2-C$

50

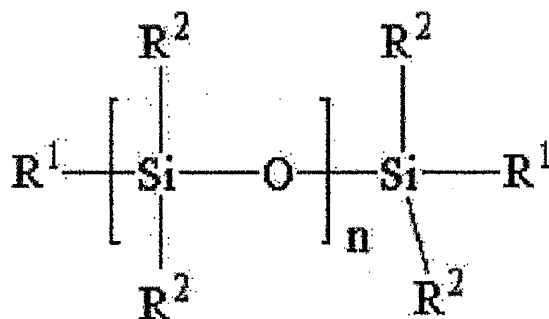
(=O) - であり、前記 X_2 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_6 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはシアノ基であり、且つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうち少なくとも 2 個は、シアノ基である。

【請求項 2】

化学式 1 が下記化学式 4 で表示される、請求項 1 に記載の化合物：

【化 3】

[化学式 4]



10

20

化学式 4 で n は、3 ~ 100 の範囲内の数であり、 R^1 および R^2 は、請求項 1 に記載の化学式 1 で定義された通りである。

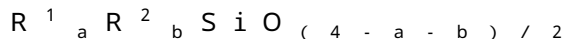
【請求項 3】

融点が常温未満である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

下記化学式 1 の平均単位で表示される化合物由来の重合単位を含むフタロニトリル樹脂：

[化学式 1]

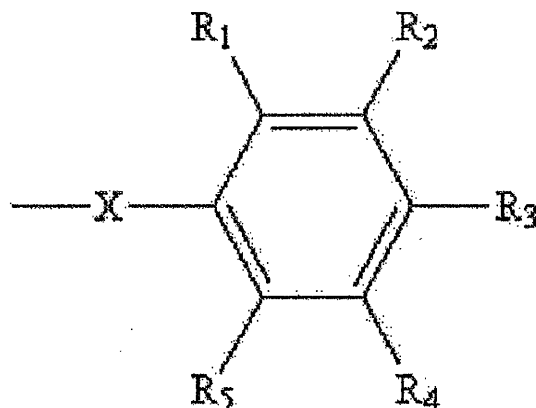


化学式 1 で R^1 は、下記化学式 2 の置換基であり、 R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、 a は、0.01 ~ 0.4 の範囲内の数であり、 b は、0.5 ~ 4 の範囲内の数である：

30

【化 4】

[化学式 2]



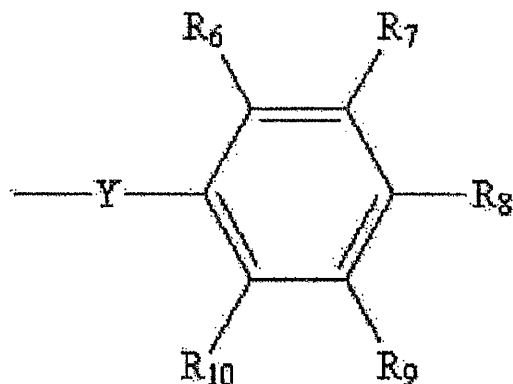
40

化学式 2 で X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C$

50

(=O) - であり、前記 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基または下記化学式 3 の置換基であり、且つ、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 1 個は、下記化学式 3 の置換基である：
【化 5】

[化学式 3]



10

20

化学式 3 で Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_2-$ または $-X_2-C(=O)-$ であり、前記 X_2 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_6 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはシアノ基であり、且つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうち少なくとも 2 個は、シアノ基である。

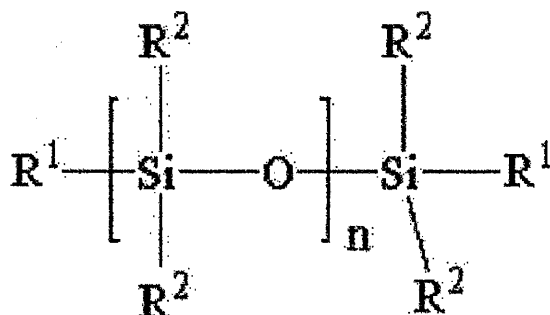
【請求項 5】

化学式 1 の平均単位を有する化合物が下記化学式 4 で表示される、請求項 4 に記載のフタロニトリル樹脂：

【化 6】

30

[化学式 4]



40

化学式 4 で n は、3 ~ 100 の範囲内の数であり、 R^1 および R^2 は、請求項 1 に記載の化学式 1 で定義された通りである。

【請求項 6】

化学式 1 の平均単位で表示される化合物とは異なる構造を有するフタロニトリル化合物由来の重合単位をさらに含む、請求項 4 に記載のフタロニトリル樹脂。

【請求項 7】

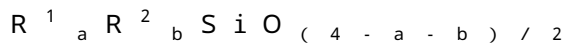
芳香族アミン化合物の重合単位をさらに含む、請求項 4 に記載のフタロニトリル樹脂。

50

【請求項 8】

下記化学式 1 の平均単位を有する化合物と、硬化剤とを含む重合性組成物：

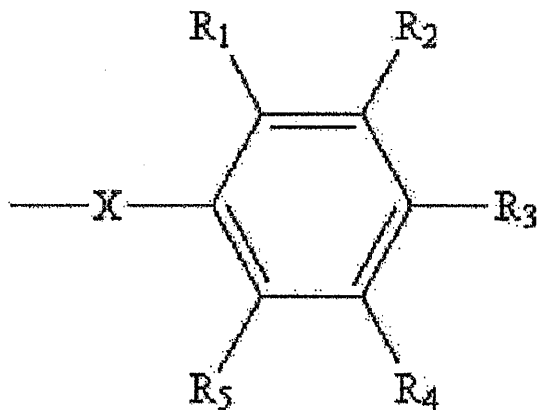
[化学式 1]



化学式 1 で R^1 は、下記化学式 2 の置換基であり、 R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、 a は、0.01 ~ 0.4 の範囲内の数であり、 b は、0.5 ~ 4 の範囲内の数である：

【化 7】

[化学式 2]



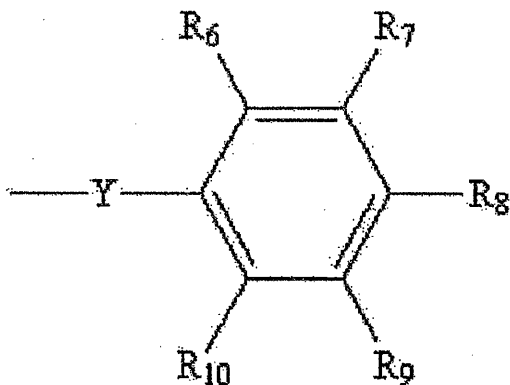
10

20

化学式 2 で X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基または下記化学式 3 の置換基であり、且つ、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 1 個は、下記化学式 3 の置換基である：

【化 8】

[化学式 3]



30

40

化学式 3 で Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_2-$ または $-X_2-C(=O)-$ であり、前記 X_2 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_6 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはシアノ基であり、且つ、 $R_6 \sim R_{10}$

50

のうち少なくとも 2 個は、シアノ基である。

【請求項 9】

化学式 1 の平均単位で表示される化合物とは異なる構造を有するフタロニトリル化合物をさらに含む、請求項 8 に記載の重合性組成物。

【請求項 10】

硬化剤は、芳香族アミン化合物、フェノール化合物、無機酸、有機酸、金属または金属塩である、請求項 8 に記載の重合性組成物。

【請求項 11】

請求項 4 に記載のフタロニトリル樹脂と、充填剤とを含む複合体。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本出願は、化合物、フタロニトリル樹脂、重合性組成物、プレポリマー、複合体、その製造方法および用途に関する。

【背景技術】

【0002】

関連出願との相互引用

本出願は、2016 年 10 月 31 日付けの韓国特許出願第 10 - 2016 - 0143084 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は、本明細書の一部として含まれる。

20

【0003】

フタロニトリル樹脂は、多様な用途に使用され得る。例えば、フタロニトリル樹脂をガラス繊維や炭素繊維などのような充填剤に含浸させて形成される複合体 (composite) は、自動車、飛行機または船舶などの素材に使用され得る。前記複合体の製造過程は、例えば、フタロニトリルと硬化剤の混合物または該混合物の反応により形成されるプレポリマーと充填剤を混合した後に硬化させる過程を含むことができる (例えば、特許文献 1 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

30

【特許文献 1】韓国登録特許第 0558158 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本出願は、化合物、フタロニトリル樹脂、重合性組成物、プレポリマー、複合体、その製造方法および用途を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本出願において用語「アルキル基またはアルコキシ基」は、特に別途規定しない限り、炭素数 1 ~ 20、炭素数 1 ~ 16、炭素数 1 ~ 12、炭素数 1 ~ 8 または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはアルコキシ基であり得る。前記アルキル基またはアルコキシ基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、必要な場合に一つ以上の置換基により置換されていてもよい。また、本出願において用語「アルキル基」の範囲には、後述するハロアルキル基も含まれ得る。

40

【0007】

本出願において用語「アルケニル基またはアルキニル基」は、特に別途規定しない限り、炭素数 2 ~ 20、炭素数 2 ~ 16、炭素数 2 ~ 12、炭素数 2 ~ 8 または炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基またはアルキニル基であり得る。前記アルケニル基またはアルキニル基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、必要な場合に一つ以上の置換基により置換されていてもよい。

50

【 0 0 0 8 】

本出願において用語「アリール基」は、特に別途規定しない限り、ベンゼン、ベンゼン構造を含む化合物または前記のうちいずれか一つの誘導体由来する 1 価残基を意味する。アリール基は、例えば、6 個～25 個、6 個～20 個、6 個～15 個または 6 個～12 個の炭素原子を含むことができる。アリール基の具体的な種類としては、フェニル基、ベンジル基、ピフェニル基またはナフタレニル基などが例示できるが、これらに限らない。また、本出願においてアリール基の範疇には、通常アリール基と呼ばれる官能基はもちろん、いわゆるアラルキル基 (a r a l k y l g r o u p) またはアリールアルキル基なども含まれ得る。

【 0 0 0 9 】

本出願において用語「単結合」は、当該部位に原子が存在しない場合を意味する。例えば、X - Y - Z の構造において Y が単結合である場合に、X および Z は、直接連結されて X - Z の構造を形成する。

【 0 0 1 0 】

本出願において用語「アルキレン基またはアルキリデン基」は、特に別途規定しない限り、炭素数 1 ～ 20、炭素数 1 ～ 16、炭素数 1 ～ 12、炭素数 1 ～ 8 または炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基またはアルキリデン基を意味する。前記アルキレン基またはアルキリデン基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよい。また、前記アルキレン基またはアルキリデン基は、任意に一つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 1 1 】

本出願において用語「アルケニル基またはアルキニレン基」は、特に別途規定しない限り、炭素数 2 ～ 20、炭素数 2 ～ 16、炭素数 2 ～ 12、炭素数 2 ～ 8 または炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基またはアルキニレン基を意味する。前記アルケニル基またはアルキニレン基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよい。また、前記アルケニル基またはアルキニレン基は、任意に一つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 1 2 】

本出願において前記アルキル基などに任意に置換されていてもよい置換基としては、塩素またはフッ素などのハロゲン、ハロアルキル基、グリシジル基、グリシジルアルキル基、グリシドキシアルキル基または脂環式エポキシ基などのエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、チオール基、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基などが例示できるが、これらに限らない。

【 0 0 1 3 】

本出願は、フタロニトリル化合物に関する。本出願の化合物は、高分子またはオリゴマーであるシロキサン骨格に少なくとも 1 個または 2 個のフタロニトリル基が結合された形態を有する。

【 0 0 1 4 】

本出願の化合物は、前記のようなシロキサン骨格により低い融点を有する。したがって、前記化合物は、単独で、または高い融点を有して加工性が良くないフタロニトリル単体とブレンドされて、加工性に優れたフタロニトリル樹脂またはそのプレポリマーを形成できる。また、前記化合物は、前記シロキサン骨格により優れた柔軟性および耐熱性を有する。これにより、前記化合物は、既存のフタロニトリル樹脂の短所である不十分な衝撃強度、特に低温における衝撃強度を改善させることができる。前記化合物を単独で使用したり、ブレンド内に適正量含ませる場合に、液状のフタロニトリル樹脂またはそのプレポリマーの製造が可能である。このような化合物は、フタロニトリル樹脂の応用度を極めて高めることができ、例えば、前記のような特性によってフタロニトリル樹脂が高耐熱グリースまたはシーリング材料などに応用され得、ゴム (r u b b e r) 形態で製作されたり、エポキシなど適切な添加剤と混合されて、接着剤などとして活用され得る。また、本出願の化合物は、フタロニトリル樹脂またはフタロニトリル樹脂複合体に適用されて摩擦係数を低減することができる。摩擦係数を低減する性質を利用して、高い圧力と高速の回転が伴う部品に適用することで、摩擦による部品の損失を最小化することができる。

10

20

30

40

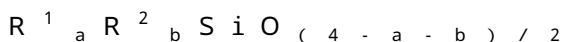
50

【0015】

このような本出願の化合物は、下記化学式1の平均単位式で表示され得る。平均単位式は、当業界において高分子またはオリゴマー形態のシロキサン化合物を規定するために広く使用されている式であって、前記シロキサン化合物に含まれるケイ素原子に結合されている置換基を前記ケイ素原子1モル当たりの個数に換算して表示した式である。

【0016】

[化学式1]



【0017】

化学式1で R^1 は、後述する化学式2の置換基であり、 R^2 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基またはアリール基であり、 a は、0.01~0.4の範囲内の数であり、 b は、0.5~4の範囲内の数である。

10

【0018】

化学式1で R^2 は、他の例として、水素原子、アルキル基またはアリール基であり得る。

【0019】

また、化学式1で a は、他の例として、0.015以上、0.02以上、0.025以上または0.03以上であり得る。前記 a は、他の例として、0.35以下、0.3以下、0.25以下または0.2以下であり得る。化学式1で b は、他の例として、約0.7以上、0.9以上、1以上または1.5以上であり得、他の例としては、約3.5以下、約3以下または約2.5以下であり得る。

20

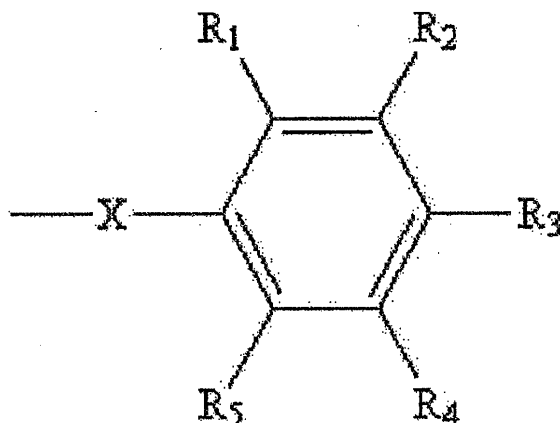
【0020】

化学式1で R^1 は、下記化学式2の置換基であり得る。下記化学式1で X が化学式1のケイ素原子に連結され得る。

【0021】

[化1]

[化学式2]



30

40

【0022】

化学式2で X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_1-$ または $-X_1-C(=O)-$ であり、前記 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基である。また、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基または下記化学式3の置換基であり、且つ、 $R_1 \sim R_5$ のうち1個以上または1個は、下記化学式3の置換基である。

【0023】

前記化学式3の置換基は、化学式2の X を基準としてオルト、メタまたはパラ位置に存

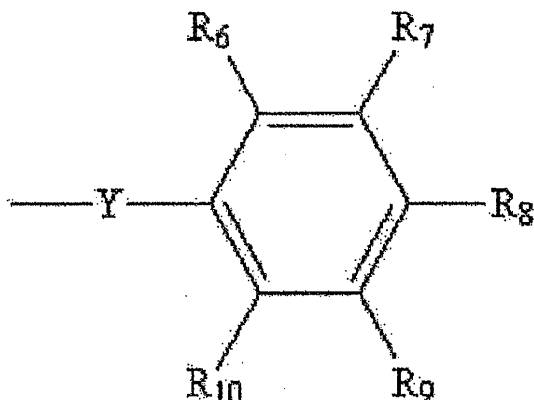
50

在し得る。

【 0 0 2 4 】

【 化 2 】

[化学式 3]



10

【 0 0 2 5 】

化学式 3 で Y は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-C(=O)-X_2-$ または $-X_2-C(=O)-$ であり、前記 X_2 は、酸素原子、硫黄原子、 $-S(=O)_2-$ 、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、 $R_6 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはシアノ基であり、且つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうち 2 個以上または 2 個は、シアノ基である。

20

【 0 0 2 6 】

化学式 3 で $R_6 \sim R_{10}$ のうち 2 個以上のシアノ基は、化学式 3 の Y を基準としてオルト、メタまたはパラ位置に存在し得る。

【 0 0 2 7 】

化学式 2 および 3 で X および Y は、それぞれ独立して、アルキレン基、アルキリデン基、酸素原子または硫黄原子であってもよく、適切な例としては、アルキレン基、アルキリデン基または酸素原子；または酸素原子が挙げられるが、これらに限らない。

30

【 0 0 2 8 】

化学式 2 で $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基または前記化学式 3 の置換基であり、且つ、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも 1 個または 1 個は、前記化学式 3 の置換基である。化学式 3 の置換基でない $R_1 \sim R_5$ の適切な例としては、水素、アルキル基またはアルコキシ基；または水素またはアルキル基が挙げられるが、これらに限らない。

【 0 0 2 9 】

化学式 3 で $R_6 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはシアノ基であり、且つ、 $R_6 \sim R_{10}$ のうち少なくとも 2 個は、シアノ基である。シアノ基でない $R_6 \sim R_{10}$ の適切な例としては、水素、アルキル基またはアルコキシ基；または水素またはアルキル基が挙げられるが、これらに限らない。

40

【 0 0 3 0 】

前記化学式 1 の化合物は、高分子またはオリゴマー形態の化合物であり、例えば、その重量平均分子量 (Mw) が 700 ~ 7,000 の範囲内にあり得る。化学式 1 の化合物の重量平均分子量 (Mw) は、他の例として、下限が 900 以上、1,100 以上または 1,300 以上であり得る。前記化学式 1 の化合物の重量平均分子量 (Mw) は、6,500 以下、5,800 以下または 5,000 以下であり得る。化学式 1 の化合物が前述した範囲の重量平均分子量を有することにより、低い加工温度および / または広いプロセスウィ

50

ンドウを有する重合性組成物を提供することができる。本明細書において前記重量平均分子量は、例えば、GPC (Gel Permeation Chromatography) を使用して標準ポリスチレンに対する換算数値として測定したり、NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析方法などにより化学式 1 の化合物のシロキサン反復単位の数を確認した後、それを通じて予測する方式で測定することもできる。本明細書において用語「分子量」は、特に別途規定しない限り、重量平均分子量を意味する。

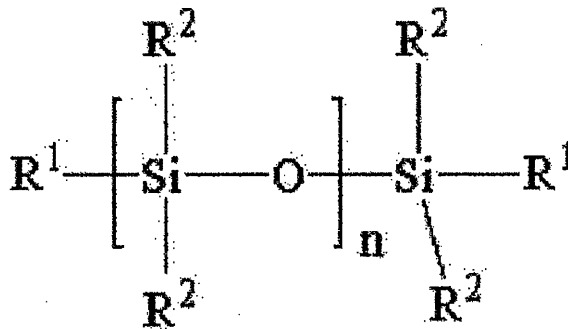
【0031】

化学式 1 の平均単位の化合物は、一例として、下記化学式 4 で表示され得る。

【0032】

【化 3】

[化学式 4]



【0033】

前記化学式 4 で n は、3 ~ 100 の範囲内の数であり、 R^1 および R^2 は、それぞれ前記化学式 1 で R^1 および R^2 について定義された通りである。

【0034】

化学式 4 で n は、他の例として、5 以上または 7 以上であり得る。前記 n は、他の例として、95 以下、90 以下、85 以下、80 以下、75 以下、70 以下、65 以下または 60 以下であり得る。前記化合物は、常温で液状で存在し得る。したがって、前記化合物は、その融点が常温未満であり得る。本出願において用語「常温」は、加温されたり減温されない自然そのままの温度であって、例えば、約 10 ~ 30、約 15 ~ 30、約 20 ~ 30、25 または 23 程度の温度を意味する。前記化合物の融点は、例えば、-70 ~ -20 の範囲内であり得る。

【0035】

前記化合物は、低い融点と優れた柔軟性および耐熱性を示すことで、フタロニトリル樹脂またはそのプレポリマーの製造に適用される場合に、前記フタロニトリル樹脂の加工性と衝撃強度などの短所を改善させることができ、液状の樹脂またはそのプレポリマー、ゴム形態の樹脂またはそのプレポリマーを形成したり、高温のグリース、シーリング材料または接着剤などの多様な用途に活用され得る。

【0036】

前記化合物は、いわゆるフタロニトリル化合物が適用され得るものと公知となっている多様な用途に効果的に使用され得る。例えば、前記フタロニトリル化合物は、いわゆるフタロニトリル樹脂を製造できる原料乃至前駆体として効果的に使用され得る。前記化合物は、前記用途の他にも、フタロシアニン染料などのような染料の前駆体、蛍光増白剤、写真増感剤または酸無水物の前駆体乃至原料などに適用され得る。前記化合物は、公知の有機化合物の合成法により合成することができる。

【0037】

また、本出願は、前記化合物の用途に関する。前記化合物の用途としては、前述したように、フタロニトリル樹脂、フタロシアニン染料、蛍光増白剤、写真増感剤または酸無水物の原料乃至前駆体が例示できる。前記用途の一例として、例えば、本出願は、フタロニトリル樹脂に関する。前記フタロニトリル樹脂は、前記化学式 1 の平均単位の化合物または化学式 4 の化合物由来の重合単位を含むことができる。本出願において用語「所定の化合物由来の重合単位」は、当該化合物の重合乃至硬化により形成されたポリマーの骨格を意味する。

【0038】

前記フタロニトリル樹脂は、前記化合物の重合単位にさらに他のフタロニトリル化合物、すなわち前記化合物とは異なる化学構造を有するフタロニトリル化合物の重合単位を含むこともできる。このような場合に選択および使用され得るフタロニトリル化合物の種類は、特に限定されず、フタロニトリル樹脂の形成およびその物性の調節に有用なものと知られている公知の化合物が適用され得る。このような化合物の例としては、米国特許第 4,408,035 号、米国特許第 5,003,039 号、米国特許第 5,003,078 号、米国特許第 5,004,801 号、米国特許第 5,132,396 号、米国特許第 5,139,054 号、米国特許第 5,208,318 号、米国特許第 5,237,045 号、米国特許第 5,292,854 号または米国特許第 5,350,828 号などに公知となっている化合物が例示できるが、これらに限らない。

10

【0039】

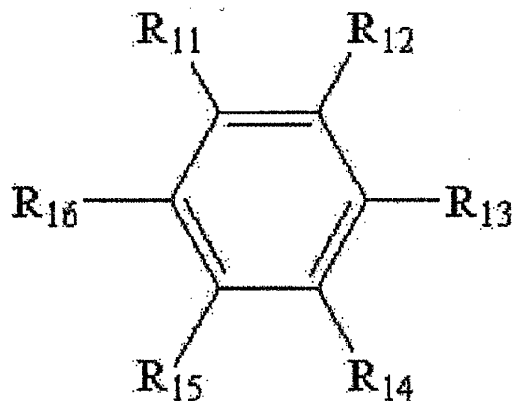
フタロニトリル樹脂において前記化合物にさらに重合単位として含まれ得るフタロニトリル化合物としては、下記化学式 5 で表示される化合物が例示できるが、これに限らない。

20

【0040】

【化 4】

[化学式 5]



30

【0041】

化学式 5 で $R_{11} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、下記化学式 6 または 7 の置換基である。化学式 5 で $R_{11} \sim R_{16}$ のうち少なくとも 2 個、または 2 個～3 個は、下記化学式 6 または 7 の置換基であり得る。

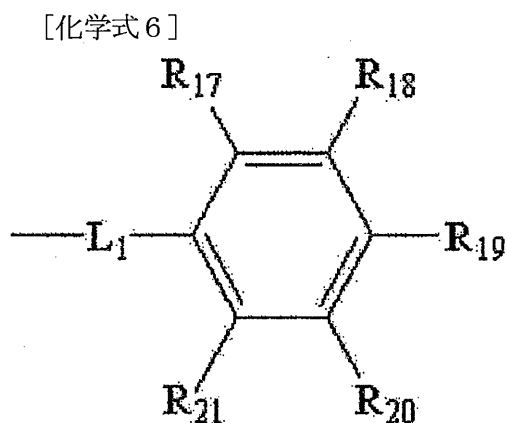
40

【0042】

化学式 5 で少なくとも 2 個または 2 個～3 個存在する前記化学式 6 または 7 の置換基は、相互に対してオルト、メタまたはパラ位置に存在し得る。

【0043】

【化5】



10

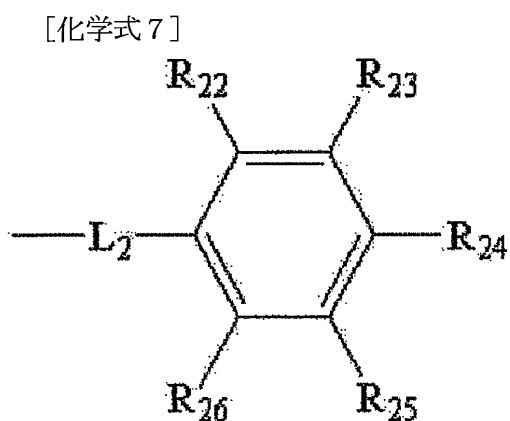
【0044】

化学式6でL₁は、単結合、酸素原子、硫黄原子、-S(=O)₂-、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-C(=O)-X₃-または-X₃-C(=O)-であり、前記X₃は、酸素原子、硫黄原子、-S(=O)₂-、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、前記化学式6の置換基は、L₁を介して前記化学式5の化合物または下記化学式7の置換基に連結され得、R₁₇~R₂₁は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはシアノ基であり、且つ、R₁₇~R₂₁のうち2個以上または2個は、シアノ基である。化学式6において少なくとも2個存在するシアノ基は、相互に対してオルト、メタまたはパラ位置に存在し得る。

20

【0045】

【化6】



30

40

【0046】

化学式7でL₂は、単結合、酸素原子、硫黄原子、-S(=O)₂-、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-C(=O)-X₄-または-X₄-C(=O)-であり、前記X₄は、酸素原子、硫黄原子、-S(=O)₂-、アルキレン基、アルケニレン基またはアルキニレン基であり、前記化学式7の置換基は、L₂を介して化学式5の化合物に連結され得、R₂₂~R₂₆は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基または前記化学式6の置換基であり、且つ、R₂₂~R₂₆のうち1個以上または1個は、前記化学式6の置換基である。化学式7において少な

50

くとも 1 個存在する前記化学式 6 の置換基は、 L_2 を基準としてオルト、メタまたはパラ位置に存在し得る。

【0047】

フタロニトリル樹脂において前記化学式 1 または 4 の化合物の重合単位は、前記化合物と硬化剤の反応により形成される重合単位であり得る。このような場合に使用できる硬化剤の種類は、化学式 1 または 4 の化合物と反応して高分子を形成できるものであれば、特に限定されず、例えば、いわゆるフタロニトリル樹脂の形成に有用なものと知られている化合物であれば、いずれの化合物も使用することができる。このような硬化剤は、前記記述した米国特許を含む多様な文献に知られている。

【0048】

一例としては、硬化剤として芳香族アミン化合物のようなアミン化合物またはヒドロキシ化合物が使用できる。本出願においてヒドロキシ化合物は、分子内に少なくとも 1 個または 2 個のヒドロキシ基を含む化合物を意味する。フタロニトリル化合物を硬化させて樹脂を形成できる硬化剤は、多様に公知となっており、このような硬化剤は、本出願において大部分適用され得る。

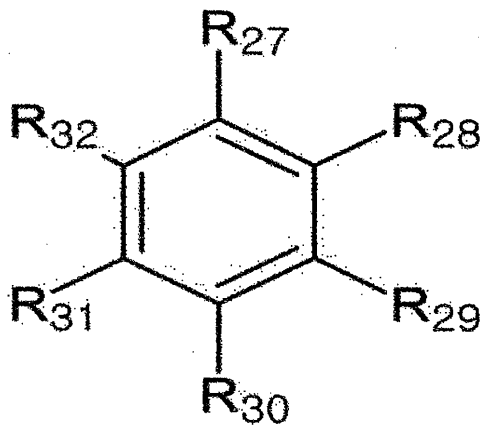
【0049】

一例として、硬化剤としては、下記化学式 8 の化合物が使用できる。

【0050】

【化 7】

[化学式 8]



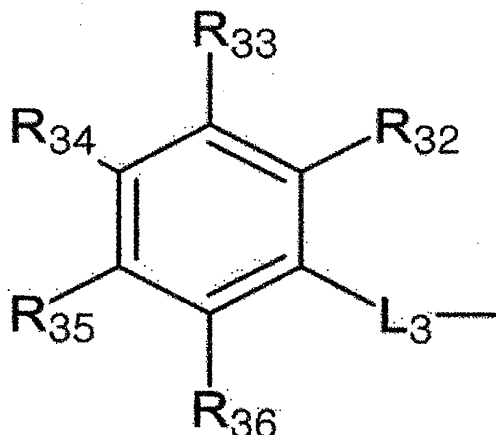
【0051】

化学式 8 で $R_{27} \sim R_{32}$ は、それぞれ独立して、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アミン基または下記化学式 9 の置換基であり、但し、 $R_{27} \sim R_{32}$ のうち 2 個以上は、アミン基または下記化学式 9 の置換基である。

【0052】

【化 8】

[化学式 9]



10

【0053】

化学式 9 で L_3 は、アルキレン基、アルキリデン基、酸素原子または硫黄原子であり、 $R_{32} \sim R_{36}$ は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアミン基であり、且つ、 $R_{32} \sim R_{36}$ のうち少なくとも 1 個は、アミン基である。

20

【0054】

化学式 9 の置換基が存在する場合、前記構造で L_3 が化学式 8 のベンゼン環に連結され得る。

【0055】

一例として、前記硬化剤は、化学式 8 で $R_{27} \sim R_{32}$ のうち 2 個が前記化学式 9 の置換基である化合物であり得る。このような場合に化学式 8 で前記 2 個の化学式 9 の置換基は、そのうちのいずれか一つを基準として他の一つがオルト、メタまたはパラ位置に存在する構造であり得る。また、このような場合に前記化学式 9 の置換基において $R_{32} \sim R_{36}$ のうちいずれか 1 個がアミン基であり得る。

【0056】

また、本出願は、重合性組成物に関する。重合性組成物は、前記記述した化学式 1 または 4 の化合物を含むことができる。重合性組成物は、前記化学式 1 または 4 の化合物と共に硬化剤をさらに含むことができる。

30

【0057】

重合性組成物には、前記化学式 1 または 4 の化合物にさらに他のフタロニトリル化合物が含まれ得る。前記他のフタロニトリル化合物や硬化剤としては、例えば、既に記述したもののような硬化剤が使用できる。

【0058】

重合性組成物において硬化剤の比率は、特に限定されない。前記比率は、例えば、組成物に含まれている化学式 1 または 4 の化合物または他のフタロニトリル化合物などの硬化性成分の比率や種類などを考慮して目的とする硬化性が確保され得るように調節され得る。例えば、硬化剤は、重合性組成物に含まれている化学式 1 または 4 の化合物または前記化合物および他のフタロニトリル化合物 1 モル当たり約 0.02 モル～2.5 モル、約 0.02 モル～2.0 モルまたは約 0.02 モル～1.5 モルほど含まれていてもよい。しかし、前記比率は、本出願の例示に過ぎない。通常、重合性組成物において硬化剤の比率が高くなると、プロセスウィンドウが狭くなる傾向にあり、硬化剤の比率が低くなると、硬化性が不十分になる傾向にあるので、このような点などを考慮して適切な硬化剤の比率が選択され得る。

40

【0059】

本出願の重合性組成物は、硬化性に優れていると共に、適切な加工温度と広いプロセス

50

ウィンドウを示すことができる。

【0060】

一例として、前記重合性組成物の加工温度は、 $30 \sim 250$ 、 $40 \sim 200$ 、 $45 \sim 130$ または $50 \sim 100$ の範囲内にあり得る。このような場合に前記重合性組成物のプロセスウィンドウ、すなわち前記加工温度 T_p と前記化学式 1 または 4 の化合物と硬化剤の硬化温度 T_c との差 $T_c - T_p$ の絶対値は、 145 以上または 150 以上であり得る。一例として、前記硬化温度 T_c が前記加工温度 T_p に比べて高くてもよい。このような範囲は、重合性組成物を使用して、例えば後述する複合体を製造する過程で適切な加工性を確保するのに有利である。前記でプロセスウィンドウの上限は、特に限定されるものではないが、例えば、前記加工温度 T_p と硬化温度 T_c との差 $T_c - T_p$ の絶対値は、 400 、 300 以下または 220 以下であり得る。

10

【0061】

本明細書において用語「加工温度 T_p 」は、当該高分子またはオリゴマー成分の融点、軟化点またはガラス転移温度を意味し、硬化温度 T_c は、硬化開始温度を意味する。

【0062】

重合性組成物は、多様な添加剤をさらに含むことができる。このような添加剤の例としては、多様な充填剤が例示できる。充填剤として使用できる物質の種類は、特に限定されず、目的とする用途に応じて好適な公知の充填剤が全部使用できる。例示的な充填剤としては、金属物質、セラミック物質、ガラス、金属酸化物、金属窒化物または炭素系物質などが例示できるが、これらに限らない。また、前記充填剤の形態も、特に限定されず、アラミド繊維、ガラス繊維またはセラミック繊維などのような繊維状物質、またはその物質により形成された織布、不織布、ひもまたはロープ、ナノ粒子を含む粒子状、多角形またはその他無定形など多様な形態であり得る。前記で炭素系物質としては、グラファイト、グラフェンまたは炭素ナノチューブなどやそれらの酸化物などのような誘導体乃至異性体などが例示できる。しかし、重合性組成物がさらに含むことができる成分は、前記に限定されるものではなく、例えば、ポリイミド、ポリアミドまたはポリスチレンなどのようないわゆるエンジニアリングプラスチックの製造に適用され得るものと知られている多様な単量体や他の添加剤も、目的に応じて制限なしに含むことができる。

20

【0063】

また、本出願は、前記重合性組成物、すなわち前記化学式 1 または 4 の化合物および硬化剤を含む重合性組成物の反応により形成されるプレポリマーに関する。

30

【0064】

本出願において用語「プレポリマー状態」は、前記重合性組成物内で化学式 1 または 4 の化合物と硬化剤がある程度起こった状態（例えば、いわゆる A または B ステージ段階の重合が起こった状態）や、完全に重合された状態には至らず、適切な流動性を示して、例えば、後述するような複合体の加工が可能な状態を意味する。一例として、前記プレポリマー状態は、前記重合性組成物の重合がある程度進行された状態であり、その組成物の常温における粉末またはパウダーなどのような固体状態であり得る。

【0065】

前記プレポリマーもやはり、優れた硬化性、適切な加工温度および広いプロセスウィンドウを示すことができる。

40

【0066】

例えば、前記プレポリマーの加工温度は、 $30 \sim 250$ 、 $40 \sim 200$ 、 $45 \sim 130$ または $50 \sim 100$ の範囲内にあり得る。このような場合に、前記プレポリマーのプロセスウィンドウ、すなわち前記加工温度 T_p と前記プレポリマーの硬化温度 T_c との差 $T_c - T_p$ の絶対値は、 145 以上または 150 以上であり得る。一例として、前記硬化温度 T_c が前記加工温度 T_p に比べて高くてもよい。このような範囲は、プレポリマーを使用して、例えば後述する複合体を製造する過程で適切な加工性を確保するのに有利である。前記でプロセスウィンドウの上限は、特に限定されるものではないが、例えば、前記加工温度 T_p と硬化温度 T_c との差 $T_c - T_p$ の絶対値は、 400 以

50

下、300 以下または220 以下であり得る。

【0067】

プレポリマーは、前記成分の他に公知の任意の添加剤をさらに含むことができる。このような添加剤の例としては、前述した充填剤などが例示できるが、これに限らない。

【0068】

また、本出願は、複合体に関する。前記複合体は、前記記述したフタロニトリル樹脂および充填剤を含むことができる。前記記述したように、本出願の化学式1または4の化合物を用いて優れた硬化性、適切な加工温度と広いプロセスウィンドウの達成が可能であり、これにより、多様な充填剤を含む優れた物性のいわゆる強化樹脂複合体(reinforced polymer composite)を容易に形成できる。このように形成された複合体は、前記フタロニトリル樹脂と充填剤を含むことができ、例えば、自動車、飛行機または船舶などの耐久材などを含む多様な用途に適用され得る。

10

【0069】

充填剤の種類は、特に限定されず、目的とする用途を考慮して適宜選択され得る。充填剤の具体的な例示は、前述した通りであるが、これに限らない。

【0070】

充填剤の比率も、特に限定されるものではなく、目的とする用途に応じて適正範囲で設定され得る。

【0071】

また、本出願は、前記複合体を製造するための前駆体に関し、前記前駆体は、例えば、前記記述した重合性組成物と前記充填剤とを含むか、あるいは、前記記述したプレポリマーと前記充填剤とを含むことができる。

20

【0072】

複合体は、前記前駆体を使用した公知の方式で製造できる。例えば、前記複合体は、前記前駆体を硬化させて形成できる。

【0073】

一例として、前記前駆体は、前記記述した化学式1または4の化合物を熔融状態で硬化剤と配合して製造された重合性組成物乃至前記プレポリマーを加熱などにより熔融させた状態で前記充填剤と配合して製造することができる。例えば、上記のように製造された前駆体を目的とする形状に成形した後、硬化させて、前述した複合体の製造が可能である。前記重合性組成物またはプレポリマーは、適切な加工温度と広いプロセス温度を有し、硬化性に顕著に優れていて、前記過程で成形および硬化が効率的に行われ得る。

30

【0074】

前記過程でプレポリマーなどを形成する方法、このようなプレポリマーなどと充填剤を配合し、加工および硬化させて複合体を製造する方法などは、公知の方式により進行され得る。

【0075】

また、本出願は、前記化合物を含むフタロシアニン染料の前駆体、蛍光増白剤の前駆体または写真増感剤の前駆体に関するか、または前記化合物に由来する酸無水物に関する。前記化合物を使用して前記前駆体を製造する方法または前記酸無水物を製造する方法は、特に限定されず、フタロニトリル化合物を使用して前記前駆体乃至酸無水物を製造できるものと知られている公知の方式が全部適用され得る。

40

【発明の効果】

【0076】

本出願の化合物は、低い融点と優れた柔軟性などを有して、フタロニトリル樹脂またはそのプレポリマーやそれを形成する重合性組成物に優れた加工性と広いプロセスウィンドウを示し、改善された衝撃強度が確保され得るようにすることができる。前記化合物は、前記フタロニトリル樹脂などを液状で形成したり、ゴム形態で形成することができる。このようなフタロニトリル樹脂などは、多様な用途に適用され得、例えば、いわゆるエンジニアリングプラスチックが適用され得るあらゆる分野に適用され得、その他にも、グリー

50

ス、シーリング材、接着剤、粘着剤、緩衝剤またはLEDやOLEDの封止材などや、自動車産業または電子産業などを含む多様な産業における耐熱性材料などに使用できる。また、本出願の化合物は、フタロニトリル樹脂またはフタロニトリル樹脂複合体に適用されて摩擦係数を低減できる。摩擦係数を低減する性質を利用して、高い圧力と高速の回転が伴う部品に適用して、摩擦による部品の損失を最小化できる。また、前記化合物は、フタロシアニン染料の前駆体、蛍光増白剤の前駆体または写真増感剤の前駆体、または酸無水物の製造などの用途に適用され得る。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】製造例で製造された化合物に対するNMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析結果である。 10

【図2】製造例で製造された化合物に対するNMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析結果である。

【図3】製造例で製造された化合物に対するNMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析結果である。

【図4】製造例で製造された化合物に対するNMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析結果である。

【図5】製造例で製造された化合物に対するNMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析結果である。

【図6】製造例で製造された化合物に対するNMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析結果である。 20

【図7】製造例で製造された化合物に対するNMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析結果である。

【発明を実施するための形態】

【0078】

以下、実施例および比較例により本出願のフタロニトリル樹脂などを具体的に説明するが、前記樹脂などの範囲が下記実施例に限定されるものではない。

【0079】

1. 核磁気共鳴 (Nuclear magnetic resonance、NMR) 分析 30

NMR分析は、Agilent社の500MHzのNMR装置を使用して製造社のマニュアルに沿って行った。NMRを測定するためのサンプルは、化合物をDMSO (dimethyl sulfoxide) - d6およびアセトン - d6に溶解させて製造した。

【0080】

2. 示差走査熱量測定 (Differential scanning calorimetry、DSC) 分析

DSC分析は、TA instrument社のQ20システムを使用して35 から400 または450 まで10 /分の昇温速度で昇温しつつ、N₂フロー雰囲気で行った。

【0081】

3. 熱重量分析 (Thermogravimetric Analysis、TGA) 分析 40

TGA分析は、Mettler-Toledo社のTGA e850装置を使用して行った。

製造例で製造された化合物の場合、25 から800 まで10 /分の昇温速度で昇温しつつ、N₂フロー雰囲気で行った。実施例または比較例で製造された組成物の場合は、375 の温度でポスト硬化させた後、25 から900 まで10 /分の昇温速度で昇温しつつ、N₂フロー雰囲気で行った。

【0082】

製造例1. 化合物 (PN1) の合成

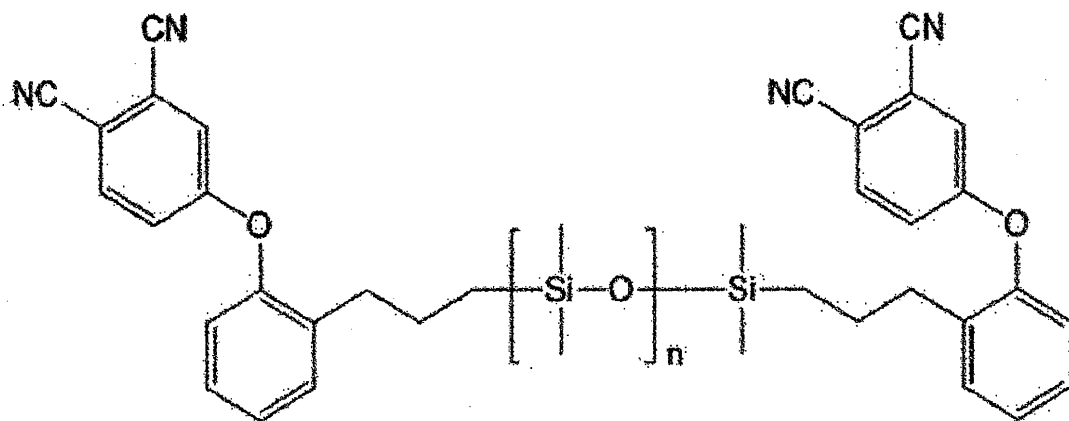
下記化学式 A の化合物 (P N 1) は、次の方式で合成した。下記化学式 B の化合物 1 6 0 g および 2 0 0 g のジメチルホルムアミド (D i m e t h y l F o r m a m i d e 、 D M F) を三口丸底フラスコに投入し、常温で攪拌して溶解させた。次に、下記化学式 C の化合物 5 2 g を追加し、D M F 2 0 0 g を追加した後に攪拌して溶解させた。次に、炭酸カリウム 6 2 . 2 g および D M F 1 0 0 g を共に投入し、攪拌しながら温度を 8 5 °C まで昇温させた。前記状態で約 5 時間程度反応させた後に常温まで冷却させた。冷却された反応溶液に 0 . 2 N 濃度の塩酸水溶液を注入した。前記混合溶液にクロロホルムを投入して生成物を抽出し、抽出した生成物を水洗した。真空蒸留にてクロロホルムと反応溶液である D M F を除去した。水と残留溶媒を除去した後、重量平均分子量が 1 , 3 5 0 である下記化学式 A の化合物 (P N 1) を約 8 7 重量%の収率で収得した。化学式 A の化合物に対する N M R 結果は、図 1 に示した。下記化学式 A の化合物 (P N 1) の N M R 分析結果は、図 1 に示した。

10

【 0 0 8 3 】

【 化 9 】

[化学式A]



20

30

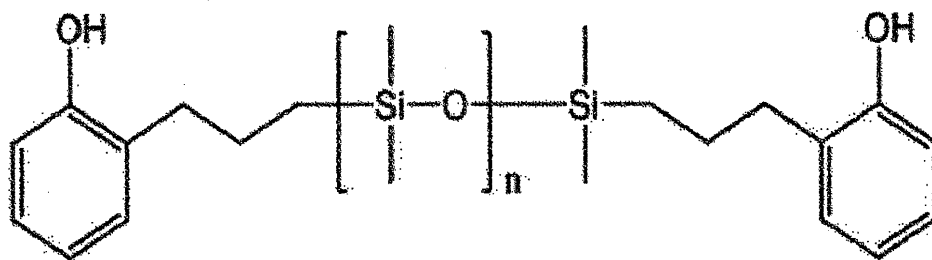
【 0 0 8 4 】

化学式 A で n は、10 である。

【 0 0 8 5 】

【 化 1 0 】

[化学式B]



40

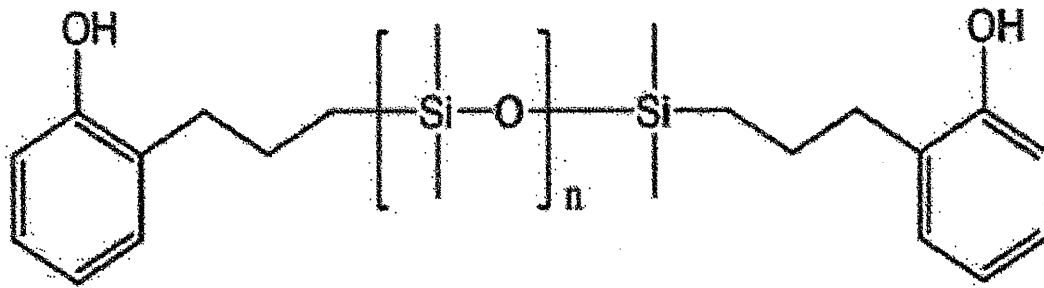
【 0 0 8 6 】

化学式 B で n は、10 である。

【 0 0 8 7 】

【化 1 3】

[化学式E]



10

【0092】

化学式 E で n は、20 である。

【0093】

製造例 3 . 化合物 (PN3) の合成

下記化学式 F の化合物 (PN3) を次の方式で合成した。下記化学式 G の化合物 54 g および 50 g の DMF を三口丸底フラスコに投入し、常温で攪拌して溶解させた。次に、前記化学式 C の化合物 7 g を追加し、DMF 50 g を追加した後、攪拌して溶解させた。次に、炭酸カリウム 8.3 g および DMF 30 g を共に投入し、攪拌しながら温度を 85 まで昇温させた。前記状態で約 5 時間程度反応させた後に常温まで冷却させた。冷却された反応溶液に 0.2 N 濃度の塩酸水溶液を注入した。前記混合溶液にクロロホルムを投入して生成物を抽出し、抽出した生成物を水洗した。次に、真空蒸留にてクロロホルムと反応溶液である DMF を除去した。水と残留溶媒を除去した後、重量平均分子量が 3,100 である下記化学式 F の化合物 (PN3) を約 85 重量 % の収率で収得した。化学式 F の化合物に対する NMR 結果は、図 3 に示した。

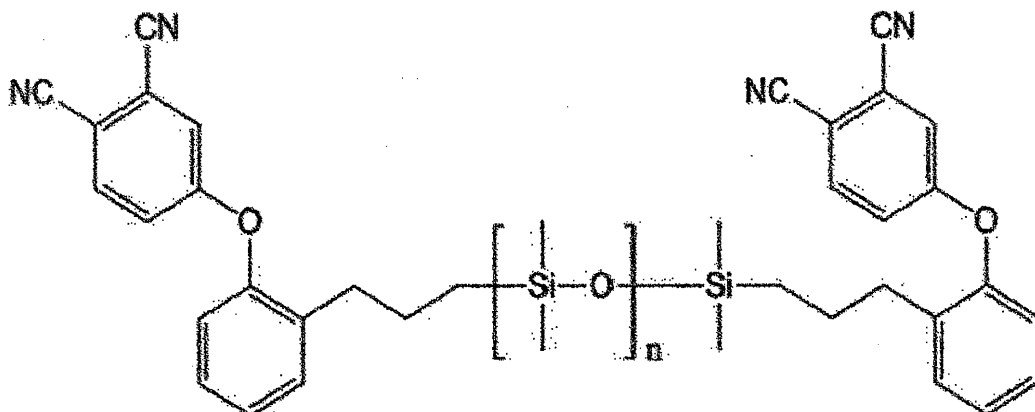
20

【0094】

【化 1 4】

30

[化学式F]



40

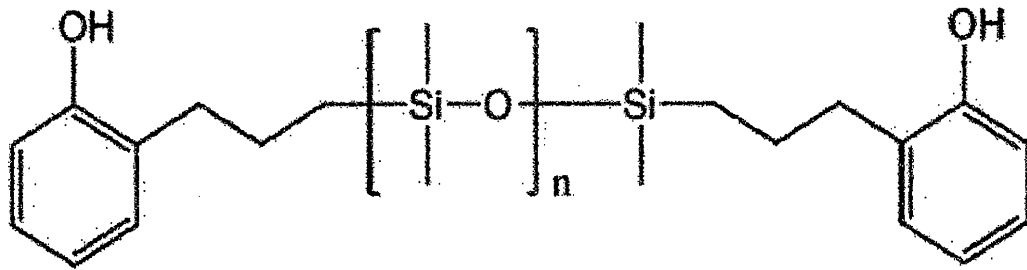
【0095】

化学式 F で n は、33 である。

【0096】

【化 1 5】

[化学式G]



10

【 0 0 9 7 】

化学式 G で n は、33 である。

【 0 0 9 8 】

製造例 4 . 化合物 (P N 4) の合成

下記化学式 H の化合物 (P N 4) を次の方式で合成した。下記化学式 I の化合物 56 g および 50 g の DMF を三口丸底フラスコに投入し、常温で攪拌して溶解させた。次に、前記化学式 C の化合物 4 . 5 g を追加し、DMF 50 g を追加した後、攪拌して溶解させた。次に、炭酸カリウム 5 . 4 g および DMF 30 g を共に投入し、攪拌しながら温度を 85 まで昇温させた。前記状態で約 5 時間程度反応させた後に常温まで冷却させた。冷却された反応溶液に 0 . 2 N 濃度の塩酸水溶液を注入した。前記混合溶液にクロロホルムを投入して生成物を抽出し、抽出した生成物を水洗した。次に、真空蒸留にてクロロホルムと反応溶液である DMF を除去した。水と残留溶媒を除去した後、重量平均分子量が 4 , 600 である下記化学式 H の化合物 (P N 4) を約 87 重量 % の収率で収得した。化学式 H の化合物に対する NMR 結果は、図 4 に示した。

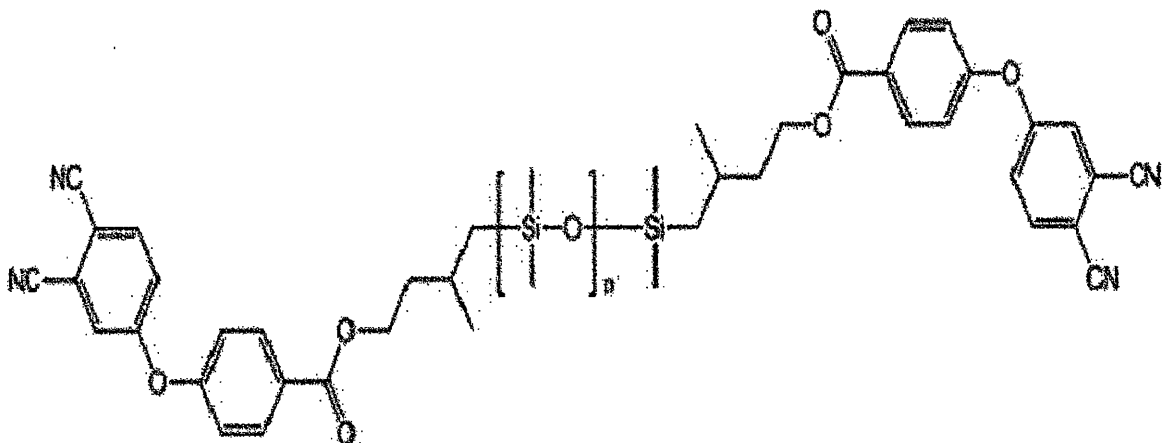
20

【 0 0 9 9 】

【化 1 6】

30

[化学式H]



40

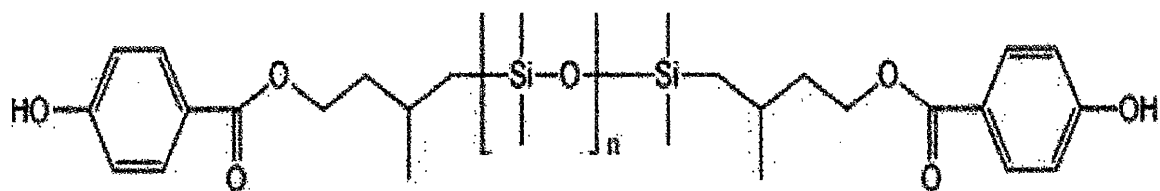
【 0 1 0 0 】

化学式 H で、 n は、53 である。

【 0 1 0 1 】

【化 17】

[化学式 I]



10

【0102】

化学式 I で、 n は、53 である。

【0103】

製造例 5 . 化合物 (PN5) の合成

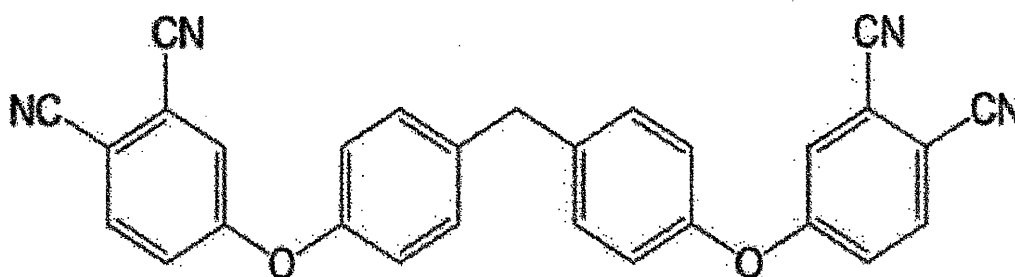
下記化学式 J の化合物 (PN5) を次の方式で合成した。4、4'-ビス(ヒドロキシフェニル)メタン 28.0 g および 150 ml の DMF を三口丸底フラスコに投入し、常温で攪拌して溶解させた。前記混合物に 4-ニトロフタロニトリル 48.5 g を添加し、DMF 50 g を添加した後、攪拌して溶かした。次に、炭酸カリウム 58.1 g および DMF 50 g を共に投入し、攪拌しながら温度を 85 °C まで昇温させた。前記状態で約 5 時間程度反応させた後に常温まで冷却させた。冷却された反応溶液を 0.2 N 濃度の塩酸水溶液に注入して中和沈殿させ、フィルタリングした後に水洗した。その後、フィルタリングされた反応物を 100 °C の真空オーブンで一日間乾燥させ、水と残留溶媒を除去した後、下記化学式 J の化合物 (PN5) を約 83 重量%の収率で収得した。化学式 J の化合物に対する NMR 結果は、図 5 に示した。

20

【0104】

【化 18】

[化学式 J]



30

【0105】

製造例 6 . 化合物 (PN6) の合成

下記化学式 K の化合物 (PN6) を次の方式で合成した。前記化学式 L の化合物 27.9 g および 100 g の DMF を三口丸底フラスコに投入し、常温で攪拌して溶解させた。次に、前記化学式 C の化合物 51.9 g を追加し、DMF 50 g を追加した後、攪拌して溶解させた。次に、炭酸カリウム 62.2 g および DMF 50 g を共に投入し、攪拌しながら温度を 85 °C まで昇温させた。前記状態で約 5 時間程度反応させた後に常温まで冷却させた。冷却された反応溶液を 0.2 N 濃度の塩酸水溶液に注入して中和沈殿させ、フィルタリングした後に水洗した。その後、フィルタリングされた反応物を 100 °C の真空オーブンで一日間乾燥させ、水と残留溶媒を除去した後、下記化学式 K の化合物を約 83 重量%の収率で収得した。前記化学式 K の化合物に対する NMR 結果は、図 6 に示した。

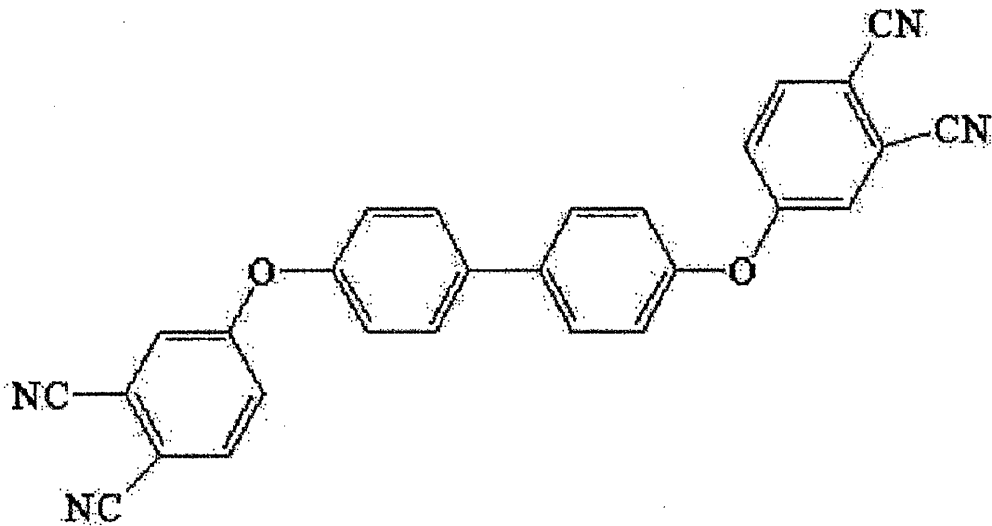
40

50

【 0 1 0 6 】

【 化 1 9 】

[化学式K]



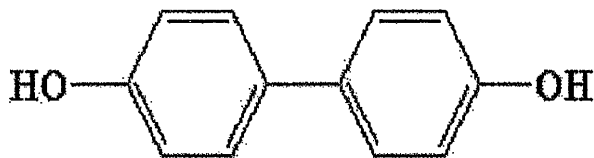
10

20

【 0 1 0 7 】

【 化 2 0 】

[化学式L]



30

【 0 1 0 8 】

製造例 7 . 化合物 (P N 7) の合成

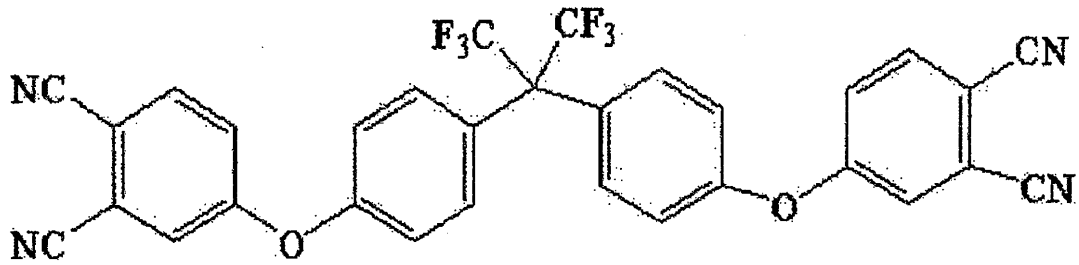
下記化学式 M の化合物 (P N 7) を次のように合成した。下記化学式 N の化合物 5 0 . 4 g および D M F 1 5 0 g を三口丸底フラスコに投入し、常温で攪拌して溶解させた。その後、前記化学式 C の化合物 5 1 . 9 g を追加し、D M F 5 0 g を追加した後に攪拌して溶解させた。次に、炭酸カリウム 6 2 . 2 g および D M F 5 0 g を共に投入し、攪拌しながら温度を 8 5 まで昇温させた。前記状態で約 5 時間程度反応させた後に常温まで冷却させた。冷却された反応溶液を 0 . 2 N 濃度の塩酸水溶液に注入して中和沈殿させ、フィルタリングした後に水洗した。その後、フィルタリングされた反応物を 1 0 0 の真空オープンで一日間乾燥させ、水と残留溶媒を除去した後、下記化学式 M の化合物 (P N 8) を約 8 7 重量 % の収率で収得した。前記化学式 M の化合物に対する N M R 結果は、図 7 に示した。

40

【 0 1 0 9 】

【化 2 1】

[化学式M]

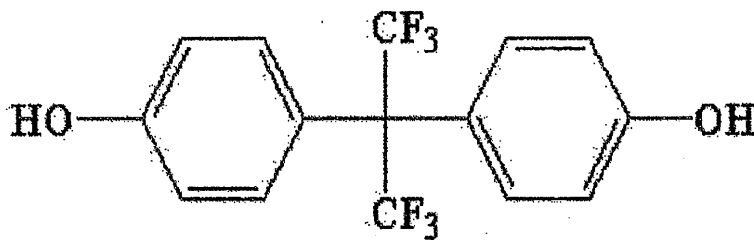


10

【 0 1 1 0】

【化 2 2】

[化学式N]



20

【 0 1 1 1】

製造例 8 . 化合物 (C A 1) の合成

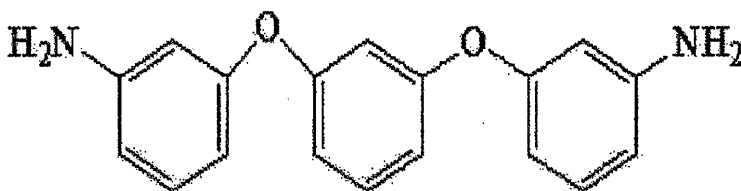
下記化学式 O の化合物は、東京化成工業 (T C I) 社の市販製品を入手して、追加精製することなく使用した。

【 0 1 1 2】

30

【化 2 3】

[化学式O]



40

【 0 1 1 3】

実施例 1

製造例 5 の化合物 (P N 5) および製造例 2 の化合物 (P N 2) の混合物 (P N 5 と P N 2 の重量比 (P N 5 : P N 2) が 8 0 : 2 0) に製造例 8 の硬化剤 (C A 1) を前記混合物 1 モル当たり約 0 . 0 6 モルが存在するように配合した。次に、D S C 分析を通じて前記混合物の加工温度、硬化反応開始温度を確認し、これから組成物のプロセスウィンドウを計算した。

【 0 1 1 4】

実施例 2

50

製造例 6 の化合物 (P N 6) および製造例 2 の化合物 (P N 2) の混合物 (P N 6 と P N 2 の重量比 (P N 6 : P N 2) が 8 0 : 2 0) に製造例 8 の硬化剤 (C A 1) を前記混合物 1 モル当たり約 0 . 0 6 モルが存在するように配合した。次に、D S C 分析を通じて前記混合物の加工温度、硬化反応開始温度を確認し、これから組成物のプロセスウィンドウを計算した。

【 0 1 1 5 】

実施例 3

製造例 7 の化合物 (P N 7) および製造例 2 の化合物 (P N 2) の混合物 (P N 7 と P N 2 の重量比 (P N 7 : P N 2) が 8 0 : 2 0) に製造例 8 の硬化剤 (C A 1) を前記混合物 1 モル当たり約 0 . 0 6 モルが存在するように配合した。次に、D S C 分析を通じて前記混合物の加工温度、硬化反応開始温度を確認し、これから組成物のプロセスウィンドウを計算した。

10

【 0 1 1 6 】

比較例 1

製造例 5 の化合物 (P N 5) に製造例 8 の硬化剤 (C A 1) を前記製造例 5 の化合物 (P N 5) 1 モル当たり 0 . 0 6 モルが存在するように配合した。次に、D S C 分析を通じて前記混合物の加工温度、硬化反応開始温度を確認し、これから組成物のプロセスウィンドウを計算した。

【 0 1 1 7 】

比較例 2

製造例 6 の化合物 (P N 6) に製造例 8 の硬化剤 (C A 1) を前記製造例 6 の化合物 (P N 6) 1 モル当たり 0 . 0 6 モルが存在するように配合した。次に、D S C 分析を通じて前記混合物の加工温度、硬化反応開始温度を確認し、これから組成物のプロセスウィンドウを計算した。

20

【 0 1 1 8 】

比較例 3

製造例 7 の化合物 (P N 7) に製造例 8 の硬化剤 (C A 1) を前記製造例 7 の化合物 (P N 7) 1 モル当たり 0 . 0 6 モルが存在するように配合した。次に、D S C 分析を通じて前記混合物の加工温度、硬化反応開始温度を確認し、これから組成物のプロセスウィンドウを計算した。

30

【 0 1 1 9 】

実施例および比較例の組成物に対して D S C 分析を行った結果は、下記表 1 に記載されている。

【 0 1 2 0 】

【表 1】

[表 1]

	組成物の構成		加工温度 (°C)	硬化開始温度 (°C)	プロセスウィンドウ (°C)
	フタロニトリル単量体	硬化剤			
実施例 1	PN5 + PN2	CA1	93.8	250.4	156.6
実施例 2	PN6 + PN2	CA1	55.6	264.1	208.5
実施例 3	PN7 + PN2	CA1	93.4	292.6	199.2
比較例 1	PN5	CA1	140.5	284.3	143.8
比較例 2	PN6	CA1	232.6	262.7	30.1
比較例 3	PN7	CA1	231.2	279.8	48.6

40

50

【 0 1 2 1 】

一般的に知られているフタロニトリル系単量体である P N 6 または P N 7 を使用した比較例 2 および 3 の場合、プロセスウィンドウがそれぞれ約 3 0 と約 4 9 で測定され、加工可能温度範囲の限界に起因して 非常に加工性に劣ることがわかる。

【 0 1 2 2 】

P N 2 を P N 6 または P N 7 に混合した実施例 2 と実施例 3 は、プロセスウィンドウが 2 0 8 と 1 9 9 と格別に増加することを確認することができる。これは、非常に柔軟で且つ長いジメチルシロキサン構造を有する P N 2 の添加によって全体組成の加工温度が大幅減少した結果である。実施例 2 の場合、加工温度が 5 6 であり、実施例 3 の場合、9 3 であり、これは、既存の単量体である P N 6 または P N 7 を使用した比較例より非常に低い加工温度を有することを確認することができる。

10

【 0 1 2 3 】

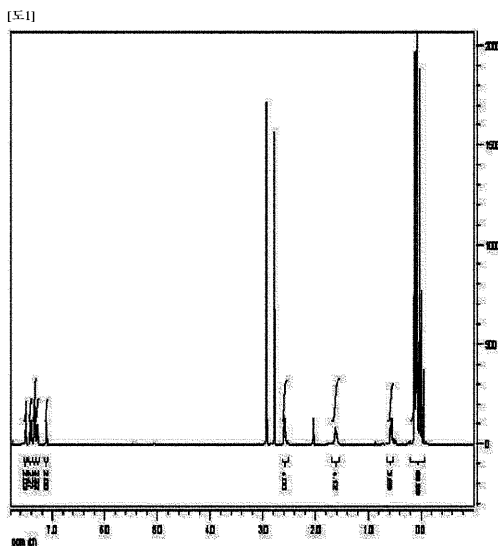
P N 6 および P N 6 より広いプロセスウィンドウを有する P N 5 もまた P N 2 と混合した場合、プロセスウィンドウが拡張されることを確認することができる。特に、P N 5 の場合は、従来の比較的広いプロセスウィンドウがさらに広くなると共に、加工温度が顕著に低くなって、加工性が改善されることが分かる。

【 0 1 2 4 】

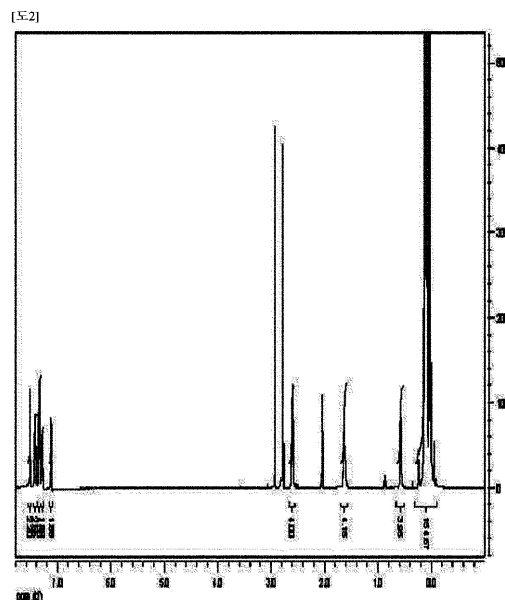
したがって、コアに柔軟なシロキサン構造を有する P N 2 を、比較的少量である 2 0 重量%で添加しても、プロセスウィンドウが狭い物質の加工性を改善させることができることが分かる。

20

【 図 1 】

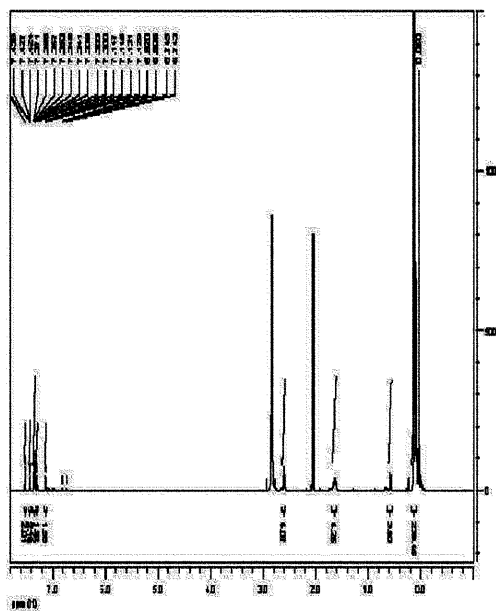


【 図 2 】



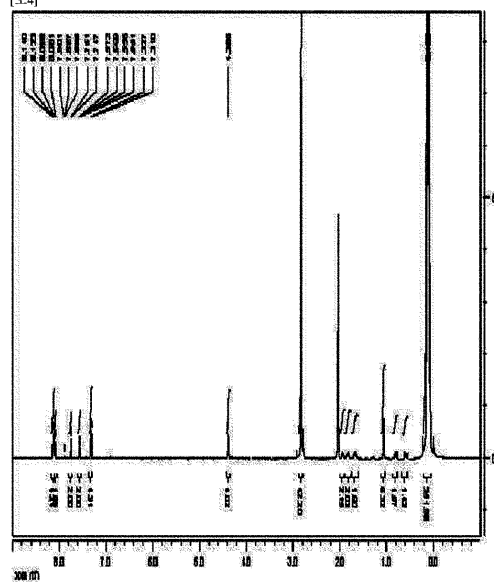
【 図 3 】

[S3]



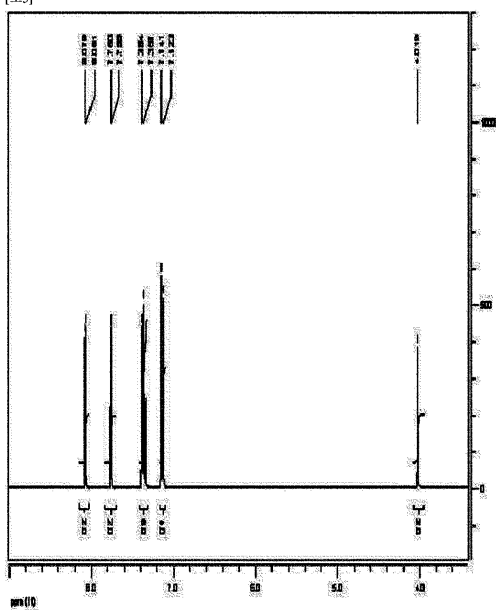
【 図 4 】

[S4]



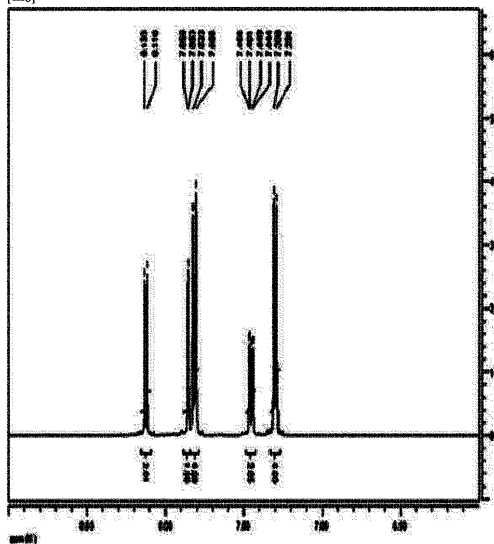
【 図 5 】

[S5]



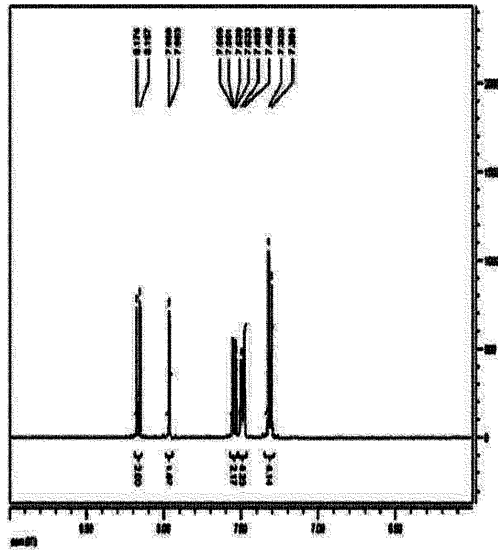
【 図 6 】

[S6]



【 図 7 】

[5:7]




【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F 7/08(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08G 73/06(2006.01)i 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) C07F 7/08; C08G 77/26; C08G 73/10; C08G 73/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN Express(Registry, Caplus), Google & Keywords: phthalonitrile, weight-average molecular weight, melting point, hardening agent, filling agent		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016-064298 A1 (CLOSED JOINT STOCK COMPANY INST. OF NEW CARBON MATERIALS AND TECHNOLOGIES CJSC INCMAT) 28 April 2016 See abstract; page 8, lines 1-12; page 12, lines 18-29; and claims 1-3, 9, 12, 13.	1-11
A	GUSEVA, D. V. et al., "Systematic Study of Glass Transition in Low-molecular Phthalonitriles: Insight from Computer Simulations", The Journal of Chemical Physics, 2016 [Electronic publishing: 13 October 2016], vol. 145, no. 14, pages 144503(1)-144503(7) See the entire document.	1-11
A	BULGAKOV, B. A. et al., "Low-melting Phthalonitrile Thermosetting Monomers with Siloxane- and Phosphate Bridges", European Polymer Journal, 2016 [Electronic publishing: 13 September 2016], vol. 84, pages 205-217 See the entire document.	1-11
A	MAYA, E. M. et al., "Synthesis, Aggregation Behavior and Nonlinear Absorption Properties of Lead Phthalocyanines Substituted with Siloxane Chains", Journal of Materials Chemistry, 2003 [Electronic publishing: 13 May 2003], vol. 13, no. 7, pages 1603-1613 See the entire document.	1-11
<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 24 JANUARY 2018 (24.01.2018)		Date of mailing of the international search report 24 JANUARY 2018 (24.01.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	DZHEVAKOV, P. B. et al., "Synthesis and Polymerization of Disiloxane Si-O-Si-linked Phthalonitrile Monomer", Mendeleev Communications, 2016 [Electronic publishing: 24 November 2016], vol. 26, no. 6, pages 527-529 See the entire document.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/011496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2016-064298 A1	28/04/2016	EA 201700178 A1	31/08/2017
		EP 3211023 A1	30/08/2017
		RU 2580927 C1	10/04/2016

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2017/011496
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 7/08(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08G 73/06(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 7/08; C08G 77/26; C08G 73/10; C08G 73/06 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus), Google & 키워드: 프탈로니트릴, 중량평균분자량, 용점, 경화제, 충전제		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2016-064298 A1 (CLOSED JOINT STOCK COMPANY INST. OF NEW CARBON MATERIALS AND TECHNOLOGIES CJSC INCMAT) 2016.04.28 요약; 페이지 8, 라인 1-12; 페이지 12, 라인 18-29; 및 청구항 1-3, 9, 12, 13 참조.	1-11
A	GUSEVA, D. V. 등, "Systematic study of glass transition in low-molecular phthalonitriles: Insight from computer simulations", The Journal of Chemical Physics, 2016 [전자공개: 2016.10.13], 제145권, 제14호, 페이지 144503(1)-144503(7) 전체 문헌 참조.	1-11
A	BULGAKOV, B. A. 등, "Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges", European Polymer Journal, 2016 [전자공개: 2016.09.13], 제84권, 페이지 205-217 전체 문헌 참조.	1-11
A	MAYA, E. M. 등, "Synthesis, aggregation behavior and nonlinear absorption properties of lead phthalocyanines substituted with siloxane chains", Journal of Materials Chemistry, 2003 [전자공개: 2003.05.13], 제13권, 제7호, 페이지 1603-1613 전체 문헌 참조.	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "B" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 01월 24일 (24.01.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 01월 24일 (24.01.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제 조사 보고서

국제출원번호

PCT/KR2017/011496

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	DZHEVAKOV, P. B. 등, "Synthesis and polymerization of disiloxane Si-O-Si-linked phthalonitrile monomer", Mendeleev Communications, 2016 [전자공개: 2016.11.24], 제26권, 제6호, 페이지 527-529 전체 문헌 참조.	1-11

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지의 계속) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/011496

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2016-064298 A1	2016/04/28	EA 201700178 A1 EP 3211023 A1 RU 2580927 C1	2017/08/31 2017/08/30 2016/04/10

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 スン・ヒ・イ

大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 キ・ホ・アン

大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

Fターム(参考) 4J002 CP09W CP09X EN076 FD146 GN00 GT00

4J043 PA04 RA46 SA06 SB01 TA57 TB03 UA132 UA141 UA152 UB131
UB352 VA061 VA071

4J246 AA03 AB01 BA020 BA02X BB020 BB021 BB02X CA550 CA55E CA55U
CA55X CA640 CA64E CA64M CA64X CA780 CA78E CA78M CA78X FA012
FA172 FA322 FA432 FC092 FE04 FE23 FE27 GA01 GA11 GC16
HA56