

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 7 月 28 日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117531 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/06 (2006.01) B29B 13/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051371
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 19 日(19.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-010913 2015 年 1 月 23 日(23.01.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西村 仁宏(NISHIMURA Hitohiro); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 大竹 陽介(OTAKE Yosuke); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 庄子 武明(SHOJI Takeaki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座

二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING TRIAZINE-RING-CONTAINING POLYMER

(54) 発明の名称: トリアジン環含有ポリマーの精製方法

(57) Abstract: Provided is a method for purifying a triazine-ring-containing polymer, the method including a first reprecipitation step for dripping a solution containing a triazine-ring-containing polymer into a poor solvent, and a first filtration step for adding an organic solvent selected from tetrahydrofuran, dioxane, 1,2-dimethoxyethane, 1-methoxy-2-(2-methoxyethoxy)ethane, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-methoxy-2-propanol, and ethylene glycol and performing filtration.

(57) 要約: 重合反応後の、トリアジン環含有ポリマー含有溶液を貧溶媒中へ滴下する第 1 の再沈殿処理工程、及びテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びエチレングリコールから選ばれる有機溶媒を添加してろ過をする第 1 のろ過工程を含む、トリアジン環含有ポリマーの精製方法を提供する。



WO 2016/117531 A1

明 細 書

発明の名称： トリアジン環含有ポリマーの精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、トリアジン環含有ポリマーの精製方法に関する。

背景技術

[0002] トリアジン環含有ポリマーは、シアヌル酸クロリド等とジアミン類との重合により合成され、高屈折率、高耐熱性、高透明性を示すことが報告されている（特許文献1）。特許文献1において、トリアジン環含有ポリマーは、ポリマー溶液を貧溶媒へと添加する再沈殿操作によって精製が行われている。しかし、特にトリアジン環含有ポリマーが親水性基を有する場合、水溶性があるため、その後の沈殿物のろ過性が極めて悪いという問題があった。このろ過性の悪さのため、含液率の増加による精製効率の大幅な低下や、精製工程の操作性の悪化という問題が生じていた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2010/128661号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、前記問題に鑑みなされたもので、トリアジン環含有ポリマーを、高い操作性及び容積効率にて精製する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討した結果、重合後のポリマーを再沈殿した後所定の有機溶媒を添加することで、ポリマーが凝集してろ過性が向上し、操作性が改善されることを見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は、下記トリアジン環含有ポリマーの製造方法を提供する。

1. 重合反応後のトリアジン環含有ポリマー含有溶液を貧溶媒中へ滴下する第1の再沈殿処理工程、及びテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びエチレングリコールから選ばれる有機溶媒を添加してろ過をする第1のろ過工程を含むことを特徴とするトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
2. 前記トリアジン環含有ポリマーが、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、ヒドロキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1つの親水性基を有するものである1のトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
3. 前記貧溶媒が、水系溶媒である1又は2のトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
4. 前記有機溶媒が、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン及び1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタンから選ばれる1～3のいずれかのトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
5. 前記有機溶媒が、テトラヒドロフランである4のトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
6. 前記トリアジン環含有ポリマー含有溶液が、有機溶媒中、ハロゲン化シアヌルと、ジアミノアリール化合物とを反応させて得られたものである1～5のいずれかのトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
7. ハロゲン化シアヌルとジアミノアリール化合物とを有機溶媒中で反応させる工程、反応後の溶液を貧溶媒中へ滴下して生成物を再沈殿させる工程、及びテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びエチレングリコー

ルから選ばれる溶媒を添加してろ過をする工程を含むことを特徴とするトリアジン環含有ポリマーの製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の精製方法によれば、再沈殿後のポリマーの凝集が生じて沈殿物のろ過性等の操作性が良好になる。また、ろ過性が良好であるため、貧溶媒の使用量を少なくでき、容積効率を向上できるのみならず、残留ハロゲン量の低減効果にも優れる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明のトリアジン環含有ポリマーの精製方法は、重合反応後のトリアジン環含有ポリマー含有溶液を貧溶媒中へ滴下する第1の再沈殿処理工程、及び所定の有機溶媒を添加してろ過をする第1のろ過工程を含むものである。

[0009] 前記重合反応後のトリアジン環含有ポリマー含有溶液は、ハロゲン化シアヌルとジアミノアリアル化合物とを有機溶媒中で重合反応させた後の反応溶液であれば特に限定されない。例えば、特許文献1に記載された、ハロゲン化シアヌルとジアミノアリアル化合物とを有機溶媒中で重合反応させた後の反応溶液等が挙げられる。

[0010] 前記有機溶媒としては、前記重合反応に汎用されるものであれば特に限定されず、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピペリドン、N,N-ジメチルエチレン尿素、N,N,N',N'-テトラメチルマロン酸アミド、N-メチルカプロラクタム、N-アセチルピロリジン、N,N-ジエチルアセトアミド、N-エチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルプロピオン酸アミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルホルムアミド、N,N'-ジメチルプロピレン尿素等のアミド系溶媒、及びこれらの混合溶媒が挙げられる。これらのうち、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びこれらの混合溶媒が好ましく、特に、N,N-ジメ

チルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好適である。

[0011] 前記重合反応後には、反応溶液に塩基性有機化合物を添加してもよい。これによって、沈殿物のろ過性がより良好になる。前記塩基性有機化合物としては、特に限定されないが、アルキルアミン又はピリジンが好ましく、直鎖状アルキルアミンがより好ましく、直鎖状モノアルキルアミンがより一層好ましい。その具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン等が挙げられるが、特にn-プロピルアミンが好ましい。

[0012] 有機アミンの添加量は、沈殿物のろ過性を高めるという観点から、生成する塩化水素の全量（理論量）に対して、モル比で、好ましくは0.1～1.6、より好ましく0.5～1.6、より一層好ましくは0.8～1.2、更に好ましくは1.0となる量である。

[0013] 第1の再沈殿処理工程に用いられる貧溶媒としては、目的のポリマーが沈殿するものであれば特に限定されず、例えば、水、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、アセトニトリル、メタノール等が挙げられるが、本発明では、特に、水を主体（50質量%超）とする水系溶媒が好ましく、水単独溶媒が好適である。なお、貧溶媒中には、必要に応じてアンモニア水等の塩基を添加してもよい。

[0014] 前記貧溶媒の加熱温度は、特に限定されないが、沈殿物の凝集性やろ過性等の精製時の操作性、残留ハロゲンの低減化効果、及び精製後のポリマーの着色の低減等を考慮すると、35～80℃程度が好ましく、40～75℃がより好ましく、50～70℃が最適である。

[0015] 第1の再沈殿処理工程における貧溶媒の使用量は、通常、重合に用いたハロゲン化シアヌルに対して10～200質量倍とすることができるが、前述のとおり、本発明の精製方法はろ過性が良好であるため、常温の場合よりも貧溶媒の使用量を少なくして容積効率を高めることができる。前記加熱温度範囲において、容積効率および沈殿物のろ過性等を考慮すると、貧溶媒の使用量は、10～100質量倍が好ましく、15～70質量倍がより好ましく

、30～60質量倍がさらに好ましく、30～50質量倍が最適である。

[0016] 第1の再沈殿処理工程において、ポリマー溶液を貧溶媒中へ加える速度は特に限定されないが、再沈殿時のポリマーの凝集性や残留ハロゲンの低減効果等を考慮すると、0.1～24 mL／分が好ましく、0.5～12 mL／分がより好ましい。

[0017] 再沈殿処理後は、所定の有機溶媒を添加してろ過を行う（第1のろ過工程という。）。これによって、沈殿したポリマーが凝集するためのろ過性が向上する。

[0018] このとき添加する有機溶媒は、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコール等が好ましい。これらのうち、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン及び1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタンから選ばれるものであることがより好ましく、テトラヒドロフランであることがより一層好ましい。前記有機溶媒は、1種単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

[0019] 前記有機溶媒の使用量は、通常、再沈殿に用いた貧溶媒100質量部に対して0.1～15質量部とすることが好ましいが、ポリマーの凝集促進、及びろ過性向上の観点から、6～13質量部がより好ましく、8～11質量部がより一層好ましい。

[0020] 前記有機溶媒を添加した後、溶液を加熱することが好ましい。加熱温度は、沈殿物の凝集性やろ過性等の精製時の操作性、残留ハロゲンの低減化効果、及び精製後のポリマーの着色の低減等を考慮すると、35～80℃程度が好ましく、40～75℃がより好ましく、50～70℃が最適である。

[0021] この後、公知の吸引ろ過設備等を用いてろ過を行えばよい。

[0022] ろ過後、ろ物を必要に応じて水等で洗浄し、これを乾燥することで目的の

ポリマーを得ることができる。乾燥温度及び時間は、前記有機溶媒の種類やポリマーの耐熱性等によって異なるため一概に規定することはできないが、 $100\sim200^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $120\sim180^{\circ}\text{C}$ 程度で、 $1\sim200$ 時間程度である。なお、乾燥時、 $-10\sim-100\text{ kPa}$ 程度に減圧してもよい。なお、再沈殿処理工程により生じた沈殿物は、残留ハロゲンをより低減させる目的等で貧溶媒と同じ温度に加熱した状態で所定時間攪拌し、 25°C 程度まで冷却してから前記ろ過・乾燥を行ってもよい。この場合、攪拌時間は特に限定されないが、好ましくは $0.1\sim5$ 時間程度、より好ましくは $0.1\sim2$ 時間程度である。

[0023] 本発明の精製方法では、更に精製度を高める目的で第2の再沈殿処理工程を行ってもよい。この場合、1回目の再沈殿処理工程で得られた沈殿物を再度有機溶媒に溶かした溶液を用いても、それをろ過・乾燥して得られたポリマーを再度有機溶媒に溶かした溶液を用いてもよいが、操作の簡便化を図るという点から前者の方法が好ましい。

[0024] 第2の再沈殿処理工程で用いる有機溶媒及び貧溶媒としては、先に説明したものと同様のものが挙げられるが、有機溶媒としては、精製ポリマー中の残留溶媒を低減するという観点から、特に、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン及び1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタン等が好適である。

[0025] また、貧溶媒の加熱温度やポリマー溶液を加える速度、再沈殿後のろ過・乾燥も先に説明したものと同様である。

[0026] 第2の再沈殿処理工程後は、第1のろ過工程と同様に所定の有機溶媒を添加してろ過を行う（第2のろ過工程という。）。このときに用いる有機溶媒は、第1のろ過工程において使用できるものと同様のものが挙げられる。

[0027] 第2のろ過工程における有機溶媒の使用量は、通常、再沈殿に用いた貧溶媒 100 質量部に対して $0.1\sim16$ 質量部とすることが好ましいが、ポリマーの凝集促進、及びろ過性向上の観点から、 $3\sim13$ 質量部がより好ましく、 $5\sim11$ 質量部がより一層好ましい。

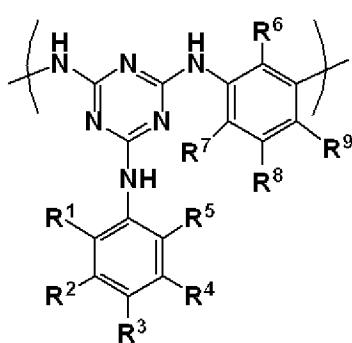
[0028] 前記有機溶媒を添加した後は、溶液を加熱してもよいし、しなくてもよい。加熱する場合、その温度は、第1のろ過工程における温度と同様であることが好ましい。この後、公知の吸引ろ過設備等を用いてろ過を行えばよい。

[0029] なお、本発明の精製方法は、貧溶媒を加熱しない精製方法の場合と同等の分子量及び分子量分布を有するポリマーを与えることから、加熱によるポリマー物性への影響はほとんどない。

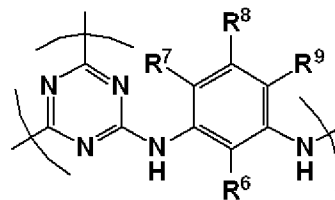
[0030] 本発明の精製方法は、トリアジン環含有ポリマーに適用し得る。前記トリアジン環含有ポリマーとしては、特開2012-092261号公報、国際公開第2010/128661号、国際公開第2012/057104号、国際公開第2012/060268号等に記載のものが挙げられる。

[0031] 本発明の精製方法は、これらのうち、親水性基を有するトリアジン環含有ポリマーの精製に好適であり、特に、下記式(1)又は(2)で表される繰り返し単位を含むトリアジン環含有ポリマーの精製に好適である。

[0032] [化1]



(1)



(2)

[0033] 式中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～3の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～3の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、又は親水性基を表すが、 $R^1 \sim R^9$ のうち少なくとも1つは親水性基である。特に、 $R^6 \sim R^9$ の少なくとも1つが親水性基であることが好ましく、 R^8 が親水性基であることがより好ましい。

[0034] 前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基

、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1,1-ジメチル-*n*-プロピル基、1,2-ジメチル-*n*-プロピル基、2,2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1,1-ジメチル-*n*-ブチル基、1,2-ジメチル-*n*-ブチル基、1,3-ジメチル-*n*-ブチル基、2,2-ジメチル-*n*-ブチル基、2,3-ジメチル-*n*-ブチル基、3,3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1,1,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1,2,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられる。

[0035] 前記アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、1-メチル-*n*-ブトキシ基、2-メチル-*n*-ブトキシ基、3-メチル-*n*-ブトキシ基、1,1-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1,2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、2,2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-*n*-プロポキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、1-メチル-*n*-ペンチルオキシ基、2-メチル-*n*-ペンチルオキシ基、3-メチル-*n*-ペンチルオキシ基、4-メチル-*n*-ペンチルオキシ基、1,1-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1,2-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1,3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、2,2-ジメチル-*n*-ブトキシ基、2,3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、3,3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1-エチル-*n*-ブトキシ基、2-エチル-*n*-ブトキシ基、1,1,2-トリメチル-*n*-プロポキシ基、1,2,2-トリメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロポキシ基等が挙げられる。

- [0036] 前記親水性基としては、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、ヒドロキシ基、アミノ基等が挙げられる。これらのうち、カルボキシル基、ヒドロキシ基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。
- [0037] 前記トリアジン環含有ポリマーは、その末端が末端封止剤によって封止されていてもよい。前記末端封止剤としては、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、アセチルクロライド、プロピオン酸クロライド、メタンスルホン酸クロライド、クロロギ酸ベンジル、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水マレイン酸、二炭酸ジ-tert-ブチル等が挙げられる。
- [0038] 前記トリアジン環含有ポリマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、500～100,000が好ましく、より耐熱性を向上させるとともに、収縮率を低くするという点から、1,000以上が好ましく、より溶解性を高め、得られた溶液の粘度を低下させるという点から、10,000以下が好ましい。なお、本発明において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析による標準ポリスチレン換算で得られる平均分子量である。
- [0039] なお、前記トリアジン環含有ポリマーは、式（1）又は（2）で表される繰り返し単位を含むものであれば、親水性基を含まない繰り返し単位を含んでもよい。この場合、式（1）又は（2）で表される繰り返し単位は、全繰り返し単位中1～90モル%であることが好ましく、5～50モル%であることがより好ましい。

実施例

- [0040] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されない。なお、実施例で用いた各測定装置は以下のとおりである。

[¹H-NMR]

装置：Bruker社製、AVANCE III 600

測定溶媒：DMSO-d₆

基準物質：テトラメチルシラン（TMS）（ δ 0.0 ppm）

[^{13}C -NMR]

装置：Bruker社製、AVANCE III 600

測定溶媒：DMSO-d₆

基準物質：テトラメチルシラン（TMS）（ δ 0.0 ppm）

[GPC]

装置：東ソー(株)製、HLC-8320GPC

カラム：東ソー(株)製、TSKgel α -3000、TSKgel α -2000、TSKgel guardcolumn α

カラム温度：60℃

溶媒：1質量%LiCl/NMP溶液

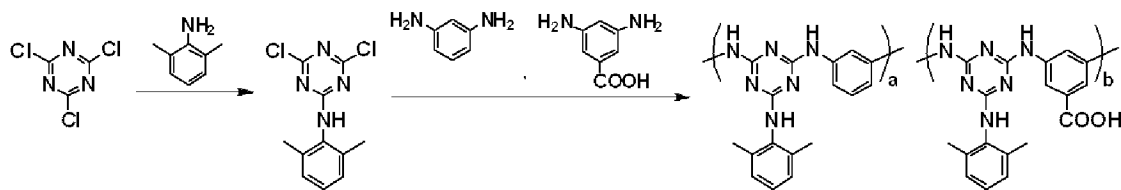
検出器：UV（271nm）

検量線：標準ポリスチレン

[0041] [実施例]

下記スキームに従って、トリアジン環含有ポリマーを合成した。

[化2]



[0042] [実施例1]

窒素雰囲気下、N,N-ジメチルアセトアミド40.56gをアセトン／ドライアイス浴で0℃以下に冷却し、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン（8.00g、0.0434mol）を加えて溶解した。その後、2,6-キシリジン（5.26g、0.0434mol）を−6〜−4℃にて30分かけて滴下後、30分攪拌し、15℃まで昇温後1時間攪拌した。これを3℃に冷却後、3,5-ジアミノ安息香酸（6.60g、0.0434mol）とm-フェニレンジアミン（2.35g、0.0217mol）をN-メチル-2-ピロリドン60.80gに室温にてあらかじめ溶解させた溶液を30分か

けて滴下し、83℃まで1時間かけて昇温後、2時間攪拌して重合した。その後、28℃に冷却し、アクリル酸クロライド（3.14 g、0.0347 mol）を5分かけて滴下し、25～26℃で30分攪拌した。更に、n-ブロピルアミン（9.74 g、0.165 mol）を5分かけて滴下し、25℃にて30分攪拌し、ポリマー含有溶液を得た。

ポリマー含有溶液を56℃に加熱したイオン交換水608.0 gに30分かけて滴下し、再沈殿させた。56℃にて30分攪拌後、テトラヒドロフラン52.00 gを加え、56℃にて30分攪拌した。室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート（95φ）及びろ紙（5B）を用いて減圧下で吸引ろ過した（ろ過時間1分10秒）。これをイオン交換水80.00 gで4回ケーキ洗浄し、粗精製物30.37 gを得た。

粗精製物をテトラヒドロフラン76.00 gに溶解し、10質量%酢酸アンモニウム水溶液32.00 g、イオン交換水41.63 gを加え、55℃に昇温後、55～60℃にて30分攪拌した。これを静置することで分液し、有機層を取り出した。

有機層を30℃に加熱したイオン交換水608.0 gに30分かけて滴下し、再沈殿させた。30～33℃にて30分攪拌後、テトラヒドロフラン48.00 gを加え、30～31℃にて30分攪拌した。沈殿物を桐山ロート（95φ）及びろ紙（5A）を用いて減圧下で吸引ろ過し（ろ過時間1分）、これをイオン交換水80.00 gでケーキ洗浄し、減圧乾燥機で120℃、19時間乾燥し、トリアジン環含有ポリマー14.52 gを得た。

トリアジン環含有ポリマーの構造は、¹H-NMR、¹³C-NMRによって確認した。各繰り返し単位の組成比は、a : b = 0.33 : 0.67であった。また、GPC測定の結果、トリアジン環含有ポリマーの重量平均分子量は1,500、分散度は1.6であった。

[0043] [実施例2]

窒素雰囲気下、N,N-ジメチルアセトアミド40.57 gをアセトン／ドライアイス浴で0℃以下に冷却し、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリ

アジン（8.00 g、0.0434 mol）を加えて溶解した。その後、2,6-キシリジン（5.26 g、0.0434 mol）を $-8\sim-5^{\circ}\text{C}$ にて30分かけて滴下後、30分攪拌し、 15°C まで昇温後1時間攪拌した。これを 5°C に冷却後、3,5-ジアミノ安息香酸（6.60 g、0.0434 mol）とm-フェニレンジアミン（2.35 g、0.0217 mol）をN-メチル-2-ピロリドン60.81 gに室温にてあらかじめ溶解させた溶液を30分かけて滴下し、 83°C まで1時間かけて昇温後、2時間攪拌して重合した。その後、 27°C に冷却し、アクリル酸クロライド（5.88 g、0.0650 mol）を4分かけて滴下し、 $24\sim25^{\circ}\text{C}$ で30分攪拌した。更に、ピリジン（15.43 g、0.195 mol）を6分かけて滴下し、 $26\sim28^{\circ}\text{C}$ にて30分攪拌し、ポリマー含有溶液を得た。

ポリマー含有溶液を 58°C に加熱したイオン交換水608.0 gに30分かけて滴下し、再沈殿させた。 59°C にて30分攪拌後、テトラヒドロフラン52.00 gを加え、 $59\sim60^{\circ}\text{C}$ にて30分攪拌した。室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロータ（95φ）及びろ紙（5B）を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水80.00 gで4回ケーキ洗浄し、粗精製物35.43 gを得た。

粗精製物をテトラヒドロフラン76.04 gに溶解し、10質量%酢酸アンモニウム水溶液32.04 g、イオン交換水36.58 gを加え、 57°C に昇温後、 $57\sim60^{\circ}\text{C}$ にて30分攪拌した。これを静置することで分液し、有機層を取り出した。

有機層を 30°C に加熱したイオン交換水608.1 gに30分かけて滴下し、再沈殿させた。 $31\sim33^{\circ}\text{C}$ にて30分攪拌後、テトラヒドロフラン32.04 gを加え、 $29\sim33^{\circ}\text{C}$ にて30分攪拌した。沈殿物を桐山ロータ（95φ）及びろ紙（5A）を用いて減圧下で吸引ろ過し、これをイオン交換水80.00 gでケーキ洗浄し、減圧乾燥機で 120°C 、19時間乾燥し、トリアジン環含有ポリマー16.12 gを得た。

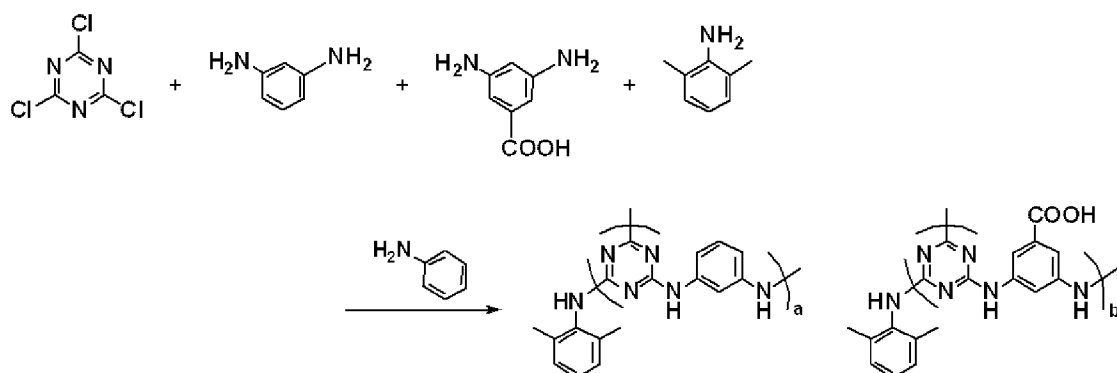
トリアジン環含有ポリマーの構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ によって確

認した。各繰り返し単位の組成比は、 $a : b = 0.38 : 0.62$ であった。
また、GPC測定の結果、トリアジン環含有ポリマーの重量平均分子量は1,600、分散度は1.5であった。

[0044] [実施例3]

下記スキームに従って、トリアジン環含有ポリマーを合成した。

[化3]



[0045] 窒素雰囲気下、N-メチル-2-ピロリドン184.6gに溶解した3,5-ジアミノ安息香酸(6.60g、0.0434mol)、m-フェニレンジアミン(2.35g、0.0217mol)、2,6-キシリジン(2.63g、0.0217mol)をアセトン/ドライアイス浴で0℃以下に冷却し、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン(20.00g、0.109mol)を10分割して1時間30分かけて加えた。この反応溶液を、あらかじめN-メチル-2-ピロリドン99.42gを加えて76℃に加熱してある槽へ1時間かけて滴下し、75～76℃で2時間攪拌して重合した。

その後、アニリン(25.26g、0.271mol)を17分かけて滴下し、75℃で2時間攪拌して反応を停止した。23℃まで冷却してn-プロピルアミン(19.25g、0.326mol)を5分かけて滴下後、23～27℃にて45分攪拌し、ポリマー含有溶液358.2gを得た。

ポリマー含有溶液143.3gを65℃に加熱したイオン交換水608.1gに30分かけて滴下し、再沈殿させた。65～66℃にて30分攪拌後、テトラヒドロフラン23.99gを加え、66～67℃にて30分攪拌した。室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロータ(95φ)及びろ紙(5B)を用いて

減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水 80.00 g で 4 回ケーキ洗浄し、粗精製物 45.44 g を得た。

粗精製物をテトラヒドロフラン 76.02 g に溶解し、10 質量%酢酸アンモニウム水溶液 32.03 g、イオン交換水 26.60 g を加え、59℃に昇温後、59℃にて30分攪拌した。これを静置することで分液し、有機層を取り出した。

有機層を 28～30℃に加熱したイオン交換水 360.0 g に 30 分かけて滴下し、再沈殿させた。30～31℃にて30分攪拌後、テトラヒドロフラン 15.97 g を加え、31℃にて30分攪拌した。沈殿物を桐山ロート（95φ）及びろ紙（5A）を用いて減圧下で吸引ろ過し、これをイオン交換水 80.00 g でケーキ洗浄し、減圧乾燥機で 90℃、62 時間乾燥し、トリアジン環含有ポリマー 12.84 g を得た。

トリアジン環含有ポリマーの構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ によって確認した。各繰り返し単位の組成比は、 $a : b = 0.37 : 0.63$ であった。また、GPC 測定の結果、トリアジン環含有ポリマーの重量平均分子量は 1,100、分散度は 1.2 であった。

請求の範囲

- [請求項1] 重合反応後の、トリアジン環含有ポリマー含有溶液を貧溶媒中へ滴下する第1の再沈殿処理工程、及びテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びエチレングリコールから選ばれる有機溶媒を添加してろ過をする第1のろ過工程を含むことを特徴とするトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
- [請求項2] 前記トリアジン環含有ポリマーが、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基、ヒドロキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1つの親水性基を有するものである請求項1記載のトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
- [請求項3] 前記貧溶媒が、水系溶媒である請求項1又は2記載のトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
- [請求項4] 前記有機溶媒が、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン及び1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタンから選ばれる請求項1～3のいずれか1項記載のトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
- [請求項5] 前記有機溶媒が、テトラヒドロフランである請求項4記載のトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
- [請求項6] 前記トリアジン環含有ポリマー含有溶液が、有機溶媒中、ハロゲン化シアヌルと、ジアミノアリアル化合物とを反応させて得られたものである請求項1～5のいずれか1項記載のトリアジン環含有ポリマーの精製方法。
- [請求項7] ハロゲン化シアヌルとジアミノアリアル化合物とを有機溶媒中で反応させる工程、反応後の溶液を貧溶媒中へ滴下して生成物を再沈殿さ

せる工程、及びテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1-メトキシ-2-(2-メトキシエトキシ)エタン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール及びエチレングリコールから選ばれる溶媒を添加してろ過をする工程を含むことを特徴とするトリアジン環含有ポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/06(2006.01)i, B29B13/10(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)

C08G73/06, B29B13/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/128660 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), paragraphs [0056], [0062] (Family: none)	1-7
A	JP 32-3145 B1 (Ciba Ltd.), 27 May 1957 (27.05.1957), claim 1 (Family: none)	1-7

☐ 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
24 February 2016 (24.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G73/06(2006.01)i, B29B13/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G73/06, B29B13/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/128660 A1（日産化学工業株式会社）2010.11.11 [0056]、[0062] （ファミリーなし）	1-7
A	JP 32-3145 B1（チバ、リミテッド）1957.05.27 請求項1 （ファミリーなし）	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 英司

4 J

4772

電話番号 03-3581-1101 内線 3457