

(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2009-500505
(P2009-500505A)

(43) 公表日 平成21年1月8日(2009.1.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 65/48 (2006.01)	CO8G 65/48	4J005
CO8G 65/40 (2006.01)	CO8G 65/40	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-520716 (P2008-520716)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成18年7月10日 (2006.7.10)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成20年3月10日 (2008.3.10)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/DE2006/001240</p> <p>(87) 国際公開番号 W02007/006300</p> <p>(87) 国際公開日 平成19年1月18日 (2007.1.18)</p> <p>(31) 優先権主張番号 102005032198.4</p> <p>(32) 優先日 平成17年7月9日 (2005.7.9)</p> <p>(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)</p> <p>(31) 優先権主張番号 102005040583.5</p> <p>(32) 優先日 平成17年8月20日 (2005.8.20)</p> <p>(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)</p>	<p>(71) 出願人 507054917 ユニヴェルズィテート シュトゥットガルト ドイツ国 70174 シュトゥットガルト ケッpler-シュトラッセ 7</p> <p>(71) 出願人 507055877 トーマス ヘーリング ドイツ国 70619 シュトゥットガルト ファイゲンヴェーク 15</p> <p>(74) 代理人 100147485 弁理士 杉村 憲司</p> <p>(74) 代理人 100072051 弁理士 杉村 興作</p> <p>(74) 代理人 100114292 弁理士 来間 清志</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 芳香族求核置換によるホスホン酸エステル、ホスホン酸およびスルホン酸のモノマー、オリゴマーおよびポリマーの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、フッ素化されてない、部分的にフッ素化された又は全フッ素化された(ペルフルオロ)スルホン酸の単量体、オリゴマー及び重合体を、ハロゲン化された、低-分子量、オリゴマー又は高分子のアレーンと、亜硫酸(水素)塩、亜ジチオン酸塩、硫化物又は他の還元性硫黄の塩と反応させることによって、できるだけイオウ酸化度+6未満で、適切な酸化剤を使って、対応するスルホン酸官能基(スルホン酸、スルホハロゲン化物、スルホンアミド及びスルホン酸エステルの基)の形成と共に形成されるイオウ-含有アレーン中間体を酸化することによって生産することに関する。本発明はまた、ハロゲン化されてない、部分的にハロゲン化された又は全ハロゲン化されたホスホン酸エステルそしてそれらの誘導体(例えば、遊離のホスホン酸又はホスホン酸塩)の単量体、オリゴマー及び重合体を、求核試薬の芳香族置換(ミカエリス-ベッカ-反応)、ハロゲン化物の官能基のリン酸塩官能基(ホスホン酸エステル、ホスホン酸アミド、ホスホン酸、ホスホン酸塩、ホスホン酸ハロゲン化物)による完全な又は部分的な置換によって生産する方法に関する。前記発明はまた、ハロゲン化されてない、部分的にハロゲン化された又は全ハロゲン化された重合体又は(ア)イオノマで、 $(CF_2)_xPO(OR)_2-$ 又は $(CF_2)_xSO_2Me-$ 又は $(CF_2)_xSO_3Me-$ 側鎖、(式中、 $x=1-20$ 、 $R=$ 任意の有機ラジカル、 $Me=$ 任意の1価陽イオン)を含むものを生産するための方法に関する。前記機能化された(即ち、スルホン酸化された、スルホン酸化又はホスホン酸化された)単量体の求核試薬重縮合をオリゴマー又は重合体中で実行するための方法を開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非フッ素化、部分フッ素化または過フッ素化した(特に非、部分、または過フッ素化した)、芳香族スルホン酸またはホスホン酸(またはこれらの誘導体)のモノマー、オリゴマー、およびポリマーであって、ポリマーの部分または過フッ素化した基を、ポリマーの主鎖だけでなく側鎖にも備えることができる該モノマー、オリゴマー、およびポリマーにおいて、硫黄またはリン求核試薬による芳香族求核置換によって得られることを特徴とするモノマー、オリゴマー、およびポリマー。

【請求項 2】

請求項 1 記載のモノマー、オリゴマー、およびポリマーにおいて、反応性の高いハロゲン芳香族(特にフルオロ芳香族)において幅広い置換パターンを有し、これにより即時にプロトン伝導基を保持することができ(図 1 および図 3 参照)、投入可能なハロゲン化したモノマーとしてはビス(ペンタフルオロフェニル)スルホン、ビス(ペンタフルオロフェニル)スルフィド、デカフルオロピフェニル、4, 4'-ジフルオロピフェニル、デカフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、ビス(4-フルオロフェニル)フェニルホスフィンオキシド、デカフルオロジフェニルスルフィド、ヘキサフルオロベンゾール、ペンタフルオロベンゾール、様々に置換したジ、トリおよびテトラフルオロベンゾール、オクタフルオロトルエン、2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロピフェニル、ペンタフルオロピリジン、様々に置換したジ、トリおよびテトラフルオロピリジン(例えば 2, 3, 5, 6-テトラフルオロピリジン、2, 6-ジフルオロピリジン、3, 5-ジフルオロピリジン、2, 5-ジフルオロピリジン、2, 4-ジフルオロピリジン、2, 4, 6-トリフルオロピリジン)、様々なトリアジン(例えば 2, 4, 6-トリフルオロ-1, 3, 5-トリアジン、3, 5, 6-トリフルオロ-1, 2, 4-トリアジン、3, 6-ジフルオロ-1, 2, 4-トリアジン)、ピリミジン(例えば 2, 4, 6-トリフルオロピリミジン)、ピリダジン(例えば 3, 6-ジフルオロピリダジン、3, 4, 5, 6-テトラフルオロピリダジン)、ピラジン(例えば 2, 6-ジフルオロピラジン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロピラジン)、キノリン(例えばヘプタフルオロキノリン)、イソキノリン(例えばヘプタフルオロイソキノリン、)キノキサリン(例えばヘキサフルオロキノキサリン)、キナゾリン(例えばヘキサフルオロキナゾリン)並びに非、部分、または過フッ素化したイミダゾールおよびベンズイミダゾールなど、ジハロゲン化したヘテロアリル化合物、ペンタフルオロベンゾールスルホン酸またはそれらの塩、ペンタフルオロベンゾールホスホン酸またはその塩が適するものとし、ジフェノールとしてはあらゆる可能なジフェノールを投入可能であり、特に以下のジフェノール: ビスフェノール A (4, 4'- (イソプロピリデン) -ジフェノール)、ビスフェノール S (ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) -ジフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルホスフィンオキシドおよびフェノールフタレインが適するものとし、モノマーを任意で、例えばホモポリマー、統計的な共重合体またはブロック共重合体などのポリマーに化合できるものとしたモノマー、オリゴマーおよびポリマー。

【請求項 3】

請求項 1 記載のオリゴマーおよびポリマーにおいて、反応性の高いハロゲン芳香族(特にフルオロ芳香族)において幅広い置換パターンを有し、かつプロトン伝導基を保持できるものとし(図 2 および図 4 参照)、 $C_{5}P_2$ 結合したハロゲン(特にフッ素)を有する全てのポリマーが適するものとし、このための適するポリマーの選択肢を例えば図 6、図 7、図 8、図 9、図 10、図 11、図 12、図 13、図 14、図 15、図 16、図 17、図 18、図 19、図 20、図 21、図 22、図 23、図 24、図 25 に示したオリゴマーおよびポリマー。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 に記載のモノマー、オリゴマー、およびポリマーの製造方法において、溶

10

20

30

40

50

媒として、遊離物の置換パターンにそれぞれ従って、プロトン性溶媒または極性非プロトン性溶媒および水(スルホンの場合のみ)、THF、ジエチルエーテル、ジオキサン、グリム、ジグリム、トリグリム、DMAc、DMF、NMP、スルホラン、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ベンゾール、トルエン、キシロールなどの非プロトン性溶媒およびこれらの任意の混合物を互いに使用できるものとした方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 に記載のモノマー、オリゴマー、およびポリマーの製造方法において、溶媒および遊離物の反応性によって反応温度を - 93 から + 200 とし、反応を保護ガス(アルゴン、窒素)下または保護ガス無しでの環境で実行できるものとした方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 に記載のモノマー、オリゴマー、およびポリマーの製造方法において、反応性求核試薬として亜硫酸金属または亜硫酸水素金属(例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム)、もしくは亜リン酸金属(例えば亜リン酸ジメチルナトリウム、亜リン酸ジエチルナトリウム、亜リン酸ジフェニルナトリウム)または、例えば亜リン酸トリス(トリメチルシリル)などの他の亜リン酸化合物を使用し、これらによって S_NAr 反応において 1 個または複数個のハロゲン化物イオン(特にフッ化物イオン)を適合する、部分または過ハロゲン化(特に部分または過フルオロ化)した出発化合物から遊離し、亜リン酸金属を原位置において、THF または他の無水溶媒中での水素化金属と、亜リン酸ジアルキルまたは亜リン酸ジアリルとの以下の反応により製造できる方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 に記載のモノマー、オリゴマー、およびポリマーの製造方法において、モノマー化合物の場合、基準手段(例えばYakobson et al.(非特許文献 12)に記載されている)または類似の処理によって必要とする生成物を製造でき、洗浄は液体状の化合物の場合は蒸留、固体の化合物の場合は再結晶によって行い、非、部分または過ハロゲン化(特に非、部分、または過フッ素化)した芳香族スルホン酸またはホスホン酸(またはこれらの誘導体)のポリマー(オリゴマー)の場合は処理および洗浄を繰り返しの沈殿および再溶解によって、また水溶性のスルホン酸およびホスホン酸ポリマーでは透析によって行う方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 に記載の 1 個または複数個の方法によって製造する化合物、特にポリマーおよびオリゴマー。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 に記載の 1 個または複数個の方法によって製造する化合物の使用法であって、膜処理(特に燃料電池、膜電気分解および電気透析処理)、コーティング(例えば織物繊維)、ナノ粒子、塗料、接着剤、パッキン、センサー、染料、除草剤および殺虫剤における使用法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

スルホン化したポリ(アリル)エーテルを製造するために現在行われる方法は、以下の 2 個のグループに分けられる(非特許文献 1) :

i) 既存のポリマーを後からスルホン化する :

文献に記載された方法では、芳香族求電子置換反応(S_EAr)が常に用いられる。典型的なスルホン化試薬としては、この場合、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、三酸化硫黄およびこれらの複合体化合物(例えば三酸化硫黄-ピリジン、三酸化硫黄-リン酸トリエチル複合体など)が挙げられる。代替のスルホン化経路としては、ポリスルホンを例として、Kerres et al.に記載される(非特許文献 2, 3, 4)。これによれば、ポリマーを最初にリチウム化し、次の段階で二酸化硫黄求電子剤によって変換し、最後に、得られたスルフィン酸ポリマーを酸化する。リチウム化したポリマーをスルフリルクロライ

10

20

30

40

50

ドSO₂Cl₂によってスルホクロライドのポリマーに変換でき、続いてスルホクロライド基を水性溶媒中でスルホン酸基に加水分解する(非特許文献5)。

i i) スルホン化したポリマーを直接重合する(統計的な共重合体) :

共重合するために投入するモノマーは同様に上述の方法によってスルホン化し、特に濃硫酸または発煙硫酸をスルホン化試薬として投入する(非特許文献6, 7)。

ここ数年、ポリアリルエーテルのホスホン化に対する関心は年々高まってきた。ホスホン酸をポリマー鎖に共有結合することはしかし、合成上難しく、今までに僅かなポリマーでのみ実現されている(非特許文献8)。いくつかの例を以下に記載する。ポリ(ホスファゼン)主鎖のホスホン化は、Allcock et.alがリチウム化およびそれに続くクロロホスホン酸エステルの変換によって成功させた(非特許文献9)。同様にAllcock et.alによ

10

って、亜リン酸ジメチルナトリウムおよび亜リン酸ジブチルナトリウムを含むポリ(ホスファゼン)における、求核置換(ミヒャエリス-ベッカー反応)によるベンジル側鎖のホスホン化が記載されている。ホスホン化したポリアリルエーテルを得る他の合成経路としてはパラジウム触媒によるホスホン化がある(非特許文献10、特許文献1)。低分子化合物の領域では、ミヒャエリス-ベッカー反応を芳香族(フッ素化)ホスホン酸エステルの製造にも用いる(非特許文献11)。この芳香族(フッ素化)ホスホン酸エステルは様々な低分子のフルオロ芳香族(ペンタフルオロベンゾニトリル、オクタフルオロトルエン、ヘキサフルオロベンゾール、ペンタフルオロベンゾール、ペンタフルオロニトロベンゾール、ペンタフルオロアニゾール)から出発し、収量は約10-65%である。部分フッ素化したポリマーに関してはこの反応は、我々の知る限り記載されたことがない。

20

芳香族系に(CF₂)_xPO(OR)₂側鎖(x=1-20、R=任意の有機部分)を導入する他の方法は、医化学または薬化学においてすでに確立されており、ハロゲン芳香族(多くヨウ素芳香族または臭素芳香族)とX(CF₂)_xPO(OR)₂(X=ハロゲン、多くの場合臭素またはヨウ素、R=任意の有機部分)との、Zn粉末およびCuBrの存在下における、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)中での反応による(非特許文献12, 13)。部分および過フッ素化した、一般化学式R-CF₂X(R=非、部分または過フッ素化した芳香族、X=Br, I)を有する低分子の芳香族を、非特許文献14および非特許文献15に記載の方法(スルフィナートのハロゲン化およびそれに続く酸化)によって化学式R-CF₂SO₂Y(Y=Cl, OH, OMe, Me=任意のカチオン)の化合物に転移できる。上述の反応は、これまで我々の知る限りではポリマーに關

30

【0002】

本発明の課題は、芳香族求核置換反応(S_NAr)によってスルホン酸またはホスホン酸もしくは、スルホン酸またはホスホン酸誘導体のモノマー、オリゴマーおよびポリマーを得ることにある。スルホン酸またはホスホン酸のモノマーを製造するためには部分または過ハロゲン化した(特に部分または過フッ素化した)芳香族から出発し、一方でスルホン酸またはホスホン酸のオリゴマーおよびポリマーを製造するためには、例として部分または過ハロゲン化した(特に部分または過フッ素化した)ポリ(アリル)エーテルが記載されている。この方法は、驚くべきことに他の適した部分および過ハロゲン化した(特に部分または過フッ素化した)ポリマーにも用いることができる。上述のスルホン酸の製造

40

のための求核試薬としては、亜硫酸金属、亜硫酸水素金属、亜ジチオン酸金属または硫化金属を使用する。亜ジチオン酸金属もしくは亜ジチオン酸水素金属または亜硫酸金属、もしくは亜硫酸水素による、ハロゲン化アレーンのハロゲン配位における芳香族求核置換反応では、硫黄の酸化数が+6以下である硫黄性の官能基が生ずるため、本発明によれば、これらの官能基をハロゲン分子(臭素、ヨウ素、塩素)、次亜塩素酸金属、過マンガン酸カリウム、過酸化水素または他の適した酸化剤を用いることにより、酸化数を上げて適切な必要とするスルホン酸官能基とする。

【0003】

類似のホスホン酸を製造する際は、ミヒャエリス-ベッカー試薬(例えば亜リン酸ジエチルナトリウム、亜リン酸フェニルナトリウム、亜リン酸ジブチルナトリウム)を、

- 9

50

3 ~ + 200 の反応温度において求核試薬として用いる。両方の場合において、離核性の基はC₅P₂結合したハロゲン（特にフッ素）とする。さらに、官能基性の非、部分、または過フッ素化した共重合体（代替の、統計に基づくブロックおよびグラフト共重合体）を、上述の方法によって部分または過フッ素化した、適するジフェノール、ジチオフェノールまたはその他の適切なモノマー（例えばシリルエーテルまたはカルバモイル保護基などのジフェノールの誘導体も（非特許文献16, 17）を含む低分子のスルホン酸および/またはホスホン酸（もしくは、これらの誘導体）を投入して求核性の重縮合によって製造することは、本発明の構成要素である。この重縮合には、最も多く用いられる方法（塩基として炭酸カリウム、非プロトン性非プロトン性極性の溶媒、比較的高い温度：80 - 200、場合によっては水の投入下において引張するベンゾール、トルエンまたはキシロールなどの有機溶媒）の他にも、利点（ポリマーの樹状分岐および架橋結合を回避する）を有するように修正した、温和な条件下で実行できる方法も適用できる。ここでは特に、Robertson.et.alが記載した、比較的温和な温度において分子ふるいを投入することで生じた反応水を吸収する方法（非特許文献18）および上述した、塩基として水素化カルシウムと、触媒としてフッ化セシウムを用いてDMAc/ベンゾールまたはプロピレンカーボネート中での方法（非特許文献19、特許文献2）が挙げられる。

【特許文献1】独国特許出願公開第10148131号明細書

【特許文献2】米国特許出願第60/433574号明細書（2003年出願）

【非特許文献1】M. A. ヒックネル、W. クイ、H. ガッセミ、Y. S. キム、B. R. アインスラ、J. E. マックグラス氏らによるケミカルレビュー（Chem.Rev.）、2004年第104号、第4587~4612頁の論文

【非特許文献2】J. ケレス、W. クイ、S. リチエ氏らによる、「J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem」1996年第34巻第2421頁の論文

【非特許文献3】J. ケレス、W. ツァンW. クイ氏らによる、「J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem」1996年第36巻第1441頁の論文

【非特許文献4】J. ケレス、W. クイ、M. ユンギンガー氏らによる、「J. Membr. Sci., Part A: Polym. Chem」1996年第36巻第1441頁の論文

【非特許文献5】J. ケレス、A. Jファン・ツァイル氏らによる、「J. Appl. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem」1999年第74巻第428~438頁の論文

【非特許文献6】F. ワング、M. ヒックネル、Y. S. キム、T. A. ザヴォツィンスキー、J. E. マックグラス氏らによる、「J. Membr. Sci., Part A: Polym. Chem」2002年第197巻第231頁の論文

【非特許文献7】F. ワング、M. ヒックネル、Q. ジュ・W. ハリソン、J. マッカム、T. A. ザヴォツィンスキー、J. E. マックグラス氏らによる、「Macromol. Symp.」2001年第175巻第387頁の論文

【非特許文献8】A. グリュッセン、D. ストルテン氏らによる、「Membranen fur Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Chemie Ingenieur Technik」2003年75巻（11号）第1591~1597頁の論文

【非特許文献9】H. R. オールコック、M. A. ホフマン、C. M. アンブラー、R. V. モーフォード氏らによる、「Macromolecules」2002年35巻第3484頁の論文

【非特許文献10】K. ミヤタケ、A. S. ハイ氏らによる、「Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry」2001年39巻第3770~3779頁の論文

【非特許文献11】L. N. マルコフシー、G. G. フリン、Y. G. シェルモロピッチ、G. G. ヤコブソン氏らによる、「Bulletin of the Academy of Science of the USSR / Division of Chemical Science」1981年第30巻（第4号）第646~648頁の論文

【非特許文献12】T. ヨコマツ、H. アベ、T. ヤマギシ、K. スエムネ、S. シブヤ氏らによる、「J. Org. Chem.」1999年第64巻第8413~8418頁の論文

【非特許文献13】G. S コッケリル、H. J. イースターフィールド、J. M. パーシー、S. ピンタット氏らによる、「J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1」2000年第2

591～2599頁の論文

【非特許文献14】J. T. ルイ、H. J. リュ・シン氏らによる、「Chem. Lett.」2000年第11巻第3号第189～190頁の論文

【非特許文献15】G. K. スルヤ・プラカッシュ、J. ヒュー、J. サイモン、D. R. ベレウ、G. A. オラー氏らによる、「J. Fluorine Chem.」2004年第125巻第595～601頁の論文

【非特許文献16】A. ティーガー、C. ヴォーゲル、D. レーマン、W. レンク、K. シュレンシュテット、J. マイヤー ハアック氏らによる、「Macromol. Symp.」2004年第210巻第175～184頁の論文

【非特許文献17】L. ワン、Y. Z. メン、S. J. ワング、X. Y. シャン、L. リー、A. S. ハイ氏らによる、「Macromolecules」2004年第37巻第3151～3158頁の論文

10

【非特許文献18】F. リュー、J. デイン、M. リー、M. デイ、G. ロバートソン、M. ツォウ氏らによる、「Macromol. Rapid Commun.」2002年第23巻第844～848頁の論文

【非特許文献19】Y. クイ、J. デイン、M. デイ、J. ジャン、C. L. カレンダー氏らによる、「Chem. Mater.」2005年第17巻第676～682頁の論文

【非特許文献20】英国ロンドンのテムズ・ポリテクニクにおける化学科の教授A. N. セルギス氏による「Reactions of sulphone-stabilised carbanions with fluorinated aromatic compounds」1990年12月発表の論文

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

驚くべきことに、図1に示す部分および過ハロゲン化した（特に部分および過フッ素化した）芳香族を、亜硫酸または亜硫酸水素、もしくは、例えば亜ジチオン酸塩/亜ジチオン酸水素または硫化物/硫化水素など他の硫酸塩により芳香族求核置換によって反応でき、その際に、場合によっては酸化段階の後で適したスルホン酸またはその塩を生ずることが発見された。

【0005】

図2に示す、部分および過ハロゲン化した（特に部分および過フッ素化した）アリル鎖ポリマーを、亜硫酸金属または亜硫酸水素ナトリウムを芳香族求核置換のために反応させることができ、その際スルホン酸のポリマーまたはその塩を生ずることがさらに発見された。

30

【0006】

亜リン酸金属を含む部分および過ハロゲン化した芳香族化合物のモノマーをホスホン酸塩（図3）（ミヒャエリス-ベッカー反応によって生ずるホスホン酸エステルを、HBrまたは他の適する加水分解試薬で加水分解することにより遊離ホスホン酸を得られる）に変換できることは、上述したとおり（非特許文献11）いくつかの低分子芳香族において既知である。驚くべきことに、亜リン酸金属を含む部分および過ハロゲン化したオリゴまたはポリアリル（ポリアリルエーテル、ポリアリルチオエーテル、ポリアリルスルホキシド、ポリアリルスルホンおよびこれらの共重合体）（図4参照）をミヒャエリス-ベッカー反応によって-93～+200の反応温度において変換できることが分かった。

40

【0007】

以下の低分子のハロゲン化芳香族のために記載した反応を、ポリマーによっても行えることが驚くべきことに分かった（図5）。

【0008】

以下の図（図6、図7、図8、図9、図10、図11、図12、図13、図14、図15、図16、図17、図18、図19、図20、図21、図22、図23、図24、図25）には、亜リン酸金属、亜硫酸金属または、例えば亜ジチオン酸ナトリウムなど他の金属硫黄化合物による求核置換反応に適した、本発明の部分ハロゲン化した、特に部分フッ

50

素化したアリルポリマーを示す。

図6、図7、図8、図9、図10、図11、図12、図13、図14、図15、図16、図17、図18、図19、図20、図21、図22、図23、図24、図25の図に示した繰り返しユニットを含む統計的な共重合体およびブロック共重合体は、本発明の亜リン酸金属、亜硫酸金属または、例えば亜ジチオン酸ナトリウムなど他の金属硫黄化合物による求核置換反応に適することが驚くべきことに示された。

さらに驚くべきことに、非塩状の亜リン酸化合物もまた芳香族求核置換反応に適している。これにより、亜リン酸トリス(トリメチルシリル)および他の任意のシリル亜リン酸により芳香族に結合したハロゲン原子を、ホスホン酸配位によって求核置換できる(図26)。

さらに、過フッ素化した側鎖によって修飾したポリマー、特にアリル主鎖ポリマーが亜リン酸、亜硫酸金属または、例えば亜ジチオン酸ナトリウムなど他の金属硫黄化合物による求核置換反応に適することが驚くべきことに示された。この際、これらの過フッ素化芳香族を側鎖として有するポリマーを、驚くべきことに、例えば適する過フッ素化芳香族(図式は図27参照)を有するリチウム化ポリマーによって製造できる。これまで文献には、低分子の、スルホンによって安定化したカルバニオンの反応と、部分または過フッ素化した芳香族との反応のみが記載されている(特許文献22)。このポリマーをリチウム化ポリマーから製造するには、例えば臭化したPPSU Radel Rと過フッ素化した芳香族ベンゾールを図27に示す。リチウム化ポリマーとの反応に適切な部分または過フッ素化した芳香族を図28に示す。

【0009】

次に、図面につき本発明の好適な実施例を説明する。

【実施例1】

【0010】

1. スルフィン化したポリスルホン、デカフルオロピフェニルおよび亜硫酸ナトリウムから得られたスルホン酸化ポリスルホン

ポリスルホンを背景技術に従って硬化し、二酸化硫黄によってスルフィン酸のポリマーに変換する。スルフィン酸基はポリスルホンのスルホン酸基に対してオルト位置にある。スルフィン酸リチウム塩ポリマーを濾過し、低温において真空乾燥する。次の反応のために、ポリマーの反復単位当たり1.5スルフィン酸リチウム基を有するポリスルホンを使用する。10グラムのデカフルオロピフェニルを50グラムのNMPと室温で混合する。10グラムの、反復単位当たり1.5スルフィン酸基を有するスルフィン酸ポリマーを90グラムのNMPに溶解する。デカフルオロピフェニルとNMPの混合物をしっかりと攪拌し(攪拌速度は300回転/分)、スルフィン酸ポリマーをゆっくりと(1ml/分)滴下漏斗によって添加する。混合物をさらに攪拌した後、ゆっくりと(加熱率は1/分)120℃まで加熱する。120℃の温度を10時間保つ。その後、10℃まで冷却し、混合物に500mlの十分に冷却した(T=10℃において)水和亜硫酸ナトリウム溶液を加える。その後、逆流下において110℃まで加熱し、10時間この温度を維持する。冷却後、生成物を回転蒸発器によって真空蒸発させる。得られた生成物を1lの水と混合し、透析ホースに入れて透析し、脱塩水とする(高分子のための透析膜の除去サイズを3000ダルトンとする)。これにより、小さな分子をスルホン化した(スルホン酸塩が得られる)ポリマーから分離できる。透析ホースの残留物を蒸発させた後に、スルホン化したポリマーをナトリウム塩形態で得られる。

【実施例2】

【0011】

2. 部分フッ化したアリル主鎖ポリマーと亜リン酸ナトリウムとのミハエリス-ベッカー反応(XFS001Aの合成)

【0012】

10

20

30

40

【表 1】

遊離物／生成物の特徴および添加量：

	PFS001B	亜リン酸ジメチル	水素化ナトリウム	XFS001A	
MW[g mol^{-1}]	630.34	110.05	23.99	810.42 / ru	
25℃における密度[g ml^{-1}]	N/A	1.200	N/A	N/A	
モル比 [mmol]	10.815	21.63	21.63	理論上： 10.815	実験上：
質量 [g]	6.8180	2.3807	0.5190	8.7647	
体積 [ml]	g	g ~2.0ml	g	g	

10

20

PFS001Bに基づいて $2 \text{ eq NaPO}(\text{OMe})_2$
【0013】

この反応の反応式を図29に示す。0.519g (21.63 mmol) の水素化ナトリウムを40mlの無水THFに溶解した溶液に、0において保護ガス下で21.3807g (21.63 mmol) の亜リン酸ジメチルを(40mlの無水THFに)ゆっくりと滴下する。水素の発生が終了すると、反応溶液を室温まで温め、6.8180g (10.815 mmol) の、無水THF 80mlに溶解したPFS001Bを(約20分間)滴下して加える(THFに溶解したPFS001B：黄色がかっている；亜リン酸ジメチルナトリウムの滴下の際に反応溶液はピンク色/オレンジ色となる)。反応混合物を一晩中RTによって攪拌し、さらに3時間、65℃まで加熱する(この後で、溶液は黄色を呈し、均一に分散した固体-フッ化ナトリウム? - が出現し、これは濾過できなかった)。次に、溶液を回転蒸発器において濃縮する。残余物を約300mlの塩化メチレンによって吸収することを試みる(水で洗い流し、生じたNAFを除去するために)。しかし、黄色がかった(塩状ではない)残余物が残る。沈殿物を濾過分離し、約200mlの水に懸濁し透析する(XFS001A, CH_2Cl_2 不溶性の留分 XFS001A-UF)。 CH_2Cl_2 濾液を新たに濃縮し、残余物を同様に200mlの水に再懸濁し、透析する(XFS001A, CH_2Cl_2 不溶性の留分 = XFS001A-LF)。

30

【0014】

特性解析：

A. 元素分析 (XFS001A-UF)：

実験式： $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{F}_{12}\text{P}_2$ (2ホスホン酸基、 $M = 810.14 \text{ g mol}^{-1}$)

実験式： $\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{F}_{13}\text{P}$ (1ホスホン酸基、 $M = 720.37 \text{ g mol}^{-1}$)

40

【0015】

【表 2】

XFS001A -UF	1基の理論上の 割合[%]	2基の理論上の 割合[%]	実験上の割合[%]	
C	48.35	45.94	47.26	47.29
H	1.96	2.49	2.15	2.12
O	11.10	15.79	N/A	N/A
F	34.28	28.13	N/A	N/A
P	4.30	7.64	3.81	3.61

10

【0016】

B. 元素分析 (XFS001A-LF) :

実験式: $C_{31}H_{20}O_8F_{12}P_2$ (2ホスホン酸基)実験式: $C_{29}H_{14}O_5F_{13}P$ (1ホスホン酸基、 $M = 689.40 \text{ g mol}^{-1}$)

【0017】

【表 3】

XFS001A -LF	1基の理論上の 割合[%]	2基の理論上の 割合[%]	実験上の割合[%]	
C	48.35	45.94	50.79	50.64
H	1.96	2.49	2.26	2.29
O	11.10	15.79	N/A	N/A
F	34.28	28.13	N/A	N/A
P	4.30	7.64	2.00	1.99

20

【実施例 3】

【0018】

3. 部分フッ化したアリル主鎖ポリマーと亜リン酸ナトリウムとのミハエリス-ベッカー反応 (XFS001Dの合成)

【0019】

30

【表 4】

遊離物／生成物の特性および添加量：

	PFS001 D	亜リン酸ジエ チル	水素化ナトリ ウム	XFS001D	
MW[g mol ⁻¹]	630.34	138.10	23.99	866.52 / ru (ru 当たり 2 PO(OEt) ₂)	
モル比[mmol]	10.815	48.15 (43.26)	48.15 (43.26)	理論上： 10.815	実験上： 9.404 (87%)
質量[g]	6.8180 g	6.6489 g	1.155 g (1.037 8 g)	9.3714 g	8.149 g
体積[ml]		(5.974 2 g)			

10

括弧内の記述：理論値；その上の記述：実験値

註：使用した THF (フィッシャー) は、計測した NaH にさらに THF を加えると多かれ少なかれはつきりと水素合成が起こったことから、高い H₂O 濃度を有すると考えられる。このため、ポリマー PFS001D の量を実際に計測した量とは見込まない (実際に 4 倍の過剰量の原因が NaPO(OEt)₂ であることを確実にするため)。

20

PFS001D に基づいて 4 eq NaPO(OEt)₂

【0020】

この反応の反応式を図 30 に示す。1.155 g (48.15 mmol) の水素化ナトリウムを 80 ml の無水 THF に溶解し、0 で保護ガス下において 6.6489 g (48.15 mmol) の亜リン酸ジメチルを (80 ml の無水 THF に) ゆっくりと滴下する。水素の発生が終了すると、反応溶液を室温まで温め、6.8180 g (10.815 mmol) の、無水 THF 80 ml に溶解した PFS001D を (約 20 分間) 滴下して加える (THF に溶解した PFS001D : 黄色がかっている；亜リン酸ジメチルナトリウムの滴下の際には反応溶液はピンク色 / オレンジ色となる)。反応混合物を 72 時間 RT によって攪拌し、さらに 6 時間、65 °C まで加熱する。次に、溶液を回転蒸発器によって濃縮する。残余物を約 300 ml の水によって吸収し、透析する。溶媒を蒸発させた後、ポリマーを 60 °C で真空乾燥庫において乾燥する (一晩中)。

30

特性解析 (XFS001D) :

A. 元素分析

実験式: C₃₁H₁₈O₅F₁₃P (RU 当り 1 PO(OEt)₂ 基、M = 748.42 g mol⁻¹)

実験式: C₃₅H₂₈O₈F₁₂P₂ (RU 当り 2 PO(OEt)₂ 基、M = 866.52 g mol⁻¹)

実験式: C₃₉H₃₈O₁₁F₁₁P₃ (RU 当り 3 PO(OEt)₂ 基、M = 984.62 g mol⁻¹)

実験式: C₄₃H₄₈O₁₄F₁₀P₄ (RU 当り 4 PO(OEt)₂ 基、M = 1102.71 g mol⁻¹)

40

【0021】

【表 5】

XFS001D	1基の理論上の割合[%]	2基の理論上の割合[%]	3基の理論上の割合[%]	4基の理論上の割合[%]
C	49.75	48.51	47.57	46.84
H	2.42	3.26	3.89	4.39
O	10.69	14.77	17.87	20.31
F	33.00	26.31	21.22	17.23
P	4.14	7.15	9.44	11.24

10

XFS001D	実験上の割合[%]	
C	48.58	48.76
H	3.71	3.78
O	N/A	N/A
F	N/A	N/A
P	6.79	6.82

20

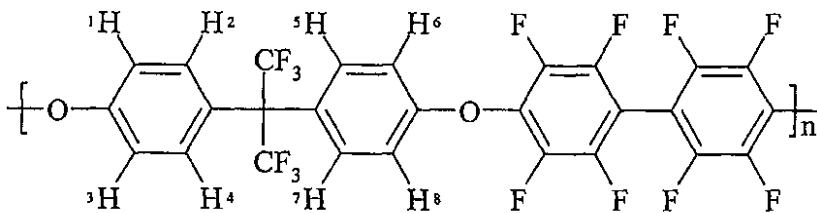
【0022】

B. ^1H -NMR

図31参照

比較スペクトルPFS001D 図32参照

【化1】



30

溶媒：

 CDCl_3

基準：

TMS

[ppm] (200.13 MHz) : 7.06 (d, $J = 8.51 \text{ Hz}$, ^1H , ^3H , ^6H , ^8H , 4H)

7.42 (d, $J = 8.72 \text{ Hz}$, ^2H , ^4H , ^5H , ^7H , 4H)

40

C. ^{13}C -NMR 図33参照。D. ^{19}F -NMR 図34参照。 ^{19}F -NMR比較スペクトルPFS001D 図35参照。

【0023】

F. IR-スペクトル

遊離物PFS001のFTIR-スペクトルを図36に示す。

図37には反応産物XFS001Dおよび加水分解した生成物(遊離ホスホン酸基)X

50

F X 0 1 D - H の I R - スペクトルを示す。

図 3 8 には、比較のために P F S 0 0 1 , X F S 0 0 1 D および X F S 0 0 1 D - H (遊離ホスホン酸基) の I R - スペクトルを示す。

2 9 8 3 - 2 9 1 2 cm^{-1} のバンド (赤いカーブは X F S 0 0 1 D - H) はホスホン酸基の O - H 伸縮振動の可能性がある。1 3 9 4 cm^{-1} において同様に新たに生じたピークは、確実に分類することができない。文献 (Hesse, Meier, Zeeh) によれば、ホスホン酸の P = O - 伸縮振動は 1 2 4 0 - 1 1 8 0 cm^{-1} に位置する。エステル形態 (緑色のカーブ) においてもこのような振動は見られるはずである (置換パターンが異なるためおそらく少しずれている、ただしピークは比較的大きくずれていなければならない)。

【 0 0 2 4 】

X F S 0 0 1 D (X F S 0 0 1 D - H) の加水分解:

3 . 5 0 g の X F S 0 0 1 D を 8 0 m l の 4 8 % 臭化水素酸に懸濁し、1 6 時間 1 0 0 まで加熱する。反応溶液を約 8 0 0 m l の水で希釈し、沈殿物を濾過する。水に再懸濁した沈殿物を 5 日間透析する。次に、ポリマーを 8 0 において循環空気乾燥庫で乾燥する (ホスホン酸の濃縮を回避するため乾燥温度 < 1 1 0 とする)。

収量 (透析後):

2 . 5 0 7 g

【 0 0 2 5 】

X F S 0 0 1 D - H の特性解析:

A . 元素分析

実験式: $\text{C}_{27}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{F}_{13}\text{P}$ (RU 当り 1 $\text{PO}(\text{OH})_2$ 基、 $M = 692.32 \text{ g mol}^{-1}$)

実験式: $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{F}_{12}\text{P}_2$ (RU 当り 2 $\text{PO}(\text{OH})_2$ 基、 $M = 754.31 \text{ g mol}^{-1}$)

【 0 0 2 6 】

【 表 6 】

XFS001D -H	1 基の理論上の 割合[%]	2 基の理論上の 割合[%]	実験上の割合[%]	
C	46.84	42.99	43.75	43.94
H	1.46	1.60	2.76	2.81
O	11.55	16.97	N/A	N/A
F	35.67	30.22	N/A	N/A
P	4.47	8.21	5.72	5.85

B . I E C 値の計測

【 0 0 2 7 】

【 表 7 】

I E C _{direkt} [meq g^{-1}]	I E C _{gesamt} [meq g^{-1}]
1.11 ^[1]	3.59

[1] ポリマーは計測の際、上方で浮遊した (置換は完了?)

【 実施例 4 】

【 0 0 2 8 】

4 . オクタフルオロトルエンとリチウム化した P S U (A K - 5 1) との反応

材料:

22.1 g PSU Udel P 1800 (0.05 mol) 乾燥
 800 ml 無水THF
 10 ml n-BuLi 10N (0.1 mol)
 28.4 ml = 47.2 g オクタフルオロトルエン (0.2 mol, MW = 236 g/mol)

【0029】

実行:

保護ガス下においてTHFを反応容器に満たす。その後、反応容器にアルゴンで攪拌および強く洗浄しながら乾燥させたポリマーを入れる。ポリマーが溶解すると、強いアルゴン風下において-50℃まで冷却する(可能な限り)。次に、反応混合物がもはや無水であることを示す薄い黄色/オレンジ色を呈するまで、ポリマー溶液を注意深く2.5Nのn-BuLiによって滴定する。10分以内に10Nのn-BuLiを添加する。最低でも2時間攪拌する。反応混合物の色がどのように変化するか待つ。色が変化しない場合は、一晚-30℃まで温める。反応混合物が無色になるまで、最高で一晩中-30℃で攪拌する。

【0030】

溶液が無色にならない場合、翌朝温度を最高で-10℃まで上げる(溶液は高粘度のままである)。20mlのメタノールを反応混合物が無色にするまで添加する。その後、室温まで温める。

【0031】

ポリマーを2lのメタノールに投入し、濾過してメタノールで洗浄する。

投入したポリマーを新たに濾過し、乾燥させて800mlのMeOH中で攪拌する。その後、新たに濾過し、再び400mlのMeOHに浮遊させて攪拌および濾過し、50℃で真空乾燥する。乾燥させたポリマーをNMPに溶解することを試みる(溶解する場合、膜形成特性を確定できる)。変更したPSUの置換温度を $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ -NMRおよび元素分析(C, H, S)によって決定する。

収量: 35.4 g (理論上の収量43.73gの81% ~ ~)

元素分析

2基として算定

$\text{C}_{41}\text{H}_{20}\text{F}_{14}\text{O}_4\text{S}$

874.64

874.085876

C 56.30% H 2.30% F 30.41% O 7.32% S 3.67%

【0032】

【表8】

	実験値	理論値
C	56.9	56.30
H	2.90	2.30
S	3.98	3.67
F	19.04	30.41

フッ素含有量に関して、1.25基/F.E.が結合した!

【0033】

反応生成物 A K 5 1 の¹H - NMR スペクトルは図 3 9 を参照されたい。反応生成物 A K 5 1 の¹³C - NMR スペクトルを図 4 0 に示す。反応生成物 A K 5 1 の¹⁹F - NMR スペクトルを図 4 1 に示す。

【実施例 5】

【0034】

5. ヘキサフルオロベンゾールとリチウム化した PSU A 1 1 7 9 との反応

材料:

11.05 g PSU Udel P 1800 (0.025 mol) 乾燥させた

800 ml 無水 THF

5 ml n-BuLi 10N (0.05 mol)

10

11.54 mol = 18.6 g ヘキサフルオロベンゾール (0.1 mol, MW = 186.056 g/mol)

【0035】

実行:

保護ガス下において THF を反応容器に満たす。その後、反応容器にアルゴンで攪拌および強く洗浄しながら乾燥させたポリマーを入れる。ポリマーが溶解すると、強いアルゴン風下において -50 まで冷却する (可能な限り)。次に、反応混合物がもはや無水であることを示す薄い黄色 / オレンジ色染色が出現するまでポリマー溶液を注意深く 2.5 N n-BuLi によって滴定する。10 分以内に 10 N n-BuLi を添加する。最低でも 2 時間攪拌する。その後、ヘキサフルオロベンゾールを添加する。反応混合物の色がどのように変化するか待つ。色が変化しない場合は、一晩中 -30 まで温める (¹⁹F - NMR A 1 1 7 9 a の受容: CHCl₃ に不溶、DMSO に僅かに溶性)。反応混合物が無色になるまで、最高で一晩中 -30 において攪拌する。

20

【0036】

溶液が無色にならない場合、温度を翌朝最高で -10 まで上げる (¹⁹F - NMR A 1 1 7 9 b の受容: CHCl₃ に不溶、DMSO に中程度溶性)。20 ml のメタノールを反応混合物が無色になるまで添加する。その後、室温まで温める。

【0037】

ポリマーを 2 l のメタノールに投入して濾過し、0.5 リットルの MeOH で抽出してメタノールによってフリット上で濾過および後洗浄する。

30

【0038】

投入したポリマーを 50 で真空乾燥する。乾燥させたポリマーからを NMP に溶解することを試みる。変更した PSU の置換温度は ¹H / ¹³C / ¹⁹F - NMR および元素分析 (C, H, S, F) によって決定する。

ポリマーは NMP 中では溶けにくく、完全に溶解するには 12 時間要する!!!

収量: 16.8 g (理論上の収量 19.37 g の 86.7%)

元素分析 1 1 7 9 a (-30)

40

2 基として算定する

C₃₉ H₂₀ F₁₀ O₄ S

774.62

774.092263

C 60.47% H 2.60% F 24.53% O 8.26% S 4.14%

【0039】

【表 9】

	実験値	理論値
C	/	60.47
H	/	2.60
S	/	4.14
F	/	24.53

【0040】

10

元素分析 1179b(-10)

2基として算定する

C₃₉H₂₀F₁₀O₄S

774.62

774.092263

C 60.47% H 2.60% F 24.53% O 8.26% S 4.14%

【0041】

20

【表 10】

	実験値	計算値
C	63.17	60.47
H	3.98	2.60
S	4.81	4.14
F	19.55	24.53

フッ素含有量に関して、1.59基/F.E.が結合した！

【0042】

30

溶媒DMSO中の反応生成物A1179の¹⁹F-NMRスペクトルを図42に示す。ヘキサフルオロベンゾールとリチウム化したPSUとの反応が弱まったことがはっきりと分かる。およその積分比が2:2:1(2オルト-F:2メタ-F:1パラ-F)である3個のピークが見られる。図43には溶媒CDCl₃中の反応生成物A1179の¹⁹F-NMRスペクトルを示す。反応生成物がCDCl₃に非常に溶けにくいことが分かる。

【実施例6】

【0043】

40

6. A1179(PSU/ヘキサフルオロベンゾール/n-BuLi)とジエチル亜リン酸ナトリウム(A1184)との反応

材料:

5g 1.59基を有するA1179(M=774.62g/mol, 6.45mmol)、100mlのTHFに溶解/懸濁した

1.78g ジエチル亜リン酸(M=138.10g/mol, 12.9mmol)、20mlのTHFに溶解した。

Sdp=2mmHgにおいて50-51、密度:1.072g/cm³、屈折指数:1.407

0.31g 水素化ナトリウム(M=24.0g/mol, 12.9mmol)、20mlのTHFに溶解した。

50

反応式：図 4 4 参照

実行：

保護ガス下において 0 で、1.78 g (12.9 mmol) の、無水 THF 20 ml に溶解したジエチル亜リン酸を 250 ml の三口フラスコに入れる。この三口フラスコには 0.31 g (12.9 mmol) の、THF 20 ml に溶解した NaH を入れてある。水素が発生しなくなると(約 30 分)溶液を RT において温め、20 分間、THF 100 ml に溶解した化合物 1 を滴下漏斗によって滴定する。混合物を 6 時間、65 において攪拌し、次に反応溶液を 20 ml の MeOH によって加水分解して回転蒸発器において THF を除去して *dest* によってとる。水を加え(懸濁)48 時間透析する(水の交換 3 回)。大きな磁器製容器に入れて水をオープンで 80 において蒸発させ、次に真空オープンで 80 においてさらに後乾燥させる。

生成物からは以下の分析が得られる： ^1H - , ^{19}F - , ^{13}C - NMR、元素分析 (C, H, F, P)

収量：4.5 g ~ 6.52 g (理論上の収量の 69.1%)

^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P - NMR : DMSO 中で A 1 1 8 4 D は中程度に溶解する
CDCl₃ 中で A 1 1 8 4 C は溶解しにくい

【0044】

図 4 5 には CDCl₃ 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{19}F - NMR スペクトルを示す。反応産物が CDCl₃ に溶解しにくいため、シグナルは非常に弱い。図 4 6 には DMSO 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{19}F - NMR スペクトルを示す。DMSO 中の反応産物 A 1 1 7 9 の ^{19}F - NMR スペクトル(図 4 3)と比較すると、1 個のシグナルが消えたことが分かり、これは、パラ - F のジエチル亜リン酸ナトリウムとの反応が弱まったこと(置換したこと)および、これにより必要とする置換反応が起こったことを示す。図 4 7 には DMSO 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^1H - NMR スペクトルを示し、図 4 8 には CDCl₃ 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^1H - NMR スペクトルを示す。図 4 9 には DMSO 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{13}C - NMR スペクトルを示し、図 5 0 には DMSO 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{13}C - NMR スペクトルを示す。図 5 1 ではホスホン酸塩 P と隣接した F との結合がはっきりと見られる。

【0045】

元素分析：

1 基として算定する

C₃₇H₃₁F₄O₇PS

726.67

726.146426

C 61.16% H 4.30% F 10.46% O 15.41% P 4.26%

S 4.41%

【0046】

【表 1 1】

	実験値	理論値
C	63.29	61.16
H	4.75	4.30
S	4.34	4.41
F	/	10.46
P	3.95	4.26

10

20

30

40

50

リンによれば、0.93基/F E

【0047】

2基として算定する

C₄₇H₄₀F₈O₁₀P₂S

1010.82

1010.168972

C 55.85% H 3.99% F 15.04% O 15.83% P 6.13%

S 3.17%

【0048】

【表12】

10

	実験値	理論値
C	63.29	55.85
H	4.75	3.99
S	4.34	3.17
F	/	15.04
P	3.95	6.13

20

リンによれば、1.28基/F E

【実施例7】

【0049】

7.デカフルオロピフェニルトリチウム化したPSU A1180との反応

材料：

5.53g PSU UdelP1800 (0.0125mol) 乾燥させた

800ml 無水THF

2.5ml n-BuLi 10N (0.025mol)

16.7g デカフルオロピフェニル (0.1mol, MW = 334.11g/mol)

反応式：図52参照

30

実行：

保護ガス下においてTHFを反応容器に満たす。その後、反応容器にアルゴンで攪拌および強く洗浄しながら、乾燥させたポリマーを入れる。ポリマーが溶解すると、強いアルゴン風下において-60℃まで冷却する。次に、反応混合物がもはや無水であることを示す薄い黄色/オレンジ色染色が出現するまで、ポリマー溶液を注意深く2.5N n-BuLiによって滴定する。10分以内に10N n-BuLiを添加する。最低でも2時間攪拌する。その後、デカフルオロピフェニルを添加すると (THF 100mlに溶解してある、滴下漏斗によって添加)、色はすぐに黒に変化する。-55℃において15時間反応させた後は色が明るい灰色に変化/明色化し、反応は中断して加水分解が起こる。ここで20mlのMeOHを反応混合物が無色になるまで添加する。その後、室温まで温める。

40

【0050】

ポリマーを2lのMeOHに添加した後、回転によりメタノールを除去し、水に吸収させて混合物を透析する。その後、水を50℃において蒸発させ、ポリマーを50℃で真空乾燥する。乾燥したポリマーをNMPに溶解することを試みる。変更したPSUの置換温度は¹H/¹³C/¹⁹F-NMRおよび元素分析(C, H, S, F)によって決定する。

【0051】

収量：8.8g (理論上の収量13.86gの63.5%に相当する)

溶解性：アセトニトリルに不溶

50

【0056】

2 lのMeOHを反応混合物が無色になるまで添加する。次に、室温まで温める。

ポリマーを2 lのMeOHに投入し、濾過し、0.5 lのMeOHで抽出してメタノールによってフリット上で濾過および後洗浄する。

投入したポリマーを60℃で真空乾燥する。乾燥したポリマーをNMPに溶解することを試みる。変更したPSUの置換温度は $^1\text{H} / ^{13}\text{C} / ^{19}\text{F}$ -NMRおよび元素分析(C, H, S, F)によって決定する。

【0057】

収量：9.1 g (理論上の収量13.86 gに相当する)

溶解性：アセトニトリルに不溶

CHCl₃に難溶

CH₂Cl₂中でゲル化

D₂Oに不溶

アセトンに不溶

DMSOに中程度可溶

^1H , ^{13}C -NMR：DMSO中のA 1 1 8 1 D

CDCl₃中のA 1 1 8 1 C

【0058】

図59にはCDCl₃中の反応産物A 1 1 8 1の ^1H -NMRスペクトルを示し、図60にはCDCl₃中の反応産物A 1 1 8 1の ^{13}C -NMRスペクトルを示す。図61にはCDCl₃中の反応産物A 1 1 8 1の ^{19}F -NMRスペクトルを示し、図62にはDMSO中の反応産物A 1 1 8 1の ^{19}F -NMRスペクトルを示す。

【0059】

元素分析

2基として算定する

C₃₇H₂₀F₁₀N₂O₄S

778.62

778.098411

C 57.08% H 2.59% F 24.40% N 3.60% O 8.22% S 4.12%

【0060】

【表14】

	実験値	理論値
C	51.82	57.08
H	3.07	2.59
N	2.31	3.60
S	4.44	4.12
F	15.93	24.40

フッ素含有量によれば、1.59基/F.E.が結合した

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】亜硫酸または亜硫酸水素と、部分または過ハロゲン化し任意に置換したハロゲン芳香族(特にフッ素芳香族)とのS_NAr反応である。

【図2】亜硫酸または亜硫酸水素と、部分または過ハロゲン化したポリアリルエーテルとのS_NAr反応である。

【図3】亜リン酸金属と部分または過ハロゲン化した芳香族とのS_NAr反応(ミヒャエリス-ベッカー反応)である。

10

20

30

40

50

【図4】亜リン酸金属と部分または過ハロゲン化したオリゴまたはポリアリルエーテルとの S_NAr 反応（ミハエリス-ベッカー反応）である。

【図5】ハロゲン化したアリルポリマーと $X(CF_2)_xPO(OR)_2$ (X = ハロゲン、多くの場合臭素またはヨウ素、 R = 任意の有機部分) との、 Zn 粉末および $CuBr$ の存在下における、 N,N -ジメチルアセトアミド (DMAc) 中での反応である。

【図6】デカフルオロビフェニルをモノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図7】デカフルオロベンゾフェノンモノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図8】デカフルオロジフェニルスルホンモノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図9】デカフルオロジフェニルスルフィドモノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図10】ヘキサフルオロベンゾールモノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図11】オクタフルオロトルエンモノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図12】ペンタフルオロベンゾールスルホン酸モノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図13】ヘプタフルオロベンジルスルホン酸モノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図14】4-トリフルオロメチルフェニルホスホン酸モノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図15】過フッ素化ベンジルヨウ化物を製造した部分フッ素化したポリマーを、スルフィン酸ハロゲン化-酸化による継続反応および/または、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図16】ペンタフルオロベンゾニトリルモノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図17】テトラフルオロイソフタロニトリルモノマーから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図18】ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルホスフィンオキシドをジフェノールから製造したポリマーとして使用した、亜リン酸金属、亜硫酸または他の適するリンまたは硫黄化合物との、本発明の継続反応である。

【図19】亜硫酸水素金属または亜リン酸金属による芳香族求核置換の遊離物として適切なポリマーの選択肢である。

【図20】亜硫酸水素金属または亜リン酸金属による芳香族求核置換の遊離物として適切なポリマーの選択肢である。

【図21】亜硫酸水素金属または亜リン酸金属による芳香族求核置換の遊離物として適切なポリマーの選択肢である。

10

20

30

40

50

【図 2 2】亜硫酸水素金属または亜リン酸金属による芳香族求核置換の遊離物として適切なポリマーの選択肢である。

【図 2 3】亜硫酸水素金属または亜リン酸金属による芳香族求核置換の遊離物として適切なポリマーの選択肢である。

【図 2 4】亜硫酸水素金属または亜リン酸金属による芳香族求核置換の遊離物として適切なポリマーの選択肢である。

【図 2 5】亜硫酸水素金属または亜リン酸金属による芳香族求核置換の遊離物として適切なポリマーの選択肢である。

【図 2 6】亜リン酸トリス(トリメチルシリル)と部分フッ素化した芳香族のポリマーとの反応である。

【図 2 7】過フッ素化した芳香族を側基として有するポリマーを、例としてポリフェニルスルホンを示すリチウム化したポリマーによって製造する方法である。

【図 2 8】リチウム化したポリマーとの反応に適する過フッ素化した芳香族である。

【図 2 9】部分フッ素化したポリマー P F S 0 0 1 を亜リン酸ナトリウムによって変換する反応の反応式である。

【図 3 0】部分フッ素化したポリマー P F S 0 0 1 を亜リン酸ナトリウムによって変換する反応の反応式である。

【図 3 1】ホスホン化した反応産物 X F S 0 0 1 D の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 3 2】ポリマーの遊離物 P F S 0 0 1 D の比較 ^1H -NMR スペクトルである。

【図 3 3】反応産物 X F S 0 0 1 D の ^{13}C -NMR スペクトルである。

【図 3 4】反応産物 X F S 0 0 1 D の ^{19}F -NMR スペクトルである。(a = 全体図、 b = 詳細図である)

【図 3 5】反応遊離物 P F S 0 0 1 の ^{19}F -スペクトルである。

【図 3 6】遊離物 P F S 0 0 1 の IR - スペクトルである。

【図 3 7】反応産物 X F S 0 0 1 D および加水分解した生成物(遊離ホスホン酸基) X F X 0 0 1 D - H の IR - スペクトルである。

【図 3 8】 P F S 0 0 1 , X F S 0 0 1 D および X F S 0 0 1 D - H の比較のための IR - スペクトルである。

【図 3 9】反応産物 A K 5 1 の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 4 0】反応産物 A K 5 1 の ^{13}C -NMR スペクトルである。

【図 4 1】反応産物 A K 5 1 の ^{19}F -NMR スペクトルである。

【図 4 2】反応産物 A 1 1 7 9 の ^{19}F -NMR スペクトルである。(D M S O 中で測定)

【図 4 3】 C D C l ₃ 中の反応産物 A 1 1 7 9 の ^{19}F -NMR スペクトルである。

【図 4 4】ヘキサフルオロベンゾールによって修飾したポリマー 1 1 7 9 を亜リン酸トリエチルナトリウムによってホスホン化し反応産物 A 1 1 8 4 を製造する反応式である。

【図 4 5】 C D C l ₃ 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{19}F -NMR スペクトルである。

【図 4 6】 D M S O 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{19}F -NMR スペクトルである。

【図 4 7】 D M S O 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 4 8】 C D C l ₃ 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 4 9】 D M S O 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{13}C -NMR スペクトルである。

【図 5 0】 D M S O 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{31}P -NMR スペクトルである。

【図 5 1】 C D C l ₃ 中の反応産物 A 1 1 8 4 の ^{31}P -NMR スペクトルである。

【図 5 2】リチウム化した P S U とデカフルオロビフェニルとにより反応産物 A 1 1 8 0 を得る反応の反応式である。

【図 5 3】 C D C l ₃ 中の反応産物 A 1 1 8 0 の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 5 4】 D M S O 中の反応産物 A 1 1 8 0 の ^1H -NMR スペクトルである。

【図 5 5】 C D C l ₃ 中の反応産物 A 1 1 8 0 の ^{13}C -NMR スペクトルである。

【図 5 6】 C D C l ₃ 中の反応産物 A 1 1 8 0 の ^{19}F -NMR スペクトルである。

【図 5 7】 D M S O 中の反応産物 A 1 1 8 0 の ^{19}F -NMR スペクトルである。

10

20

30

40

50

【図58】リチウム化したPSUをペンタフルオロピリジンによって反応産物A1181に変換する反応の反応式である。

【図59】CDCl₃中の反応産物A1181の¹H-NMRスペクトルである。

【図60】CDCl₃中の反応産物A1181の¹³C-NMRスペクトルである。

【図61】CDCl₃中の反応産物A1181の¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図62】DMSO中の反応産物A1181の¹⁹F-NMRスペクトルである。

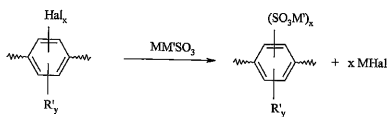
【図1】



Hal = F, Cl, Br, I
 M, M' = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, H⁺
 x = 1 - 6
 R'_y = bel. org. Rest, z.B. H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, Ph, Hal, SO₃M, SO₃M', PO₃H₂, PO₃M₂
 y = 6 - x

Abbildung 1: S_NAr-Reaktion eines Sulfits bzw. Hydrogensulfits mit einem teil- oder perhalogenierten beliebig substituierten Halogenaromaten (vorzugsweise Fluoraromat)

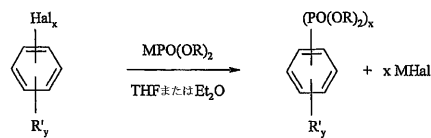
【図2】



Hal = F, Cl, Br, I
 M, M' = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, H⁺
 x = 1 - 4
 R'_y = bel. org. Rest, z.B. H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, Ph, Hal, SO₃M, SO₃M', PO₃H₂, PO₃M₂
 y = 4 - x

Abbildung 2: S_NAr-Reaktion eines Sulfits bzw. Hydrogensulfits mit einem teil- oder perhalogenierten Polyarylether

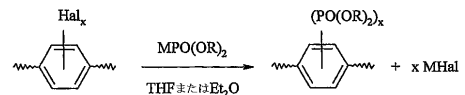
【図3】



Hal = F, Cl, Br, I
 R = 任意の有機付加物, 例えば H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, Ph
 M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, H⁺
 x = 1 - 6
 R'_y = 任意の有機付加物, 例えば H, Hal, SO₃M, PO₃H₂, PO₃M₂
 y = 6 - x

Abbildung 3

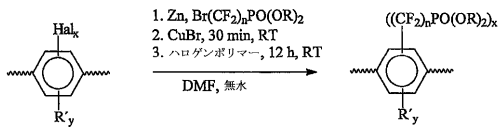
【図4】



Hal = F, Cl, Br, I
 R = 有機付加物, 例えば H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, Ph
 M, M' = Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄⁺, H⁺
 x = 1, 2, 3 または 4

Abbildung 4

【 図 5 】



Hal = F, Cl, Br, I
 R = 有機付加物、例えば H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, Ph
 n = 1 - 20
 x = 1, 2, 3, oder 4
 R',y = 任意の有機付加物、例えば H, Hal, SO₃M, PO₃H₂, PO₃M₂
 M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, H, Ag

Abbildung 5

【 図 6 】

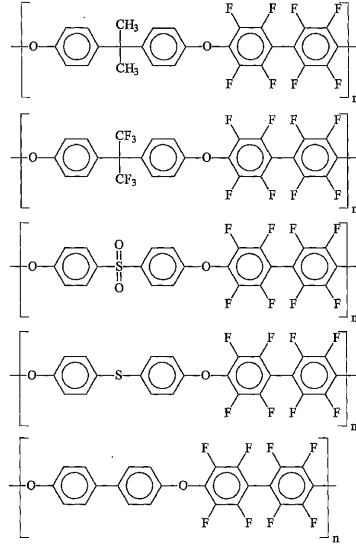


Abbildung 6: Unter Verwendung von Decafluorbiphenyl als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 7 】

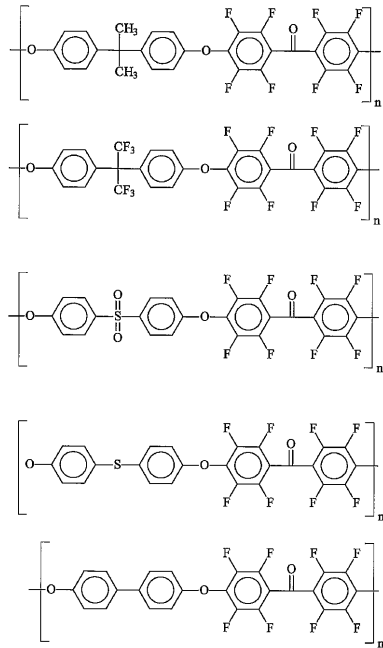


Abbildung 7: Unter Verwendung von Decafluorobiphenyl als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 8 】

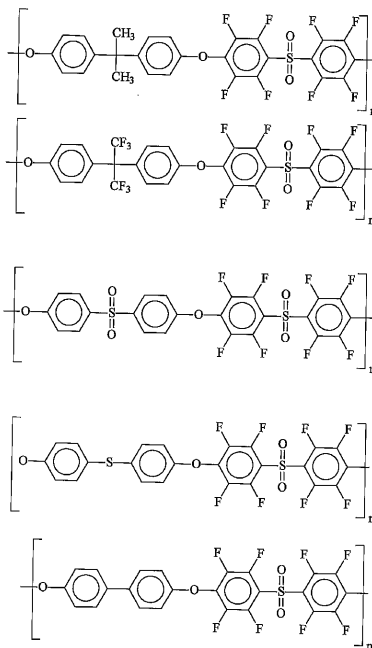


Abbildung 8: Unter Verwendung von Decafluordiphenylsulfon als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 9 】

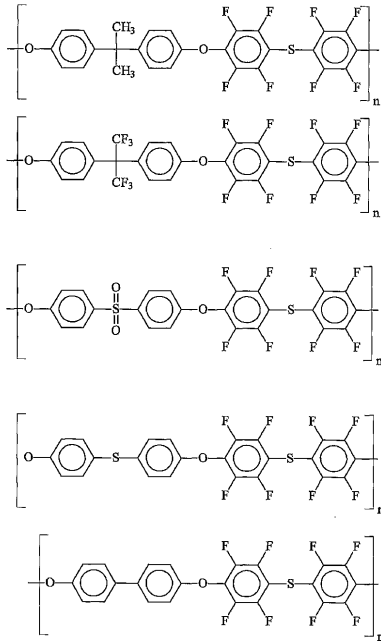


Abbildung 9: Unter Verwendung von Decafluorbenzophenon als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 0 】

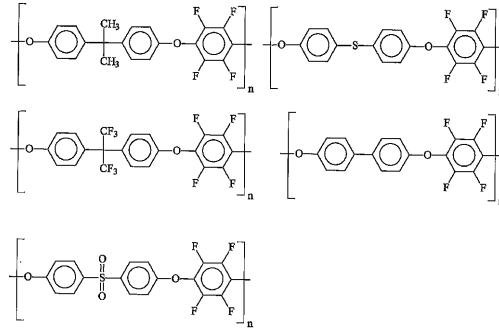


Abbildung 10: Unter Verwendung von Hexafluorbenzol als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 1 】

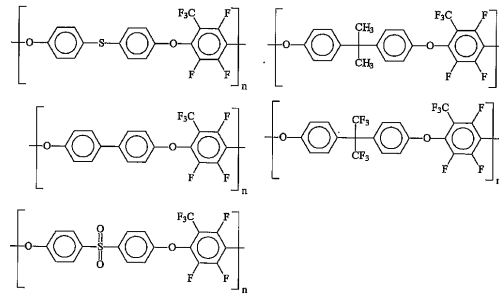


Abbildung 11: Unter Verwendung von Octafluorotoluol als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 2 】

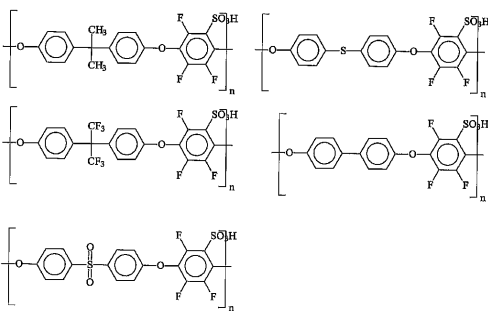


Abbildung 12: Unter Verwendung von Pentafluorbenzolsulfonat als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 4 】

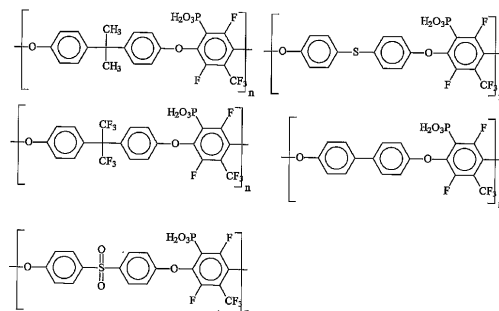


Abbildung 14: Unter Verwendung von 4-Trifluormethylphenylphosphonat als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 3 】

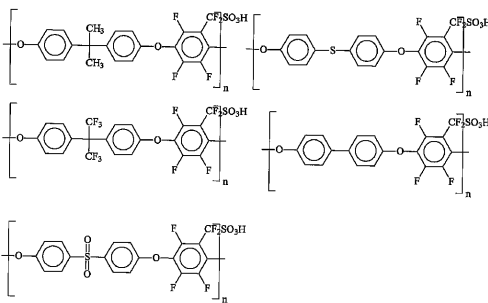


Abbildung 13: Unter Verwendung von Heptafluorbenzoylsulfonat als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 5 】

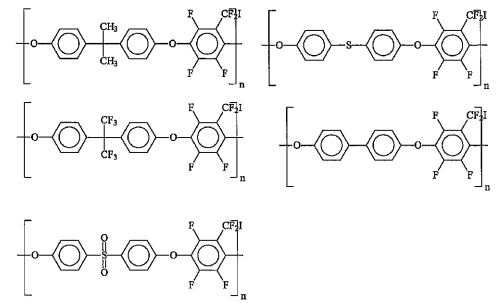


Abbildung 15: Unter Verwendung von Perfluorbenzoyliodid hergestellte teilfluorierte Polymere zur Weiterreaktion mittels Sulfinatodehalogenierung-Oxidation und/oder zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 6 】

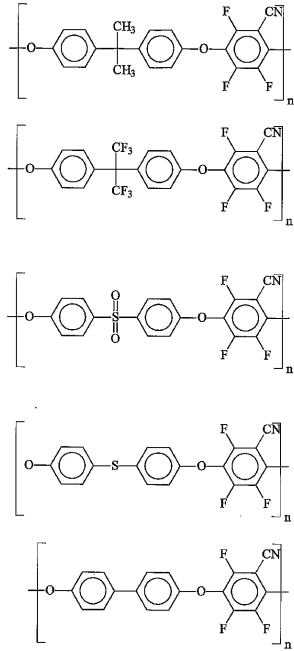


Abbildung 16: Unter Verwendung von Pentafluorbenzotrinitril als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 7 】

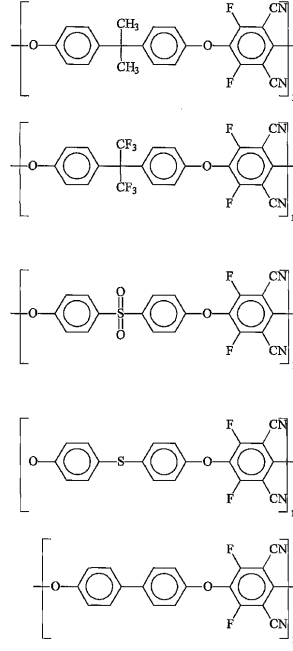


Abbildung 17: Unter Verwendung von Tetrafluorobenzotrinitril als Monomer hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 8 】

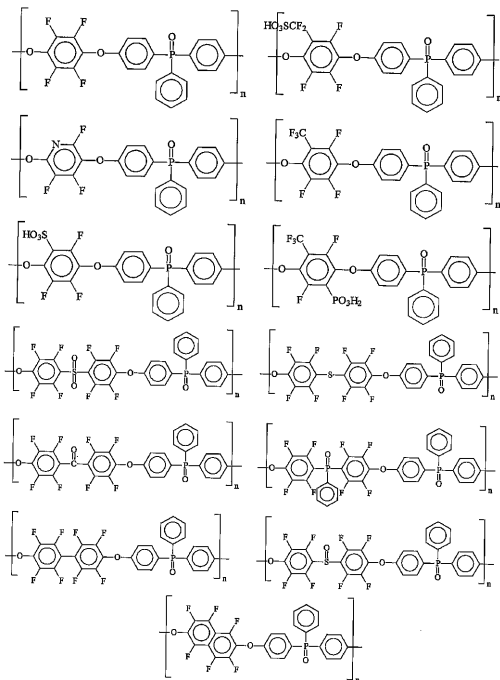


Abbildung 18: Unter Verwendung von Bis(4-hydroxyphenyl)phenylphosphinoxid als Diphenol hergestellte Polymere zu erfindungsgemäßen Weiterreaktionen mit Metallphosphiten, Sulfiten oder anderen geeigneten Phosphor- oder Schwefelverbindungen

【 図 1 9 】

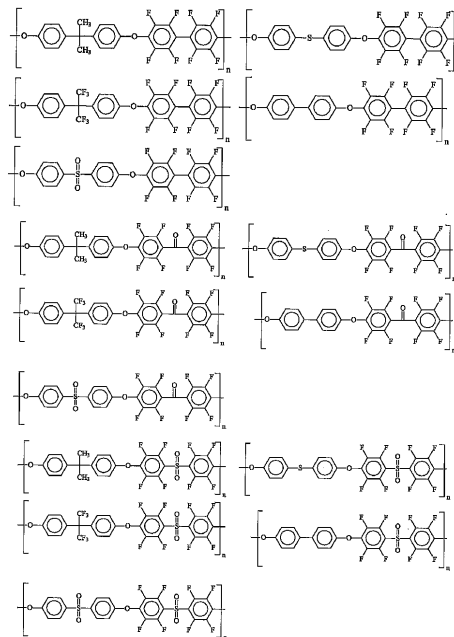


Abbildung 19: Auswahl geeigneter Polymere als Edukte zur nucleophilen aromatischen Substitution mit Metall(hydrogen)sulfit bzw. Metallphosphit

【 図 2 0 】

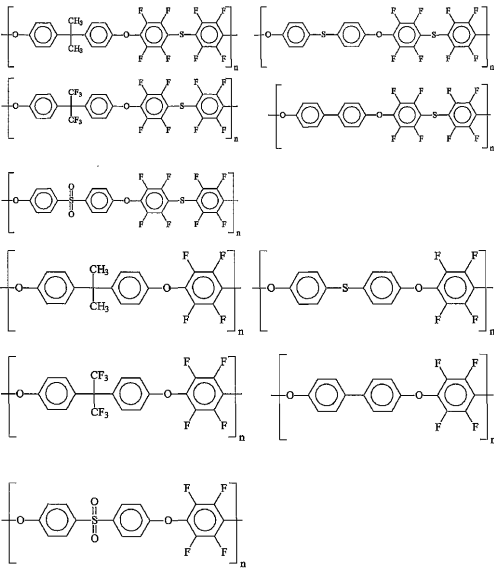


Abbildung 20: Auswahl geeigneter Polymere als Edukte zur nucleophilen aromatischen Substitution mit Metall(hydrogen)sulfit bzw. Metallphosphit

【 図 2 1 】

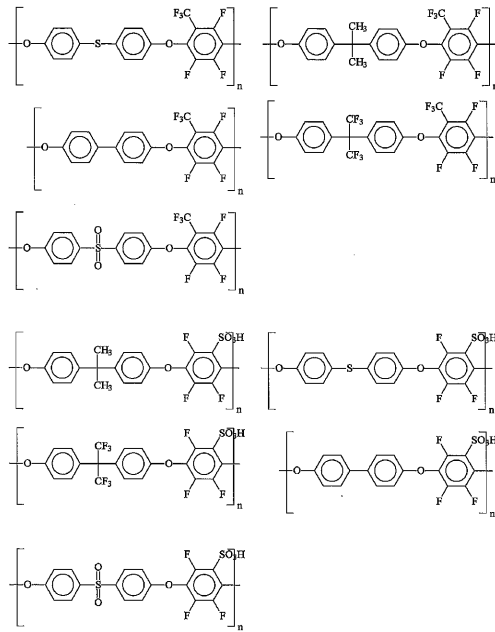


Abbildung 21: Auswahl geeigneter Polymere als Edukte zur nucleophilen aromatischen Substitution mit Metall(hydrogen)sulfit bzw. Metallphosphit

【 図 2 2 】

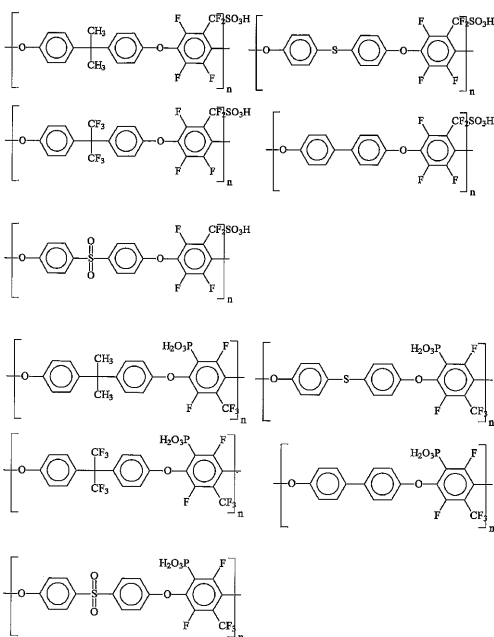


Abbildung 22: Auswahl geeigneter Polymere als Edukte zur nucleophilen aromatischen Substitution mit Metall(hydrogen)sulfit bzw. Metallphosphit

【 図 2 3 】

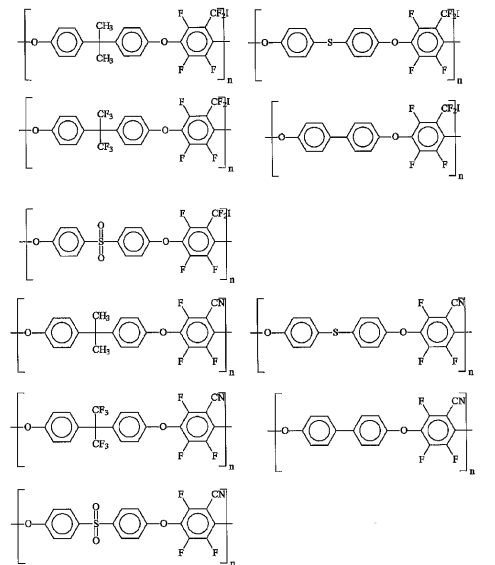


Abbildung 23: Auswahl geeigneter Polymere als Edukte zur nucleophilen aromatischen Substitution mit Metall(hydrogen)sulfit bzw. Metallphosphit

【 図 2 4 】

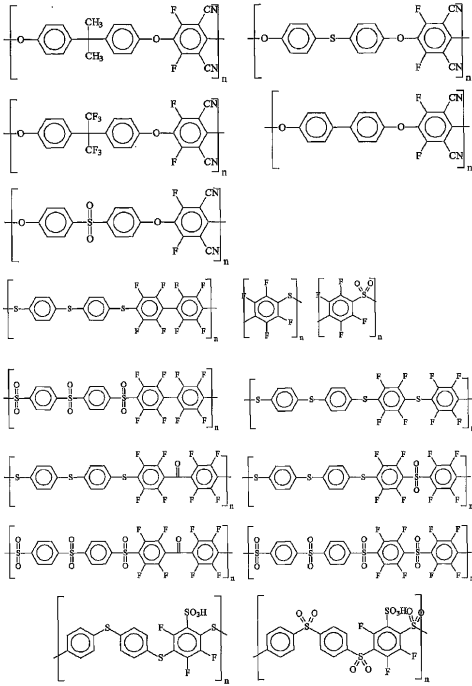


Abbildung 24: Auswahl geeigneter Polymere als Edukte zur nucleophilen Substitution mit Metall(hydrogen)sulfid bzw. Metallphosphit

【 図 2 5 】

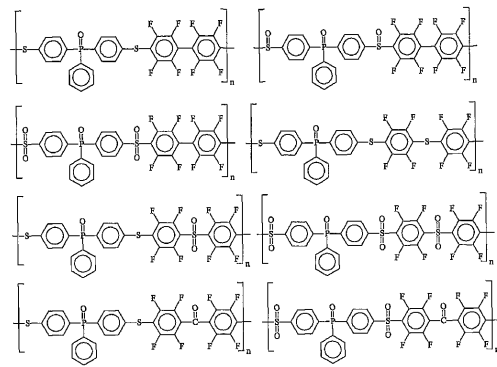
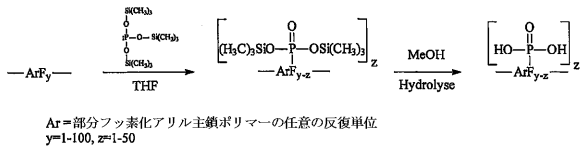


Abbildung 25: Auswahl geeigneter Polymere als Edukte zur nucleophilen Substitution mit Metall(hydrogen)sulfid bzw. Metallphosphit

【 図 2 6 】



Ar = 部分フッ素化アリル主鎖ポリマーの任意の反復単位
y=1-100, z=1-50

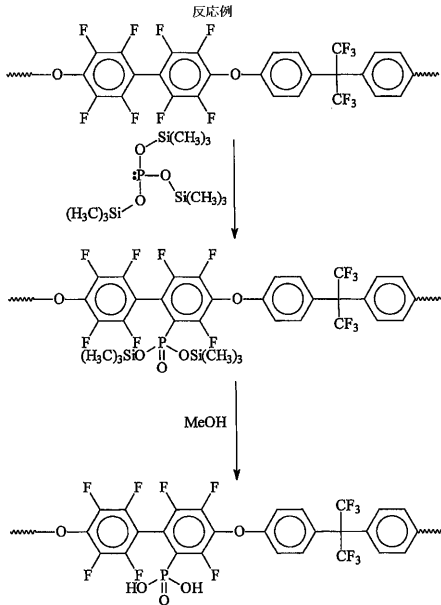
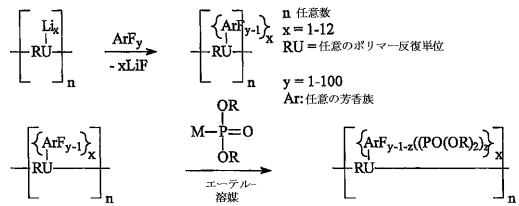


Abbildung 26

【 図 2 7 】



R = 任意の有機付加物, 例えば H, Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, Ph, CF₃, C₆F₅
M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, NR₄⁺, H⁺
z = 1..... y-1

Example: Herstellung eines phosphonierten PSU aus chlorierten PSU über Lithierung und Reaktion mit Hexafluorbenzol

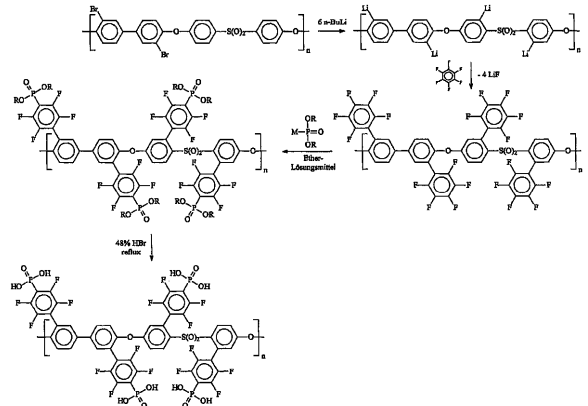


Abbildung 27

【 28 】

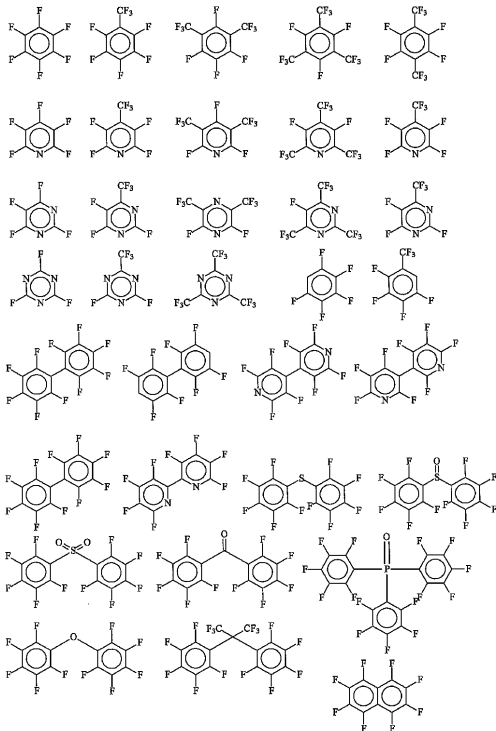


Abbildung 28: Bevorzugte perfluorierte Aromaten zur Reaktion mit lithierten Polymeren

【 29 】

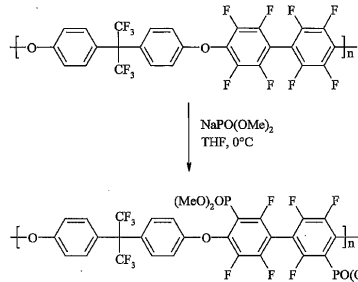


Abbildung 29: Reaktionsgleichung zur Umsetzung des teilfluorierten Polymers PFS001 mit Natriumphosphit

【 30 】

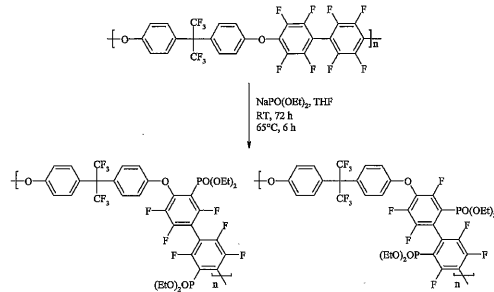


Abbildung 30: Reaktionsgleichung zur Umsetzung des teilfluorierten Polymers PFS001 mit Natriumphosphit

【 31 】

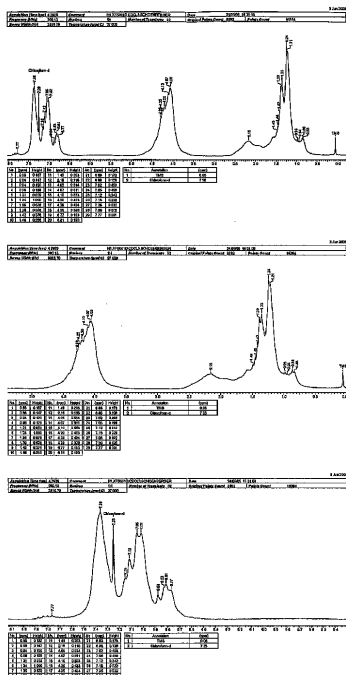


Abbildung 31: 1H-NMR-Spektren des phosphonierten Reaktionsprodukts XFS001D

【 32 】

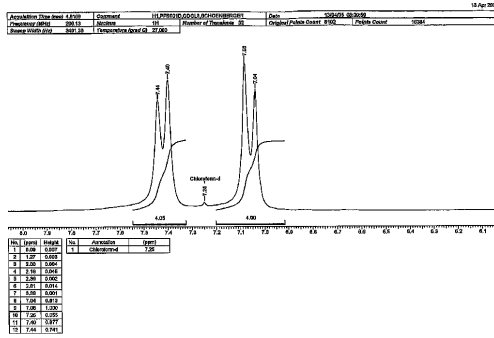


Abbildung 32: Vergleichs-1H-NMR-Spektrum des polymeren Edukts PFS001D

【 33 】

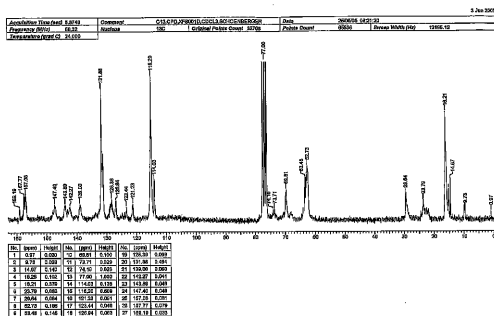


Abbildung 33: 13C-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts XFS001D

【 図 3 4 】

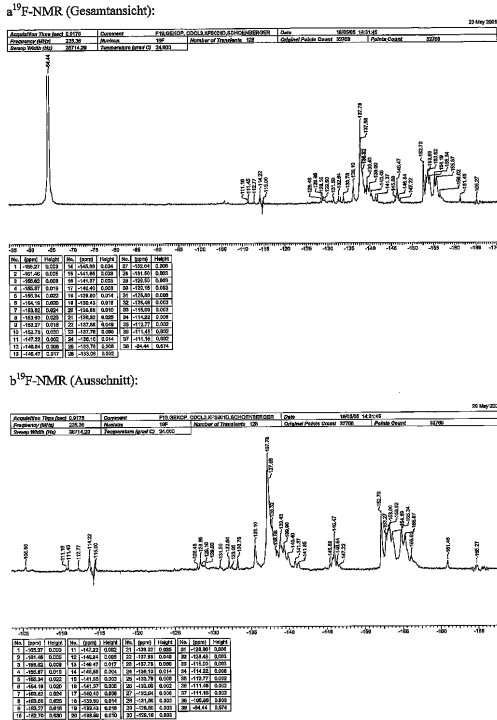


Abbildung 34: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts XFS001D (a=Übersicht, b=Ausschnitt)

【 図 3 5 】

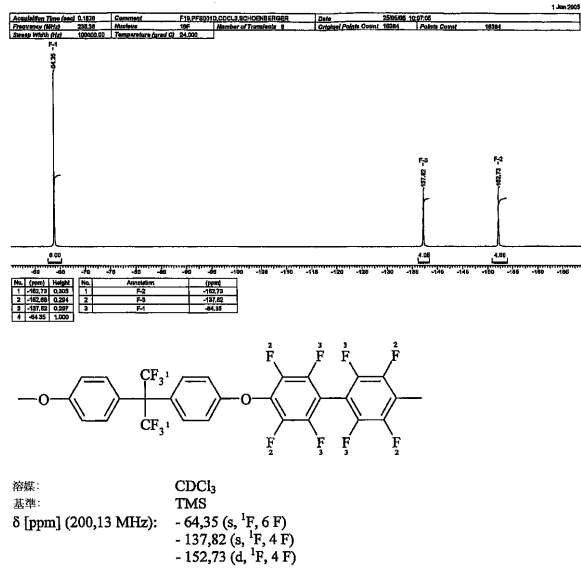


Abbildung 35

【 図 3 6 】

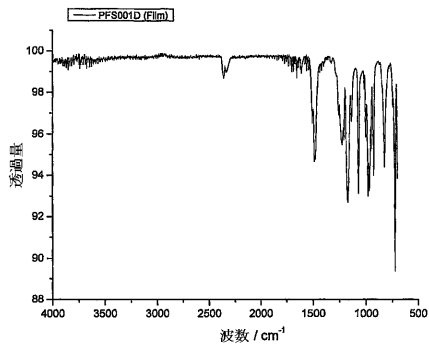


Abbildung 36

【 図 3 7 】

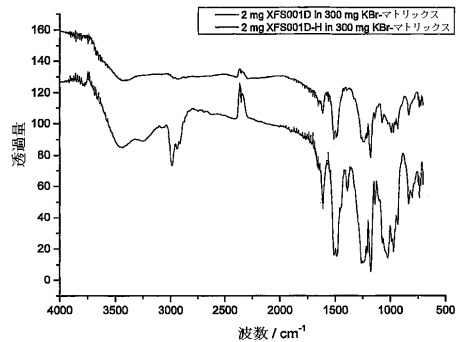


Abbildung 37

【 図 3 8 】

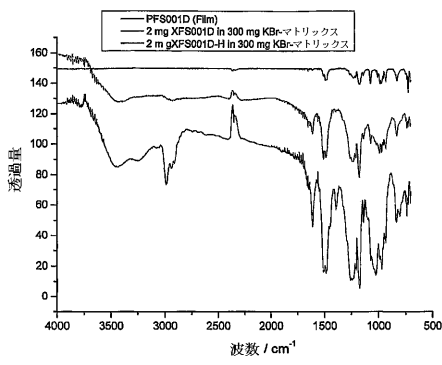


Abbildung 38

【 図 3 9 】

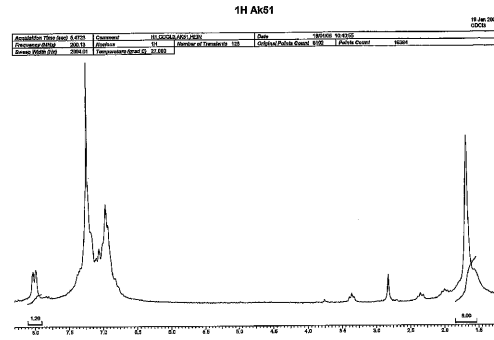


Abbildung 39: ¹H-NMR des Reaktionsprodukts AK51

【 図 4 0 】

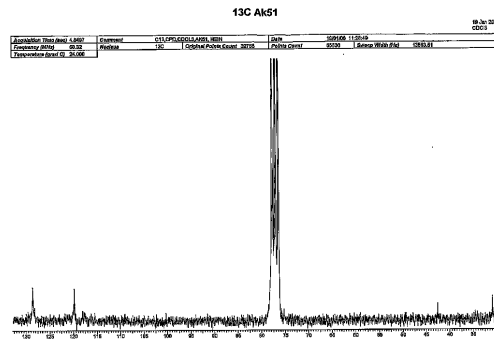


Abbildung 40: ¹³C-NMR Spektrum des Reaktionsprodukts AK51

【 図 4 1 】

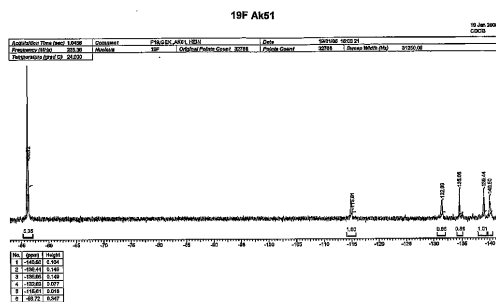


Abbildung 41: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts AK51

【 図 4 3 】

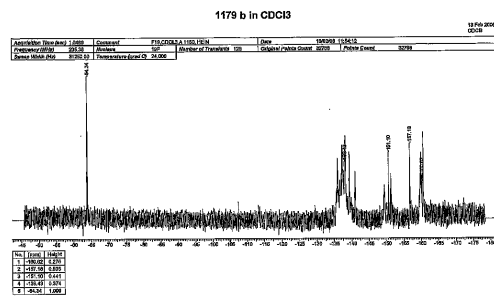


Abbildung 43: ¹⁹F-NMR des Reaktionsprodukts A1179 in CDCl₃

【 図 4 2 】

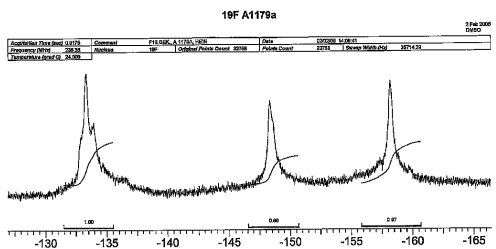


Abbildung 42: ¹⁹F-NMR Spektrum des Reaktionsprodukts A1179 (gemessen in DMSO)

【 図 4 4 】

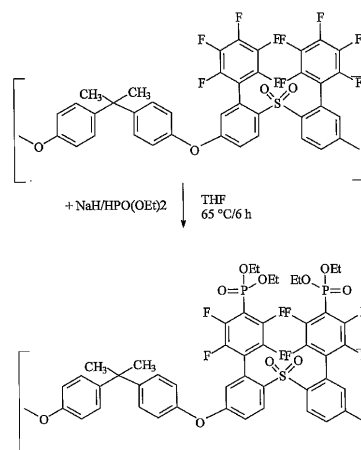


Abbildung 44: Phosphonierung des mit Hexafluorbenzol modifizierten Polymers A1179 mit Natriumtriethylphosphit zum Reaktionsprodukt A1184

【 4 5 】

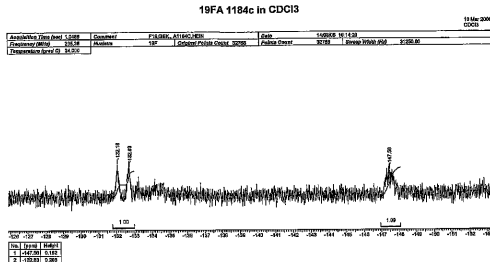


Abbildung 45: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts A1184 in CDCl₃

【 4 6 】

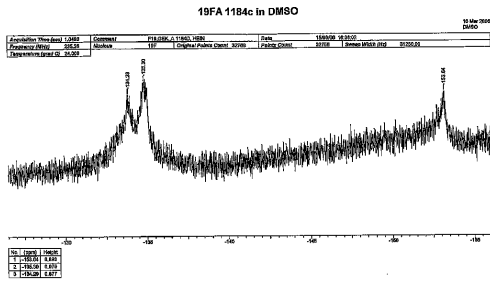


Abbildung 46: ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts A1184 in DMSO

【 4 9 】

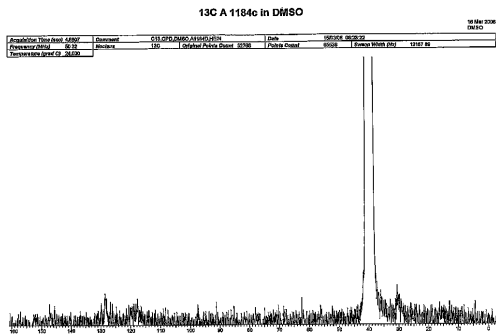


Abbildung 49: ¹³C-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts A1184 in DMSO

【 5 0 】

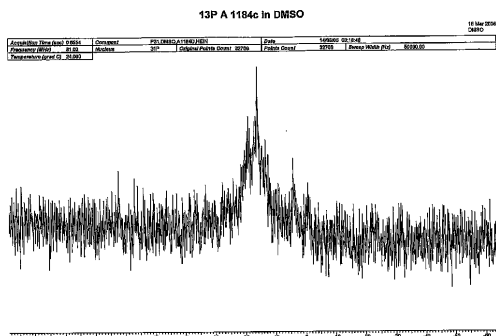


Abbildung 50: ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts A1184 in DMSO

【 4 7 】

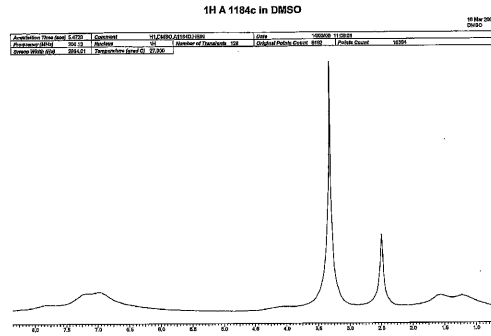


Abbildung 47: ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts A1184 in DMSO

【 4 8 】

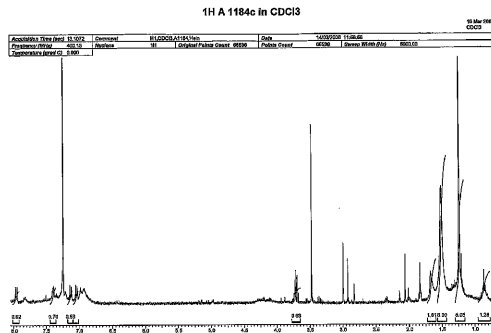


Abbildung 48: ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts A1184 in CDCl₃

【 5 1 】

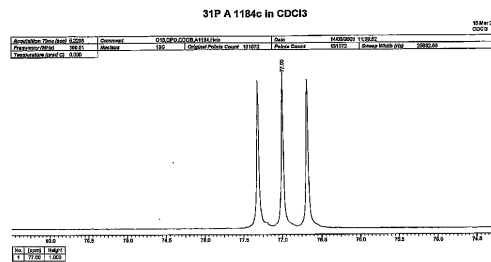


Abbildung 51: ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts A1184 in CDCl₃

【 図 5 2 】

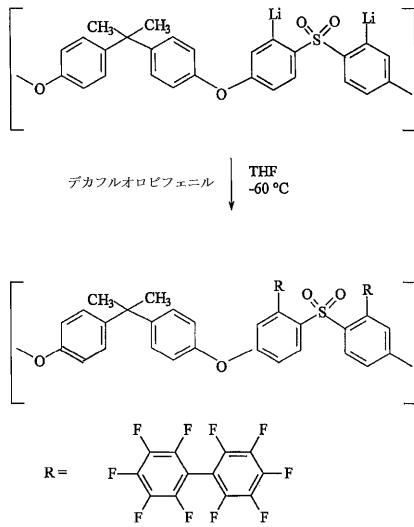


Abbildung 52

【 図 5 3 】

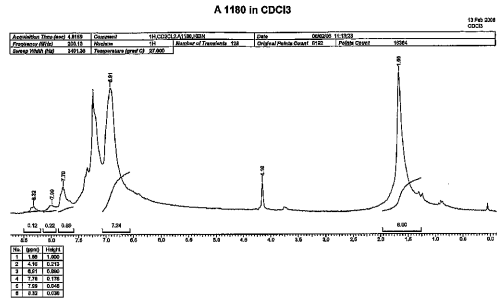


Abbildung 53: ¹H-NMR Spektrum des Reaktionsprodukts A1180 in CDCl₃

【 図 5 4 】

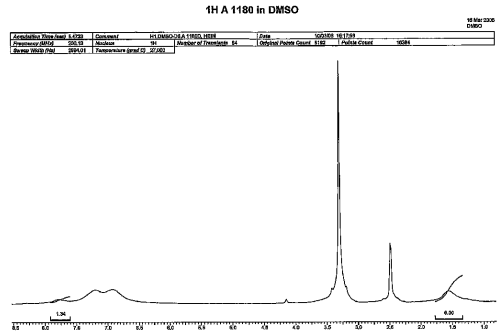


Abbildung 54: ¹H-NMR Spektrum des Reaktionsprodukts A1180 in DMSO

【 図 5 5 】

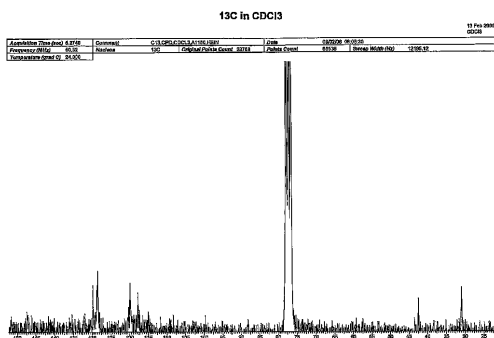


Abbildung 55: ¹³C-NMR des Reaktionsprodukts A1180 in CDCl₃

【 図 5 7 】

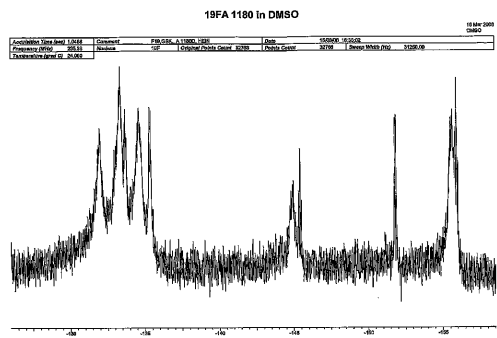


Abbildung 57: ¹⁹F-NMR Spektrum des Reaktionsprodukts A1180 in DMSO

【 図 5 6 】

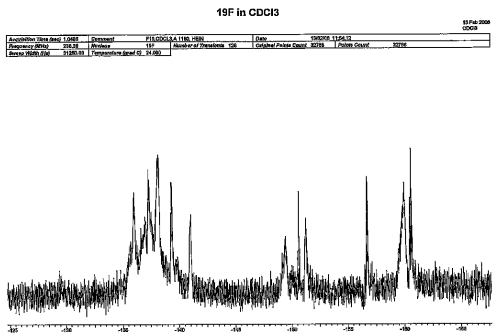


Abbildung 56: ¹⁹F-NMR Spektrum des Reaktionsprodukts A1180 in CDCl₃

【 図 5 8 】

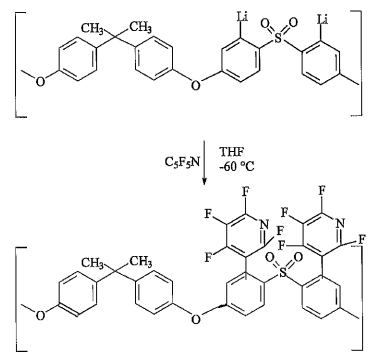
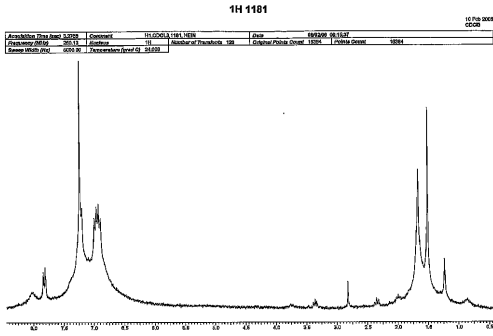


Abbildung 58: Reaktionsgleichung der Umsetzung von lithiertem PSU mit Pentafluorpyridin zum Reaktionsprodukt A1181

【 5 9 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/DE2006/001240
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07B45/04 C07C309/08 C07C303/04 C07F9/38 C08G65/334 C08G65/335 C08G75/12 C08G75/23 C08G85/00 B01D71/52 B01D71/68		
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) C07B C07C C07F C08G B01D		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KERRES J ET AL: "NEW SULFONATED ENGINEERING POLYMERS VIA THE METALATION ROUTE I. SULFONATED POLY(ETHERSULFONE) PSU UDEL VIA METALATION-SULFINATION-OXIDATION" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, INTERSCIENCE PUBLISHERS, NEW YORK, NY, US, vol. 34, no. 12, 1996, pages 2421-2438, XP001058069 ISSN: 0360-6376 cited in the application figures 2,3 page 2431, right-hand column - page 2437 --- -/--	1-3,8,9
<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 document 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 30 November 2006		Date of mailing of the international search report 13/12/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2006/001240

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WANG F., HICKNER M., KIM Y.S., ZAWODZINSKI T.A., MCGRATH J.E.: "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 197, 2002, pages 231-242, XP002409393 cited in the application scheme 1 page 237 - page 240; figures 5,8; table 3</p>	1-3,8,9
X	<p>MIYATAKE K., HAY A.S.: "New poly(arylene ether)s with pendant phosphonic acid groups" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 39, 2001, pages 3770-3779, XP002409394 cited in the application scheme 2 page 3776, left-hand column</p>	1-3,8,9
A	<p>TAEGER A., VOGEL C., LEHMANN D., LENK W., SCHLENSTEDT K., MEIER-HAACK J.: "Sulfonated Multiblock copoly(ether sulfone) as membrane materials for fuel cell applications" MACROMOLECULAR SYMPOSIA, vol. 210, 2004, pages 175-184, XP002409395 cited in the application figures 1,2; table 2</p>	4-7
X	<p>WANG L., MENG Y.Z., WANG S.J., SHANG X.Y., LI L., HAY A.S.: "Synthesis and sulfonation of poly(aryl ethers) containing triphenyl methane and tetraphenyl methane moieties from isocyanate-masked bisphenol" MACROMOLECULES, vol. 37, 2004, pages 3151-3158, XP002409396 cited in the application schemes page 3158</p>	1-3,8,9
A	<p>ALLCOCK H., HOFMANN M.A., AMBLER C.A., MORFORD R.V.: "Phenylphosphonic acid functionalized poly(aryloxyphosphazenes)" MACROMOLECULES, vol. 35, 2002, pages 3484-3489, XP002409397 cited in the application schemes the whole document</p>	4-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/DE2006/001240

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 737 036 A (AMERICAN CYANAMID CO) 21 September 1955 (1955-09-21) page 3, line 96 - line 99; claims; examples	1-3,8,9
X	EP 0 014 684 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 20 August 1980 (1980-08-20) page 2	1-3,8,9
X	DE 101 48 131 A1 (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG [DE]) 8 May 2003 (2003-05-08) column 1, paragraph 1 column 2, paragraphs 11-14,16; claims; examples	1-3,8,9
X	US 6 482 860 B1 (FLYGARE JOHN A [US] ET AL) 19 November 2002 (2002-11-19) column 2, line 28 - line 45	1-3,8
X	BOENIGK W., HÄGELE G.: "Eine reduktive Michaelis-Becker-Reaktion: Darstellung und Eigenschaften des (pentachlorphenyl)phosphnigsäure-diethylse- sters" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 117, 1984, pages 2287-2292, XP009075611 gleichung (2) (4) (6)	4-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2006/001240

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 737036	A	21-09-1955	BE 519738 A	
			DE 963425 C	09-05-1957
			FR 1059606 A	26-03-1954
			FR 1079806 A	02-12-1954
EP 0014684	A2	20-08-1980	AR 230646 A1	31-05-1984
			AU 535564 B2	29-03-1984
			AU 5523980 A	14-08-1980
			BR 8000708 A	21-10-1980
			CA 1146576 A1	17-05-1983
			CS 212337 B2	26-03-1982
			DD 149013 A5	24-06-1981
			DE 3060427 D1	08-07-1982
			ES 8104810 A1	16-07-1981
			GR 74133 A1	06-06-1984
			HU 183056 B	28-04-1984
			IL 59299 A	30-04-1984
			JP 55104293 A	09-08-1980
			PH 15878 A	13-04-1983
			PL 221839 A1	15-12-1980
			US 4322375 A	30-03-1982
			US 4391624 A	05-07-1983
			US 4421548 A	20-12-1983
			US 4420436 A	13-12-1983
			ZA 8000662 A	28-10-1981
DE 10148131	A1	08-05-2003	AT 411407 B	29-12-2003
			AT 14672002 A	15-05-2003
			CA 2412310 A1	20-05-2004
			EP 1420039 A1	19-05-2004
			US 2004101731 A1	27-05-2004
US 6482860	B1	19-11-2002	US 2003162817 A1	28-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/DE2006/001240

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C07B45/04 C08G65/335 B01D71/68	C07C309/08 C08G75/12 C08G75/23
	C07C303/04 C08G75/23	C07F9/38 C08G85/00
		C08G65/334 B01D71/52
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C07B C07C C07F C08G B01D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KERRES J ET AL: "NEW SULFONATED ENGINEERING POLYMERS VIA THE METALATION ROUTE I. SULFONATED POLY(ETHERSULFONE) PSU UDEL VIA METALATION-SULFINATION-OXIDATION" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, INTERSCIENCE PUBLISHERS, NEW YORK, NY, US, Bd. 34, Nr. 12, 1996, Seiten 2421-2438, XP001058069 ISSN: 0360-6376 in der Anmeldung erwähnt Abbildungen 2,3 Seite 2431, rechte Spalte - Seite 2437 -/-	1-3,8,9
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. November 2006		13/12/2006
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Masson, Patrick

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2006/001240

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WANG F., HICKNER M., KIM Y.S., ZAWODZINSKI T.A., MCGRATH J.E.: "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes"</p> <p>JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, Bd. 197, 2002, Seiten 231-242, XP002409393</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>scheme 1</p> <p>Seite 237 - Seite 240; Abbildungen 5,8; Tabelle 3</p>	1-3,8,9
X	<p>MIYATAKE K., HAY A.S.: "New poly(arylene ether)s with pendant phosphonic acid groups"</p> <p>JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, Bd. 39, 2001, Seiten 3770-3779, XP002409394</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>scheme 2</p> <p>Seite 3776, linke Spalte</p>	1-3,8,9
A		4-7
X	<p>TAEGER A., VOGEL C., LEHMANN D., LENK W., SCHLENSTEDT K., MEIER-HACK J.: "Sulfonated Multiblock copoly(ether sulfone) as membrane materials for fuel cell applications"</p> <p>MACROMOLECULAR SYMPOSIA, Bd. 210, 2004, Seiten 175-184, XP002409395</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Abbildungen 1,2; Tabelle 2</p>	1-3,8,9
X	<p>WANG L., MENG Y.Z., WANG S.J., SHANG X.Y., LI L., HAY A.S.: "Synthesis and sulfonation of poly(aryl ethers) containing triphenyl methane and tetraphenyl methane moieties from isocyanate-masked bisphenol"</p> <p>MACROMOLECULES, Bd. 37, 2004, Seiten 3151-3158, XP002409396</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>schemes</p> <p>Seite 3158</p>	1-3,8,9

-/--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/DE2006/001240

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ALLCOCK H., HOFMANN M.A., AMBLER C.A., MORFORD R.V.: "Phenylphosphonic acid functionalized poly(aryloxyphosphazenes)" MACROMOLECULES, Bd. 35, 2002, Seiten 3484-3489, XP002409397 in der Anmeldung erwähnt schemes das ganze Dokument	4-7
X	GB 737 036 A (AMERICAN CYANAMID CO) 21. September 1955 (1955-09-21) Seite 3, Zeile 96 - Zeile 99; Ansprüche; Beispiele	1-3,8,9
X	EP 0 014 684 A2 (CIBA GEIGY AG [CH]) 20. August 1980 (1980-08-20) Seite 2	1-3,8,9
X	DE 101 48 131 A1 (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG [DE]) 8. Mai 2003 (2003-05-08) Spalte 1, Absatz 1 Spalte 2, Absätze 11-14,16; Ansprüche; Beispiele	1-3,8,9
X	US 6 482 860 B1 (FLYGARE JOHN A [US] ET AL) 19. November 2002 (2002-11-19) Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 45	1-3,8
X	BOENIGK W., HÄGELE G.: "Eine reduktive Michaelis-Becker-Reaktion: Darstellung und Eigenschaften des (pentachlorphenyl)phosphnigsäure-diethylse- sters" CHEMISCHE BERICHTE, Bd. 117, 1984, Seiten 2287-2292, XP009075611 gleichung (2) (4) (6)	4-7

Internationales Aktenzeichen PCT/DE2006 /001240

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: -

Die Ansprüche 1 bis 9 beziehen sich auf eine extrem großen Anzahl von möglichen aromatische Monomeren und Polymeren. Der Begriff "aromatisches Monomer und Polymer" ist sehr breit. Darüber hinaus sind Verbindungen durch ihres Herstellungsprozess definiert.

Stützung und Offenbarung im Sinne von Artikel 6 und 5 PCT kann jedoch nur für einen sehr kleinen Teil der beanspruchten Verbindungen gefunden werden, siehe [Abbildungen]. Die Verletzung der einschlägigen Erfordernisse ist so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs berücksichtigt wurde (PCT Richtlinien 9.19 und 9.23).

Die Recherche von Anspruch 1 bis 9 wurde auf jene beanspruchten Verbindungen beschränkt, die durch die Beschreibung gestützt sind (siehe Abbildungen).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2006/001240

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

 Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2006/001240

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 737036	A	21-09-1955	BE 519738 A	
			DE 963425 C	09-05-1957
			FR 1059606 A	26-03-1954
			FR 1079806 A	02-12-1954
EP 0014684	A2	20-08-1980	AR 230646 A1	31-05-1984
			AU 535564 B2	29-03-1984
			AU 5523980 A	14-08-1980
			BR 8000708 A	21-10-1980
			CA 1146576 A1	17-05-1983
			CS 212337 B2	26-03-1982
			DD 149013 A5	24-06-1981
			DE 3060427 D1	08-07-1982
			ES 8104810 A1	16-07-1981
			GR 74133 A1	06-06-1984
			HU 183056 B	28-04-1984
			IL 59299 A	30-04-1984
			JP 55104293 A	09-08-1980
			PH 15878 A	13-04-1983
			PL 221839 A1	15-12-1980
			US 4322375 A	30-03-1982
			US 4391624 A	05-07-1983
			US 4421548 A	20-12-1983
			US 4420436 A	13-12-1983
			ZA 8000662 A	28-10-1981
DE 10148131	A1	08-05-2003	AT 411407 B	29-12-2003
			AT 14672002 A	15-05-2003
			CA 2412310 A1	20-05-2004
			EP 1420039 A1	19-05-2004
			US 2004101731 A1	27-05-2004
US 6482860	B1	19-11-2002	US 2003162817 A1	28-08-2003

フロントページの続き

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

(74)代理人 100107227

弁理士 藤谷 史朗

(74)代理人 100134005

弁理士 澤田 達也

(74)代理人 100119530

弁理士 富田 和幸

(72)発明者 トーマス ヘーリング

ドイツ国 7 0 6 1 9 シュトゥットガルト ファイゲンヴェーク 1 5

(72)発明者 ヨッヒェン ケレス

ドイツ国 7 3 7 6 0 オストフィルデルン アステルンヴェーク 1 1

(72)発明者 マルティン ハイン

スイス国 4 0 5 5 パーゼル ヴァスゲンリンク 1 5 7

(72)発明者 フランク シェーンベルガー

ドイツ国 7 0 1 9 1 シュトゥットガルト メンヒシュトラーク 2 3

Fターム(参考) 4J005 AA24 BA00 BD04 BD05 BD06 BD07 BD08