

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6195926号
(P6195926)

(45) 発行日 平成29年9月13日(2017.9.13)

(24) 登録日 平成29年8月25日(2017.8.25)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 2/82 (2006.01) C O 7 C 2/82
C O 7 C 13/70 (2006.01) C O 7 C 13/70

請求項の数 16 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2015-529779 (P2015-529779)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月31日(2012.12.31)
 (65) 公表番号 特表2015-529205 (P2015-529205A)
 (43) 公表日 平成27年10月5日(2015.10.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/072335
 (87) 国際公開番号 W02014/035456
 (87) 国際公開日 平成26年3月6日(2014.3.6)
 審査請求日 平成27年10月27日(2015.10.27)
 (31) 優先権主張番号 13/599,996
 (32) 優先日 平成24年8月30日(2012.8.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 515053759
 カーバー サイエнтиフィック インコ
 ーポレイテッド
 CARVER SCIENTIFIC,
 INC.
 アメリカ合衆国 ルイジアナ州 7082
 O バトン ルージュ イノベーション
 パーク ドライブ 8000 ビルディン
 グ 3000 ルイジアナ ビジネス ア
 ンド テクノロジー センター
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100179866
 弁理士 加藤 正樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 [2, 2] パラシクロファンおよび関連化合物の形成ならびにシクロファンからのポリマーの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族環の 位に少なくとも1つの水素原子を含有する有機出発材料からオリゴマーおよびポリマーを生成する方法であって、前記方法が：

芳香族環の 位に少なくとも1つの水素原子を含有する有機出発材料を不活性ガスの流動流中に導入するステップ；

亜酸化窒素を前記不活性ガスの流動流中の前記有機出発材料と混合して反応混合物を形成するステップ；

前記反応混合物を大気圧で反応温度まで加熱し、前記有機出発材料を酸化して、モノマーを形成するステップ；および

前記モノマーを凝縮してオリゴマーおよびポリマーからなる群から選択される生成化合物を形成するステップ

を含み、

前記有機出発材料がキシレンを含み、前記モノマーがキシリレンを含む、方法。

【請求項 2】

前記モノマーを凝縮して前記生成化合物を形成するステップが前記モノマーを冷たい不活性ガスと混合することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記モノマーを凝縮して前記生成化合物を形成するステップが、

背圧装置を適用することにより前記反応混合物の大気圧から圧力を増加すること；およ

び

前記反応生成物を膨張弁を通じて流して膨張冷却と凝縮をもたらすことを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

プラズマガスを、前記不活性ガスの流動流、前記有機出発材料および亜酸化窒素と混合し、前記不活性ガス、前記有機出発材料、前記亜酸化窒素、および前記プラズマガスを含む、反応混合物を形成するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記生成化合物を凝縮中に磁場に露出させるステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記生成化合物を凝縮中に電場に露出させるステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

芳香族環の 位に少なくとも 1 つの水素原子を含有する有機出発材料からオリゴマーおよびポリマーを生成する方法であって、前記方法が：

芳香族環の 位に少なくとも 1 つの水素原子を含有する有機出発材料をガスの流動流中に導入するステップ；

一原子酸素を前記有機出発材料を含む前記ガスの流動流に導入して反応混合物を形成するステップであって、一原子酸素を導入することが、プラズマガスを前記ガスの流動流および前記有機出発材料と混合することを含む、ステップ；

20

前記反応混合物を、大気圧で反応温度まで加熱し、前記有機出発材料を酸化し、その後モノマーを形成するステップ；および

前記モノマーを凝縮してオリゴマーおよびポリマーからなる群から選択される生成化合物を形成するステップを含む、

前記有機出発材料がキシレンを含み、前記モノマーがキシリレンを含む、方法。

【請求項 8】

前記モノマーを凝縮して前記生成化合物を形成するステップが、前記モノマーを冷たい不活性ガスと混合することを含む、請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記モノマーを凝縮して前記生成化合物を形成するステップが、

背圧装置を適用することにより前記反応混合物の大気圧から圧力を増加すること；および

び

前記反応生成物を膨張弁を通じて流して膨張冷却と凝縮をもたらすこと

を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記生成化合物を凝縮中に磁場に露出させるステップをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記生成化合物を凝縮中に電場に露出させるステップをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 12】

シクロファン系化合物を生成する方法であって：

一原子酸素をガス状キシレンを含む出発化合物と混合された状態にするステップ；

前記一原子酸素と前記出発化合物を 450 ~ 630 の反応温度まで加熱し、[n , n '] シクロファンを含む気化した反応生成物を生成するステップ；ならびに

前記気化した反応生成物を基質上に凝縮させるステップを含む方法。

【請求項 13】

50

前記気化した反応生成物を冷却し、前記気化した反応生成物の前記基質上への凝縮を促進するステップをさらに含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記気化した反応生成物を前記基質上に凝縮させる間、前記反応生成物を誘電率を向上させる場に露出させるステップをさらに含む、前記誘電率を向上させる場が磁場および電場からなる群から選択される場であるステップをさらに含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記有機出発材料が p - キシレンを含み、前記反応温度が 6 5 0 より高い、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記キシレンと前記一原子酸素のモル化学量論比が 1 : 1 である、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシクロファンの合成ならびにポリマー前駆体としてのそれらの適用方法および有用性の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

シクロファンはよく知られ、特性分析されている有機構造の群である。方法および用途を非常によく網羅した優れた総説および書籍が多数出版されている。

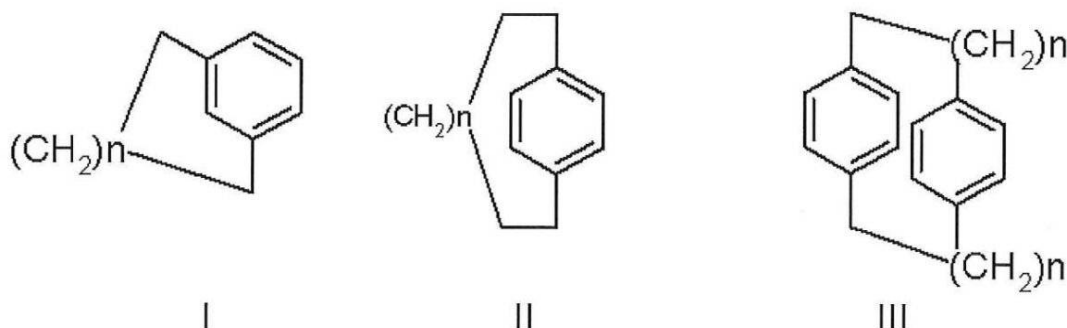
【0003】

簡潔に、シクロファンおよび他の関連ベンゾシクロイド化合物は、環状炭素またはヘテロ原子置換鎖が芳香族環の 2 つ以上の位置に付着した構造を有する有機分子である。シクロファンの語はこの構造区分に広く当てはまる関係または構造を有する化合物を表すのに用いられる。

【0004】

より高度に研究されているシクロファン化合物の 1 つはパラシクロファン構造である。一組のシクロファン化合物において（以下の [n] メタシクロファン (I)、[n] パラシクロファン (I I) および [n , n '] シクロファンの構造に示すように）、構造 I I I をパラシクロファンの一般構造とみなす。

【化 1】



【0005】

この置換パターンにおいて、一連のうち n = 1 の場合がもっとも単純である。この場合の分子は [2 , 2 '] パラシクロファンと称される。この分子およびその誘導体はさまざまなポリマー構造を形成することができる重要な化合物群である。この理由でそれらは非常に望ましい有機中間体であり、多数の用途のコンフォーマルコーティングの前駆体として用いられてきた。これらの用途では、I I I (n = 1) に示す分子を通常は真空加熱し、顕著な蒸気圧を発生させ、分子を高反応性中間体へと解離させる。[2 , 2 '] パラシクロファンのこの熱分解開裂は反応性中間体 p - キシリレン（以下に示す）の 2 つの分子

10

20

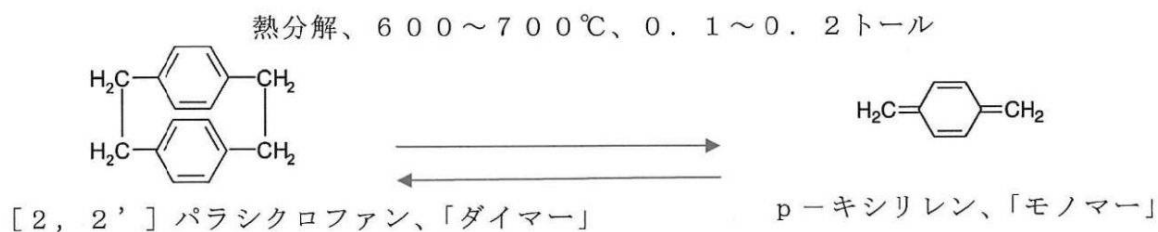
30

40

50

をもたらす。

【化 2】



10

【0006】

また、反応性中間体 p-キシリレンは真空下での熱分解放出の利用により「ダイマー」から形成してもよい (Gorham 米国特許第 3342754 号参照)。この手順は一般に「ゴーハムプロセス」と呼ばれている。

【0007】

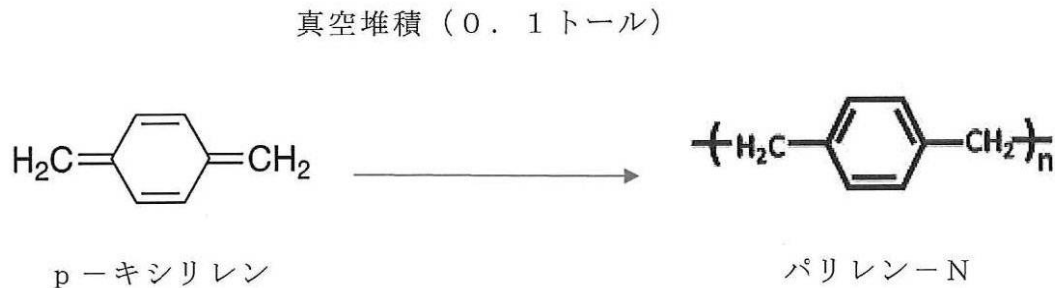
構造が示したとおり、反応性中間体 p-キシリレンは、反応して非常に望ましいポリマーを形成する能力を有する長命な中間体種である。とくにこのポリマーは表面を化学溶媒、ガス、および生物攻撃によく耐える比較的均一な層で覆う能力を有するコンフォーマルコーティングである。p-キシリレンはコンフォーマルコーティングの標的表面上に真空堆積される。表面上でポリ(p-キシリレン)、別名パリレンの繰り返し単位に改質する

20

芳香族環または脂肪族側鎖上に水素以外の追加の置換基が存在しない場合、このポリマー化合物はパリレン-N と称される。

真空堆積 (0.1 トール)

【化 3】



30

【0008】

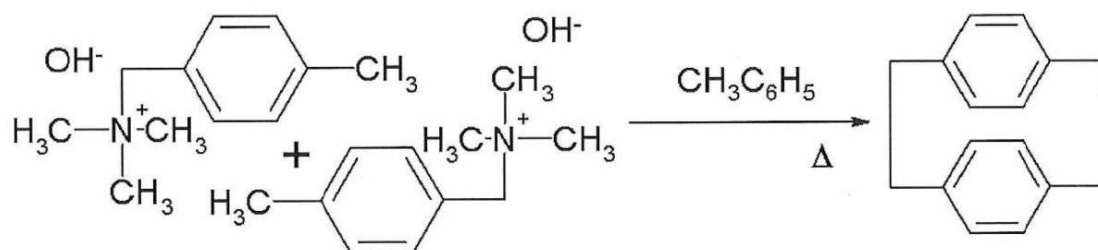
有用な反応性中間体であるパラ-キシリレンは主に [2, 2'] パラシクロファンの熱分解によって合成されてきた。このように、[2, 2'] パラシクロファンは p-キシリレンの利用およびパリレンポリマーにおける重要な安定中間体である。

【0009】

[2, 2'] パラシクロファンの合成は第四級アンモニウム塩の 1, 6-ホフマン脱離の経路で行われる。

40

【化 4】



50

【 0 0 1 0 】

第四級アンモニウム塩を通るこの経路は、広く用いられているが、いくつかの欠点を有する。パラシクロファンは通常多段階プロセスを用いて低収量で生成されるということである。

【 0 0 1 1 】

また、低収量および多量の副産物のため、追加のプロセス手順として得られたダイマーの大規模な精製が必要である。

【 発明の概要 】

【 0 0 1 2 】

従来、ポリマーを生成するダイマーの熱分解およびモノマーの堆積両方の既知の真空（ゴーハム）プロセスの制約はコストを増加し、ポリマーの用途の有用性を制限してきた。プロセス中および材料の適用中に真空の必要がない方法が非常に望ましい。

10

【 0 0 1 3 】

環および鎖においてさまざまな水素原子の置換およびさまざまな炭素原子の置換が行われてきた。既知および未知両方のこれらの化合物の効率的かつ効果的な形成方法があれば望ましい。

【 0 0 1 4 】

このように、キシリレンの安定中間体ダイマー（[2 , 2 '] パラシクロファン）ならびにその化合物および一般構造に関連した誘導体の合成を改善する必要がある。また、低コストな方法による、シクロファン、および各種置換基を有する関連化合物の一般的な形成方法が望まれている。キシリレン（または置換キシリレン）モノマーを適用してコーティングおよびこの反応性中間体から誘導される他のポリマー製品を製造する方法の改善も必要である。追加の用途および方法の拡張のため得られるポリマーの物理的特性を変更する方法があればさらに望ましい。以下の議論では、p - キシリレンの例を用い、教示される方法およびプロセスを例示する。本発明の分野の当業者であれば本方法およびプロセスを他の類似分子まで拡張することができるので、それらの分子について明確に徹底的な議論はしない。

20

【 0 0 1 5 】

本発明の目的はしたがって上述したプロセスにおけるコストおよび問題を軽減することである。第一に、例の反応性中間体 p - キシリレンの一般的な形成方法を示す。第二に、現行の製造プロセスにおける有用性について、[2 , 2 '] パラシクロファン（「ダイマー」）のような安定中間体化学化合物および関連構造の形成方法を示す。第三に、減圧またはまったく圧力変化の必要がない直接的かつ経済的なモノマーの標的への適用方法も示す。第四に、他のプロセスの改善の特定の目的のため得られる反応生成物の物理的特性を変更および制御し得る方法を教示する。

30

【 0 0 1 6 】

以下の方法から誘導される生成物は純度および物理的特性の両方について高度に制御することができるため、本明細書に開示される方法による生成物には P u r a l e n e（商標）が用いられた。通常のパリレン生成プロセスからのオペレータ制御下での実質的な逸脱により、P u r a l e n e（商標）が従来のパリレン製品に通常は関連しない独特かつ新規な特性を示すことを可能にする。

40

【 0 0 1 7 】

本発明の好適な実施形態では、加熱された熱分解反応管を使用し、これに不活性キャリアガス中のキシレン蒸気を含む不活性ガスおよび亜酸化窒素の混合物の流動流を大気圧で通し、流出ガスの不揮発性反応生成物を冷却された容器上へ凝縮させる、例の反応性中間体 p - キシリレンの形成装置および方法が開示される。

【 0 0 1 8 】

別の実施形態では、化学反応性中間体が亜酸化窒素または直接酸素から形成され、大気圧の気相中での p - キシリレンの選択的形成を可能にする方法が開示される。

【 0 0 1 9 】

50

別の実施形態では、冷たい非反応性ガスを熱い反応流中に混合し、高温の反応ガスの冷却ならびに反応性中間体によって表面上に凝縮および接着する能力の向上をもたらす装置および方法が開示される。

【0020】

別の実施形態では、反応を増圧下で進め、加熱された熱分解反応管の出口に膨張弁を有し、ジュール＝トムソン効果により逆転温度未満の高温ガスの膨張冷却をもたらす装置および方法が開示される。

【0021】

別の実施形態では、クロロ、ジクロロ、メトキシ、およびメチルを含む置換基を有する有機出発材料を用いる装置および方法が開示される。

10

【0022】

別の実施形態では、芳香族環上にメタおよび／またはオルト配向性の置換基を有する有機出発材料を用いる装置および方法が開示される。

【0023】

別の実施形態では、出発材料（例えば p - キシレン）のプラズマおよび／または複合熱源との反応による間接的なラジカル形成および／または出発材料のイオン化の装置および方法が開示される。

【0024】

別の実施形態では、窒素のアルゴンおよび／または他の本質的に不活性なガスでの置換が開示される。

20

【0025】

上で教示した方法の追加の変更を導入し、得られたポリマーまたは他の反応生成物の物理的特性を磁場および／または電場の使用により変更し、物理的特性の制御をもたらすことができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

本発明の上述のおよび他の態様、目的、特徴および利点は、下記の説明、添付の特許請求の範囲、および添付の図面を参照してよりよく理解されるだろう。

【図1】反応1を生成するための基本装置の概略図である。

【図2】反応2を生成するための基本装置の概略図である。

30

【図3】本発明の原理に従って誘電率を増大させた材料を生成する方法の例を示す高レベルのフローチャートである。

【0027】

[発明の詳細な説明]

(反応1用装置の説明)

ここで図1を参照すると、供給出発材料1は供給液体または固体用のポンピング機構（図示せず）の利用によりチャンバー4中に導入される。一般的にはチャンバー4は供給出発材料1を揮発する加熱された管または他の蒸発装置である。供給出発材料1はチャンバー4において蒸発され、不活性ガス2と混合される。不活性ガス2はこれに限定されないがアルゴンのような不活性ガスの群のいずれかであってもよい。得られる揮発性混合物3はチャンバー6まで輸送され、その後亜酸化窒素5と混合され、化学反応混合物7が生成される。反応チャンバー8は一般的には約450～800℃まで加熱され、反応を引き起こし、反応生成物を気化させ、生成物9として収集表面10上に排出させる。

40

【0028】

(反応2用装置の説明)

ここで図2を参照すると、供給出発材料1は供給液体または固体用のポンピング機構（図示せず）の利用によりチャンバー4中に導入される。一般的にはチャンバー4は供給出発材料1を揮発する加熱された管または他の蒸発装置である。供給出発材料1はチャンバー4において蒸発され、不活性ガス2と混合される。不活性ガス2はこれに限定されないがアルゴンのような不活性ガスの群のいずれかであってもよい。得られる揮発性混合物3

50

はチャンバー 6 まで輸送される。導体 1 4 によって電気プラズマ発生器 1 3 に電氣的に接続したチャンバー 1 2 からガスプラズマ 5 が形成される。供給ガス 1 1 はチャンバー 1 2 中への導入によるガスプラズマ 5 への変換に適したガスである。揮発性混合物 3 はその後チャンバー 6 においてガスプラズマ 5 と混合され、化学反応混合物 7 が生成され、これは反応チャンバー 8 まで輸送される。反応チャンバー 8 は一般的には約 4 5 0 ~ 8 0 0 まで加熱され、反応を引き起こし、反応生成物を気化させ、生成物 9 として収集表面 1 0 上に排出させる。

【 0 0 2 9 】

(反応 3 用装置の説明)

ここで図 1 を参照すると、供給出発材料 1 は供給液体または固体用のポンピング機構 (図示せず) の利用によりチャンバー 4 中に導入される。一般的にはチャンバー 4 は供給出発材料 1 を揮発する加熱された管または他の蒸発装置である。供給出発材料 1 はチャンバー 4 において加熱される。得られる揮発性混合物 3 はチャンバー 6 まで輸送され、その後亜酸化窒素 5 と混合され、化学反応混合物 7 が生成される。反応チャンバー 8 は一般的には約 4 5 0 ~ 8 0 0 まで加熱され、反応を引き起こし、反応生成物を気化させ、生成物 9 として収集表面 1 0 上に排出させる。

【 0 0 3 0 】

(反応 4 用装置の説明)

ここで図 2 を参照すると、供給出発材料 1 は供給液体または固体用のポンピング機構 (図示せず) の利用によりチャンバー 4 中に導入される。一般的にはチャンバー 4 は供給出発材料 1 を揮発する加熱された管または他の蒸発装置である。供給出発材料 1 はチャンバー 4 において蒸発される。得られる揮発性混合物 3 はチャンバー 6 まで輸送される。導体 1 4 によって電気プラズマ発生器 1 3 に電氣的に接続したチャンバー 1 2 からガスプラズマ 5 が形成される。供給ガス 1 1 はチャンバー 1 2 中への導入によるガスプラズマ 5 への変換に適したガスである。揮発性混合物 3 はその後チャンバー 6 においてガスプラズマ 5 と混合され、化学反応混合物 7 が生成され、反応チャンバー 8 まで輸送される。反応チャンバー 8 は一般的には約 4 5 0 ~ 8 0 0 まで加熱され、反応を引き起こし、反応生成物を気化させ、生成物 9 として収集表面 1 0 上に排出させる。

【 0 0 3 1 】

(反応 1)

反応性中間体 p - キシリレンを形成するため、熱分解反応管を構成した。加熱領域における主な要素は Inconel (ニッケル合金 6 0 0) 管 (外径 0 . 3 2 5 インチ x 内径 0 . 2 7 7 インチ x 長さ 6 0 インチ、Grainger # 3 ACP 8) だった。管は指定温度まで電氣的に加熱した。アルゴン (Airgas # UM1006) のキャリアガス中のキシレン蒸気 (Aldrich # 134449 - 4 L) を含む亜酸化窒素 (Airgas # UM1070) からなるアルゴンガス混合物の流動流を 2 0 ~ 1 0 0 mL / 分の総流速、4 5 0 ~ 6 3 0 の温度および大気圧で管に導入した。ガスの比率は約 1 : 1 (キシリレン対亜酸化窒素) のモル化学量論比をもたらしように調節する。流出ガスは透明無色の反応性ガス流を含んだ。冷却されたガラス容器上へのガスの凝縮は無色 ~ クリーム色の固体の堆積をもたらした。この固体は 9 5 % エタノールに部分的に可溶性である。GC 分析 (SRI # 310、15 m、メガボアカラム、FID 検出器) により固体を [2 , 2 '] パラシクロファン (Aldrich # P225 - 5 G - A) の試料と比較し、保持時間が同じであることを示した。より高温 (6 5 0 ~ 8 0 0) では反応管の生成物は十分に熱く、単量体 p - キシリレンはモノマー形態に維持される。表面上へのモノマーの急速な冷却はモノマーの液体凝縮およびモノマーのポリマーへの急速な重合をもたらす。こうして生成される膜はゴーハムプロセスにより生成されるパリレン膜と比較して同じように見える (測定された誘電率はともに 3、電氣的破壊強度は同じ 1 0 0 V / ミクロン、熱い溶媒および冷たい溶媒両方への溶解度は検出可能レベル未満である) 。

【 0 0 3 2 】

この反応では、証明はされていないが、反応性中間体 p - キシリレンが形成され、その

10

20

30

40

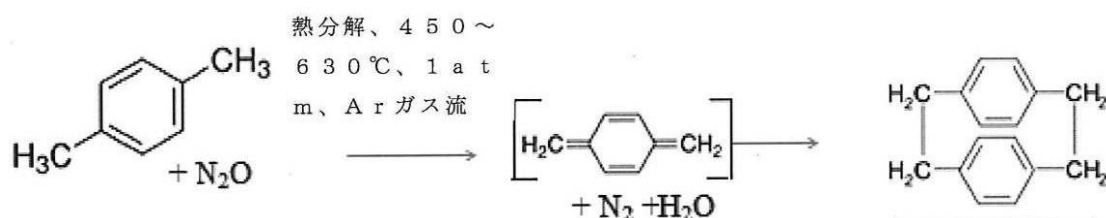
50

後反応管においてまたはガラス容器上への凝縮中に二量体化されると推定される。ダイマーを合成するのに用いられるこの反応は、既知の「ゴームプロセス」と比較して、ダイマーの全体的な合成収量の大幅な向上をもたらし、またダイマーの純度の大幅な向上をもたらす。反応物質の化学量論的量は、本発明の範囲から実質的に逸脱することなく、より大きいまたは小さい収量および関連する純度をもたらし、より経済的なプロセスまたはより良好な全体的な生成効率を提供するよう調節してもよいと理解される。この反応から得られる材料のその後の精製は以前教示されたプロセスより達成するのがかなり容易な方法で行うことができる。

【0033】

反応を以下に示す。

【化5】



【0034】

反応温度を>650℃まで上昇させると、キシリレンモノマーの堆積は中間体ダイマーの分離の必要なく固体基質標の上で直接進みうる。650℃超の反応温度での流出ガスの冷たいガラス板上への堆積は、パリレンポリマーの特性を示すエタノール不溶性物質の形成をもたらした。しかしながら、溶解度特性は材料がすべての一般的な溶媒（すなわちヘキサン、キシレン、酢酸エチル、エタノール、水）に不溶性であることを明確に示す。

【0035】

亜酸化窒素の増量はキシレンの部分および/または完全酸化とともに所望のシクロファンまたはそのポリマーの形成の減少をもたらす。この気相反応においては化学量論の厳密な制御が望まれる。

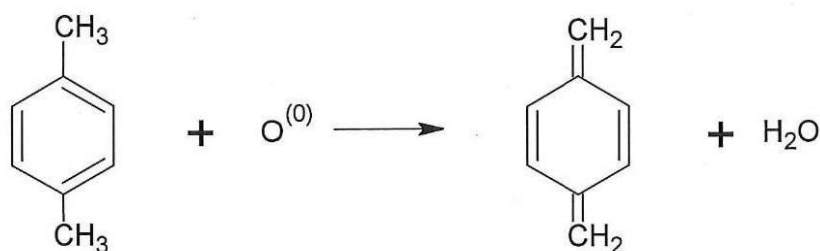
【0036】

反応メカニズムは亜酸化窒素の予備分解を含む経路を通じて進むと仮定される。亜酸化窒素は高温で熱分解することができるエネルギー的に不安定な分子である。反応の生成物は二原子窒素および一原子酸素である。一原子酸素は互いに反応して二原子酸素を形成することができるが、この反応は比較的遅い。純粋な熱分解が起こる温度の推定値は変動するが、1100℃の推定値が引用されることが多い。以下で式1に示すようなこの反応の触媒作用はさまざまな金属酸化物および混合金属酸化物によって起こることが知られる。特定の触媒での亜酸化窒素分解に用いられるいくつかの温度は350℃と低い。

【化6】



式1



式2

【0037】

10

20

30

40

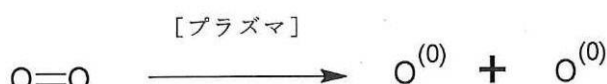
50

本プロセスの反応性種は亜酸化窒素の分解から生成される一原子酸素である可能性が非常に高い。この意味では、亜酸化窒素は反応性中間体である一原子酸素の送達のための便利なキャリアとみなすことができる。ここで二原子酸素を用いて同じ反応を行うことができると考える者もいるだろう。しかしながら、亜酸化窒素と同じ条件下で二原子酸素を用いても反応は起こらない。ホットプラズマスパークによる反応の活性化の結果、キシレンの燃焼が起こり、濃色の副産物が発生し、所望の生成物の収量が実質的に減少する。

【0038】

亜酸化窒素反応と同様の方法で、反応物質として純粋な二原子酸素を用いることができる。しかしながら、実質的な収量の所望の生成物を生成するには、酸素の活性化が必要である。証明はされていないが、酸素の活性化は式3に示すような一原子酸素を生成する酸素分子の励起によると推定される。

【化7】



式3

【0039】

この方法で生成される一原子酸素を用いる式2の反応はよって亜酸化窒素分解経路のそれと同様の方法で進む。

【0040】

本開示において提供される化学反応のメカニズムの説明は、結果の議論の枠組みを提案するためのものであり、決して本明細書に開示される発明の手順の実際の結果を限定するものではない。代替の説明は本明細書に含まれるいくつかの結果を十分に説明し得、知的議論に適し得るが、それらは決して本開示に記載される発明または分析の有効性を減じるものではない。

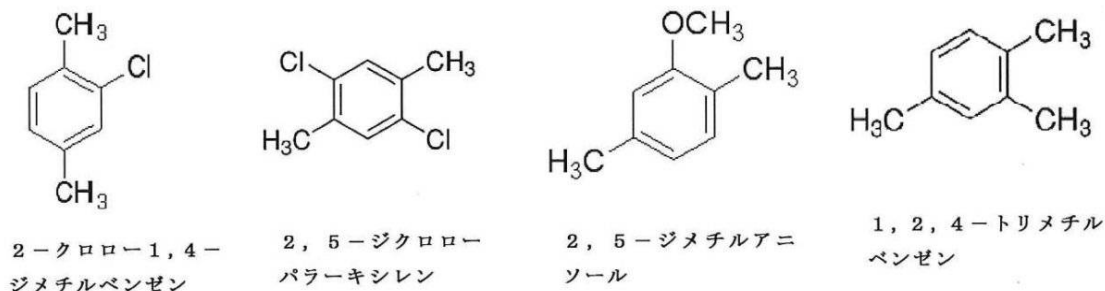
【0041】

反応管から流出する高温ガスの冷却が必要である。反応ガスの温度が高すぎる場合、反応性中間体が表面上に凝縮および接着する能力は大きく低減する。この目的のため、冷たい非反応性ガスを熱い反応流中に混合する装置が考案された。また、反応を増圧（超大気圧）下で進め、反応管の出口で膨張弁を用い、ガスがその逆転温度未満である場合、高温ガスのジュール＝トムソン効果冷却をもたらしてもよい。両方を行う方法は周知であり、任意で手順に組み込んでもよい。

【0042】

本方法は以下に示すもののような他の置換基まで拡張され得る。

【化8】



【0043】

なお、上記のような置換基（クロロ、ジクロロ、メトキシ、およびメチル）はこのプロセスにより反応性中間体およびそれらのその後のポリマーに修飾することができる限られた芳香族置換基ではない。また、パラシクロファンおよびこれより誘導される化合物はこのプロセスに限定されるものではない。芳香族環上のメタおよび/またはオルト配向性の置換基も実現可能な反応出発材料である。反応は亜酸化窒素またはその中間体反応生成物

と反応することができ、また芳香族環の存在により安定化される水素原子を含有するすべての化合物を含むように一般化することができる。一般的にはこうした水素原子はフェニル環の 位（ベンジル位）に位置する。芳香族環の 位から除去されるマイケル構造は、有機合成分野の当業者には周知のとおり、芳香族環の 位にある水素に同様の反応性を与えることが知られる。しかしながら、こうした水素原子の反応性は芳香族環の 位および／もしくはマイケル位またはベンゼンのような芳香族環に限定されない。有機化学分野の当業者に知られるように、多くの異なる環、縮合環、および非環系について他の芳香族安定化が知られる。こうした出発材料は好適には、除去され、出発材料を部分酸化することができる２つの水素原子の存在を有してもよい。これらの好適な材料は任意で二量体化、三量体化、多量体化、または重合体化する能力を有してもよい。本発明において用いられる例は p - キシレンである。

10

【 0 0 4 4 】

あるいは、前記出発材料とともにプラズマガスを用いて中間体酸化生成物を形成することができ、これはその後反応して出発材料の酸化形態である反応生成物を形成し得るが、これはモノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマーであり得る。

【 0 0 4 5 】

これらの反応の生成物に接触し得る反応性表面の、反応性中間体への露出前の表面のプラズマ洗浄を用いる処理は周知である。しかしながら、そのプロセスはコーティングまたはポリマーに必要な化学化合物のこの形成方法にとっては付随的なものである。

【 0 0 4 6 】

20

プラズマの形成方法については十分に実証され、プラズマ形成分野の当業者に知られている。反応 1 に記載したものと同様の方法を用いるこうしたプラズマ反応の一例である反応 2 はこの一般的な方法の別の実施形態である。

【 0 0 4 7 】

本反応はこの方法について特許請求されるすべての化合物で同様であるため、議論を目的として p - キシレンが用いられる。化学分野の当業者にとって同様の化合物の使用が同様の結果をもたらすことは明らかであり、したがって反応性における構造的差異の徹底的な議論が本発明の教示に補足することは、たとえあるとしても少ない。

【 0 0 4 8 】

（ 反 応 2 ）

30

直径 3 / 8 インチ × 長さ 1 2 インチの石英管に、ガス源（例えばアルゴンまたは窒素）に接続した 1 / 1 6 インチの 3 1 6 ステンレス鋼管を取り付ける。ステンレス鋼管は接地電極から短距離（約 5 mm ~ 1 5 mm）に配置する。プラズマ発生器（Infom Limited PVM - 400、20 ~ 50 kHz、0 ~ 6000 V）を 1 / 1 6 インチの管および接地電極に接続する。接地電極はガスが接地電極を通過後にアルゴン / p - キシレン混合物と混合することができるように配置および接続する。得られた混合物は直径 3 / 8 インチ × 長さ 1 2 インチの管に周囲温度 ~ 800 の範囲内の温度で通す。発生器にはキシレンまたは他の出発材料の反応をほぼ完了まで進めるのに十分な電力を供給する。出発材料の完全反応は必要でない。より低温（周囲温度 ~ 500）では、流出管中に固体が形成される。高温（500 ~ 650）では、管の生成物は冷却ガスと混合および／または冷却された固体もしくは液体標的に誘導し、ダイマーを凝縮させることができる。さらにより高温（650 ~ 800）では、管の生成物は冷却ガスと混合および／または冷却された固体もしくは液体標的に誘導し、モノマーを凝縮させることができる。凝縮したモノマーのその後の重合は急速に起こる傾向がある。

40

【 0 0 4 9 】

この手順から実質的に逸脱することなく、窒素のアルゴンおよび／または他の本質的に不活性なガスでの置換が可能である。また、本発明の範囲から顕著に逸脱することなく、電極極性、電極材料、包含材料および温度の変更が可能である。

【 0 0 5 0 】

p - キシレンの「モノマー」の凝縮は高温反応のため困難であるので、冷たい不活性ガ

50

スを反応生成物に添加することが有利である。これを行う方法は非常に簡単であり、よく知られている。

【 0 0 5 1 】

冷たいガスで反応生成物を冷却する方法の代わりに、高圧で反応を進め、反応生成物を低圧環境に膨張させる方法にはいくらかの利点がある。ジュール＝トムソン冷却が起こり、反応生成物は非常に急速に冷却される。その後の標的上への凝縮はより低い標的への熱負荷で行うことができる。

【 0 0 5 2 】

上記反応を変更し、得られたポリマーおよび反応生成物の物理的特性に変化を導入することができる。これを行う方法を以下に記載する。

【 0 0 5 3 】

(反応変更 1 : 誘電率の制御)

上述した反応の生成物について、反応生成物のガス流を冷たい固体表面に誘導する。表面標的はネオジム磁石 (S 8 4 、 K & J M a g n e t i c s) によりもたらされるような磁場に浸漬させる。モノマーの凝縮およびその後の重合は磁場中で急速に進むことができる。標的および磁石が重合プロセス中に同じ相対配向を維持する場合、誘電率のベースラインは上昇することとなる。標的に対する磁場の配向関係が重合または固相凝縮プロセス中に回転する場合、得られる誘電率は低下することとなる。

【 0 0 5 4 】

重合分子として p - キシリレンモノマーを用い、磁場の非存在下で上述したように反応を行う場合、堆積した材料の比誘電率は約 3 である。約 2 0 0 ~ 2 0 0 0 ガウスの磁束密度で上述したように材料を処理する場合、比誘電率は約 7 である。このように、磁場は誘電率を実質的に 2 倍超に増加させた。同様の方法で、他の塩、双極子、および有機酸の塩を凝固または重合中にエントロピー的に配向し、向上した高誘電率材料を生成することができる。誘電率は 1 0 ~ 1 0 0 0 % 超の範囲で向上する。

【 0 0 5 5 】

(反応変更 2 : 充填物の静電配向の制御)

上述した反応の生成物について、反応生成物のガス流を冷たい固体表面に誘導する。表面標的は高圧電源 (G 4 0 、 E m c o 、リード間隔 2 インチ、4 0 0 0 V) によりもたらされるような電場に浸漬させる。モノマーの凝縮およびその後の重合は電場中で急速に進むことができる。標的および電場が重合プロセス中に同じ相対配向を維持する場合、誘電率のベースラインは上昇することとなる。標的に対する電場の配向関係が重合または固相凝縮プロセス中に回転する場合、得られる誘電率は低下することとなる。

【 0 0 5 6 】

高誘電率材料としてマレイン酸塩とグアニジンを用い、電場の非存在下で上述したように反応を行う場合、堆積した材料の比誘電率は約 5 0 0 である。1 0 , 0 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0 V / m の電場密度で上述したように材料を処理する場合、比誘電率は約 2 5 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 である。このように、電場は誘電率を実質的にその特定の場合少なくとも 2 5 倍に増加させた。同様の方法で、他の塩、双極子、および有機酸の塩を凝固または重合中にエントロピー的に配向し、向上した高誘電率材料を生成することができる。誘電率は 5 0 ~ 1 0 0 0 0 % 超の範囲で向上する。

【 0 0 5 7 】

凝縮プロセス中の電場および / または磁場の使用は機械的強度を変更する。材料は強場での凝縮後に異方性でない場合があり得る。このように、この方法はこの手順により生成される反応生成物の機械的特性を制御する 1 つの方法である。

【 0 0 5 8 】

ここで図 3 を参照すると、本発明の原理に従って誘電率を増大させた材料を生成する方法の例を示す高レベルのフローチャートが示されている。チャンバーと呼ばれる部分は入口および出口を有する槽または入口および出口を有する管状構造を備えてもよい。チャンバー 2 1 0 は供給出発材料 2 0 0 を揮発する加熱された管または他の蒸発装置である。供

10

20

30

40

50

給出発材料 200 はチャンバー 201 において蒸発され、不活性ガス 205 と混合される。不活性ガス 205 はこれに限定されないがアルゴンのような不活性ガスの群のいずれかであってもよい。窒素のアルゴンおよび/または他の本質的に不活性なガスでの置換が可能である。ポンプおよび弁を用い、流体流をステーション間で推進および制御してもよい。

【0059】

限定しない例として、チャンバー 210 は電氣的に加熱される Inconel (ニッケル合金 600) 熱分解反応管を備えてもよい。管は大気圧で約 450 ~ 630 の温度まで加熱される。アルゴンガス単独、または亜酸化窒素のような反応性化合物も含む流動流が熱分解反応管に供給される。供給出発材料 200 はキシレン蒸気 (Aldrich #134449-4L) であってもよい。キャリアガス 205 が反応性化合物 (例えば、 N_2O) を含む場合、ガスの比率は約 1 : 1 (キシレン対亜酸化窒素) のモル化学量論比をもたらすように調節される。

10

【0060】

不活性ガスを含む揮発性混合物中の加熱された出発材料 200 は反応チャンバー 215 において一原子酸素と反応する。非常に反応性かつ一過性であるため、一原子酸素は反応チャンバー 215 において揮発性混合物と反応するのに利用可能でなければならない。上述したとおり、一原子酸素の供給源はキャリアガス 205 とともに供給されるガス状化合物、または個別 240 に、もしくはプラズマ発生器のような別の供給源 235 から供給されるガス状化合物であってもよい。

20

【0061】

RF 放電のような高電力エネルギー源に低圧の酸素 (O_2) ガスを露出させ、ガスをイオン化することにより一原子酸素プラズマを生成してもよい。あるいは、亜酸化窒素 (N_2O) のような化合物が反応のための一原子酸素を供給してもよい。このように、一原子酸素プラズマ発生器 235、一原子酸素化学化合物 (例えば、 N_2O) 供給源 240、または一原子酸素の別の適切な供給源が設けられている。

【0062】

上述の出発材料とともにプラズマガスを用いて中間体酸化生成物を形成することができ、これはその後反応して出発材料の酸化形態である反応生成物を形成し得、これはモノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマーであり得る。プラズマ発生器 235 はプラズマ反応チャンバー 220 にガスを供給する供給ガス 230 を備える。プラズマドライバ 225 は高電力エネルギーを提供し、ガスをイオン化する。

30

【0063】

ガスの比率は約 1 : 1 (キシレン対亜酸化窒素またはキシレン対一原子酸素プラズマ) のモル化学量論比をもたらすように調節される。例示的には、亜酸化窒素の増量はキシレンの部分および/または完全酸化とともに所望のシクロファンまたはそのポリマーの形成の減少をもたらす。この気相反応においては化学量論の厳密な制御が望まれる。

【0064】

反応生成物は反応チャンバー 235 に供給され、これは約 450 ~ 800 まで加熱されて、反応生成物の気化が促進される。気化した反応生成物 245 は低温収集表面 250 上に排出され、ここで反応生成物は凝縮し、固体を形成する。より高温 (650 ~ 800) では反応チャンバー 235 の生成物は十分に熱く、単量体 p-キシリレンはモノマー形態に維持される。

40

【0065】

冷却されたガラス容器上へのガスの凝縮は無色~クリーム色の固体の堆積をもたらした。この固体は 95% エタノールに部分的に可溶性である。この固体は GC 分析 (SRI #310、15m、メガボアカラム、FID 検出器) により [2, 2'] パラシクロファン (Aldrich #P225-5G-A) の試料と比較し、保持時間が同じであることを示した。

【0066】

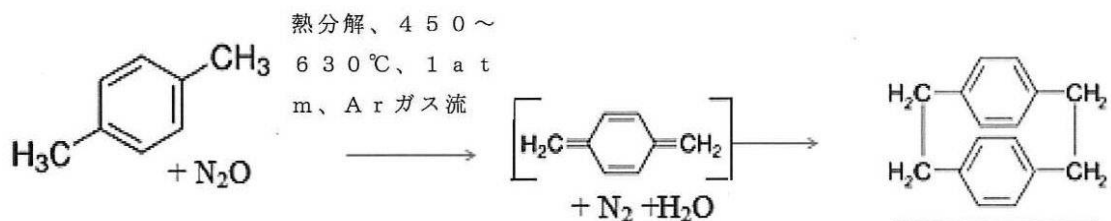
50

表面 250 上へのモノマーの急速な冷却はモノマーの液体凝縮およびモノマーのポリマーへの急速な重合をもたらす。こうして生成される膜はゴーハムプロセスにより生成されるパリレン膜と比較して同じように見える。増強なしで、凝固生成物の誘電率は約 3、電氣的破壊強度は約 100 V / ミクロンでほぼ同じ、熱い溶媒および冷たい溶媒両方への溶解度は検出可能レベル未満である。

【0067】

この反応では、反応性の中間体 p - キシリレンの反応性中間体が形成され、その後反応管 235 においてまたは基質 250 上への凝縮 245 中に二量体化され则认为られる。ダイマーを合成するのに用いられるこの反応は、既知の「ゴーハムプロセス」と比較して、ダイマーの全体的な合成収量の大幅な向上をもたらす、またダイマーの純度の大幅な向上をもたらす。反応物質の化学量論的量の変動は、本発明の範囲から実質的に逸脱することなく、より大きいまたは小さい収量および関連する純度をもたらす、より経済的なプロセスまたはより良好な全体的な生成効率を提供するよう調節してもよいと理解される。この反応から得られる材料のその後の精製は従来教示されたプロセスより達成するのがかなり容易な方法で行うことができる。反応を以下に示す。

【化 9】



【0068】

ステーション 235 での反応温度を > 650 °C まで上昇させると、キシリレンモノマーの堆積は中間体ダイマーの分離の必要なく固体基質標の上で直接進みうる。650 °C 超の反応温度での流出ガスの冷たいガラス板上への堆積は、パリレンポリマーの特性を示すエタノール不溶性物質の形成をもたらした。しかしながら、溶解度特性は材料がすべての一般的な溶媒（すなわちヘキサン、キシレン、酢酸エチル、エタノール、水）に不溶性であることを明確に示す。

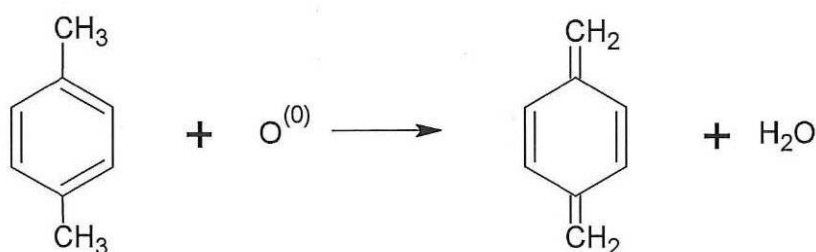
【0069】

反応メカニズムは亜酸化窒素の予備分解を含む経路を通じて進むと认为られる。亜酸化窒素は高温で熱分解しうるエネルギー的に不安定な分子である。反応の生成物は二原子窒素および一原子酸素である。一原子酸素は互いに反応して二原子酸素を形成することができるが、この反応は比較的遅い。純粋な熱分解が起こる温度の推定値は変動するが、1100 °C の推定値が引用されることが多い。以下の式 1 に示すようなこの反応の触媒作用はさまざまな金属酸化物および混合金属酸化物によって起こることが知られる。特定の触媒での亜酸化窒素分解に用いられるいくつかの温度は 350 °C と低い。

【化 10】



式 1



式 2

【 0 0 7 0 】

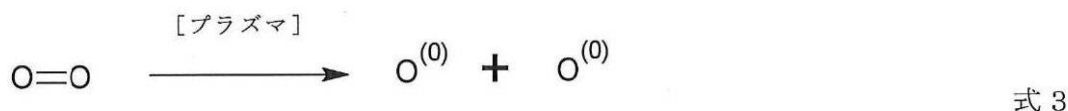
本プロセスの反応性種は亜酸化窒素の分解から生成される一原子酸素である可能性が非常に高い。この意味では、亜酸化窒素は反応性中間体である一原子酸素の送達のための便利なキャリアとみなすことができる。

【 0 0 7 1 】

亜酸化窒素反応と同様の方法で、反応物質として純粋な二原子酸素を用いることができる。しかしながら、実質的な量の所望の生成物を生成するには、酸素の活性化が必要である。酸素の活性化は式 3 に示すような一原子酸素を生成する酸素分子の励起によると考えられる。

【 化 1 1 】

10



【 0 0 7 2 】

この方法で生成される一原子酸素との反応はよって亜酸化窒素分解経路のそれと同様の方法で進む。

【 0 0 7 3 】

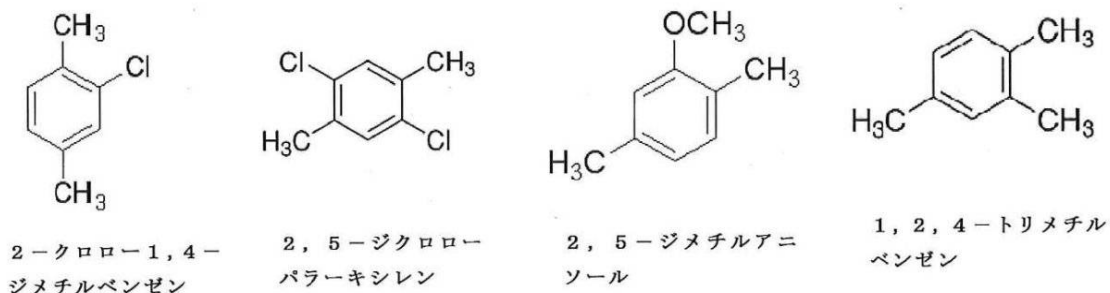
反応管 2 3 5 から流出する高温ガス 2 4 5 の冷却が必要である。反応ガスの温度が高すぎる場合、反応性中間体が表面上に凝縮および接着する能力は大きく低減する。この目的のため、冷たい非反応性ガスを熱い反応流中に混合する装置が考案された。反応は増圧（超大気圧）下で進めてもよい。したがって、反応管 2 3 5 の出口で膨張弁を用い、ガスがその逆転温度未満である場合、高温ガスのジュール＝トムソン効果冷却をもたらしてもよい。

20

【 0 0 7 4 】

本方法は以下に示すもののような他の置換基まで拡張され得る。

【 化 1 2 】



30

【 0 0 7 5 】

上記のような置換基（クロロ、ジクロロ、メトキシ、およびメチル）はこのプロセスにより反応性中間体およびそれらのその後のポリマーに修飾されることができる限られた芳香族置換基のみではない。また、パラシクロファンおよびこれより誘導される化合物はこのプロセスに限定されるものではない。芳香族環上のメタおよび/またはオルト配向性の置換基も実現可能な反応出発材料である。本反応はプラズマもしくは分解された亜酸化窒素から生成される一原子酸素またはその中間体反応生成物と反応でき、また芳香族環の存在により安定化される水素原子を含有するすべての化合物を含むように一般化することができる。一般的にはこうした水素原子はフェニル環の 位（ベンジル位）に位置する。芳香族環の 位から除去されるマイケル構造は、有機合成分野の当業者には周知のとおり、芳香族環の 位にある水素に同様の反応性を与えることが知られている。しかしながら、こうした水素原子の反応性は芳香族環の 位および/もしくはマイケル位またはベンゼンのような芳香族環に限定されない。有機化学分野の当業者に知られるように、多くの異なる環、縮合環、および非環系について他の芳香族安定化が知られる。こうした出発材料は

40

50

好適には、除去され、出発材料を部分酸化することができる2つの水素原子の存在を有してもよい。これらの好適な材料は任意で二量体化、三量体化、多量体化、または重合体化する能力を有してもよい。本発明において用いられる非限定的な例はp-キシレンである。

【0076】

本発明の好適な実施形態は、凝縮する反応生成物245を磁場または電場に露出させることによりポリマーの誘電率を増大させる。上述した反応の生成物について、反応生成物245のガス流は冷たい固体表面250に誘導される。例示的には、表面標的250はネオジム磁石(S84、K & J Magnetics)によりもたらされるような磁場255に浸漬させてもよい。他の磁場源を用いてもよく、本発明の範囲内に含まれることが意図される。モノマーの凝縮およびその後の重合は磁場255中で急速に進むことができる。標的および磁石が重合プロセス中に同じ相対配向を維持する場合、誘電率のベースラインは上昇することとなる。標的に対する磁場255の配向関係が重合または固相凝縮プロセス中に回転する場合、得られる誘電率は低下することとなる。

10

【0077】

重合分子としてp-キシリレンモノマーを用い、磁場の非存在下で上述したように反応を行う場合、堆積した材料の比誘電率は約3である。約200~2000ガウスの磁束密度255で上述したように材料を処理する場合、比誘電率は約7である。このように、磁場は誘電率を実質的に2倍超に増加させる。同様の方法で、他の塩、双極子、および有機酸の塩を凝固または重合中にエントロピー的に配向し、向上した高誘電率材料を生成することができる。誘電率は10~1000%超の範囲で向上する。

20

【0078】

別の実施形態では、表面標的250は高圧電源(G40、Emco、リード間隔2インチ、4000V)によりもたらされるような電場255に浸漬させる。モノマーの凝縮およびその後の重合は電場中で急速に進むことができる。標的および電場が重合プロセス中に同じ相対配向を維持する場合、誘電率のベースラインは上昇することとなる。標的に対する電場の配向関係が重合または固相凝縮プロセス中に回転する場合、得られる誘電率は低下することとなる。

【0079】

電場および/または磁場の存在下での誘電反応生成物の凝縮は、凝縮した誘電体の誘電率を増大させる。このステップはパリレンポリマー以外の化合物に適用してもよい。

30

【0080】

高誘電率材料としてマレイン酸塩とグアニジンを用い、電場の非存在下で上述したように凝縮ステップを行う場合、堆積した材料の比誘電率は約500である。10,000~30,000V/mの電場密度で上述したように材料を処理する場合、比誘電率は約2500~40000である。このように、電場は誘電率を実質的にその特定の場合少なくとも25倍に増加させる。同様の方法で、他の塩、双極子、および有機酸の塩を凝固または重合中にエントロピー的に配向し、向上した高誘電率材料を生成することができる。誘電率は50~10000%超の範囲で向上する。

【0081】

凝縮プロセス中の電場および/または磁場の使用は機械的強度を変更する。材料は強場での凝縮後に異方性でない場合があり得る。このように、この方法はこの手順により生成される反応生成物の機械的特性を制御する1つの方法である。

40

【0082】

本発明の例となる実施形態について記載したが、変更および変形が可能であり、そのすべては本発明の真の精神および範囲内に含まれることは明らである。上記説明について、操作のさまざまな順序、形態、内容、機能および態様を含む、本発明の要素およびステップの最適な関係は当業者にとって十分に明白であると考えられ、図面中に例示したものおよび本明細書中に記載したものに対するすべての同等の関係は本発明に含まれることを意図すると認識されるべきである。上記説明および図面は本発明から逸脱することなく行う

50

ことができる例示的な変更であり、その範囲は下記の特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。したがって、上述の説明は本発明の原理の単なる例示であるとみなされる。さらに、当業者は多数の変更および変形を容易に行うため、本発明を図示および記載した正確な構成および操作に限定することは望ましくなく、したがって、すべての適切な変更および均等物は特許請求される本発明の範囲内に含まれることを意図する。

【図 1】

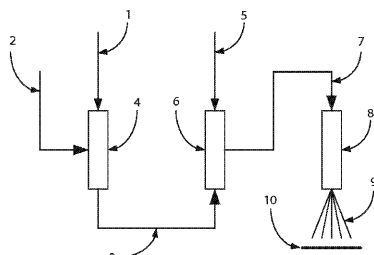


FIGURE 1

【図 2】

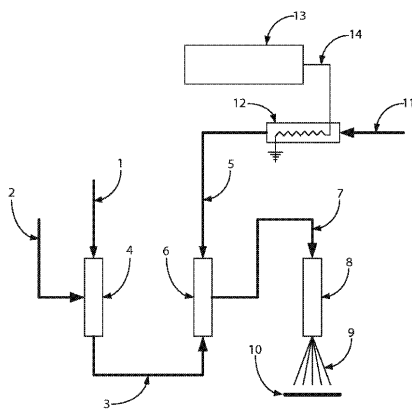
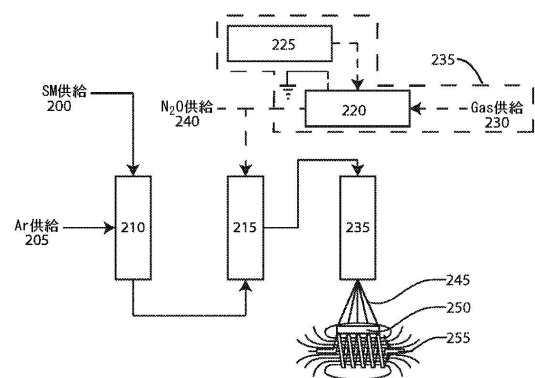


FIGURE 2

【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 デイビッド カーバー

アメリカ合衆国 ルイジアナ州 70820 バトン ルージュ ジーエスアールアイ アベニュー 8000

(72)発明者 シーン レイノルズ

アメリカ合衆国 ルイジアナ州 70809 バトン ルージュ 6929 コマース サークル
ナンバー5309

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 米国特許第03271471(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 2/82

C07C 13/70

CAPLUS/REGISTRY(STN)

JSTPLUS(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)