

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6309083号
(P6309083)

(45) 発行日 平成30年4月11日(2018.4.11)

(24) 登録日 平成30年3月23日(2018.3.23)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8F 8/32 (2006.01)	CO8F 8/32
CO8F 2/18 (2006.01)	CO8F 2/18
CO8F 212/14 (2006.01)	CO8F 212/14
CO8F 212/34 (2006.01)	CO8F 212/34

請求項の数 2 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-513960 (P2016-513960)
(86) (22) 出願日	平成26年4月22日 (2014.4.22)
(65) 公表番号	特表2016-522281 (P2016-522281A)
(43) 公表日	平成28年7月28日 (2016.7.28)
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/034944
(87) 国際公開番号	W02014/186095
(87) 国際公開日	平成26年11月20日 (2014.11.20)
審査請求日	平成29年4月5日 (2017.4.5)
(31) 優先権主張番号	61/823,161
(32) 優先日	平成25年5月14日 (2013.5.14)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

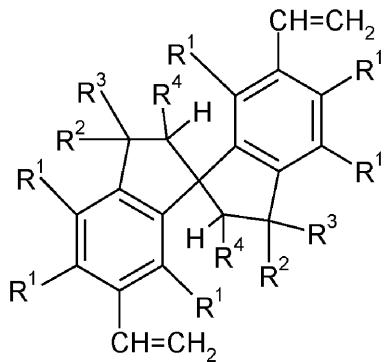
(54) 【発明の名称】堅固でかつ制御されたジビニル架橋剤によるアミノ含有ポリマー材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 前駆体ポリマー材料及び b) アミン化合物を含む反応混合物の反応生成物を含む、アミノ含有ポリマー材料であって、
 a) 前駆体ポリマー材料が、
 i) 1) 式(I)で表されるモノマー及び 2) 式(II)で表される第2のモノマーを含むモノマー混合物と、
 ii) フリーラジカル開始剤と、を含む重合性組成物の重合生成物を含む、前駆体ポリマー材料である、アミノ含有ポリマー材料。

【化1】



10

(I)

[式中、

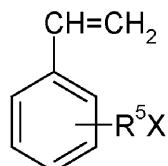
各R¹は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキルであり、少なくとも1つのR¹は水素であり、

各R²は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に環状アルキルを形成しているか、又は同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成しており；

各R³は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR²と一緒に環状アルキルを形成しているか、同じ炭素原子に結合しているR²と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成しているか、又は隣接する炭素原子に結合しているR⁴と一緒に炭素-炭素結合を形成しており；

各R⁴は、独立して、水素であるか、又は隣接する炭素原子に結合しているR³と一緒に炭素-炭素結合を形成する。]

【化2】



30

(II)

[式中、R⁵はアルキレンであり、Xはハロゲンである。]

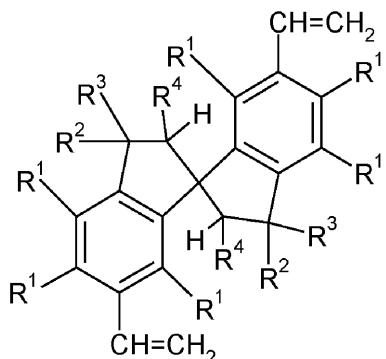
【請求項2】

a) モノマー混合物及びb) フリーラジカル開始剤を含む重合性組成物を調製することであって、

a) モノマー混合物が、i) 式(I)で表される第1のモノマー及びii) 式(II)で表される第2のモノマーを含むこと、

40

【化3】



10

(I)

[式中、

各R¹は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキルであつて、少なくとも1つのR¹は水素であり；

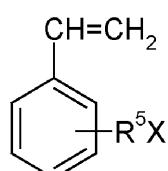
各R²は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に環状アルキルを形成しているか、又は同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成しており；

各R³は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR²と一緒に環状アルキルを形成しているか、同じ炭素原子に結合しているR²と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成しているか、又は隣接する炭素原子R⁴と一緒に炭素-炭素結合を形成しており；

各R⁴は、独立して、水素であるか、又は隣接する炭素原子に結合しているR³と一緒に、炭素-炭素結合を形成している。]

20

【化4】



30

(II)

[式中、R⁵はアルキレンであり、Xはハロゲンである。]；

前記重合性組成物を反応させて前駆体ポリマー材料を生成することと、

前記前駆体ポリマー材料をアミン化合物により処理して、アミノ含有ポリマー材料を生成することと、を含む、アミノ含有ポリマー材料の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は2013年5月14日出願の米国特許仮出願第61/823161号の利益を主張するものであり、その開示の全容をここに援用するものである。

【0002】

(技術分野)

アミノ含有ポリマー材料は、架橋剤としてフリーラジカル重合性スピロビスインダンを使用して調製される。得られるアミノ含有ポリマー材料及びアミノ含有ポリマー材料の製造方法が記載される。

【0003】

40

50

(背景)

高圧クロマトグラフィーカラムに使用されるイオン交換樹脂は、典型的にかけられる比較的高圧及び／又は高温に持ちこたえられるものであることが望まれる。多くの場合、圧力が高くなるほど分離能が向上する。通常、このようなイオン交換樹脂は、高圧及び／又は高温条件下での変形又は破碎に対し抵抗を持たせるために架橋される。例えば、高圧分離用の市販のイオン交換樹脂の多くは、ジビニルベンゼン架橋されており、かつイオン性基を提供するよう官能基化されているポリスチレンベースのものである。このような材料は、例えば、Ezzeldin et al., International Journal of Polymer Science, 2010, Article ID 684051に報告されている。

10

【0004】

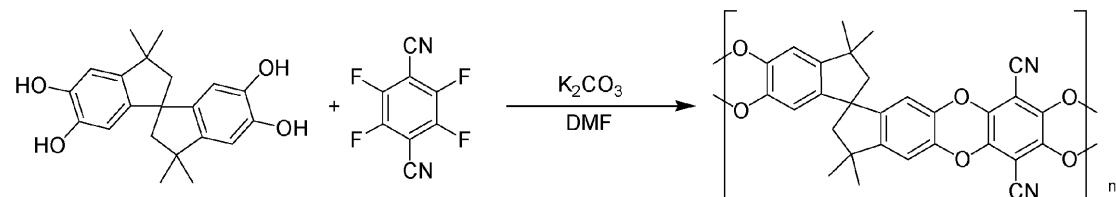
ポリマー材料は、スピロビスインダン含有材料を使用して調製してきた。例えば、反応スキームAは、5,5',6,6'-テトラヒドロキシ-3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダンと2,3,5,6-テトラフルオロテレフタロニトリルを反応させて、連結基として縮合ジオキシン環を有するポリマー材料を生成する反応を示す。これらのポリマー及びそれらの合成方法は、例えば、Budd et al., Chem. Commun., 2004, 230及び米国特許第7,690,514号(McKeown et al.)に詳述されている。

【0005】

【化1】

20

反応スキームA



【0006】

重合時間は長期にわたる傾向があり（例えば、数日間）、かつポリマーの生成に使用されるモノマーは多くの場合非常に高価である。

30

【0007】

(概要)

アミノ含有ポリマー材料及びこれらの材料の製造方法が提供される。より詳細には、アミノ含有ポリマー材料は、前駆体ポリマー材料をアミン化合物で処理することにより調製される。前駆体ポリマー材料は、堅固でかつ制御されたジビニル架橋剤を含有する重合性組成物から生成される。アミノ含有ポリマー材料は、陰イオン交換樹脂として使用できる。これらの陰イオン交換樹脂は、ジビニルベンゼンなどの一般的な架橋剤を使用して調製された同等のポリマー材料よりもガラス転移温度が高く、及び／又は耐圧性が高く、及び／又は熱安定性が改良されている。

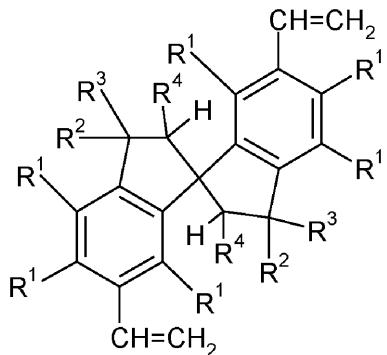
【0008】

40

第1の態様では、a)前駆体ポリマー材料及びb)アミン化合物を含有する反応混合物の反応生成物を含む、アミノ含有ポリマー材料が提供される。前駆体材料は、i)モノマー混合物及びii)フリーラジカル開始剤を含有する重合性組成物の重合生成物を含む。モノマー混合物は、1)式(I)で表される第1のモノマー

【0009】

【化2】



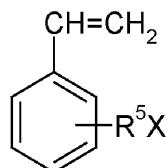
10

(I)

及び2)式(II)で表される第2のモノマー

【0010】

【化3】



20

(III)

を含有する。

【0011】

式(I)で表されるモノマーにおいて、各R¹は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキルであり、少なくとも1つのR¹は水素である。各R²は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に環状アルキルを形成しているか、又は同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成している。各R³は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR²基と一緒に環状アルキルを形成しているか、同じ炭素原子に結合しているR²基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成しているか、又は隣接する炭素原子に結合しているR⁴と一緒に炭素-炭素結合を形成している。各R⁴は、独立して、水素であるか、又は隣接する炭素原子に結合しているR³と一緒に炭素-炭素結合を形成している。式(II)で表されるモノマーにおいて、R⁵基はアルキレンであり、X基はハロゲンである。

30

【0012】

第2の態様では、アミノ含有ポリマー材料の製造方法が提供される。本方法は、a)モノマー混合物及びb)フリーラジカル開始剤を含有している重合性組成物を調製することを含む。モノマー混合物は、i)式(I)で表される第1のモノマー及びii)式(II)で表される第2のモノマーを含有する。式(I)で表される第1のモノマー及び式(II)で表される第2のモノマーは、上記のものと同じである。本方法は、重合性組成物を反応させて前駆体ポリマー材料を生成し、次にこの前駆体ポリマー材料をアミン化合物により処理して、アミノ含有ポリマー材料を生成することを更に含む。

40

【0013】

(詳細な説明)

アミノ含有ポリマー材料は、前駆体ポリマー材料をアミン化合物で処理することにより調製される。前駆体ポリマー材料は、架橋剤を含有している重合性組成物から生成され、

50

この架橋剤はフリーラジカル重合性スピロビスインダンモノマーである。アミノ含有ポリマー材料は、例えば、陰イオン交換樹脂として使用できる。

【0014】

用語「a」、「an」及び「the」は、「少なくとも1つの」と同じ意味で用いられ、記載された要素が1つ以上あることを意味する。

【0015】

用語「ハロゲン」は、ハロゲン原子のラジカルである一価の基を意味するハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素とすることができます。

【0016】

用語「アルキル」は、アルカンのラジカルである1価の基をいう。アルキル基は1～20個の炭素原子を有することができ、かつ直鎖状、分岐状、環状、又はこれらの組み合わせであってよい。アルキルが直鎖状であるとき、このアルキルは1～20個の炭素原子を有することができる。アルキルが分岐状又は環状であるとき、このアルキルは3～20個の炭素原子を有することができる。10

【0017】

用語「アルコキシ」は、式 - OR の一価の基を示し、式中、R は上記の通りのアルキル基である。

【0018】

用語「アリール」とは、芳香族炭素環化合物のラジカルである一価の基を意味する。アリール基は、少なくとも1個の芳香族炭素を有し、かつ芳香族炭素環に連結又は縮合している1～5個の任意選択的な環を有し得る。追加の環は、芳香族、脂肪族、又はこれらの組み合わせであることができる。アリール基は通常、5～20個の炭素原子を有する。20

【0019】

用語「アルカリール」は、少なくとも1個のアルキル基で置換されたアリール基を示す。アルカリール基は、6～40個の炭素原子を有する。アルカリール基は、多くの場合、5～20個の炭素原子を有するアリール基と、1～20個の炭素原子を有するアルキル基とを含有する。

【0020】

用語「アラルキル」は、少なくとも1個のアリール基で置換されたアルキル基を示す。アラルキル基は、6～40個の炭素原子を含有する。アラルキル基は、多くの場合、1～20個の炭素原子を有するアルキル基と、5～20個の炭素原子を有するアリール基とを含有する。30

【0021】

用語「炭素環基」は、脂肪族又は芳香族炭素環構造を示す。炭素環基は、飽和、部分不飽和、又は不飽和であることができる。炭素環基は、多くの場合、5～20個の炭素原子を含有する。

【0022】

用語「ポリマー」は、1種のモノマーから調製したポリマー材料、例えばホモポリマー、又は2種もしくはそれ以上のモノマーから調製した材料、例えばコポリマー、ターポリマーなど、の両方を意味する。同様に、用語「重合させる」は、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどであり得るポリマー材料の調製プロセスを意味する。40

【0023】

第1の態様では、a) 前駆体ポリマー材料及びb) アミン化合物を含有する反応混合物の反応生成物を含む、アミノ含有ポリマー材料が提供される。前駆体材料は、i) モノマー混合物及びii) フリーラジカル開始剤を含有する重合性組成物の重合生成物を含む。モノマー混合物は、フリーラジカル重合性基を2つ有するスピロビスインダンモノマーである第1のモノマーと、ハロアルキル基で置換されたスチレンである第2のモノマーと、を含有する。

【0024】

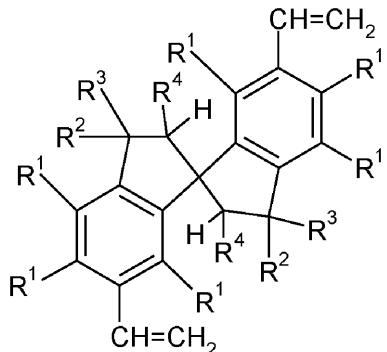
フリーラジカル重合性基を2つ有するスピロビスインダンモノマーは、式(I)で表さ

50

れる架橋剤である。2つのフリーラジカル重合性基はビニル基である。

【0025】

【化4】



10

(I)

【0026】

式(I)で表される第1のモノマーにおいて、各R¹は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキルであり、少なくとも1つのR¹は水素である。各R²は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に環状アルキルを形成しているか、又は同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成している。各R³は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR²基と一緒に環状アルキルを形成しているか、同じ炭素原子に結合しているR²基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成しているか、又は隣接する炭素原子に結合しているR⁴と一緒に炭素-炭素結合を形成している。各R⁴は、独立して、水素であるか、又は隣接する炭素原子に結合しているR³と一緒に炭素-炭素結合を形成している。

20

【0027】

式(I)中、各R¹は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキルである。R¹に好適なハロゲン基としては、塩素及び臭素が挙げられるが、これらに限定されない。好適なアルキル基は、多くの場合、20個までの炭素原子、10個までの炭素原子、6個までの炭素原子、又は4個までの炭素原子を有する。例えばこのアルキル基は1~10個の炭素原子、3~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、3~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有し得る。好適なアリール基は、多くの場合、12個までの炭素原子、10個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有する。多くの実施形態において、アリール基はフェニルである。好適なアルカリール基及びアラルキル基は、多くの場合、12個までの炭素原子、10個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有するアリール基を有し、10個までの炭素原子、6個までの炭素原子、又は4個までの炭素原子を有するアルキル基を有する。アルカリール基の例は、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有する1種以上のアルキル基で置換されたフェニルである。アラルキル基の例は、フェニルで置換された1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基である。

30

【0028】

式(I)中、各R²は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に環状アルキルを形成しているか、又は同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成している。好適なアルキル基は、多くの場合、20個までの炭素原子、10個までの炭素原子、6個までの炭素原子、又は4個までの炭素原子を有する。例えば、アルキル基は、1~10個の炭素原子、3~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、3~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有し得る。好適なアリール基は

40

50

、多くの場合、12個までの炭素原子、10個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有する。多くの実施形態において、アリール基はフェニルである。好適なアルカリール基及びアラルキル基は、多くの場合、12個までの炭素原子、10個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有するアリール基と、10個までの炭素原子、6個までの炭素原子、又は4個までの炭素原子を有するアルキル基と、を有する。アルカリール基の例は、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有する1種以上のアルキル基で置換されたフェニルである。アラルキル基の例は、フェニルで置換された1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基である。

【0029】

10

R^2 及び R^3 の組み合わせにより形成される好適な環状アルキル基は、10個までの炭素原子、8個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有することができる。多くの実施形態において、環状アルキル基は、3~8個の炭素原子又は3~6個の炭素原子を有する。環状アルキル基は、場合により1つ以上の炭素環に縮合させることができる。各炭素環は、典型的には、10個までの炭素原子、8個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有するものであり、かつ芳香族（すなわち、不飽和）、部分不飽和、又は飽和であってよい。縮合炭素環は、多くの場合、ベンゼン環である。縮合炭素環を1つ以上有する環状アルキルの例は、フルオレニル（すなわち、フルオレンの一価の基）である。

【0030】

20

各 R^3 は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合している R^2 基と一緒に環状アルキルを形成しているか、同じ炭素原子に結合している R^2 基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成しているか、又は隣接する炭素原子に結合している R^4 と一緒に炭素-炭素結合を形成している。好適なアルキル基は、多くの場合、20個までの炭素原子、10個までの炭素原子、6個までの炭素原子、又は4個までの炭素原子を有する。例えばこのアルキル基は1~10個の炭素原子、3~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、3~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有し得る。好適なアリール基は、多くの場合、12個までの炭素原子、10個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有する。多くの実施形態において、アリール基はフェニルである。好適なアルカリール基及びアラルキル基は、多くの場合、12個までの炭素原子、10個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有するアリール基と、10個までの炭素原子、6個までの炭素原子、又は4個までの炭素原子を有するアルキル基と、を有する。アルカリール基の例は、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有する1種以上のアルキル基で置換されたフェニルである。アラルキル基の例は、フェニルで置換された1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するアルキル基である。 R^2 及び R^3 の組み合わせにより形成される好適な環状アルキル基は、10個までの炭素原子、8個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有することができる。多くの実施形態において、環状アルキル基は、3~8個の炭素原子又は3~6個の炭素原子を有する。環状アルキル基は、場合により1つ以上の炭素環に縮合させることができる。各炭素環は、典型的には、10個までの炭素原子、8個までの炭素原子、又は6個までの炭素原子を有するものであり、かつ芳香族（すなわち、不飽和）、部分不飽和、又は飽和であってよい。縮合炭素環は、多くの場合、ベンゼン環である。縮合炭素環を1つ以上有する環状アルキルの例は、フルオレニル（すなわち、フルオレンの一価の基）である。

【0031】

30

各 R^4 は、独立して、水素であり、又は隣接する炭素原子に結合している R^3 と一緒に、炭素-炭素結合を形成する。

【0032】

40

式(I)で表されるモノマーのいくつかの具体的な実施形態では、 R^1 は水素又はハロゲンであり、 R^2 は1~10個の炭素原子（例えば、1~6個の炭素原子、1~4個の炭素原子、1~3個の炭素原子、又は1個の炭素原子）を有するアルキルであり、 R^3 は1

50

～10個の炭素原子（例えば、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子、1～3個の炭素原子、又は1個の炭素原子）を有するアルキルであり、かつR⁴は水素である。式(I)で表されるモノマーの他の1つ以上の具体的な実施形態では、各R¹は水素であり、R²は1～6個の炭素原子（例えば、1～4個の炭素原子、1～3個の炭素原子、又は1個の炭素原子）を有するアルキルであり、R³は1～6個の炭素原子（例えば、1～4個の炭素原子、1～3個の炭素原子、又は1個の炭素原子）を有するアルキルであり、及びR⁴は水素である。式(I)で表されるモノマーの更により具体的な実施形態では、各R¹は水素であり、R²はメチルであり、R³はメチルであり、かつR⁴は水素である；このモノマーは3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジビニルである。

10

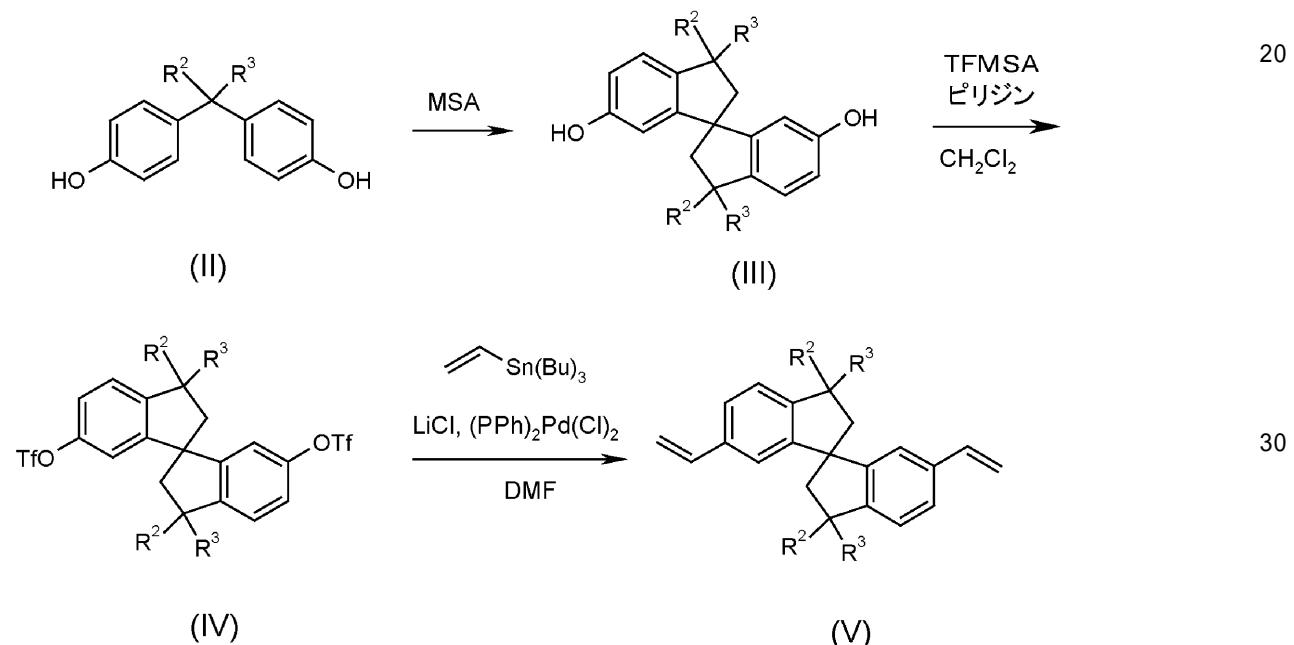
【0033】

式(I)で表されるモノマーは、何らかの既知の方法を使用して調製することができる。例えば、モノマーは、反応スキームBで示す通りに調製することができ、又はR¹及びR⁴は水素であり、かつR²及びR³はアルキル又は水素である。

【0034】

【化5】

反応スキームB



【0035】

式(II)で表されるビスフェノール化合物を、メタンスルホン酸(MSA)と反応させて、式(III)で表されるスピロビスインダン-6,6'-ジオール化合物を生成する。ピリジン及び塩化メチレンなどの溶媒の存在下で、スピロビスインダン-6,6'-ジオールをトリフルオロメタンスルホン酸無水物(TFMSA)と反応させて、式(IV)で表されるスピロビスインダン-6,6'-ビストリフレート化合物を生成することができる。このスピロビスインダン-6,6'-ビストリフレート化合物を、続いてステイルカップリング反応にかけて、式(V)で表されるスピロビスインダン-6,6'-ジビニル化合物を生成することができる。すなわち、式(IV)で表される化合物を、塩化リチウム、パラジウム触媒、及びジメチルホルムアミド(DMF)などの溶媒の存在下でビニルトリブチルスズと反応させて、重合性基を導入することができる。この合成アプローチについての詳細は、実施例の節の、「式(II)で表される化合物としてビスフェノールAから出発するモノマー-3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジビニルの調製」において更に記載する。

20

【0036】

40

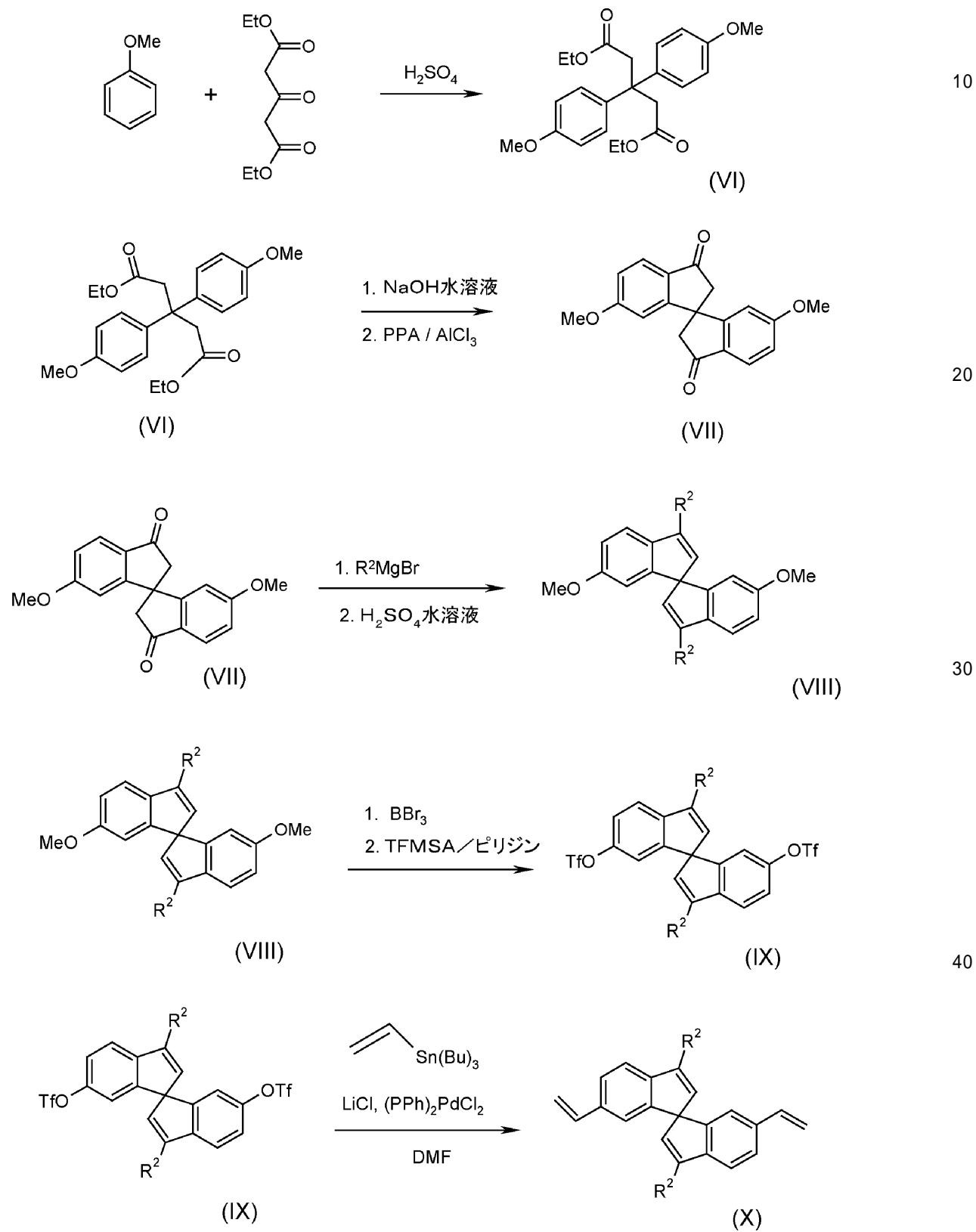
50

式(Ⅰ)のモノマーは、反応スキームに示す通りに調製することができ、式中、R³及びR⁴は、一緒に炭素-炭素二重結合を形成し、かつR²はアルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキル(aralkyl C)である。

【0037】

【化6】

反応スキームC



【0038】

50

ジオンの形成に関する化学（化合物（VII））はOrg. Lett. 2008, 10, 2641に報告されている。より詳細には、ジエチル-1,3-アセトンジカルボキシラート及びメトキシベンゼンを、スルホン酸の存在下で反応させて、化合物（VII）を生成する。この反応後、加水分解、次にポリリン酸（PPA）及び三塩化アルミニウム（AlCl₃）により介在されるフリーデルクラフツアシル化により、化合物（VII）を生成する。グリニヤール反応を使用して、ジオン（化合物（VII））から様々な式（I）で表されるモノマーを調製することができる。この種類の反応は、グリニヤール試薬としてR²MgBrを使用する反応スキームCにおいて例示される。硫酸水溶液による処理後に無水スピロビスインダン（化合物（VIII））が生成される。化合物（VIII）を三臭化ホウ素（BBr₃）と反応させて、メチル基をヒドロキシル基に変換する。次に、ヒドロキシル基を、ピリジン及び塩化メチレンなどの溶媒の存在下でトリフルオロメタンスルホン酸無水物（TFMSA）と反応させて、トリフラート基を有する化合物（IX）を生成する。このトリフラート基を、塩化リチウム、パラジウム触媒、及びN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）などの溶媒の存在下でビニルトリブチルスズと反応させる。多くの場合、スタイルカップリング反応と呼ばれるこの反応により、化合物（X）に示す通りの重合性基が導入される。

【0039】

モノマー混合物は、エチレン性不飽和基を1つ有するモノマーの総モル数に基づき、25モルパーセントまでの式（I）で表される架橋剤を含有する。すなわち、式（I）で表される架橋剤のモルパーセントは、[（式（I）で表される架橋剤のモル数 ÷ （式（II）で表される第2のモノマーのモル数 + エチレン性不飽和基を1つ有する任意選択的なモノマーのモル数）×100]に等しい。式（I）で表される架橋剤が25モルパーセント超使用される場合、得られるポリマー材料は、多くの用途に関し架橋されすぎている状態である場合がある。例えば、得られるポリマー材料が非常にもろいものである場合がある。いくつかの実施形態では、モノマー混合物は、式（I）で表される架橋剤を20モルパーセントまで、15モルパーセントまで、10モルパーセント、又は5モルパーセントまで含有する。多くの場合、重合性組成物は、モノマー混合物中の、エチレン性不飽和基を1つ有するモノマーのモル数に基づき少なくとも1モルパーセントの式（I）で表される架橋剤を含有する。式（I）で表される架橋剤が1モルパーセント未満使用される場合、得られるポリマー材料は、多くの用途で容易に変形してしまうであろう。モノマー混合物は、多くの場合、式（I）で表される架橋剤を少なくとも2モルパーセント、少なくとも5モルパーセント、又は少なくとも10モルパーセント含有する。いくつかの実施形態では、モノマー混合物1~25モルパーセントの範囲、1~20モルパーセントの範囲、1~15モルパーセントの範囲、1~10モルパーセントの範囲、2~25モルパーセントの範囲、2~20モルパーセントの範囲、2~10モルパーセントの範囲、5~25モルパーセントの範囲、5~20モルパーセントの範囲、5~10モルパーセントの範囲、10~25モルパーセントの範囲、又は10~20モルパーセントの範囲の量で式（I）で表される架橋剤を含有する。

【0040】

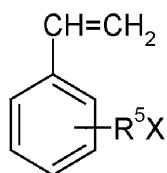
モノマー混合物中のモノマーの合計重量の観点から記載すると、重合性組成物は、多くの場合、60重量%までの式（I）で表される架橋剤を含有する。例えば、重合性組成物には、50重量%まで、40重量%まで、30重量%、又は20重量%まで式（I）で表される架橋剤を含有させることができる。重合性組成物は、典型的には、少なくとも1重量%、少なくとも2重量%、少なくとも5重量%、又は少なくとも10重量%の式（I）で表される架橋剤を含有する。

【0041】

式（I）の架橋剤に加え、モノマー混合物は、式（II）で表される第2のモノマーを含有する。

【0042】

【化7】



(I I)

【0043】

式(II)で表される第2のモノマーにおいて、R⁵基はアルキレンであり、及びX基はハロゲンである。好適なアルキレン基は、多くの場合、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子、又は1～3個の炭素原子を有する。ハロゲン基Xは、多くの場合、塩素又は臭素である。-R⁵X基は、典型的には、ビニル基に対しオルト又はパラ位に位置する。

【0044】

式(II)で表される化合物のいくつかの例において、-R⁵X基はメチルクロリドである。すなわち、式(II)で表される化合物のいくつかの例は、4-ビニルベンジルクロリド及び2-ビニルベンジルクロリドである。

【0045】

いくつかのモノマー混合物は、式(I)で表される第1のモノマー及び式(II)で表される第2のモノマーのみを含有する。これらのモノマー混合物には、例えば、式(I)で表される第1のモノマーを1～60重量%、及び式(II)で表される第2のモノマーを40～99重量%含有させることができる。例えば、モノマー混合物には、2～50重量%の第1のモノマー及び50～98重量%の第2のモノマー、5～40重量%の第1のモノマー及び60～95重量%の第2のモノマー、10～30重量%の第1のモノマー及び70～90重量%の第2のモノマー、10～20重量%の第1のモノマー及び80～90重量%の第2のモノマー、又は5～20重量%の第1のモノマー及び80～95重量%の第2のモノマーを含有させることができる。

【0046】

式(I)で表される第1のモノマー及び式(II)で表される第2のモノマーに加え、モノマー混合物には、任意選択的に、エチレン性不飽和基を1つ有するモノマーを含有させることができる。これらの任意選択的なモノマーは、多くの場合、スチレン、1つ以上のアルキル基で置換されたスチレン、アルキル(メタ)アクリレート、又はこれらの組み合わせである。スチレンの置換基として使用することのできる好適なアルキル基は、多くの場合、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する。アルキル基で置換されたスチレンの例としては、エチレンスチレン及びtert-ブチルスチレンが挙げられるがこれらに限定されない。好適なアルキル(メタ)アクリレートは、典型的には、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基を有する。アルキル(メタ)アクリレートの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-メチル-2-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘプチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソトリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等を挙げることができるが、これらに限定されない

10

20

30

40

50

。多くの実施形態において、アルキル(メタ)アクリレートはアルキルメタクリレートである。

【0047】

これらの任意選択的な第3のモノマーを使用する場合、それらは典型的には式(I1)で表されるモノマーをある程度置き換えることができる。このような置換をなすことで、例えば、最終的なアミノ含有ポリマー材料に利用可能なアミノ基の量を変更することができる。いくつかの用途では、アミノ基の数を最大化させるためにはアミノ含有ポリマー材料を陰イオン交換樹脂として使用することが望ましい。すなわち、任意選択的な第3のモノマーの量は、多くの場合、最小限に抑えられる。モノマー混合物は、典型的には、モノマー混合物中のモノマーの合計重量に基づき、任意選択的な第3のモノマーを30重量%未満、20重量%未満、10重量%未満、5重量%未満、2重量%未満、又は1重量%未満含有する。10

【0048】

いくつかの実施形態では、式(I)で表されるものではない追加の架橋剤をモノマー混合物に追加することができる。好適な追加の架橋剤は、エチレン性不飽和基を複数(例えば、2~4)有し、かつモノマー混合物中の式(I)で表される架橋剤及び第2のモノマーと混和性のものである。追加の架橋剤は、多くの場合、疎水性になるよう選択される。好適な追加の架橋剤としては、ポリビニル芳香族モノマー又は複数の(メタ)アクリロイル基を有する脂肪族(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0049】

用語「ポリビニル芳香族モノマー」は、式(I)で表されるものではなく、かつそれぞれ芳香族炭素環基に結合しているビニル基を複数(例えば、2又は3個)有するモノマーを指す。香族炭素環基は、少なくとも1個の芳香族炭素環を有するものであり、かつ芳香族炭素環に連結又は縮合している1~5個の追加の環を有し得る。追加の環は、芳香族、脂肪族、又はこれらの組み合わせであってよい。好適な追加の架橋剤としては、ジビニルベンゼン、1つ以上のアルキル基で置換されたジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、1つ以上のアルキル基で置換されたトリビニルベンゼンが挙げられるがこれらに限定されない。20

【0050】

脂肪族(メタ)アクリレートである好適な追加の架橋剤としては、2~4個のメタクリロイル基を有するものが挙げられる。2個の(メタ)アクリロイル基を有する脂肪族(メタ)アクリレートの例としては、様々なアルキレンジオールジ(メタ)アクリレート(例えば、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート)及び様々なアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、例えば、商標BISOMER E P 100 DMAでCognis社(ドイツ)から市販のもの)、が挙げられるがこれらに限定されない。(メタ)アクリロイル基を3個有する脂肪族(メタ)アクリレートの例としては、トリメチロールプロパントリ(メチル)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メチル)アクリレート及びプロポキシル化トリメチロールプロパントリ(メチル)アクリレート、例えば、商標CD501でSartomer社(Exton, PA)から市販の材料が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を4個有する脂肪族(メタ)アクリレートの例としては、ジ-トリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート及びペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートが挙げられるがこれらに限定されない。多くの実施形態において、(メタ)アクリロイル基はメタクリロイル基である。3040

【0051】

重合性組成物において式(I)で表される架橋剤と組み合わせて追加の架橋剤を使用するとき、架橋剤の合計量は、25モルパーセント(エチレン性不飽和基を1個有するモノマーの合計重量に基づく)までとすることができます、但し、式(I)で表される架橋剤の量は少なくとも1モルパーセントとする。モルパーセントは第2のモノマーのモル数に基づく50

くものとする。いくつかの実施形態では、重合性組成物には、式(I)で表される架橋剤を1~24モルパーセントと、追加の架橋剤を1~24モルパーセントとを含有させることができる。典型的には、式(I)で表される架橋剤は、重合性組成物中の架橋剤の合計モル数の少なくとも5%である。例えば、式(I)で表される架橋剤は、重合性組成物中の架橋剤の合計モル数の少なくとも10%、少なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、又は少なくとも95%である。

【0052】

様々なモノマーに加え、重合性組成物(すなわち、モノマー混合物と、重合反応に関与するその他の反応物質と、存在させることのできる何らかの溶媒とを加え合わせたもの)には、典型的には、フリーラジカル重合反応のための開始剤を含有させる。任意の好適なフリーラジカル開始剤を使用できる。いくつかの実施形態では、フリーラジカル開始剤は、室温超の温度で活性化し得る熱開始剤である。他の実施形態では、フリーラジカル開始剤はレドックス開始剤である。好適なフリーラジカル開始剤は、典型的には、重合性組成物に含有させるモノマーと混和性なものが選択される。フリーラジカル開始剤は、典型的には、0.05~10重量%の範囲、0.05~5重量%の範囲、0.05~2重量%の範囲、0.05~1重量%の範囲、0.1~5重量%の範囲、0.2~5重量%の範囲、0.5~5重量%の範囲、0.1~2重量%の範囲、又は0.1~1重量%の範囲の量で存在する。重量%は、重合性組成物中の合計モノマー重量に基づくものである。開始剤の種類及び量の両方が重合速度に作用し得る。

【0053】

好適な熱開始剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物が挙げられる。アゾ化合物の例としては、商標VAZOとしてE.I.duPont de Nemours社(Wilmington, DE)から市販の、例えば、VAZO 64[多くの場合、AIBNと称される(2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル))]及びVAZO 52(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル))が挙げられる。他のアゾ化合物には、和光純薬工業株式会社米国支社(Richmond, VA)から市販のものがあり、例えば、V-601(ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート))、V-65(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル))、及びV-59(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))などがある。有機過酸化物としては、ビス(1-オキソアリール)過酸化物、例えば、過酸化ベンゾイル(BPO)、ビス(1-オキソアルキル)ペルオキシド、例えば、過酸化ラウロイル、及び過酸化ジアルキル、例えば、過酸化ジクミル又はジ-tert-ブチルペルオキシド及びこれらの混合物が挙げられるがこれらに限定されない。熱開始剤を活性化するのに必要とされる温度は、多くの場合、25~160、30~160、又は40~160の範囲である。

【0054】

好適なレドックス開始剤としては、アリールスルフィネート塩、トリアリールスルホニウム塩、又はN,N-ジアルキルアニリン(例えば、N,N-ジメチルアニリン)と、酸化状態の金属、過酸化物、又はパーサルフェートが挙げられる。具体的なアリールスルフィネート塩としては、テトラアルキルアンモニウムアリールスルフィネート、例えば、テトラブチルアンモニウム4-エトキシカルボニルベンゼンスルフィネート、及びテトラブチルアンモニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルフィネートなどが挙げられる。具体的なトリアリールスルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウムカチオンと、PF₆⁻、AsF₆⁻、及びSbF₆⁻から選択されるアニオンとを有するものが挙げられる。好適な金属イオンとしては、例えば、第3族の金属イオン、遷移金属、及びランタニド金属が挙げられる。具体的な金属イオンとしては、Fe(III)、Co(III)、Ag(I)、Ag(II)、Cu(II)、Ce(III)、Al(III)、Mo(VI)、及びZn(II)が挙げられるがこれらに限定されない。好適な過酸化物としては、

10

20

30

40

50

過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等が挙げられる。好適な過硫酸としては、例えば、過硫酸アンモニウム、テトラアルキル過硫酸アンモニウム（例えば、テトラブチル過硫酸アンモニウム）等が挙げられる。

【0055】

更に別の態様では、アミノ含有ポリマー材料の調製方法が提供される。本方法は、モノマー混合物、フリーラジカル開始剤、及び任意選択的な有機溶媒を含有する重合性組成物を調製することを含む。本方法は、重合性組成物をフリーラジカル重合にかけて前駆体ポリマー材料を生成することを更に含む。重合は、バルク重合法、溶液重合法、懸濁重合法、又は乳化重合法などの任意の既知の重合プロセスを使用して進行させることができる。この前駆体ポリマー材料を続いてアミン化合物で処理して、アミノ含有ポリマー材料を生成する。

10

【0056】

バルク重合法では、前駆体ポリマー材料を生成するために使用される重合性組成物に含まれる有機溶媒は少量であり、又は全く含まれない。溶液重合法では、モノマー混合物中の様々なモノマーは混和性の有機溶媒に溶解されている。好適な有機溶媒としては、エチレンアセテート、アミルアセテート(*n*-ペンチルアセテート)、トルエン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、及びメチルエチルケトンが挙げられるがこれらに限定されない。固形分は、任意の好適な量(%)で重合性組成物に使用できる。しかしながら、固形分量(%)が低すぎる場合、重合生成物から除去する必要のある溶媒量は増加する。更に、固形分量(%)を低くすると重合速度に悪影響が出る恐れがある。一方、固形分量(%)が高すぎる場合、重合組成物は許容できないほどの高粘度を有し得る。固形分量(%)は、多くの場合、重合性組成物の合計重量に基づき0.5～80重量%、1～80重量%、10～80重量%、20～80重量%、1～60重量%、10～60重量%、20～60重量%、1～40重量%、10～40重量%、20～40重量%、1～20重量%、10～20重量%、又は1～10重量%の範囲である。

20

【0057】

重合性組成物の固形分(%)に加え、重合温度、開始剤、及び開始剤の量を選択することで重合速度を調整することもできる。重合速度は、典型的には、温度を上げること、及び/又はより多量の開始剤を添加することにより増加する。

【0058】

30

バルク重合法又は溶液重合法を使用して調製される前駆体ポリマー材料は、多くの場合、洗浄時に容易に粉碎され(broken apart)、任意の残存モノマーを除去できるモノリスである。洗浄した生成物を乾燥させて粉末を生成することができる。ポリマー材料は、高温で2次硬化(post-cured)させることもできる。高温での2次硬化により、反応混合物中の重合性基の変換度を上昇させることができる。高温での2次硬化により、ポリマー材料のガラス転移温度を増加させることができ、高温下でのポリマー材料の変形耐性を向上させることができ、あるいはこれらの両方をかなえることができる。2次硬化温度は、100超、130超、又は150超とすることができる。2次硬化温度は、前駆体ポリマー材料の分解温度未満とする。

【0059】

40

あるいは、懸濁重合法を使用して、架橋した前駆体ポリマー材料を生成することができる。この種類の重合方法では、モノマー混合物及びフリーラジカル開始剤を含有する有機相を調製する。モノマーと混和性の任意選択的な有機溶媒も有機相の一部分とすることができます。有機相は、水及び懸濁剤を含有する水相に懸濁する。すなわち、重合性組成物は、有機相及び分離性の水相の両方を含有する。典型的には、重合性組成物を十分に攪拌して、水相の中に有機相の液滴を生成する。重合が進行するにつれ、懸濁した液滴内にポリマーネットワークが成長し、結果としてポリマービーズが形成される。

【0060】

懸濁重合法では、有機相組成物は、通常、バルク及び溶液重合法について上記のものと同じ構成要素を含有する。上記の架橋剤モノマーと同じモル%が有機相に好適である。重

50

合性組成物に使用される上記のフリーラジカル開始剤と同じ量が有機相に好適である。

【0061】

上記のバルク重合法同様、懸濁重合法のための有機相は、多くの場合、有機溶媒を含有しない。フリーラジカル開始剤及び架橋剤は、典型的には、第2のモノマー中に直接溶解される。有機溶媒が存在する場合、有機相の固形分量(%)は、多くの場合、有機相の合計重量に基づき少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、又は少なくとも98重量%である。

【0062】

有機相は水相に懸濁される。水相の有機相に対する体積比は、典型的には、1:1超である。すなわち、水相の体積は有機相の体積を超過する。水相:有機層の体積比は、多くの場合、少なくとも2:1、少なくとも3:1、少なくとも4:1、又は少なくとも5:1である。有機相液滴を懸濁させるための不活性媒体として機能するのに加え、水相は、重合反応中に生じた熱を消散させる。

10

【0063】

懸濁重合法のための水相は、有機相液滴の形成を促進する懸濁剤を含有する。懸濁剤は、水相及び有機相間の界面張力を改変する。更に、懸濁剤は、有機相液滴の立体安定化を提供する。この分子中の原子配列安定性は、重合プロセス中の凝集粒子の形成を最小化又は阻止する傾向がある。

【0064】

懸濁剤は、多くの場合、セルロースポリマー(例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、及びヒドロキシブチルメチルセルロース)、ゼラチン、ポリ(ビニルアルコール)、部分加水分解したポリ(ビニルアルコール)、(メタ)アクリレートポリマー(例えば、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(メタクリル酸)ナトリウム、及びエチレン-無水マレイン酸コポリマーなどの非イオン性界面活性剤である。その他の好適な懸濁剤としては、ポリ(スチレンスルホネート)(例えば、ポリ(スチレンスルホナート)ナトリウム)、タルク、ヒドロキシアパタイト、硫酸バリウム、カオリン、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、及び水酸化アルミニウムが挙げられる。

20

【0065】

水相中の懸濁剤の量は、多くの場合、少なくとも0.05重量%、少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%、又は少なくとも0.5重量%である。懸濁剤の量は、ポリマービーズの寸法に影響し得る(すなわち、懸濁剤の使用量が多くなるほど、多くの場合、結果としてより小さなポリマービーズが生成される)。いくつかの実施形態では、水相は、懸濁剤を0.05~1.0重量%含有する。例えば、水相には、0.05~5重量%の範囲、0.1~1.0重量%の範囲、0.1~5重量%の範囲、0.1~3重量%の範囲、又は0.5~5重量%の範囲の量で懸濁剤を含有させることができる。重量%は、水相の合計重量に基づくものである。

30

【0066】

ポリマービーズの寸法は、有機相液滴の寸法により大方決定される。液滴寸法は、攪拌速度、温度、懸濁剤の選択、及び懸濁剤の量などの可変要素により影響を受け得る。攪拌速度、懸濁剤の種類、及び懸濁剤の量を変更させることで、多くの場合、得られる粒子の凝集又は集塊を調製することができる。一般的に、凝集が生じないことは好ましい。いくつかの実施形態では、水相の密度を選択して、有機相と概ね同じにすることができる。これらの密度を概ね一致させることで、結果として、より球状の粒子が生成されるとともに、粒子の寸法はより均一になる。

40

【0067】

懸濁重合法を使用して調製した粒子(例えば、ビーズ)は、多くの場合、少なくとも50 μm 、少なくとも100 μm 、少なくとも200 μm 、少なくとも300 μm 、又は少なくとも500 μm の平均直径を有する。例えば、平均直径は、多くの場合、50~500 μm の範囲、100~3000 μm の範囲、100~2000 μm の範囲、200~

50

2000 μm の範囲、500 ~ 2000 μm、又は300 ~ 1000 μm の範囲である。

【0068】

式(I)で表される架橋剤を使用して調製した、架橋した前駆体ポリマー材料は、多くの場合、同量のジビニルベンゼンを使用して調製した架橋したポリマー材料よりもガラス転移温度が高い(すなわち、第2のモノマーに対する架橋剤のモル比が等しい)。ガラス転移温度は、多くの場合、モノマー混合物中に含有される架橋剤の量に強く影響を受け、約1 ~ 約25 の範囲である。

【0069】

更に、式(I)の架橋剤を使用して調製した架橋した前駆体ポリマー材料は、典型的には、同量のジビニルベンゼンを使用して調製した架橋したポリマー材料よりも熱的に安定である(すなわち、第2のモノマーに対する架橋剤のモル比が等しい)。熱重量分析を使用して分析したときの、著しい重量損失の開始温度の違いは、多くの場合、モノマー混合物中に含有させた架橋剤の量とは無関係に約40 ~ 約50 超の範囲である。

10

【0070】

式(I)で表される架橋剤を使用して調製した架橋した前駆体ポリマー材料は、多くの場合、特定の温度範囲内(例えば、ポリマー材料のガラス転移温度付近の温度)では、同量のジビニルベンゼンを使用して調製した架橋したポリマー材料(第2のモノマーに対する架橋剤のモル比が等しい)と比較して、与えられる力に対する圧縮度が低い。すなわち、式(I)で表される架橋剤を使用して調製した架橋した前駆体ポリマー材料は、高耐圧性を有する材料が有益である用途に良好に適する。特に、前駆体ポリマー材料は、高圧分離に使用されるものなどのイオン交換樹脂を調製するための、アミン化合物による処理に良好に適する。アミノ含有ポリマー材料は、典型的には、高圧クロマトグラフィーカラムにかけられる圧力に対し耐性であるものと見込まれる。

20

【0071】

前駆体ポリマー材料は、式-R⁵Xの複数の基を有し、式中、R⁵はアルキレンであり、かつXは、塩素又は臭素などのハロゲンである。これらの基は、前駆体ポリマー材料を生成するのに使用されるモノマー混合物中に式(II)で表される第2のモノマーを存在させることにより得られる。前駆体ポリマー材料は、続いてアミン化合物により処理される。この反応により、式(II)中のハロゲン基の置換及びポリマー材料に対するアミノ含有基の結合が得られる。

30

【0072】

いくつかの実施形態では、前駆体ポリマー材料と反応させるアミン化合物は、一級又は二級アミノ基を有する。例えば、アミン化合物は、式(R⁶)HN-Qのものであり、式中、R⁶は、アルキル又は水素であり、かつQは残りのアミン化合物である(すなわち、アミノ基(R⁶)HN-ではない残りのアミン化合物である)。得られるアミノ含有ポリマー材料は、式-R⁵-N(R⁶)-Qの複数の基を有する。これらのアミン化合物は、單一又は複数のアミノ基を有し得る。すなわち、Q基は、追加のアミノ基(R⁶)HN-を含有し得る。好適なアミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の單一のアミノ基を有するものが挙げられるがこれらに限定されない。好適なポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等が挙げられる。

40

【0073】

他の実施形態では、前駆体ポリマー材料と反応させるアミン化合物は、第3級アミノ基である。例えば、アミン化合物は式N(R⁷)₃のものであり、式中、各R⁷基はアルキル基である。R⁷に好適なアルキル基は、多くの場合、1 ~ 10個の炭素原子、1 ~ 6個の炭素原子、1 ~ 4個の炭素原子、又は1 ~ 2個の炭素原子を有する。例えば、アミン化合物は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、又はトリブチルアミンとすることができます。

【0074】

前駆体及びアミン化合物間の反応は、室温 ~ 約150 の範囲の任意の温度にて実施で

50

きる。いくつかの実施形態では、反応は、50 ~ 125 の範囲、又は75 ~ 100 の範囲である。反応時間は、数時間 ~ 数日間の範囲とすることができる。典型的には、アミン化合物は、前駆体ポリマー材料上の利用可能な - R⁵X 基のモル数に対し過剰に添加される。過剰とは、- R⁵X 基のモル数に対し 1.1 ~ 10 の範囲のものであってよい (- R⁵X 基のモル数に対するアミン化合物のモル数は、- R⁵X 基のモル数に対し 1.1 ~ 10 の範囲である)。

【0075】

アミノ含有ポリマー材料は、典型的には、1 g 当たり少なくとも 0.2 ミリ当量のアミノ基を含有する。いくつかの実施形態では、アミノ基の量は、アミノ含有ポリマー材料 1 g 当たり 0.2 ~ 1.5 ミリ当量の範囲、1 g 当たり 0.2 ~ 1.0 ミリ当量の範囲、1 g 当たり 0.2 ~ 5 ミリ当量の範囲、1 g 当たり 0.5 ~ 5 ミリ当量の範囲、1 g 当たり 1 ~ 5 ミリ当量の範囲、1 g 当たり 1 ~ 4 ミリ当量の範囲、1 g 当たり 2 ~ 5 ミリ当量の範囲、又は 1 g 当たり 3 ~ 4 ミリ当量の範囲である。この数は、重合性組成物中の式 (II) のモノマーの量が増加するにつれ増加する傾向がある。1 g 当たりのミリ当量の決定には任意の好適な方法を使用することができる。1 つの好ましい方法では、アミノ含有ポリマー材料の合計窒素含量は、元素分析により測定される。

【0076】

負に帯電している材料又はイオンの分離又は濃縮のためのアミノ含有ポリマー材料はイオン交換樹脂として使用できる。すなわち、アミノ含有ポリマー材料は、陰イオン交換樹脂として機能する。負に帯電している材料は、中性の材料又は正に荷電している材料又はイオンよりも、アミノ含有ポリマー材料により長期間保持される傾向がある。更に、より大きな負電荷を有する、負に帯電している材料又はイオン (例えば、リン酸イオン) は、より低い負電荷を有する、負に帯電している材料又はイオン (例えば、硝酸イオン) よりも、アミノ含有ポリマー材料により長期間保持される傾向がある。いくつかの実施形態では、分離中の pH 条件は、アミノ含有ポリマー材料が正に荷電するよう選択される。

【0077】

イオン交換樹脂は、クロマトグラフィーカラムの中に配置できる。あるいは、イオン交換樹脂は、多孔質基材の表面上に、多孔質基材中に、又はその両方に分布させることができる。多孔質基材は、例えば、ろ過媒体又は任意のその他の多孔質材料とすることができる。

【0078】

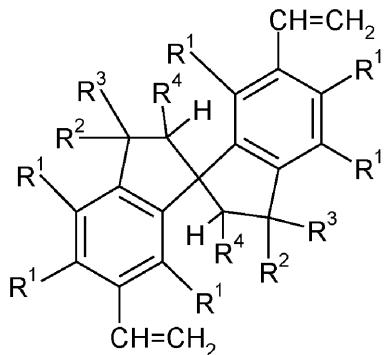
様々な実施形態では、アミノ含有ポリマー材料及びアミノ含有ポリマー材料の製造方法が提供される。

【0079】

実施形態 1 は、a) 前駆体ポリマー材料及び b) アミン化合物を含有する反応混合物の反応生成物を含むアミノ含有ポリマー材料である。前駆体材料は、i) モノマー混合物及び ii) フリーラジカル開始剤を含有する重合性組成物の重合生成物を含む。モノマー混合物は、1) 式 (I) で表される第 1 のモノマー

【0080】

【化8】



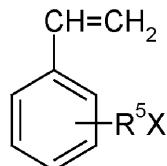
10

(I)

及び2)式(II)で表される第2のモノマーを含有する。

【0081】

【化9】



20

(I I)

【0082】

式(I)で表されるモノマーにおいて、各R¹は、水素、ハロゲン、アルキル、アリール、アルカリール、又はアラルキルであり、少なくとも1つのR¹は水素である。各R²は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に環状アルキルを形成しているか、又は同じ炭素原子に結合しているR³基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成している。各R³は、独立して、水素、アルキル、アリール、アルカリール、もしくはアラルキルであるか、同じ炭素原子に結合しているR²と一緒に環状アルキルを形成しているか、同じ炭素原子に結合しているR²基と一緒に1つ以上の炭素環と縮合している環状アルキルを形成しているか、又は隣接する炭素原子に結合しているR⁴と一緒に炭素-炭素結合を形成している。各R⁴は、独立して、水素であるか、又は隣接する炭素原子に結合しているR³と一緒に、炭素-炭素結合を形成している。式(II)で表されるモノマーにおいて、R⁵基はアルキレンであり、かつX基はハロゲンである。

30

【0083】

実施形態2は、実施形態1のアミノ含有ポリマー材料であり、式中、第1のモノマーの各R¹は、水素又はハロゲンである。

40

【0084】

実施形態3は、実施形態1又は2のアミノ含有ポリマー材料であり、式中、第1のモノマーの各R²及び各R³はアルキルである。

【0085】

実施形態4は、実施形態1～3のいずれか1つのアミノ含有ポリマー材料であり、式中、第1のモノマーのR⁴は水素である。

【0086】

実施形態5は、実施形態1～4のいずれか1つのアミノ含有ポリマー材料であり、第1のモノマーが3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジビニルである。

50

【0087】

実施形態6は、実施形態1～5のいずれか1つのアミノ含有ポリマー材料であり、モノマー混合物が式(I)で表される第1のモノマーを1～25モルパーセント含む。

【0088】

実施形態7は、実施形態1～6のいずれか1つのアミノ含有ポリマー材料であり、モノマー混合物が式(I)で表されるものではないポリビニル芳香族モノマーを更に含む。

【0089】

実施形態8は、実施形態1～7のいずれか1つのアミノ含有ポリマー材料であり、アミノ含有ポリマーが粒子又はビーズの形態である。

【0090】

実施形態9は、実施形態1～8のいずれか1つのアミノ含有ポリマー材料であり、アミン化合物が少なくとも1個の第1級アミノ基又は第2級アミノ基を有する。

10

【0091】

実施形態10は、実施形態1～9のいずれか1つのアミノ含有ポリマー材料であり、アミン化合物がトリアルキルアミンである。

【0092】

実施形態11は、実施形態1～10のいずれか1つのアミノ含有ポリマー材料であり、アミノ含有ポリマー材料が陰イオン交換樹脂である。

【0093】

実施形態12は、アミノ含有ポリマー材料の製造方法である。本方法は、a)モノマー混合物及びb)フリーラジカル開始剤を含有している重合性組成物を調製することを含む。モノマー混合物は、i)式(I)で表される第1のモノマー及びii)式(II)で表される第2のモノマーを含有する。式(I)で表される第1のモノマー及び式(II)で表される第2のモノマーは、上記のものと同じである。本方法は、重合性組成物を反応させて前駆体ポリマー材料を生成し、次にこの前駆体ポリマー材料をアミン化合物により処理して、アミノ含有ポリマー材料を生成することを更に含む。

20

【0094】

実施形態13は実施形態12の方法であり、重合性組成物が、(1)モノマー混合物及びフリーラジカル開始剤を含む有機相と、(2)水及び懸濁剤を含む水相とを含み、有機相が液滴として水相に懸濁され、かつアミノ含有ポリマー材料が粒子又はビーズの形態である。

30

【0095】

実施形態14は、実施形態12又は13の方法であり、式中、第1のモノマーの各R¹が水素又はハロゲンである。

【0096】

実施形態15は、実施形態12～14のいずれか1つの方法であり、式中、第1のモノマーの各R²及び各R³がアルキルである。

【0097】

実施形態16は、実施形態12～15のいずれか1つの方法であり、式中、第1のモノマーのR⁴が水素である。

40

【0098】

実施形態17は、実施形態12～16のいずれか1つの方法であり、式中、第1のモノマーが3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダン-6,6'-ジビニルである。

【0099】

実施形態18は、実施形態12～17のいずれか1つの方法であり、モノマー混合物が、式(I)で表される第1のモノマーを1～25モルパーセント含む。

【0100】

実施形態19は、実施形態12～18のいずれか1つの方法であり、アミン化合物が、少なくとも1個の第一級アミノ基又は第二級アミノ基を有する。

50

【0101】

実施形態12～19のいずれか1つの方法であり、アミン化合物が、トリアルキルアミンである。

【0102】

実施形態21は、実施形態12～20のいずれか1つの方法であり、モノマー混合物が、式(I)で表されるものではないポリビニル芳香族モノマーを更に含む。

【0103】

実施形態22は、実施形態12～21のいずれか1つの方法であり、アミノ含有ポリマー材料が陰イオン交換樹脂である。

【0104】

実施形態23は、実施形態1のアミノ含有ポリマー材料を含む陰イオン交換樹脂である。

【0105】

実施形態24は、実施形態23の陰イオン交換樹脂であり、陰イオン交換樹脂がビーズ又は粒子の形態である。

【0106】

実施形態25は、クロマトグラフィーカラムと、このクロマトグラフィーカラム内に配置された実施形態23又は24の陰イオン交換樹脂とを含む物品である。

【0107】

実施形態26は、多孔質基材と、多孔質基材表面、多孔質基材中、又はそれらの両方に配置された実施形態23又は24の陰イオン交換樹脂とを含む物品である。

【実施例】**【0108】**

10

20

【表1】

表1：材料名一覧

化学名	化学物質製造供給会社	
4, 4' - イソプロピリデンジフェノール	Alfa Aesar, Ward Hill, MA	
メタンスルホン酸	Alfa Aesar, Ward Hill, MA	
塩化メチレン	EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA	
メタノール	BDH Merck Ltd., Poole Dorset, UK	
ピリジン	EM Science, Gibbstown, NJ	
トリフルオロメタンスルホン酸	Oakwood Products, West Columbia, SC	
濃塩酸	EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA	10
重炭酸ナトリウム	J. T. Baker, Phillipsburg, NJ	
硫酸ナトリウム	BDH Merck Ltd., Poole Dorset, UK	
N, N-ジメチルホルムアミド	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)	
トリブチル(ビニル)スズ	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)	
塩化リチウム	Mallinckrodt, St. Louis, MO	
ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) クロリド	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)	
ジエチルエーテル	EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA	
フッ化カリウム	J. T. Baker, Phillipsburg, NJ	
酢酸エチル	EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA	
石油エーテル	EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA	20
過酸化ベンゾイル	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)	
アセトン-D6	Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA	
クロロホルム-D	Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA	
4-ビニルベンジルクロライド	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)	
m-キシレン	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)	
トリメチルアミン (エタノール中33重量%溶液)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA	
フェノールフタレイン	Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI)	
水酸化ナトリウム	EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA	

【0109】

30

3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビスインダン - 6, 6' - ジオール (SBI-ジオール) の合成 :

5.0 L の丸底フラスコで 1000.69 グラム (4.38 mol e s) の 4, 4' - イソプロピリデンジフェノール (BPA) を溶解させた。BPA を全て溶解させた後、50.51 グラム (0.526 mol e s) のメタンスルホン酸をゆっくり加えた。反応混合物の温度を 135 ~ 150 に維持しながら、窒素雰囲気下で反応混合物を 3 時間攪拌した。3 時間後、まだ熱い溶融反応混合物に 2.0 L の脱イオン水を注ぎ入れた。茶色い沈殿物が生じた。得られた沈殿物を減圧ろ過によって単離し、1.5 L の脱イオン水で洗浄した。次に、単離した固体を 5.0 L 丸底フラスコに戻し入れ、1.5 L の塩化メチレン (CH_2Cl_2) を加えた。この固体を、 CH_2Cl_2 中で、還流下で 1 時間攪拌した。次にフラスコを室温に放冷し、このフラスコを冷蔵庫 (約 0) に一晩放置した。次に、固体を真空ろ過により単離し、最少量 (約 500 mL) の冷 CH_2Cl_2 で洗浄した。次に、この固体を 4.0 L の Erlenmeyer フラスコに入れ、900 mL のメタノール (MeOH) に溶解させた。この溶液に 190 mL の CH_2Cl_2 を加えた。この溶液は透明のままであった。この溶液を攪拌し、1.1 L の脱イオン水を複数回に分けて加えた。白色沈殿が形成されたこの混合物を冷蔵庫 (約 0) で一晩放置した。固体を真空ろ過により単離し、最少量の (約 300 mL) 冷 CH_2Cl_2 で洗浄した。MeOH / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 沈殿を 1 回以上繰り返した。第 2 の沈殿から得た固体を 85 の真空炉で一晩乾燥させて、214.77 グラム (収率 48 %) の SBI-ジオールを生成した。¹H NMR (500 MHz, アセトン-d₆) δ 7.85 (s, 2 H), 7.02

40

50

(d , J = 8 . 1 H z , 2 H) , 6 . 6 8 (d d , J = 8 . 1 , 2 . 4 H z , 2 H) , 6 . 1 9 (d , J = 2 . 4 H z , 2 H) , 2 . 3 2 (d , J = 1 3 . 0 H z , 2 H) , 2 . 1 9 (d , J = 1 3 . 0 H z , 2 H) , 1 . 3 5 (s , 6 H) , 1 . 2 9 (s , 6 H)。

【 0 1 1 0 】

ペルフルオロメタン - 1 - スルホン酸 6 ' - (ペルフルオロメタン - 1 - スルホニルオキシ) - 3 , 3 , 3 ' , 3 ' - テトラメチル - 1 , 1 ' - スピロビスインダン - 6 - イルエステル (S B I - ビストリフラーート) の合成 :

2 5 0 m L の丸底フラスコで、5 . 0 0 2 5 グラム (1 6 . 2 m m o l e s) の S B I - ジオールと 4 . 7 5 5 m L (4 7 . 1 m m o l e s) のピリジンとを 1 5 0 m L の C H₂C l₂ に溶解させた。このフラスコを氷 / 水浴に配置した。この溶液に 7 . 9 3 0 m L (5 8 . 8 m m o l e s) のトリフルオロメタンスルホン酸無水物 (T F M S A) を加えた。添加の完了後、フラスコを氷 / 水浴から取り外した。反応混合物を、窒素雰囲気下、室温で 1 時間攪拌した。1 0 m L の塩酸水溶液 (H C l) (1 0 重量 %) を加えて反応を停止させた。得られる混合物を、C H₂C l₂ 及び重炭酸ナトリウム (N a H C O₃) の飽和水溶液に分画した。有機層を単離し、無水硫酸ナトリウム (N a₂S O₄) で乾燥させ、ろ過した。ろ液を減圧下で濃縮し、室温、高真空中で 3 時間乾燥させて、残留ピリジンを全て除去した。得られる褐色固体 (S B I - ビストリフラーート) を計量したところ、8 . 5 1 グラムであった (収率 9 2 %)。¹H N M R (5 0 0 M H z , C D C l₃) 7 . 1 7 (d , J = 8 . 3 H z , 2 H) , 7 . 0 8 (d d , J = 8 . 3 , 2 . 3 H z , 2 H) , 6 . 5 5 (d , J = 2 . 3 H z , 2 H) , 2 . 2 6 (A B q , J = 1 3 . 2 H z , 4 H) , 1 . 3 4 (s , 6 H) , 1 . 2 9 (s , 6 H) 。¹⁹F N M R (4 7 0 . 5 M H z , C D C l₃) - 7 3 . 0 。

【 0 1 1 1 】

3 , 3 , 3 ' , 3 ' - テトラメチル - 1 , 1 ' - スピロビスインダン - 6 , 6 - ジビニル (S B I - D V) の合成 :

2 5 0 m L の丸底フラスコで、5 . 0 0 2 5 グラム (8 . 7 4 m m o l e s) の S B I - ビストリフラーート) を、無水 N , N - ジメチルホルムアミド (D M F) 7 5 m l に溶解させた。この溶液に、6 . 1 2 5 m L (2 1 . 0 m m o l e s) のビニルトリブチルスズと 2 2 . 2 2 2 5 グラム (5 2 . 4 m m o l e s) の塩化リチウム (L i C l) とを加えた。反応混合物を窒素雰囲気下、室温にて 5 分間攪拌した後、0 . 6 1 4 0 グラム (8 7 5 μ m o l e (m i c r o m o l e)) のビス (トリフォニルホスフィン) パラジウム (I I) クロリドを添加した。反応混合物を、窒素雰囲気下、室温にて一晩攪拌した。室温で 2 4 時間反応させた後、反応混合物に 1 5 0 m L の脱イオン水を注ぎ入れ、この反応を停止させた。沈殿物が生成された。水相及び沈殿物をジエチルエーテル (E t₂O) で抽出した (3 × 2 0 0 m L) 。有機層を混ぜあわせた。次に、有機層を、等量のフッ化カリウム (K F) 水溶液 (1 0 g / 1 0 0 m L) と一緒に室温で 1 時間激しく攪拌した。灰白色の沈殿が形成された。混合物を真空ろ過した。次にろ液を分液漏斗に戻し、有機層を単離した。次に、有機層を無水 N a₂S O₄ で乾燥させ、ろ過し、ろ液を減圧下で濃縮して白色固体を精製した。この固体をシリカゲルクロマトグラフィーにより更に精製した。材料をシリカゲルカラムに充填し (8 × 2 5 c m) 、このカラムを 5 % 酢酸エチル (E t O A c) / 9 5 % 石油エーテル (P E) (体積 / 体積) で溶出した。純粋な S B I - D V を含有している画分を合わせて、減圧下で濃縮し、室温で高真空中で乾燥させて、2 . 3 8 2 2 グラム (収率 8 3 %) の S B I - D V を白色固体として得た。¹H N M R (5 0 0 M H z , C D C l₃) 7 . 3 4 (d d , J = 7 . 9 , 1 . 6 H z , 2 H) , 7 . 1 7 (d , J = 7 . 9 H z , 2 H) , 6 . 8 5 (d , J = 1 . 6 H z , 2 H) , 6 . 6 4 (d d , J = 1 7 . 6 , 1 0 . 9 H z , 2 H) , 5 . 6 2 (d d , J = 1 7 . 6 , 1 . 0 H z , 2 H) , 5 . 1 2 (d d , J = 1 0 . 9 , 1 . 0 H z , 2 H) , 2 . 3 2 (A B q , J = 1 3 . 1 H z , 4 H) , 1 . 4 2 (s , 6 H) , 1 . 3 6 (s , 6 H) 。

【 0 1 1 2 】

(実施例 1) :

8 mL のバイアル瓶で、1.235 グラム (8.09 mmole) の 4 - ビニルベンジルクロリドと 0.200 グラム (607 μmole) の SBI - DV をを 0.478 g の m - キシレンに溶解させた。この溶液に 39.1 mg (161 μmole) の BPO を加えた。したがって、重合混合物は、13.3 : 1 モル比の 4 - ビニルベンジルクロリド : SBI - DV の、固形分 75 % かつ 2.7 重量 % BPO の m - キシレン溶液から構成された。重合混合物を窒素で 10 分間バブリングした。次に、このバイアル瓶に蓋をし、90 のサンドバスに配置した。重合液をこの温度で 18 時間加熱した。生成された固体を真空ろ過により単離し、EtOAc で洗浄した。固体を 20 mL バイアル瓶に入れ、このバイアル瓶に 15 mL の EtOAc を添加した。この材料をそのまま EtOAc 中で 1 時間攪拌した。真空ろ過により固体を再度単離し、EtOAc で洗浄した。固体を 20 mL バイアル瓶に入れ、このバイアル瓶に 15 mL の EtOAc を添加した。この材料をそのまま EtOAc 中で 5 日間攪拌した。真空ろ過により固体を再度単離し、EtOAc で洗浄した。次に固体を 100 の高真空中で一晩乾燥させた。

【0113】

得られる SBI - DV 架橋ポリ (4 - ビニルベンジルクロリド) をトリメチルアミンと反応させて、第四級アミン基を生成した。33 重量 % のトリメチルアミン - エタノールを 15 mL 入れた 20 mL バイアル瓶に、0.506 g の SBI - DV 架橋ポリ (4 - ビニルベンジルクロリド) を配置し、官能化を実施した。このバイアル瓶に蓋をし、85 のサンドバスに配置した。反応混合物をこの温度で 5 日間加熱した。0.1 M HCl 水溶液 60 mL を入れた 120 mL ジャーに反応混合物を注ぎ入れた。この材料をそのまま酸性水溶液中で 1 時間攪拌した。真空ろ過により固体を再度単離した。60 mL の水を含有させた 120 mL ジャーにこの固体を戻し入れた。この溶液の pH を確認したところ、約 9 であった。溶液の pH が 4 になるまで 1 M HCl 水溶液を滴下した。この材料をそのまま酸性水溶液中で一晩攪拌した。真空ろ過により固体を再度単離した。次に固体を 100 の高真空中で一晩乾燥させた。

【0114】

液体滴定 (liquid titration) により第四級アミン官能性 SBI - DV 架橋ポリ (4 - ビニルベンジルクロリド) のイオン交換容量 (陰イオン交換容量) を測定したところ、3.34 mmole/g であった。この材料を、窒素含有重量 % に基づく元素分析によっても分析したところ、この材料の陰イオン交換容量は 3.74 mmoles/g であることが示された。

【0115】

液体滴定による陰イオン交換容量の測定方法 :

第四級アミン官能性 SBI - DV 架橋ポリ (4 - ビニルベンジルクロリド) (約 0.200 g) を、10 mL の 0.1 M NaOH 水溶液に懸濁した。この材料をそのまま塩基性水溶液中で一時間攪拌した。懸濁液を真空ろ過した。水性のろ液に 1 重量 % のフェノールフタレン水溶液を一滴加えた。次に、ピンク色が消失するまで (フェノールフタレンのエンドポイント)、この溶液に 0.1 M HCl 水溶液を滴下した。滴定により測定される通り、元の 10 mL の溶液中の NaOH 量と、イオン交換材料への暴露後に単離される量との違いをもとに、陰イオン交換容量を計算した。

【0116】

元素分析 :

LECO TruSpec Micro CHNS 元素分析装置 (LECO Corp, St. Joseph, MI) を使用して、燃焼により、炭素、水素、及び窒素の重量 % について試料を分析した。試料は、1 種につき 3 組又は 4 組以上分析した。結果を複数分析した結果の平均として記録する。分析から大気水を排除する目的で、各試料のアリコートを窒素下のスタンププレートで 2 時間乾燥させ、次に、窒素をパージした乾燥ボックスで 30 分間冷却した後、計量した。試料を銀色のカプセル中に配置し、クランプし、周囲条件下のオートサンプラーに配置した。

【0117】

10

20

30

40

50

C H N S 検出器が安定するまでの間、大気により、 L E C O T r u S p e c M i c
r o C H N S 装置の初期ベースラインを補正した。次に、3 ~ 4 個の空の容器を測定し、装置のブランクとして設定した。最後に、標準としてスルファメタジンを用い検量線を作成した。この手順によると、各元素の標準偏差は：炭素については + / - 0 . 5 重量%未満、水素については + / - 0 . 3 重量%未満、窒素については + / - 0 . 3 重量%未満及び硫黄については + / - 0 . 3 重量%未満であった。

フロントページの続き

(72)発明者 ウエンドランド,マイケル,エス.
アメリカ合衆国,ミネソタ州,セントポール,ポストオフィスボックス 33427
,スリーエムセンター

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開平10-245416(JP,A)
特開昭53-026785(JP,A)
特開2000-119420(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 8/32
C08F 212/14
C08F 212/34