

(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2007-526393

(P2007-526393A)

(43) 公表日 平成19年9月13日(2007.9.13)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/10	(2006.01)	CO8G 61/10	4J032
GO2B 1/04	(2006.01)	GO2B 1/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-502047 (P2007-502047)	(71) 出願人	502030880
(86) (22) 出願日	平成17年3月4日 (2005.3.4)		ソルヴェイ アドバンスド ポリマーズ
(85) 翻訳文提出日	平成18年11月6日 (2006.11.6)		リミテッド ライアビリティ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/007210		アメリカ合衆国 ジョージア州 3000
(87) 国際公開番号	W02005/086727		5, アルファレッタ マクギンスフェリー
(87) 国際公開日	平成17年9月22日 (2005.9.22)		ロード 4500
(31) 優先権主張番号	60/550, 595	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成16年3月4日 (2004.3.4)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 枝分かれしたポリフェニレンポリマー

(57) 【要約】

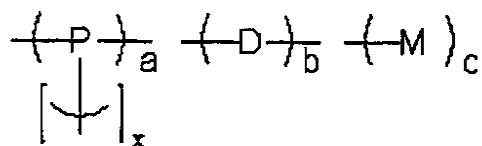
1価の末端キャップ化剤、2価の線状単位、及び多価の枝分かれ単位を含む枝分かれしたポリアリーレンポリマーが提供される。ポリマーの組成は、3種類のモノマーの比を調整することによって制御される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式を有するポリマー。

【化 1】



(式中、Pは多価のアリーレン枝分れ反復単位であり、Dは2価のアリーレン反復単位であり、Mは1価のアリーレン末端キャッピング単位であり、a、b、cは、それぞれP、D、Mの相対モル分率であり、xはPをポリマーに結合する2を超える結合の数であり、ここで、x = 1。)

【請求項 2】

可溶化側鎖基を更に含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 3】

反応性側鎖基を更に含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 4】

Pが1,3,5-フェニレントリイルを含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 5】

Dが1,4-ベンゾイルフェニレンを含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 6】

Dが1,3-ベンゾイルフェニレンを含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 7】

Mがフェニルを含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 8】

少なくとも2つの異なる1価の反復単位を含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 9】

少なくとも2つの異なる2価の反復単位を含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 10】

少なくとも2つの異なる多価の反復単位を含む、請求項1記載のポリマー。

【請求項 11】

Pが1,3,5-フェニレントリイルであり、Dが1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,3-ベンゾイルフェニレン、1,4-ベンゾイルフェニレン、及びそれらの混合物からなる群より選ばれ、Mがフェニレン、2-ベンゾイルフェニレン、3-ベンゾイルフェニレン、4-ベンゾイルフェニレン、及びそれらの混合物からなる群より選ばれる、請求項1記載のポリマー。

【請求項 12】

aが約0.04であり、bが約0.92であり、cが約0.04である、請求項1記載のポリマー。

【請求項 13】

b>0.90、a = c、a+b+c = 1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項 14】

b>0.90、a < c、a+b+c = 1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項 15】

b>0.90、a > c、a+b+c = 1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項 16】

b>0.95、a = c、a+b+c = 1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項 17】

b>0.95、a < c、a+b+c = 1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項 18】

b>0.95、a > c、a+b+c = 1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

0.001 < a < 0.4、a+b+c=1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項20】

0.005 < a < 0.3、a+b+c=1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項21】

0.01 < a < 0.25、a+b+c=1である、請求項1記載のポリマー。

【請求項22】

請求項1記載のポリマーを含む成形コンパウンド。

【請求項23】

請求項1記載のポリマーを含むフォーム。

【請求項24】

請求項1記載ポリマーを含む複合材料。

【請求項25】

請求項1記載ポリマーを含むコーティング。

【請求項26】

請求項1記載ポリマーを含むポリマーブレンド。

【請求項27】

請求項1記載のポリマーを含む光学レンズ又は眼レンズ。

【請求項28】

請求項1記載ポリマーを含む誘電フィルム。

【請求項29】

請求項1記載のポリマーを含む押出部品。

【請求項30】

請求項1記載のポリマーを含む成形部品。

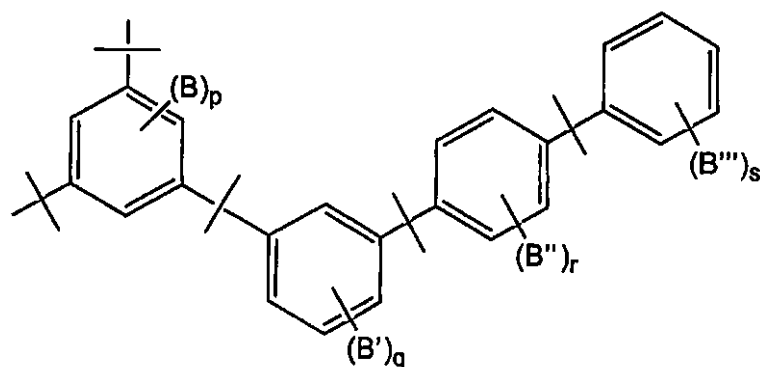
【請求項31】

請求項1記載のポリマーを含む溶液。

【請求項32】

下記式を有するポリマー。

【化2】



(式中、B、B'、B''、B'''は側鎖基であり、同じでも異なってもよく、存在しないか、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、アルキルアミド、アリールアミド、アルキルエステル、アリールエステル、アルコキシ、ポリアルケンオキシ、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、ポリアステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリ(フェノキシフェニルケトン)、アミド、エステル、エーテル、スルホン、アリールケトン、アルキルケトン、ヘテロアリール、及びNRR'からなる群より独立して選ばれ、pは0、1、2又は3であり、qは0、1、2、3、又は4であり、rは0、1、2、3、又は4であり、sは0、1、2、3、4、又は5である。)

【請求項33】

側鎖基、B、B'、B''又はB'''の1つ以上が反応性である、請求項32記載のポリマー。

【請求項34】

側鎖基、B、B'、B''又はB'''の1つ以上がエポキシ、エチニル、フェニルエチニル、アセタール、エチルビニルエーテルからのアセタール、アセチレン、酸無水物、アクリルアミド、アクリレート、アルデヒド、アルキルアルデヒド、アルキルハライド、アルキルニトリル、アリールアルデヒド、アミノアルキル、アミノアリール、アミノフェノキシ、アミノベンゾイル、アニリン、アジド、ベンゾシクロブテン、ピフェニレン、カーボネート、カルボン酸及びそれらの塩、カルボン酸ハライド、シアネート、エポキシド、フルベン、ハライド、ヘテロアリール、ヒドラジン、ヒドロキシル、ヒドロキシルアミン、モノヒドロキシアルキル、ヒドロキシアリール、ヒドロキシフェノキシ、ヒドロキシベンゾイル、アミド、エステル、アミン、イミド、イミン、イソシアネート、ケタール、ケトン、マレイミド、ナジミド、オレフィン、フェノール、ホスフェート、ホスホネート、第四級アミン、シラン、シリケート、シリコン、スルホン酸及びそれらの塩、スルホニルハライド、テトラヒドロピラニルエーテル、チオエーテル、ウレタン、ビニルエーテル、及びビニルからなる群より選ばれる、請求項33記載のポリマー。

10

【請求項35】

請求項32記載のポリマーを含む成形コンパウンド。

【請求項36】

請求項32記載のポリマーを含むフォーム。

【請求項37】

請求項32記載のポリマーを含む複合材料。

20

【請求項38】

請求項32記載のポリマーを含むコーティング。

【請求項39】

請求項32記載のポリマーを含むポリマーブレンド。

【請求項40】

請求項32記載のポリマーを含む光学レンズ又は眼レンズ。

【請求項41】

請求項32記載のポリマーを含む誘電フィルム。

【請求項42】

請求項32記載のポリマーを含む押出部品。

30

【請求項43】

請求項32記載のポリマーを含む成形部品。

【請求項44】

請求項32記載のポリマーを含む溶液。

【請求項45】

1つのX基を有する少なくとも1つの芳香族単官能性モノマー(末端キャップ化剤)、2つのX基を有する少なくとも1つの芳香族二官能性モノマー(線状モノマー)、及び3つ以上のX基を有する少なくとも1つの芳香族多官能性モノマー(枝分れモノマー)、(ここで、X基はクロロ、プロモ、及びスルホネートエステル-SO₃Rからなる群より選ばれ、ここで、Rはアルキル、アリール、フルオロアルキル、又はフルオロアリールである。)の還元重合によっ

40

【請求項46】

少なくとも1つのモノマーが単環を含む、請求項45記載のポリマー組成物。

【請求項47】

少なくとも1つのモノマーが複数環を含む、請求項45記載のポリマー組成物。

【請求項48】

少なくとも1つのモノマーが縮合環を含む、請求項45記載のポリマー組成物。

【請求項49】

請求項45記載のポリマー組成物を含む成形コンパウンド。

【請求項50】

50

請求項45記載のポリマー組成物を含むフォーム。

【請求項51】

請求項45記載のポリマー組成物を含む複合材料。

【請求項52】

請求項45記載のポリマー組成物を含むコーティング。

【請求項53】

請求項45記載のポリマー組成物を含むポリマーブレンド。

【請求項54】

請求項45記載のポリマー組成物を含む光学レンズ又は眼レンズ。

【請求項55】

請求項45記載のポリマー組成物を含む誘電フィルム。

10

【請求項56】

請求項45記載のポリマー組成物を含む押出部品。

【請求項57】

請求項45記載のポリマー組成物を含む成形部品。

【請求項58】

請求項45記載のポリマー組成物を含む溶液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、ポリフェニレンポリマーに関し、特に、枝分れ度がモノ-、ジ-、及び多官能性モノマーの選択によって制御される枝分かれしたポリフェニレン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

種々の構造型のポリフェニレンポリマーが知られている。線状ポリフェニレンは、米国特許第5,227,457号に開示される剛性ロッド型、米国特許第5,886,130号に開示される半剛性を有するものがあり、米国特許第5,625,010号に開示される反応性側鎖基又は米国特許第5,670,564号に開示される末端基を有するものがあり、これらの特許の全体の内容は本願明細書に含まれるものとする。ポリフェニレンは、また、枝分かれした(Kovacic et al., Chem.Rev., 1987, 87, 357-379)、又は超枝分かれした(Kim et al., Macromol., 1992, 25, 5561-5572)構造を有するものがある。

30

ポリフェニレンポリマーの骨格鎖は、非常に強力で化学的且つ熱的に不活性である。ポリフェニレンに組み込まれた他の反復単位又は側鎖基も強力で不活性である場合には、ポリマーは全体としてこれらの性質を示す。ポリフェニレン骨格鎖は、また、誘電率が低く、水に対する親和性が低く、屈折率が高い。これらの特徴は、フィルム、繊維、成形部品や押出部品、コーティング、フォーム、複合材料を含む様々な製品に望ましい。

線状ポリフェニレンは、難溶解性が欠点であり、通常は処理するのが難しい。米国特許第5,227,457号及び同第5,886,130号のように適切な側鎖基の選択は、溶解性の実用的レベル及び溶融加工性にとって不可欠である。枝分かれ点の包含は、溶解性及び加工性を援助することができる。しかしながら、以前の枝分かれしたポリフェニレンは、費用のかかる及び/又は不安定なモノマー(例えば、ジエチルベンゼン)から調製され、枝分れレベルも制御できなかった。

40

超枝分かれしたポリフェニレンは、制御された量の枝分れを有する。しかしながら、意図的に、最大限に枝分かれされている。超枝分かれしたポリマーは、ある興味深い性質を有するが、線状ポリマーや少し枝分かれしたポリマーと異なり、からみ合わず、それ故、塗膜形成要素(film former)が不十分であり、成形される場合はだいたいもろい。

ポリフェニレンポリマーが、強度が大きいこと、誘電率が低いこと、水の取込みが少ないこと、化学的安定性は熱安定性があること、強靱なフィルム、繊維、フォーム、成形部品等への加工性が簡単なこと、コストが低いことを含む、上述した肯定的な特性の全てを有することは望ましいことである。制御可能な枝分れ度を有するポリフェニレン材料が当

50

該技術において改善され、従って、溶解性と加工性を改善する手段が提供される。

【発明の開示】

【0003】

本発明は、枝分れの程度と種類が出発モノマーの選択によって簡単に制御可能な、かなり枝分かれしたのから少し枝分かれしたのまでのポリフェニレン組成物に関する。

置換されていないポリフェニレンが不溶性で不融性であることは周知である。ポリフェニレン骨格鎖に適切に選ばれた可溶化(solubilizing)側鎖基を付加することによって、溶解性と可融性の双方が与えられることも知られている(例えば、米国特許第5,227,457号を参照のこと)。具体的なポリマー、ポリ(ベンゾイル-1,4-フェニレン)は、可溶性の溶融処理可能な剛性ロッドポリフェニレンの一例である。側鎖基は溶解性と可融性に必要であるが、ある望まれていない性質、例えば、(置換されていないポリフェニレンと相対して)高誘電率、わずかに黄色の呈色や蛍光消失を含む光物理的性質の変化、ベンゾフェノンのような化学反応性を与える。置換されたフェニレン反復単位と未置換のフェニレン反復単位双方を含むポリ(ベンゾイル-1,4-フェニレン-コ-1,4-フェニレン)のようなコポリマーの調製によって、望まれていない性質を減少又は排除する試みは、ベンゾイル基が除去されるので、溶解性の急速な消失によって厳しく制限される。例えば、反復単位の半分が置換されていないポリ(ベンゾイル-1,4-フェニレン-コ-1,4-フェニレン)の溶解性はほとんどの実用的な適用には低すぎる。分子量が有効な程度まで成長する前に、難溶解性によってポリマー沈殿が生じる。

10

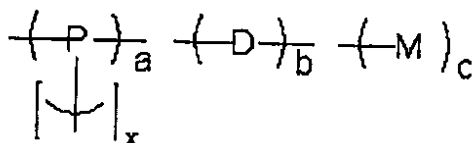
我々は、限定された数の枝分れの導入によってポリフェニレンの溶解性が増大し得ることを発見した。枝分かれしたポリフェニレンは、有機溶媒における溶解性を与えるために可溶化側鎖基がより少ないことが必要である。不十分な塗膜形成要素であり且つもろいデンドリマーポリフェニレンや超枝分かれしたポリフェニレンと異なり、本発明の枝分れポリマーは、独立したフィルムに注型することができる。

20

従って、本発明の一実施態様は、下記一般式を有するポリマーに関する。

【0004】

【化1】



30

(式中、Pは多価のアリーレン枝分れ反復単位であり、Dは2価のアリーレン反復単位であり、Mは、1価のアリーレンエンドキャッピング単位であり、a、b、cはそれぞれP、D、Mの相対モル分率であり、xはPをポリマー鎖に結合する2を超える結合の数である、ここで、x 1。)

一実施態様においては、このポリマーは、更に、可溶化側鎖及び/又は反応性側鎖を含むことができる。

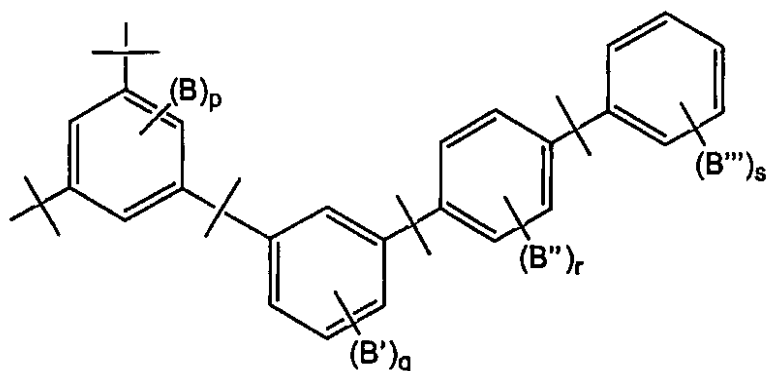
更に他の実施態様においては、ポリマーは、少なくとも2つの異なる1価の反復単位、少なくとも2つの異なる2価の反復単位、及び/又は少なくとも2つの異なる多価の反復単位を含む。

40

本発明の更に他の実施態様は、下記式を有するポリマーに関する。

【0005】

【化2】



10

(式中、B、B'、B''、B'''は側鎖基であり、同じでも異なってもよく、存在しないか、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、アルキルアミド、アリールアミド、アルキルエステル、アリールエステル、アルコキシ、ポリアルケンオキシ、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリ(フェノキシフェニルケトン)、アミド、エステル、エーテル、スルホン、アリールケトン、アルキルケトン、ヘテロアリール、及びNRR'からなる群より独立して選

20

ばれ、pは0、1、2又は3であり、qは0、1、2、3、又は4であり、rは0、1、2、3、又は4であり、sは0、1、2、3、4、又は5である。)

本発明の他の実施態様においては、このポリマーは、更に可溶化側鎖及び/又は反応性側鎖を含むことができる。

本発明の更に他の実施態様においては、側鎖基の1つ以上、B、B'、B''又はB'''は、エポキシ、エチニル、フェニルエチニル、アセタール、エチルビニルエーテル由来のアセタール、アセチレン、酸無水物、アクリルアミド、アクリレート、アルデヒド、アルキルアルデヒド、アルキルハライド、アルキルニトリル、アリールアルデヒド、アミノアルキル、アミノアリール、アミノフェノキシ、アミノベンゾイル、アニリン、アジド、ベンゾシクロブテン、ピフェニレン、カーボネート、カルボン酸及びそれらの塩、カルボン酸ハラ

30

イド、シアネート、エポキシド、フルベン、ハライド、ヘテロアリール、ヒドラジン、ヒドロキシル、ヒドロキシルアミン、モノヒドロキシアルキル、ヒドロキシアリール、ヒドロキシフェノキシ、ヒドロキシベンゾイル、アミド、エステル、アミン、イミド、イミン、イソシアネート、ケタール、ケトン、マレイミド、ナジミド、オレフィン、フェノール、ホスフェート、ホスホネート、第四級アミン、シラン、シリケート、シリコン、スルホン酸及びそれらの塩、スルホニルハライド、テトラヒドロピラニルエーテル、チオエーテル、ウレタン、ビニルエーテル、及びビニルからなる群より選ばれる。

40

本発明の更に他の実施態様は、1つのX基を有する少なくとも1つの芳香族単官能性モノマー(末端キャップ化剤)、2つのX基を有する少なくとも1つの芳香族二官能性モノマー(線状モノマー)、及び3つ以上のX基を有する少なくとも1つの芳香族多官能性モノマー(枝分

れモノマー)、(ここで、X基はクロロ、プロモ、及びスルホネートエステル-SO₃Rからなる群より選ばれ、ここで、Rはアルキル、アリール、フルオロアルキル、又はフルオロアリー

ルである。)の還元重合によって調製されたポリマー組成物に関する。

更に他の実施態様においては、本発明は、開示されたポリマー及びポリマー組成物を含む成形コンパウンド、フォーム、複合材料、コーティング、ポリマーブレンド、光学レンズ又は眼レンズ、誘電フィルム、押出部品及び/又は溶液に関する。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本明細書に述べられる全ての文献は、現在記載される発明と共に用いることができる文献に記載される、例えば、組成物、材料及び方法を記載及び開示するために本願明細書に

含まれるものとする。上で、また、本文全体に述べられる文献は、単に本出願の出願日の前の開示だけを示すものである。本明細書においては、本発明者らが以前の発明によってこのような開示に先だつ権利を与えられないことを許容するものとして解釈すべきことは何もない。

特に定義されなければ、本明細書に用いられる全ての技術的で科学的な用語は、本発明が属する当業者に一般に理解されるのと同じ意味を有する。

全体に用いられる多価と多官能性は、等価な用語であるとみなされ、2価と二官能性、1価と単官能性のように、同じ意味に用いられる。

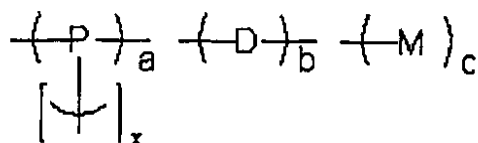
“P型モノマー”又は“多官能性モノマー”は、多価又は多官能性P反復単位に対する前駆物質である。同様に、“D型モノマー”又は“二官能性モノマー”は、2価又は二官能性D反復単位に対する前駆物質であり、“M型モノマー”又は“単官能性モノマー”は、1価又は単官能性末端キャッピング単位に対する前駆物質である。 10

本明細書に記載されるものと同様の又は等価のあらゆる方法、装置及び材料が本発明の実施又は試験に使用し得るが、好ましい方法、装置及び材料をここで記載する。

本発明の一実施態様においては、ポリマーは、下記構造で表される組成を有する。

【0007】

【化3】



20

構造I

(式中、Pは多価の枝分れ反復単位であり、Dは2価の反復単位であり、Mは1価の末端キャッピング単位であり、a、b、cは、それぞれP、D、Mの相対モル分率であり、xは、1以上であり、ここで、xはPをポリマー鎖に結合する2を超える結合の数である。)

好ましい実施態様においては、P、D、Mは、全てアリール単位であり、単一の芳香環、複數環、又は1を超える縮合環から構成されてもよい。

構造Iの例示的实施態様においては、可溶性で処理可能である少し枝分かれしたポリフェニレンベースのコポリマーは、Pとして1,3,5-トリクロロベンゼン、Dとして1,3-ジクロロベンゼンと2,5-ジクロロベンゾフェノン、Mとして4-クロロベンゾフェノンを用い、a = 0.02、b = 0.96、c = 0.02、x = 1において合成される。このコポリマーの合成の詳細は、下記実施例15に示される。 30

構造Iの他の例示的实施態様においては、可溶性で処理可能である少し枝分かれしたポリフェニレンベースのコポリマーは、Pとして1,3,5-トリクロロベンゼン、Dとして1,3-ジクロロベンゼンと2,5-ジクロロベンゾフェノン、Mとしてクロロベンゼンを用い、a = 0.06、b = 0.88、c = 0.06、x = 1において合成される。このコポリマーの合成の詳細は、下記実施例16に示される。

“可溶化基”又は“可溶化側鎖基”とは、問題のポリマーに側鎖として結合された場合、適切な溶媒系に可溶性にする官能基を意味する。種々の因子が具体的なポリマーと溶媒のための可溶化基を選ぶのに考慮されなければならないこと、また、全て他は同じであるが、より大きな又はより高分子量の可溶化基が、より高程度の溶解性を誘発することが理解される。逆に、より小さな可溶化基の場合、溶媒と可溶化基の性質を適合させることはより重要であり、更に、可溶化を援助するためにポリマーの構造に固有の他の有利な相互作用を有することは必要なことである。 40

P単位の一部又は全部、D単位の一部又は全部、M単位の一部又は全部は、独立して可溶化側鎖基をもつことができ、アルキル、アリール、アルキルケトン、アリールケトン、アミド、アミン、エステル、エーテル、フルオロアルキル、フルオロアリール、ヘテロアリール、スルホン及びチオエーテルを含むがこれらに限定されない。アリールケトン側鎖基の限定されない例は、ベンゾイル、2-ナフトイル、2-メチルベンゾイル(2-トルオイル)、 50

-CO-(1,4-フェニレン-0-1,4-フェニレン-CO-)_x-フェニル、4-フェノキシベンゾイルである。ヘテロアリール側鎖基の限定されない例は、2-ピリジル、2-ベンゾキサゾイル、2-ピリミジルである。エーテル側鎖基の限定されない例は、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、フェノキシ、-OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃、ポリフェニレンオキシ、-O-(-1,4-フェニレンオキシ)_x-フェニル、ポリエチレンオキシ、-O(-CH₂CH₂O-)_x-CH₂CH₃及び-OCH₂CF₃である。側鎖基は、オリゴマーでもポリマーでもよい。

【0008】

不溶性ポリマーへの架橋を防止するために、末端キャップMの量は、枝分れの数と釣り合うように調整されなければならない。cの量は、xとaの積、即ちxaにほぼ等しくなければならない。cは、xaの好ましくは50%以内、xaのより好ましくは25%以内、xaの更により好ましくは10%以内である。

10

当業者は、Mに加えて、分子量を制限する本質的でない末端キャップ化剤があってもよいことを認識する。このような場合、cは、xa未満でなければならない。M型モノマーの反応性がP型モノマーとD型モノマーより低い場合には、cがxaより大きいことは有利なことである。

c/aの最適比を求めるために、一連のポリマーは、Mの量を変えて調製しなければならない(即ち、cを変える)。得られたポリマーのMWは、例えば、ゲル透過クロマトグラフィーで測定することができ、溶解性は種々の溶媒で調べられる。MWが高すぎるか、又は溶解性が低すぎる場合には、Mのモル分率、cは、Pのモル分率、aと相対して増大させなければならない。

20

溶解性と加工性は、また、可溶化側鎖基をもつ反復単位の相対数によって制御される。上記のように、側鎖基の数を制限することは望ましいことである。一連の試験ポリマー組成物は、a、b、c、xが固定されているが側鎖基をもつ反復単位の部分を変えて調製することができる。例えば、一連の5つのポリマー(a=0.1、b=0.8、c=0.1、x=1、D反復単位の90%、85%、80%、75%、70%が可溶化側鎖基をもち、残りのモノマー単位の全部が置換されていない。)を調製することができる。第2組のポリマーは、第1組の溶解性に基づいて調製することができる。例えば、85%の側鎖基を有する第1組のポリマーが十分に可溶性であったが、80%はそうでなかった場合には、85%、84%、83%、82%、81%が置換された新しい組が調製され試験される。70%の側鎖基を有するポリマーが十分に可溶性であった場合には、65%、60%、55%、50%の側鎖基を有する新しい組列が調製され、試験される。これらの

30

【0009】

D反復単位の100%が可溶化側鎖基で置換されることは望ましいことである。また、P、D、及び/又はM反復単位の100%が可溶化側鎖基で置換されることも望ましいことである。

側鎖基は、上記の米国特許第5,625,010号及び同第5,670,564号の線状ポリフェニレンに開示されたように、反応性側鎖基でも可溶化反応性側鎖基でもよい。この実施態様においては、枝分れポリマーは、例えば、加熱により硬化させるために又は反応性側鎖基と反応性のモノマー又はポリマーを添加してグラフトコポリマーを形成するために、更に反応させることができる。

40

反応性側鎖基の限定されない例としては、アセタール、エチルビニルエーテル由来のアセタール、アセチレン、アセチル、酸無水物、酸、アクリルアミド、アクリレート、アルコール、アルデヒド、アルカノール、アルキルアルデヒド、アルキルケトン、アミド、アミン、アルキルハライド、アニリン、アリールアルデヒド、アリールケトン、アジド、ベンゾシクロブテン、ピフェニレン、カーボネート、カルボキシレート、カルボン酸及びそれらの塩、カルボン酸ハライド、カルボン酸無水物、シアネート、シアニド、エポキシド、エステル、エーテル、ホルミル、フルベン、ハライド、ヘテロアリール、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、イミド、イミン、イソシアネート、ケタール、ケトアルキル、ケトアリール、ケトン、マレイミド、ナジイミド(nadimide)、ニトリル、オレフィン、フェノ

50

ール、ホスフェート、ホスホネート、第四級アミン、シラン、シリケート、シリコーン、シリルエーテル、スチレン、スルホンアミド、スルホン、スルホン酸及びそれらの塩、スルホニルハライド、スルホキシド、テトラヒドロピラニルエーテル、チオエーテル、ウレタン、ビニルエーテル、ビニル等が挙げられる。場合によっては、官能性側鎖基は相互に反応することができる。

本発明の他の実施態様においては、枝分かれしたポリフェニレンは、モノマー、以下に示される3つの群、群P、群D、群Mの各々より選ばれた少なくとも1つの共重合によって形成される。

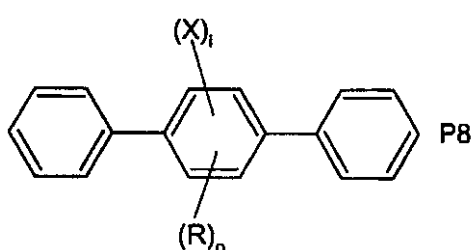
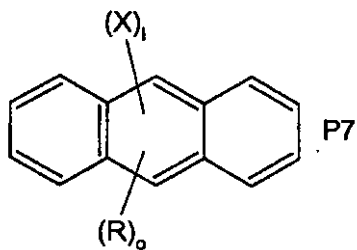
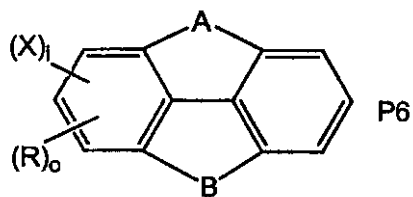
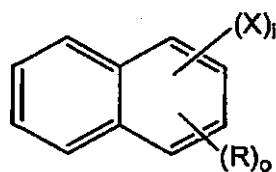
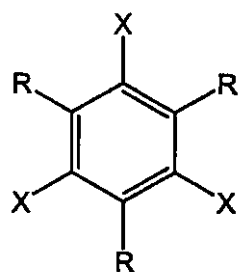
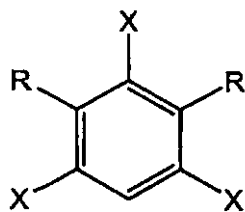
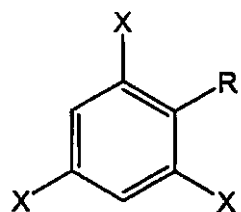
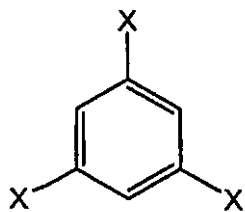
10

20

【 0 0 1 0 】

群P

【化 4】



10

20

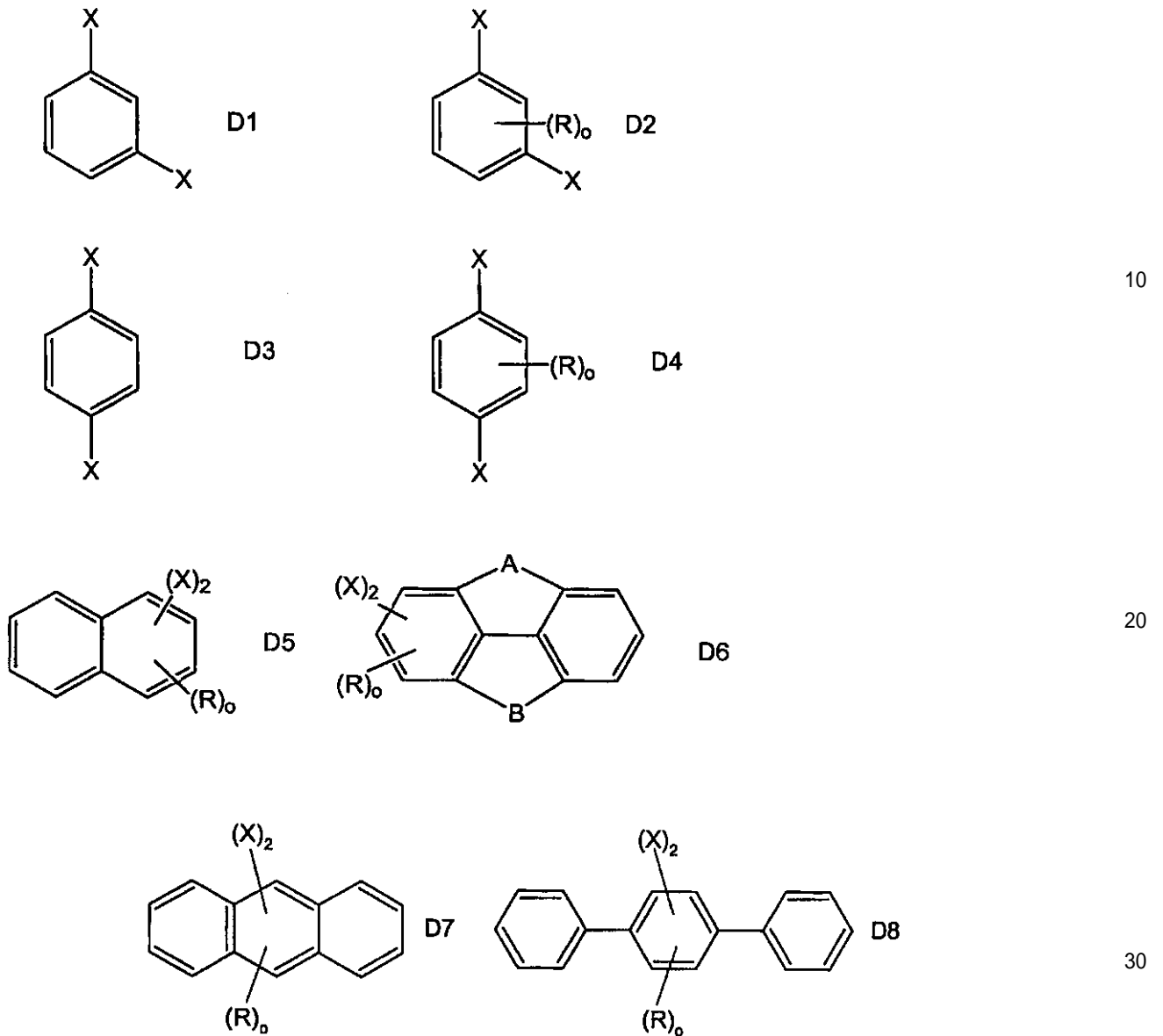
30

40

【 0 0 1 1 】

群 D

【化5】



10

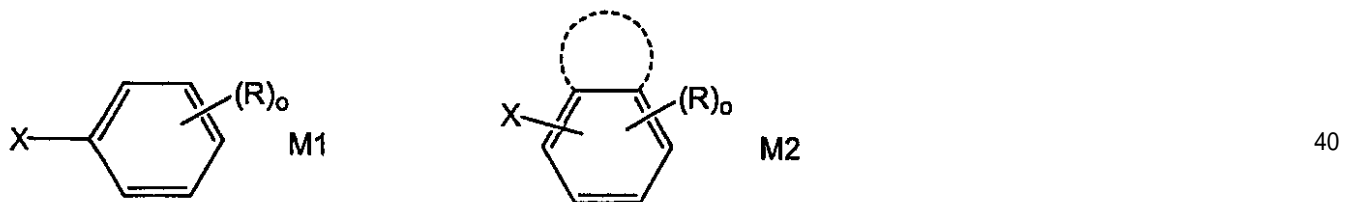
20

30

【0012】

群M

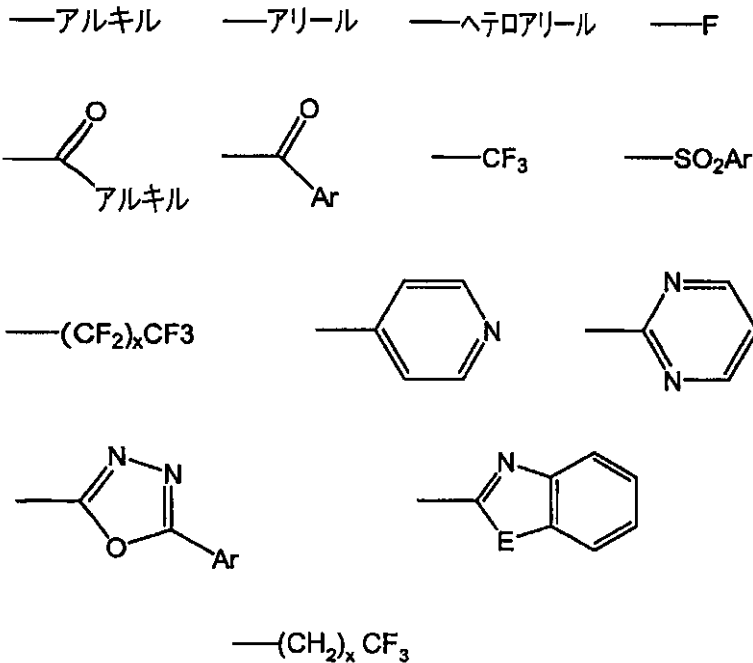
【化6】



40

(式中、Xは、-Cl、-Br、及びスルホネートエステルより選ばれ、スルホネートエステルは、好ましくはトリフレート(トリフルオロメチルスルホネート)エステルであり、iは、3以上であり、Xは、環又は縮合環の又は多環系のあらゆる環のあらゆる位置にあってもよいが、Xは、他のXに対してオルトであってはならず、Rは、独立して以下の基：

【化7】



10

アリールエーテル、及びアルキルエーテルより選ばれ、oは、0(側鎖基がない)又は1以上であり、環についての各水素をR基で置き換えることができ、Arは、C₆~C₂₄アリール又はヘテロアリールであり、Eは、2価の-O-、-S-又は>NR'であり、点線の半円は、1以上の縮合芳香環であり、A及びBは、独立して、存在しないか、又は2価基>CR'R'、-O-、>NR'、-S-、>CO、-CR'R'CR'R'-、又は>CF₂であり、R'は、独立してH、アルキル又はアリールである。同じ反復単位か又は隣接の反復単位についての隣接環は側鎖基で架橋されてもよい。側鎖基は、米国特許第5,227,457号、同第5,565,543号、同第5,625,010号、同第5,654,392号、同第5,670,564号、同第5,886,130号に挙げられるものより選ぶことができ、ここに全体が参考として組み込まれる。

20

群P、D、Mのいずれか又は全部から1を超える反復単位型を含むことができることに留意のこと。1を超えるD型反復単位を有する組成物の限定されない例は、上述のポリ(ベンゾイル-1,4-フェニレン-コ-1,4-フェニレン)ポリマーであり、本発明の場合には、P型枝分れモノマーを含むように調製することができる。一実施態様においては、発明されたポリマーは、1を超えるP型反復単位を含有する。各Pモノマーは、xが等しい値である必要はなく、例えば、ポリマーは、骨格鎖に3つの結合を有する(x=1)P型モノマーの部分と骨格鎖に4つの結合するを有する(x=2)P型モノマーの第2部分を含有することができる。

30

側鎖基は、重合後に付加又は変性することができる。例えば、フェノキシ側鎖基は、プロモフェノキシ側鎖基を得るために臭素化することができる。フェノキシ側鎖基の全部が臭素化される必要がなく、ポリマーは部分的に臭素化されてもよいことに留意のこと。プロモフェノキシ側鎖基は、フェニルエチニルフェノキシ側鎖基を得るためにフェニルアセチレンとPd/Cu触媒で処理することができる。フェニルエチニルフェノキシ側鎖基は、反応性側鎖基であり、加熱時に硬化してポリマーを架橋する。本発明のポリマーは、置換された又は置換されていない1,3,5-トリハロベンゼン、1,3-ジハロベンゼン、1,4-ジハロベンゼン及びモノハロベンゼンより選ばれたハロ芳香族の還元カップリングによって調製することができる。ハロ芳香族という用語に用いられるハロは、Cl、Br、I、トシレート、メシレート、トリフレート、硫酸エステル、好ましくはClを意味する。

40

【0013】

重合の好ましい方法は、上記米国特許第5,227,457号、同第5,565,543号、同第5,654,392号に開示されるように、還元剤としての亜鉛末とニッケル触媒による還元重合である。

ニッケル触媒は、塩化ニッケル又は臭化ニッケル及び単座配位子、好ましくはトリフェニルホスフィン(TPP)から得ることができるが、他のニッケル錯体を用いることもできる

50

。本発明のポリマーがニッケル触媒カップリングによって調製される場合、側鎖基をもつモノマーについて側鎖基の少なくとも1つが電子吸引基であることが好ましい。

本発明のポリマーは、また、モノ、ジ、及びポリハロモノマーとジボロン酸又はエステルモノマーと、任意のモノ又はポリボロン酸又はエステルモノマーとのスズキカップリングによって調製することができる。スズキカップリングは、また、モノ、ジ、及びポリボロン酸又はエステルモノマーとジハロモノマーと、任意のモノ又はポリハロモノマーとで行うことができる。スティール(Stille)カップリング、Miyuraカップリング、ネギシカップリングのようなアリールカップリングの他の方法もまた、本発明の枝分かれしたポリアリーレンを調製するために適用することができる。ニッケルカップリングと異なり、スズキの方法や類似の方法は、電子吸引側鎖基を必要としない。

本発明のポリマーは、低誘電率、低吸湿、溶融及び溶媒加工性、及び優れた化学的熱的安定性の性質が所望される適用に有効である。このような適用としては、繊維、フィルム、コーティング、成形部品、フォーム、接着剤、複合材料マトリックス樹脂、他のポリマー用の添加剤等が含まれる。具体的な適用としては、プリント基板、集積回路のための誘電材料、電気コネクタ、リードフレーム、スイッチ等のための成形コンパウンド、自動車の適用のための成形コンパウンド、整形外科用器具のための成形コンパウンド、生物医学又は歯科の適用のためのチュービング、カテーテル、及び他の装置、光学ポリマー、眼ポリマー、航空機、船、トラック、及び電車のための構造的部品用のハニカム材料、窓、窓ガラス及びディスプレイ用の引掻抵抗コーティング、工業用の装置及び消費者向け機器及びエレクトロニクス用のギヤ、ベアリング、リンケージ、及び機械的部品、一般的な製造のためのパイプ、チュービング、ロッド、及びプロファイル、及び他のポリマー及び樹脂のガラス転移温度、硬度、耐溶剤性、剛性、モジュラス、燃焼性、及び靱性を变化させる添加剤が挙げられる。

【0014】

本発明のポリマーは、また、一般に、電子発光装置のための材料として及び発光材料としての使用を有する。ポリフェニレン鎖が伸長されることから、本明細書に開示される組成物は蛍光消光特性を有する側鎖基が選ばれなければ蛍光を発する。枝分かれしたポリフェニレンは、良好な電子及びホール輸送ポリマーである。電子輸送は、オキサジアゾール、ペルフルオロフェニル、ピリジル、ピラジニル、ベンゾキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズトリアゾール、ベンズチアジアゾールのような基を含むがこれらに限定されない、簡単に且つ可逆的に還元される側鎖基の選択によって増強することができる。ホール輸送は、カルバゾール、トリアリールアミン、ナフチルアミン、チアジンのような基を含むがこれらに限定されない、簡単に及び可逆的に酸化される側鎖基の選択によって増強することができる。電子輸送及びホール輸送のポリマーは、有機発光ダイオード(OLED)及びポリマーOLED(POLED)における電子輸送層及びホール輸送層として用いることができる。それらが蛍光することから、本発明のポリマーはOLED及びPOLEDの発光層として用いることができる。純粋なポリマーとして用いることができ、他の蛍光物質又は燐光物質を添加することもできる。

本発明のポリマーは、また、プロトン交換膜(PEM)のための材料として用いることができる。PEMは、燃料電池に適用される。

【実施例】

【0015】

実施例1 亜鉛の活性化

市販の325メッシュ亜鉛末(100g)を、窒素下で、オーバーヘッドスターを用いて100mlのメタノールに攪拌した。18mlのメタノール中の2ml濃塩酸の溶液を、懸濁した亜鉛の鈍い灰色が明るくなり始めるまで約20分かけて徐々に添加した。次に、その混合液をガラスフリットフィルターでろ過し、窒素流れ下で乾燥した。活性化された亜鉛末は、あらゆる塊りを除去するために使用前に篩過しなければならない。

実施例2 ポリ(1,4-(ベンゾイルフェニレン)_{0.92}-co-1,3,5-フェニレン_{0.4}-co-フェニレン_{0.4})

10

20

30

40

50

100mlの丸底フラスコにビス-トリフェニルホスフィンニッケル二塩化物(0.593g、0.906ミリモル)、トリフェニルホスフィン(3.21g、14.04ミリモル)、活性化された亜鉛末(3.00g、45.92ミリモル)、ヨウ化ナトリウム(0.73g、4.86ミリモル)及びN-メチルピロリジノン(NMP)(45.33ml)を不活性雰囲気ボックスにおいて充填した。フラスコを密閉し、不活性雰囲気ボックスから取り出した。不活性雰囲気下でフラスコを維持しつつ、モノマーを、次の量：8.09g(32.2ミリモル)の2,5-ジクロロベンゾフェノン、0.254g(1.4ミリモル)の1,3,5-トリクロロベンゼン、及び0.158g(1.4ミリモル)のクロロベンゼンで添加した。その混合物は発熱し、冷却して、92 未満の温度を保持した。その混合物は、約10分で粘性になった。発熱が弱まったときに、フラスコを攪拌しながら65 まで2時間加熱した。その混合物を室温に冷却し、エタノール性HClと攪拌し、熱エタノール、次に熱アセトンで洗浄した。得られた白色固形物をろ過し、乾燥した。ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって、質量平均分子量 $MW = 296,156$ 、数平均分子量 $M_N = 89,251$ 、ポリスチレン検定標準に対する多分散度 $= 3.3$ が示された。

10

実施例3-14

実施例2と同様の一般手順を用いて、次の組成物を調製した。モノマーD1は1,3-ジクロロベンゼンであり、モノマーD3は1,4-ジクロロベンゼンであり、モノマーD4は2,5-ジクロロベンゾフェノンであり、モノマーP1は1,3,5-トリクロロベンゼンであり、モノマーM1はクロロベンゼンである。溶解性を、熱NMPにおいて試験した。表の第2~6欄の数値は、反応フラスコに添加された特定のモノマーのモルパーセントを示す。モノマーの合計量はほぼ一定に保持したが、相対モノマー量は変えた。

20

【0016】

Ex.	D1	D3	D4	P1	M1	注
3			96	4		不溶性
4	90			5	5	可溶性、熔融物、MW 75,386
5	60	30		5	5	不溶性
6	80			10	10	可溶性、熔融物、MW 71,469
7	70			15	15	可溶性、MW 237,599ポリマーダルPDI 29
8	90			5	5	可溶性、熔融物、MW 5,574
9	50			25	25	可溶性、MW 371,154、もろいフィルム
10	30			35	35	不溶性
11	10	30		30	30	不溶性、熔融物に見える
12	20			40	40	不溶性
13	10			45	45	不溶性
14	80			8	12	可溶性、MW 85,162

30

【0017】

実施例15

250mlの丸底フラスコにビス-トリフェニルホスフィンニッケル二塩化物(1.05g)、トリフェニルホスフィン(6.35g)、活性化した亜鉛末(5.7g)、臭化ナトリウム(0.85g)、及びN-メチルピロリジノン(NMP)(120ml)を不活性雰囲気ボックスにおいて充填する。フラスコを密閉し、不活性雰囲気ボックスから取り出す。1,3-ジクロロベンゼン(2.3g)、2,5-ジクロロベンゾフェノン(19.7g)、1,3,5-トリクロロベンゼン(0.36g)、及び4-クロロベンゾフェノン(0.43g)を添加し、フラスコを不活性雰囲気下で維持する。十分に冷却して、約80 ~ 85 の発熱反応の温度を維持する。約15分後、その混合物が粘性になる。発熱が弱まったときに、フラスコを攪拌しながら65 まで2時間加熱する。その混合液を、室温に冷却し、エタノール性HClと攪拌し、熱エタノール、次に熱アセトンで洗浄する。得られた白色の固形物を、ろ過し、乾燥する。生成物は、可溶性で加工性である少し枝分かれしたポリフェニレンベースのコポリマーである。

40

実施例16

50

250mlの丸底フラスコにビス-トリフェニルホスフィンニッケル二塩化物(1.02g)、トリフェニルホスフィン(6.40g)、活性化した亜鉛末(5.38g)、臭化ナトリウム(0.84g)、及びN-メチルピロリジノン(NMP)(120ml)を不活性雰囲気ボックスにおいて充填する。フラスコを、密閉し、不活性雰囲気ボックスから取り出す。1,3-ジクロロベンゼン(1.40g)、2,5-ジクロロベンゾフェノン(18.6g)、1,3,5-トリクロロベンゼン(1.03g)、及びクロロベンゼン(0.64g)を添加し、フラスコを不活性雰囲気下で維持する。十分に冷却して、約80 ~ 85 の発熱反応の温度を維持する。約15分後、その混合物が粘性になる。発熱が弱まったときに、フラスコを撈拌しながら65 まで2時間加熱する。その混合液を、室温に冷却し、エタノール性HClと撈拌し、熱エタノール、次に熱アセトンで洗淨する。得られた白色の固形物を、ろ過し、乾燥する。生成物は、可溶性で加工性である少し枝分かれしたポリフェニレンベースのコポリマーである。

10

本発明を或る好ましい実施態様に関して記載してきたが、本発明がそれらの正確な実施態様に限定されないことは理解されなければならない。むしろ、本発明を実施するための現在の最良の形態を記載する本開示の観点から、多く修正や変更が本発明の範囲及び真意から逸脱することなく当業者には示される。特に、当業者が理解できるように、本発明が、そのようなものとして変えることができる記載された具体的な方法、プロトコール、試薬に限定されないことは理解されるべきである。それ故、本発明の範囲は、上述の説明よりむしろ次の特許請求の範囲によって表される。特許請求の範囲の等価の意味と範囲内に入る全ての変更、修正、変形は、本発明の範囲内とみなされるべきである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US05/07210
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C08F 283/08(2006.01) C08G 61/10(2006.01) USPC: 525/534,133,144,146,147,191,192,197,203,219,219,235,334.1;528/86,98,99,169,174,218,219 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) U.S. : 525/534,133,144,146,147,191,192,197,203,219,219,235,334.1; 528/86,98,99,169,174,218,219 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KIM et al., Hyperbranched Polyphenylenes, Macromolecules, Vol. 25, No 21, October 12, 1992, pp. 5561-5572	1-58
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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	"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
"E"	earlier application or patent published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 13 June 2006 (13.06.2006)		Date of mailing of the international search report 21 JUL 2006
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer Duc Truong <i>Duc Truong</i> Telephone No. 571-272-1700

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US05/07210

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:

Inventor name search, STN, search terms: polyphenylene polymer#, branch?, (endcap? or end group#), (trichlorobenzene or phenylenetriyl) and (dichlorobenzene or dichlorobenzophenone or benzoylphenylene) and (chlorobenzene or phenyl)

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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 マロッコ ザ サード マシュー エル

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 3 3 6 フォンタナ ステイジコート ドライヴ 5 5
1 2

(72)発明者 トリマー マーク エス

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 1 0 1 6 モンローヴィア リッジサイド ドライヴ 8
4 5

(72)発明者 ワン イン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 1 7 6 5 ダイヤモンド バー カントリー ヴィュー
ドライヴ 2 3 6 3 7

Fターム(参考) 4J032 CA03 CA04 CA12 CA14 CA36 CB05 CC01 CD01 CE05 CG01

CG03 CG06 CG07 CG08 CG09