

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年12月21日(21.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/243205 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 75/0204 (2016.01) *C08L 81/00* (2006.01)
C08G 75/20 (2016.01)

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/014955

(22) 国際出願日: 2023年4月13日(13.04.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-095615 2022年6月14日(14.06.2022) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁
目35番58号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 鶴岡 智理 (TSURUOKA Chisato);
〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D
I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸 (ONO Takayuki); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) **Title:** METHODS FOR PRODUCING AROMATIC THIOETHER SULFONE POLYMER, COMPOSITION, AND
MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 芳香族チオエーテルスルホン重合体、組成物及び成形品の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are methods for producing an aromatic thioether sulfone polymer, an aromatic thioether sulfone polymer composition, and an aromatic thioether sulfone polymer molded article, which all have a high refractive index and have less coloring and high transparency. In further detail, this method for manufacturing an aromatic thioether sulfone polymer is characterized by polymerizing, in a hydrous sulfone-based solvent, a dihalo aromatic compound and (i) an alkali metal sulfide or (ii) an alkali metal hydrosulfide and an alkali metal hydroxide.

(57) 要約: 高屈折率を有し、かつ、着色が少なく透明性が高い芳香族チオエーテルスルホン重合体、芳香族チオエーテルスルホン重合体組成物及び芳香族チオエーテルスルホン重合体成形品の製造方法を提供すること。さらに詳しくは、含水スルホン系溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と (i) アルカリ金属硫化物とを、又は、(ii) アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物とを、重合させることを特徴とする芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法。

WO 2023/243205 A1

明 細 書

発明の名称：

芳香族チオエーテルスルホン重合体、組成物及び成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族チオエーテルスルホン重合体、組成物及び成形品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、光学レンズやプリズムシート、有機発光ダイオード装置（OLED）用部品等の光学材料は、加工性・生産性に優れる点から樹脂材料が多く用いられている。また、光学部材の小型化・軽量化の傾向から、高屈折率を有する樹脂材料が要求されている。従来の樹脂の一般的な屈折率は1.30～1.70であり、屈折率が1.70を超える汎用材料はほとんどない。

[0003] 樹脂の屈折率を上げるため一般的なアプローチは、ローレンツローレンツ式に従い、モル屈折が高く、モル容積が小さく、比重が大きい置換基を分子に導入する方法である。すなわち、ハロゲン原子や硫黄原子の導入が効果的とされる。硫黄原子は、高い分極率、安定性、及びポリマーへの導入し易さから、これまでも各種光学材料向け硫黄含有樹脂が報告されている。例えば、硫黄含有樹脂として、チオウレタン骨格を有する化合物が開示されている。しかしながら、該化合物は耐熱性が低く、高温条件下での使用に課題があった（特許文献1、特許文献2、特許文献3）。

[0004] 一方で、芳香族ポリチオエーテル類は樹脂骨格中の硫黄含有量が多く、密度が非常に大きいことから、有望な高屈折材料である。特に、芳香族チオエーテルスルホン重合体は、非晶性樹脂であるため透明性が高く、さらに約220℃と高いガラス転移温度を有するため耐熱性に優れることから、高温条件下でも使用可能な光学材料として期待されている。しかしながら、従来報告されている芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法では、得られる樹脂に着色がみられ、透明性に欠けることから光学材料としての利用は避け

られてきた（特許文献4、特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平09－324023号公報
特許文献2：特開2006－003624号公報
特許文献3：特開2009－256692号公報
特許文献4：特開平4－275335号公報
特許文献5：国際公開90／03210号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] そこで本発明が解決しようとする課題は、高屈折率を有し、かつ、着色が少なく透明性が高い芳香族チオエーテルスルホン重合体、組成物及び成形品の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、含水スルホン系溶媒存在下、ジハロ芳香族化合物と（i）アルカリ金属硫化物とを、又は、（i i）アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物とを重合することで、高屈折率を有し、かつ、着色が少なく透明性が高い芳香族チオエーテルスルホン重合体を提供できることを見出した。
- [0008] すなわち、本開示は、含水スルホン系溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と（i）アルカリ金属硫化物とを、又は、（i i）アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物とを、重合させることを特徴とする芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法に関する。
- [0009] なお、本開示において、繰り返し単位2～40（2量体～40量体の混合物）を有する重合体を「オリゴマー」と称することがある。

発明の効果

- [0010] 本発明によれば、高屈折率を有し、かつ、着色が少なく透明性が高い芳香

族チオエーテルスルホン重合体の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」と言う。）について詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0012] <芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法>

本開示の第一の実施形態に係る芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法は、含水スルホン系溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と（i）アルカリ金属硫化物とを、又は、（i i）アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物とを重合させることを特徴とする。

[0013] また、本開示の第二の実施形態に係る芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法は、

含水スルホン系溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と（i）アルカリ金属硫化物とを、又は、（i i）アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物とを重合させて粗反応混合物を得る工程（1）、

粗反応混合物を破碎する工程（2）、

破碎した前記粗反応混合物を極性有機溶媒に接触させてから固液分離し、固相成分（A）を得る工程（3）を有する。以下、詳述する。

[0014] 工程（1）

本実施形態で用いられる含水スルホン系溶媒は、水とスルホン系溶媒の混合物である。スルホン系溶媒としては、スルホン基を1つ以上有する化合物であり、例えば、ジフェニルスルホン（DPS）、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、スルホラン（1, 1-ジオキソチラン）等が例示される。特に、熱安定性や重合反応の円滑性、経済性の観点からDPSが好ましい。含水スルホン系溶媒の含水量は、重合の反応速度の観点から、スルホン系溶媒に対して1モル/kg以上が好ましく、3モル/kg以上がより好ましく、20モル/kg以下が好ましく、10モル/kg以下がより好ましい。

[0015] 本実施形態で用いられるジハロ芳香族化合物は、例えば、芳香族環に直接結合した2個のハロゲン原子を有するハロゲン化芳香族化合物であり、具体的には、p-ジクロルジフェニルスルホン、o-ジクロルジフェニルスルホン、m-ジクロルジフェニルスルホン、p-ジブロモジフェニルスルホン、o-ジブロモジフェニルスルホン、m-ジブロモジフェニルスルホン、p-ジヨードジフェニルスルホン、o-ジヨードジフェニルスルホン、m-ジヨードジフェニルスルホン、p-ジクロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、m-ジクロルベンゼン、ジブロムベンゼン、ジヨードベンゼン、トリブロムベンゼン、ジブロムナフタレン、ジクロルジフェニルベンゼン、ジブロムジフェニルベンゼン、ジクロルベンゾフェノン、ジブロムベンゾフェノン、ジクロルジフェニルエーテル、ジブロムジフェニルエーテル、ジクロルジフェニルスルフィド、ジブロムジフェニルスルフィド、ジクロルビフェニル、ジブロムビフェニル等のジハロ芳香族化合物及びこれらの混合物が挙げられ、これらの化合物をブロック共重合してもよい。これらの中でも好ましいのはジハロゲン化ジフェニルスルホン類であり、特に好ましいのはp-ジクロルジフェニルスルホンを80モル%以上含むものである。

[0016] 更に、アミノ基、チオール基、ヒドロキシル基等の活性水素を持つ官能基を有するジハロ芳香族化合物を挙げることが出来、具体的には、2、6-ジクロルアニリン、2、5-ジクロルアニリン、2、4-ジクロルアニリン、2、3-ジクロルアニリン等のジハロアニリン類；2、2'-ジアミノ-4、4'-ジクロルジフェニルエーテル、2、4'-ジアミノ-2'、4'-ジクロルジフェニルエーテル等のジハロアミノジフェニルエーテル類およびこれらの混合物においてアミノ基がチオール基やヒドロキシル基に置き換えられた化合物などが例示される。

[0017] また、これらの活性水素含有ジハロ芳香族化合物中の芳香族環を形成する炭素原子に結合した水素原子が他の不活性基、例えばアルキル基などの炭化水素基に置換している活性水素含有ジハロ芳香族化合物も使用出来る。

[0018] これらの各種活性水素含有ジハロ芳香族化合物の中でも、好ましいのは活

性水素含有ジハロ芳香族化合物であり、特に好ましいのはジクロルアニリンである。

[0019] ニトロ基を有するジハロ芳香族化合物としては、例えば、2、4-ジニトロクロルベンゼン、2、5-ジクロルニトロベンゼン等のジハロニトロベンゼン類；2-ニトロ-4、4'-ジクロルジフェニルエーテル等のジハロニトロジフェニルエーテル類；3、3'-ジニトロ-4、4'-ジクロルジフェニルスルホン等のジハロニトロジフェニルスルホン類；2、5-ジクロル-3-ニトロピリジン、2-クロル-3、5-ジニトロピリジン等のモノまたはジハロニトロピリジン類；あるいは各種ジハロニトロナフタレン類；9，9-ビス（4-クロロフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ブロモフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ヨードフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-クロロ-3-メチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ブロモ-3-メチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ヨード-3-メチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-クロロ-3-エチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ブロモ-3-エチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ヨード-3-エチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-クロロ-3-イソプロピルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ブロモ-3-イソプロピルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ヨード-3-イソプロピルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-クロロ-3，5-ジメチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ブロモ-3，5-ジメチルフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ヨード-3，5-ジメチルフェニル）フルオレン等のジハロフルオレン類などが挙げられる。

[0020] また、本実施形態においては、アルカリ金属硫化物、又は、アルカリ水硫化物及びアルカリ金属水酸化物（以下、スルフィド化剤ということがある）を原料として用いる。

[0021] 本実施形態において、前記アルカリ金属硫化物としては、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びこれらの混合物が含ま

れる。かかるアルカリ金属硫化物は、水和物あるいは水性混合物あるいは無水物として使用することができる。また、アルカリ金属硫化物はアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物との反応によっても導くことができる。尚、通常、アルカリ金属硫化物中に微量存在するアルカリ金属水硫化物、チオ硫酸アルカリ金属と反応させるために、少量のアルカリ金属水酸化物を加えても差し支えない。

[0022] また、前記アルカリ金属水硫化物としては、硫化水素リチウム、硫化水素ナトリウム、硫化水素ルビジウム、硫化水素セシウム及びこれらの混合物が含まれる。かかるアルカリ金属水硫化物は、水和物あるいは水性混合物あるいは無水物として使用することができる。

[0023] また、前記アルカリ金属水硫化物はアルカリ金属水酸化物と伴に用いる。当該アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられるが、これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。これらの中でも、入手が容易なことから水酸化リチウムと水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。

[0024] 本工程に用いるスルフィド化剤の量は、スルホン系溶媒に対して、0.1モル/kgが好ましく、0.3モル/kgがより好ましく、20モル/kg以下が好ましく、10モル/kg以下がより好ましい。0.1モル/kgより小さい場合、重合体の生産性が低くなり、経済性の観点から不利である。一方、20モル/kgより大きい場合、反応中における系の粘度が高くなるため攪拌が困難となり、収率が低くなる可能性がある。

[0025] 本工程において、ジハロ芳香族化合物とスルフィド化剤のモル比は、好ましくは0.95～1.2（モル/モル）の範囲であり、より好ましくは1.00～1.10（モル/モル）の範囲である。0.95（モル/モル）よりも小さい場合、分解反応を起こしたり、得られる芳香族コポリマーの熱安定性が乏しくなる可能性があり、1.2（モル/モル）よりも大きい場合、重合反応が進行しづらく高分子量化が困難になる可能性がある。

[0026] 上記の含水スルホン系溶媒の存在下、上記のスルフィド化剤とジハロ芳香族化合物との重合条件は一般に、温度150～330℃であり、圧力は重合溶媒及び重合モノマーであるジハロ芳香族化合物を実質的に液層に保持するような範囲であるべきであり、一般には0.1～20MPa、好ましくは0.1～20MPaの範囲より選択される。反応時間は温度と圧力により異なるが、一般に10分～72時間の範囲であり、望ましくは1時間～10時間の範囲である。より高い分子量の芳香族チオエーテルスルホン重合体を得るには、2段階以上の反応温度プロフィールを用いることが好ましい。この2段階操作を行う場合、第1段階は90℃以上で行うことが、反応速度が小さすぎず、実用的ことから好ましく、十分に高分子量な芳香族チオエーテルスルホン重合体を得られ、副反応速度が増大しないことから180℃以下の温度で行うことが好ましい。更に、120～160℃が特に好ましい。その後昇温して、最終段階の反応を180～300℃で、1～50時間行うことが好ましい。前記温度範囲は、反応温度180℃以上であることが、十分に高分子量化した芳香族チオエーテルスルホン重合体を得やすいことから好ましく、解重合等の副反応が生じにくく、安定的に高分子量物を得やすいことから300℃以下で反応することが好ましい。

[0027] 本実施形態においては、粗反応生成物がスルフィド化剤及び含水スルホン系溶媒の存在下に、ジハロ芳香族化合物及び含水スルホン系溶媒を連続的又は断続的に加えながら反応させることにより得られる形態も包含する。

[0028] このように、含水スルホン系溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と、スルフィド化剤とを重合反応させることにより、生成物として、芳香族チオエーテルスルホン重合体を得られるが、それ以外に、オリゴマーも副生される。反応後の粗反応混合物に含まれる物質としては、その他に、例えば、アルカリ金属含有無機塩、末端SH基含有化合物などの副生成物や未反応原料が含まれていても良い。

[0029] 工程（2）

工程（2）は、工程（1）で得られた粗反応混合物を破砕する工程である

。

[0030] 本工程で粗反応混合物を破碎する方法は特に限定されず、公知の方法や装置を用いることができる。例えば、カッターミル、くし刃形破碎機、ハンマーミル、ジョークラッシャー、ローターミル、カッティングミル、ナイフミル、ディスクミル、冷凍破碎機等の公知の破碎手段を用いることができる。また、これらの手段により破碎した後、特定の目開きを有するフィルターを用いた篩分けを行ってもよい。

[0031] 本工程で得られる破碎物の大きさは、本発明の効果を損ねない限り特に限定されないが、例えば、平均粒子径 (D_{50}) が $1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2000\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $500\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。かかる範囲以上の場合、後続の工程において洗浄効率が悪くなることがある。また、かかる範囲以下の場合、後続の工程において洗浄の際に固着したり、ろ過や乾燥の際に作業性が低下することがある。なお、平均粒子径 (D_{50}) は、レーザー回折散乱式粒度分布測定機 (Microtrac MT3300EXII) を用いて、常法に従って測定した粒度分布に基づき求められる値とする。

[0032] 工程 (3)

工程 (3) は、破碎した前記粗反応混合物を極性有機溶媒に接触させてから固液分離し、固相成分 (A) を得る工程である。

[0033] 本工程で用いることのできる極性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ベンジルアルコール等の炭素原子数が 10 以下のアルコール；2-メトキシエチルアルコール、2-エトキシエチルアルコール、1-メトキシ-2-プロピルアルコール、1-エトキシ-2-プロピルアルコール、3-メトキシ-1-ブチルアルコール、2-イソプロポキシエチルアルコール等のエーテル結合を含む炭素原子数が 10 以下のアルコール；3-ヒドロキシ-2-ブタノン

等のケトン基を含む炭素原子数が10以下のアルコール；ヒドロキシイソ酪酸メチル等のようなエステル基を含む炭素原子数が10以下のアルコール；メチルフェニルケトン等のケトン類；ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、ε-カプロラクタム、ヘキサメチルホスホルアミド、N-ジメチルプロピレン尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン酸などのアミド、尿素及びラクタム類；スルホラン、ジメチルスルホラン等のスルホラン類；ベンゾニトリル等のニトリル類及びこれらの混合物を挙げることができる。また、上記の2つ以上の有機溶媒の混合物を用いても良い。さらに、極性有機溶媒は含水していてもよい。

[0034] 本実施形態において、前記極性有機溶媒としては、残留するオリゴマー等の不純物を効率的に除去する観点から、アルコール類やケトン類を用いることが好ましく、特にアセトンを用いることが好ましい。また、同様の観点から、含水アルコールを用いることが、重合中に生成した塩を効率よく除去するためより好ましい。含水アルコールを用いる場合、水溶液中のアルコール溶媒の濃度は特に限定されないが、水100質量部に対して、アルコール溶媒の量が好ましくは1000質量部以下の範囲であり、より好ましくは500質量部以下の範囲から、好ましくは25質量部以上、より好ましくは45質量部以上の範囲である。

[0035] 本工程で破碎した前記粗反応混合物と極性有機溶媒とを接触させる際の条件は、特に限定されないが、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上から、好ましくは100℃以下、より好ましくは70℃以下までの範囲であり、かつ、圧力（ゲージ圧）が0.1MPaより小さく、好ましくは0.05MPa以下の範囲、さらに好ましくは大気圧下である。

[0036] 本工程に用いる極性有機溶媒の量については特に制限は無いが、洗浄効率が好適となることから、破碎した前記粗反応混合物に含まれる芳香族チオエーテルスルホン重合体（理論収率）100質量部に対して、好ましくは50

質量部以上、より好ましくは100質量部以上、さらに好ましくは200質量部以上から、好ましくは10000質量部以下、より好ましくは5000質量部以下、さらに好ましくは2000質量部以下の範囲である。

[0037] 本工程で固液分離する方法としては特に限定されず、公知の装置や方法を用いることができる。例えば、減圧留去法、遠心分離法、スクリューデカンター法、減圧濾過法、加圧濾過法など適当な方法が選択可能である。また、これらの方法を組み合わせることや、繰り返し行うこともできる。さらに、極性有機溶媒に接触させてから固液分離する本工程を2回以上繰り返し行うこともできる。

[0038] 含水スルホン系溶媒の分離除去の程度は特に限定されないが、該固相成分(A)中の固形分の割合(固形分濃度)が、該固相成分(A)100質量部に対して、好ましくは40質量部以上、より好ましくは50質量部以上、更に好ましくは55質量部以上である。上限値は限定されないが、好ましくは100質量部以下であり、より好ましくは100質量部未満、さらに好ましくは99質量部以下である。

[0039] 固相成分(A)に含まれるオリゴマー量は、固相成分(A)100質量部に対して3.5質量部以下であることが好ましく、2質量部以下であることがより好ましく、1.8質量部以下であることがさらに好ましい。かかる範囲において、得られる芳香族チオエーテルスルホン重合体が溶融安定性に優れる。オリゴマー含有量の測定方法は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0040] 濾別された芳香族チオエーテルスルホン重合体は回収され、その後、そのまま乾燥して芳香族チオエーテルスルホン重合体粉末として用いても良いし、更に温水や熱水等で洗浄処理した後、固液分離し、乾燥を行って粉末状ないし顆粒状の芳香族チオエーテルスルホン重合体として調製することもできる。さらに、得られた粉末状ないし顆粒状の芳香族チオエーテルスルホン重合体に熱処理を行い、架橋芳香族チオエーテルスルホン重合体とすることもできる。

- [0041] 上記の製造方法により得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体は、屈折率に優れる。具体的には、屈折率が好ましくは1.65以上、より好ましくは1.7以上から、好ましくは1.8以下の範囲である。なお、本開示において屈折率は、厚さ40 μ mに溶融成形した芳香族チオエーテルスルホン重合体を試験片としてJIS K 7142に準拠した方法で室温（23℃）、589nmにて測定した値である。
- [0042] また、上記の製造方法により得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体は、透明性に優れる。具体的には、明度が好ましくは85以上、より好ましくは90以上から、好ましくは99.9以下の範囲であり、透過率が好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上から、好ましくは99.9%以下の範囲である。なお本開示において明度は厚さ40 μ mに溶融成形した芳香族チオエーテルスルホン重合体を試験片として、測色色差計を用いてJIS Z 8781-4に準拠して白色板を背景に用いた反射測定で得たL*値であり、透過率は同試験片を紫外可視分光光度計を用いて波長450nmで測定した透過率である。
- [0043] また、上記の製造方法により得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体は、オリゴマー含有量が少ない。具体的には、100質量部あたりのオリゴマー含有量が3.5質量部以下であることが好ましく、2質量部以下であることがより好ましく、1.8質量部以下であることがさらに好ましい。かかる範囲において、重合体を加熱溶融した際に発生するガス量を低減することができる。なお、本開示における重合体のオリゴマー含有量は、実施例に記載の方法によって測定することができる。
- [0044] また、上記の製造方法により得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体は、溶融安定性に優れるため、滞留した際の粘度変化率が小さい。具体的には、粘度変化率が好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下である。なお、本開示における粘度変化率は、実施例に記載の方法によって測定することができる。
- [0045] <組成物の製造方法>

本実施形態に係る組成物の製造方法は、上記の方法で製造された芳香族チオエーテルスルホン重合体と、他の物質とを配合し、溶融混練する工程を有する。

[0046] 本実施形態に係る製造方法により得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体は、本発明の効果を損ねない範囲で、他の物質として、離型剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、発泡剤、防錆剤、難燃剤、滑剤、カップリング剤、充填材などの添加剤を含有せしめ、組成物として用いることができる。充填剤としては、本発明の効果を損なうものでなければ公知慣用の材料を用いることもでき、例えば、繊維状のものや、粒状や板状などの非繊維状のものなど、さまざまな形状の無機充填剤等が挙げられる。具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、シランガラス繊維、セラミック繊維、アラミド繊維、金属繊維、チタン酸カリウム、炭化珪素、珪酸カルシウム、ワラストナイト等の繊維、天然繊維等の繊維状充填剤が使用でき、またガラスビーズ、ガラスフレーク、硫酸バリウム、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、マイカ、タルク、アタパルジャイト、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ゼオライト、ミルドファイバー、硫酸カルシウム等の非繊維状充填剤も使用できる。

[0047] 本実施形態に係る製造方法により得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体は、本発明の効果を損ねない範囲で、更に、他の物質として、同様に下記のごとき合成樹脂及びエラストマーを混合して組成物として使用することもできる。これら合成樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレン、ポリアリーレンスルフィド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四弗化エチレン、ポリ二弗化エチレン、ポリスチレン、ABS樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、液晶ポリマー等が挙げられ、エラストマーとしては、ポリオレフィン系ゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム等が挙げられる。

[0048] 本実施形態に係る製造方法により得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体に、前記成分を、配合及び混練する方法としては、特に限定されないが、芳香族チオエーテルスルホン重合体と必要に応じて任意成分とを配合して、溶融混練する方法、より詳しくは、必要に応じてタンブラー又はヘンシェルミキサー等で均一に乾式混合し、次いで、二軸押出機に投入して溶融混練する方法が挙げられる。

[0049] 前記溶融混練機としては分散性や生産性の観点から二軸混練押出機が好ましく、例えば、樹脂成分の吐出量 $5 \sim 500$ (kg/h r) の範囲と、スクリュウ回転数 $50 \sim 500$ (rpm) の範囲とを適宜調整しながら溶融混練することが好ましく、それらの比率（吐出量／スクリュウ回転数）が $0.02 \sim 5$ (kg/h r / rpm) の範囲となる条件下に溶融混練することがさらに好ましい。また、溶融混練機への各成分の添加、混合は同時に行ってもよいし、分割して行っても良い。例えば、前記成分のうち、添加剤を添加する場合は、前記二軸混練押出機のサイドフィーダーから該押出機内に投入することが分散性の観点から好ましい。かかるサイドフィーダーの位置は、前記二軸混練押出機のスクリュウ全長に対する、該押出機樹脂投入部（トップフィーダー）から該サイドフィーダーまでの距離の比率が、 0.1 以上であることが好ましく、 0.3 以上であることがより好ましい。また、かかる比率は 0.9 以下であることが好ましく、 0.7 以下であることがより好ましい。

[0050] このように溶融混練して得られる本実施形態に係る芳香族チオエーテルスルホン重合体組成物は、芳香族チオエーテルスルホン重合体が連続相を形成し、他の必須成分や任意成分が分散されたモルフォロジーを有する。本実施形態に係る芳香族チオエーテルスルホン重合体組成物は、該溶融混練後に、公知の方法、例えば、溶融状態の重合体組成物をストランド状に押出成形した後、ペレット、チップ、顆粒、粉末などの形態に加工してから、必要に応じて $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で予備乾燥を施すことが好ましい。

[0051] <成形品の製造方法>

本実施形態に係る成形品の製造方法は、上述した本実施形態に係る芳香族チオエーテルスルホン重合体組成物の製造方法により得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体組成物を、溶融成形する工程を有する。

[0052] 前記芳香族チオエーテルスルホン重合体組成物の成形は、射出成形、圧縮成形、コンポジット、シート、パイプなどの押出成形、引抜成形、ブロー成形、トランスファー成形等、各種成形に供することが可能である。射出成形にて成形する場合、各種成形条件は特に限定されず、通常一般的な方法にて成形することができる。

[0053] 本実施形態に係る芳香族チオエーテルスルホン重合体及び重合体組成物の用途としては、特に限定されるものではなく各種製品として用いることが可能である。例えば、コネクタ・プリント基板・封止成形品などの電気・電子部品、ランプリフレクター・各種電装部品などの自動車部品、各種建築物や航空機・自動車などの内装用材料、あるいはOA機器部品・カメラ部品・時計部品などの精密部品等として幅広く利用可能である。特に、屈折率と透明性に優れることから、メガネレンズ、カメラ用レンズ、プリズムレンズ等のプラスチックレンズ、ハードコート剤、反射防止膜、プリズムレンズ、LED封止材料の各種光学材料に好適である。

実施例

[0054] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。これら例は例示的なものであって限定的なものではない。

[0055] <評価>

[0056] (1) オリゴマー含有量の測定

各実施例及び比較例で得られた重合体を精密天秤にて10.0000gフラスコに秤量した。ソックスレー抽出器を用いて、アセトンにより1時間抽出後、アセトン溶液を50℃のオーブン内で乾燥させた残渣量から次式より各試料のオリゴマー量を算出した。測定結果を表1に示す。

$$(\text{乾燥後残座の秤量値}) \div (\text{抽出に使用した重合体の秤量値}) \times 100$$

[0057] (2) 屈折率の測定

各実施例及び比較例で得られた重合体を、厚さ40 μ mのフィルムに溶融成形したものを試験片として用いた。JIS K 7142に準拠した方法で、メトリコン社製「プリズムカプラー」によりの波長が589nmでの屈折率を測定した。測定結果を表1に示す。

[0058] (3) 明度(L*値)の測定

各実施例及び比較例で得られた重合体を、厚さ40 μ mのフィルムに溶融成形したものを試験片として用いた。日本電色工業株式会社製測色色差計「ZE 6000」により明度を測定した。測定はJIS Z 8781-4に準拠して行い、白色板を背景として用いた反射測定により明度(L*値)を測定した。値が大きいほど、より重合体に着色が少ないことを示す。測定結果を表1に示す。

[0059] (4) 透過率の測定

各実施例及び比較例で得られた重合体を、厚さ40 μ mのフィルムに溶融成形したものを試験片として用いた。株式会社島津製作所製紫外可視分光光度計「UV-3150」を用いて、450nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

[0060] (5) 発生ガス量の測定

各実施例及び比較例で得られた重合体を精密天秤にて4.0000gアルミ製シャーレに秤量した。150℃に設定された乾燥機内に試料を1時間静置した後、シャーレを取出して、室温まで放冷してから秤量した。次いで、同シャーレを、370℃に設定された乾燥機内に1時間静置した後、シャーレを取出して、室温まで放冷してから秤量した。次式より各試料のウェイトロスを出した。測定結果を表1に示す。

$$\{ (150^{\circ}\text{C加熱後の秤量値}) - (370^{\circ}\text{C加熱後の秤量値}) \} \div (150^{\circ}\text{C加熱後の秤量値}) \times 100$$

[0061] (6) 溶融粘度及び溶融安定性の評価

各実施例及び比較例で得られた重合体の粘度変化率について、島津製作所製フローテスター「CFT-500D」を用い、温度300℃、荷重1.9

6 MPa、オリフィス長とオリフィス径との比が10／1であるオリフィスを使用して測定した値から、次式より算出した。粘度変化率は絶対値である。測定結果を表1に示す。

$$\text{粘度変化率 (\%)} = \left| \left(\frac{\text{30分保持してから測定した溶融粘度 Pa} \cdot \text{s}}{\text{6分保持してから測定した溶融粘度 Pa} \cdot \text{s}} \right) - 1 \right| \times 100$$

[0062] <実施例1、比較例1、2>

[0063] ・実施例1－工程（1）

チタン製の1 Lオートクレーブに4，4－ジクロロジフェニルスルホン（0.51 mol，145.01 g）、酢酸ナトリウム（0.50 mol，41.02 g）、ジフェニルスルホン（2.00 mol，436.54 g）、脱イオン水（2.22 mol，39.96 g）、硫化ナトリウム（47.8%，0.50 mol，59.02 g）、水酸化ソーダ（48.7%，0.50 mol，41.09 g）を装填し、200℃まで加熱し、200℃にて3時間密封下で加熱した。

[0064] ・実施例1－工程（2）

重合終了後、反応液を室温まで冷却して固化させた。固化した粗反応混合物をミキサー（協立理工社製「サンプルミル」）に回収し、破碎した。破碎後の粗反応混合物の D_{50} は40 μmであった。

[0065] ・実施例1－工程（3）

破碎した粗反応混合物を容器に回収し、アセトンとメタノールの混合溶媒（質量比1：1）による洗浄および温水（70℃）による洗浄を3回繰り返した。その後、ろ過して回収した固相成分を120℃で2時間常圧乾燥し、その後さらに150℃で5時間減圧乾燥して、重合体（1）を得た。得られた重合体の性状を表1に示す。

[0066] ・比較例1

チタン製の1 Lオートクレーブに4，4－ジクロロジフェニルスルホン（0.54 mol，154.70 g）、炭酸ナトリウム（0.53 mol，56.60 g）、酢酸ナトリウム（0.53 mol，43.70 g）、水硫化

ソーダ (0.53 mol, 62.82 g)、N-メチル-2-ピロリドン (以下、NMP) (2.13 mol, 221.70 g)、脱イオン水 (0.13 mol, 2.27 g) を装填し、200℃まで加熱し、200℃にて3時間密封下で加熱した。次いで、NMP 160 mL、および脱イオン水 26.7 mL の混合溶剤を注入し、攪拌を150℃になるまで持続した。重合終了後、反応液を室温まで冷却して固化させた。固化した粗反応混合物を反応容器から取り出し、液体を吸引して除去した。得られた粗反応混合物を脱イオン水の熱湯 (約90℃, 約600 mL) で洗浄してろ過する操作を2回繰り返した。続いて、室温の脱イオン水で洗浄し、水溶性不純物を除去した。1 L のオートクレーブに上記の通り精製回収した混合物 40 g を分取し、そこに脱イオン水 400 g、および酢酸亜鉛 4.0 g 添加して185℃まで加熱し、1時間加熱攪拌して洗浄した。室温に冷却後、そのまま攪拌しながらさらに熱湯 (約90℃, 約400 mL) で洗浄した。続いて、160℃で減圧乾燥し、茶褐色の重合体を得た。得られた重合体の性状を表1に示す。

[0067] ・比較例2

チタン製の1 L のオートクレーブに水酸化ソーダ (47.6%, 0.50 mol, 58.87 g)、苛性ソーダ (48.8%, 0.45 mol, 36.89 g)、無水酢酸ナトリウム (0.25 mol, 20.51 g)、炭酸ナトリウム (0.06 mol, 6.36 g)、NMP (4.00 mol, 396.72 g) を添加し、130℃にて3時間密封下で加熱した。その後、70℃まで冷却し、NMP (0.50 mol, 49.59 g) と4,4-ジクロロジフェニルスルホン (0.51 mol, 146.45 g) を加え、260℃で2時間加熱した。その後、1℃/分の速度でオートクレーブを120℃まで徐冷した。得られた粗反応混合物を回収し、N-メチル-2-ピロリドン (1.5 mol, 148.77 g) を添加後、70℃で200メッシュの金網を使用して濾別した。得られた重合体を70℃の温水250 mL で5回洗浄し、最後に5 mL の酢酸を添加した。ろ過後の固相成分を120℃2時間、150℃5時間乾燥して得られた重合体の性状を表1に示す。

[0068] [表1]

		実施例1	比較例1	比較例2
オリゴマー量	wt%	2.0	2.7	14.6
屈折率	—	1.71	1.71	1.71
透過性	%	○	×	×
明度	—	○	×	×
発生ガス量	wt%	0.62	0.53	2.4
粘度変化率	%	-0.1	-15.4	測定不可
ガラス転移温度	°C	210.0	215.2	測定不可

[0069] 表1から、実施例の製造方法によって得られた芳香族チオエーテルスルホン重合体は、高屈折率を有し、かつ、着色が少なく透明性が高いことが認められる。さらに、発生ガス量と粘度変化率が小さいことから、熱安定性に優れることが示された。

請求の範囲

- [請求項1] 含水スルホン系溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と（i）アルカリ金属硫化物とを、又は、（i i）アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物とを、重合させることを特徴とする芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法。
- [請求項2] 含水スルホン系溶媒中で、ジハロ芳香族化合物と（i）アルカリ金属硫化物とを、又は、（i i）アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物とを重合させて粗反応混合物を得る工程（1）、
粗反応混合物を破砕する工程（2）、
破砕した前記粗反応混合物を極性有機溶媒に接触させてから固液分離し、固相成分（A）を得る工程（3）を有し、かつ、
前記工程（1）のジハロ芳香族化合物と（i）アルカリ金属硫化物、又は、（i i）アルカリ金属水硫化物及びアルカリ金属水酸化物のモル比率が0.95～1.2であること、及び、
前記固相成分（A）のオリゴマー含有量が、固相成分（A）100質量部に対して3.5質量部以下であること、を特徴とする請求項1記載の芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法。
- [請求項3] 得られる重合体の屈折率が1.65以上、明度が85％以上、透過率が70％以上である、請求項1又は2記載の芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法。（ただし、明度と透過率は、厚さ40 μ mのフィルム状試験片を測定した値とする。また、明度はJIS Z 8781-4に準拠して白色板を背景に用いた反射測定の値とし、透過率は波長450nmで測定した値とする。）
- [請求項4] 得られる重合体の粘度変化率が0～10％である、請求項1又は2記載の芳香族チオエーテルスルホン重合体の製造方法。（ただし、粘度変化率は、フローテスターにより、温度300℃、荷重1.96MPa、オリフィス長とオリフィス径との比が10／1であるオリフィスを使用して測定した値から、次式より算出したものであること。）

粘度変化率〔%〕＝ $\left| \left(30 \text{分保持してから測定した溶融粘度} \left[\text{Pa} \cdot \text{s} \right] / 6 \text{分保持してから測定した溶融粘度} \left[\text{Pa} \cdot \text{s} \right] \right) - 1 \right| \times 100$

[請求項5] 請求項1又は2記載の方法で製造された芳香族チオエーテルスルホン重合体と、他の物質とを配合し、溶融混練する工程を有する、芳香族チオエーテルスルホン重合体組成物。

[請求項6] 請求項5記載の方法で製造された芳香族チオエーテルスルホン重合体組成物を溶融成形する工程を有する、成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 75/0204*(2016.01)i; *C08G 75/20*(2016.01)i; *C08L 81/00*(2006.01)i

FI: C08G75/0204; C08G75/20; C08L81/00

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)

C08G75/0204; C08G75/20; C08L81/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-050246 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 19 February 1992 (1992-02-19)	1-6
A	JP 02-068146 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 07 March 1990 (1990-03-07)	1-6
A	JP 61-168629 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 30 July 1986 (1986-07-30)	1-6
A	JP 04-275335 A (TORAY PHILLIPS PETROLEUM INC.) 30 September 1992 (1992-09-30)	1-6
A	JP 2017-114923 A (DIC CORP.) 29 June 2017 (2017-06-29)	1-6
A	JP 07-252359 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 03 October 1995 (1995-10-03)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2023

Date of mailing of the international search report

04 July 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/014955

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	04-050246	A	19 February 1992	(Family: none)	
JP	02-068146	A	07 March 1990	US 5180750	A
				EP 352798	A2
				KR 10-1991-0002972	A
JP	61-168629	A	30 July 1986	US 4654410	A
				EP 237593	A1
JP	04-275335	A	30 September 1992	(Family: none)	
JP	2017-114923	A	29 June 2017	(Family: none)	
JP	07-252359	A	03 October 1995	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 75/0204(2016.01)i; C08G 75/20(2016.01)i; C08L 81/00(2006.01)i FI: C08G75/0204; C08G75/20; C08L81/00										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G75/0204; C08G75/20; C08L81/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 04-050246 A（旭化成工業株式会社）19.02.1992（1992 - 02 - 19）	1-6								
A	JP 02-068146 A（旭硝子株式会社）07.03.1990（1990 - 03 - 07）	1-6								
A	JP 61-168629 A（旭硝子株式会社）30.07.1986（1986 - 07 - 30）	1-6								
A	JP 04-275335 A（東レ・フィリッパスペトロリアム株式会社）30.09.1992（1992 - 09 - 30）	1-6								
A	JP 2017-114923 A（DIC株式会社）29.06.2017（2017 - 06 - 29）	1-6								
A	JP 07-252359 A（積水化学工業株式会社）03.10.1995（1995 - 10 - 03）	1-6								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 23.06.2023	国際調査報告の発送日 04.07.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/014955

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	04-050246	A	19.02.1992	(ファミリーなし)			
JP	02-068146	A	07.03.1990	US	5180750	A	
				EP	352798	A2	
				KR	10-1991-0002972	A	
JP	61-168629	A	30.07.1986	US	4654410	A	
				EP	237593	A1	
JP	04-275335	A	30.09.1992	(ファミリーなし)			
JP	2017-114923	A	29.06.2017	(ファミリーなし)			
JP	07-252359	A	03.10.1995	(ファミリーなし)			