

(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
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/121782 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 75/0209 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/045783

(22) 国際出願日: 2019年11月22日(22.11.2019)

(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 2018-233592 2018年12月13日(13.12.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ (**KUREHA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 剛(**SATO, Takeshi**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). ▲高▼木 健一(**TAKAKI, Ken-ichi**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 義紀(**SUZUKI, Yoshinori**); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 **H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK)**; 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING POLYARYLENE SULFIDE

(54) 発明の名称: ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a polyarylene sulfide having controlled particle size and excellent handling properties. The method for producing a polyarylene sulfide comprises: a pre-step of polymerization; after said pre-step of polymerization, an addition step in which a phase separation agent and an organic polar solvent are added to the mixture obtained through the polymerization reaction; and, after said addition step, a post-step of polymerization for continuing the polymerization reaction.

(57) 要約: 粒径が制御され、ハンドリング性の優れたポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供する。本発明のポリアリーレンスルフィドの製造方法は、前段重合工程と、前記前段重合工程後に、前記反応混合物に相分離剤及び有機極性溶媒を添加する添加工程と、前記添加工程後に、重合反応を継続する後段重合工程と、を含む。



WO 2020/121782 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアリーレンスルフィドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリアリーレンスルフィド（以下、「PAS」と略記する場合がある）の製造において、重合工程の途中で溶媒を添加することが知られている。例えば、特許文献1には、重合後期に極性有機溶媒を添加することにより、スケールの生成および反応器へのスケール付着が防止できることが開示されている。

[0003] また、特許文献2には、第1段階の重合によって得られたポリアリーレンスルフィドを非プロトン性有機溶媒中に溶解させた溶液中に、非プロトン性有機溶媒を添加して、第2段階の重合をするポリアリーレンスルフィドの製造方法が開示されている。また、該製造方法によって、高粘度で成形性に優れたポリアリーレンスルフィドを特別な重合助剤、反応器を必要とせず、安価に提供することができることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報 特開平1-306425号公報

特許文献2：日本国公開特許公報 特開平9-278887号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述のような従来技術では、濃度の高い原料を使用した場合、製造されたポリアリーレンスルフィドの粒径が大きくなり、ハンドリング性が悪いという問題がある。

[0006] よって、本発明の課題は、粒径が制御され、ハンドリング性の優れたポリアリーレンスルフィド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] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法は、有機極性溶媒中で、硫黄源及びジハロ芳香族化合物を含有する混合物を加熱して重合反応を開始させ、プレポリマーを含有する反応混合物を生成する前段重合工程と、

前記前段重合工程後に、前記反応混合物に相分離剤及び有機極性溶媒を添加する添加工程と、

前記添加工程後に、重合反応を継続する後段重合工程と、を含む、
ポリアリーレンスルフィドの製造方法である。

発明の効果

[0008] 本発明の一態様によれば、粒径が制御され、ハンドリング性の優れたポリアリーレンスルフィドを製造することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の一態様に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法は、有機極性溶媒中で、硫黄源及びジハロ芳香族化合物を含有する混合物を加熱して重合反応を開始させ、プレポリマーを含有する反応混合物を生成する前段重合工程と、

前記前段重合工程後に、前記反応混合物に相分離剤及び有機極性溶媒を添加する添加工程と、

前記添加工程後に、重合反応を継続する後段重合工程と、を含む、
ポリアリーレンスルフィドの製造方法である。

[0010] [使用化合物]

本実施形態におけるポリアリーレンスルフィドの製造方法の説明に先立って、本実施形態におけるポリアリーレンスルフィドの製造方法において使用する化合物等について説明する。

[0011] (1. 硫黄源)

本実施形態では、PAS製造の硫黄源として、硫化水素、アルカリ金属硫化物若しくはアルカリ金属水硫化物又はこれらの混合物を使用する。

[0012] アルカリ金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウムおよびこれらの2種以上の混合物を挙げることができるが、これらに限定されない。これらの中でも、工業的に安価に入手可能であって、かつ、取り扱いが容易であることなどの観点から、アルカリ金属硫化物としては硫化ナトリウムが好ましい。

[0013] アルカリ金属水硫化物としては、例えば、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウム及びこれらの2種以上の混合物を挙げることができるが、これらに限定されない。これらの中でも、工業的に安価に入手できる点で、水硫化ナトリウムおよび水硫化リチウムが好ましい。

[0014] (2. ジハロ芳香族化合物)

PAS製造の原料として使用されるジハロ芳香族化合物は、芳香環に直接結合した2個のハロゲン原子を有するジハロゲン化芳香族化合物である。ジハロ芳香族化合物の具体例としては、例えば、*o*-ジハロベンゼン、*m*-ジハロベンゼン、*p*-ジハロベンゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド及びジハロジフェニルケトンが挙げられる。これらのジハロ芳香族化合物は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0015] ここで、ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選択され、好ましくは塩素である。1つのジハロ芳香族化合物における2つのハロゲン原子は、互いに同じでも異なってもよい。

[0016] (3. 有機極性溶媒)

PAS製造の原料として使用される有機極性溶媒として、有機アミド溶媒；有機硫黄化合物からなる非プロトン性有機極性溶媒；環式有機リン化合物からなる非プロトン性有機極性溶媒が挙げられる。

[0017] 有機アミド溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメ

チルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジプロピルホルムアミド等のN，N－ジアルキルホルムアミド；N，N－ジメチルアセトアミド等のN，N－ジアルキルアセトアミド；N－メチル－ ϵ －カプロラクタム、N－エチル－ ϵ －カプロラクタム、N－プロピル－ ϵ －カプロラクタム等のN－アルキルカプロラクタム化合物；N－メチル－2－ピロリドン（以下、「NMP」とも称する。）、N－エチル－2－ピロリドン、N－プロピル－2－ピロリドン、N－シクロヘキシル－2－ピロリドン等のN－アルキルピロリドン又はN－シクロアルキルピロリドン；N，N’－ジメチルイミダゾリジノン、N，N’－ジエチルイミダゾリジノン、N，N’－ジプロピルイミダゾリジノン等のN，N－ジアルキルイミダゾリジノン化合物；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド等が挙げられる。本発明において、重合溶媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0018] 有機硫黄化合物からなる非プロトン性有機極性溶媒としては、スルホラン（1，1－ジオキソチラン）、ヘキサメチレンスルホン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ジフェニルスルホン等のスルホン；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシドが挙げられる。

[0019] 環式有機リン化合物からなる非プロトン性有機極性溶媒としては、1－メチル－1－オキソホスホラン等が挙げられる。

[0020] これらの有機極性溶媒の中でも、有機アミド溶媒が好ましく、N－アルキルピロリドン化合物、N－シクロアルキルピロリドン化合物、N－アルキルカプロラクタム化合物及びN，N－ジアルキルイミダゾリジノン化合物がより好ましく、NMP、N－メチル－ ϵ －カプロラクタムおよび1，3－ジアルキル－2－イミダゾリジノンがさらに好ましく、NMPが特に好ましい。

[0021] （4．相分離剤）

本明細書において、相分離剤とは、それ自身でまたは少量の水の共存下に

、有機極性溶媒に溶解し、PASの有機極性溶媒に対する溶解性を低下させる作用を有する化合物である。相分離剤それ自体は、PASの溶媒ではない化合物である。

[0022] 相分離剤としては、PASの相分離剤として公知の化合物を用いることができる。相分離剤には、後述する重合助剤として使用される化合物も含まれるが、本明細書における相分離剤とは、相分離重合反応で相分離剤として機能し得る量比で用いられる化合物を意味する。相分離剤は、大きく分けて、水および水以外の相分離剤がある。水以外の相分離剤の具体例としては、有機カルボン酸金属塩、有機スルホン酸金属塩およびハロゲン化リチウムなどのアルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライド、芳香族カルボン酸のアルカリ土類金属塩、リン酸アルカリ金属塩、アルコール類ならびにパラフィン系炭化水素類などが挙げられる。有機カルボン酸金属塩としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、吉草酸リチウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、フェニル酢酸ナトリウムおよびp-トルイル酸カリウムなどのアルカリ金属カルボン酸塩が好ましい。これらの相分離剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの相分離剤の中でも、コストが安価で、後処理が容易であるという観点から、水、または水とアルカリ金属カルボン酸塩などの有機カルボン酸金属塩との組み合わせが、特に好ましい。

[0023] (5. アルカリ金属水酸化物)

硫黄源にアルカリ金属水硫化物又は硫化水素を含む場合、アルカリ金属水酸化物を併用する。また、硫黄源としてアルカリ金属水硫化物のみを使用する場合にも、後述するように、脱水工程においてアルカリ金属水酸化物を添加する場合がある。アルカリ金属水酸化物としては、例えば、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、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中でも、工業的に安価に入手可能なことから、水酸化ナトリウム

が好ましい。

[0024] ジハロ芳香族化合物としては、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼンまたはこれらの2種以上の混合物が好適に使用される。

[0025] (6. 重合助剤)

また、本実施形態においては、必要に応じて得られるポリマーの分子量を増大させる作用を有する重合助剤を用いることができる。

[0026] このような重合助剤の具体例としては、例えば有機カルボン酸塩、有機スルホン酸塩、硫酸アルカリ金属塩、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ金属リン酸塩およびアルカリ土類金属リン酸塩等が挙げられる。なかでも有機カルボン酸塩が好ましく用いられる。より具体的には、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、フェニル酢酸ナトリウムおよび

ートルイル酸ナトリウム等が挙げられる。有機カルボン酸塩は1種または2種以上を同時に用いることができる。なかでも酢酸リチウムおよび／または酢酸ナトリウムが好ましく用いられ、安価で入手しやすいことから酢酸ナトリウムがより好ましく用いられる。

[0027] [ポリアリーレンスルフィドの製造方法]

次に、ポリアリーレンスルフィドの製造方法の一実施形態について説明する。本実施形態における製造方法では、前段重合工程の前工程として、脱水工程および仕込み工程を含み、後段重合工程の後工程として、冷却工程および後処理工程を含んでもよい。

[0028] <脱水工程>

脱水工程は、重合反応に用いる原料に含まれる水分の少なくとも一部を除去する工程である。硫黄源は、水和水（結晶水）などの水分を含んでいることが多い。また、硫黄源及びアルカリ金属水酸化物を好ましい形態である水性混合物として使用する場合には、媒体として水を含有している。硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応は、重合反応系内に存在する水分量によっ

て影響を受ける。そこで、本実施形態では、重合工程前に脱水工程を配置して、重合反応系内の水分量を調節している。

[0029] 本実施形態では、脱水工程において、有機極性溶媒と、アルカリ金属水酸化物を含み得る硫黄源とを含有する混合物を加熱して、該混合物を含有する系内から、水分を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する。なお、ここでの有機極性溶媒は、脱水工程における媒体として用いるものである。しかしながら重合反応での媒体と同じ有機極性溶媒であることから、脱水工程で使用する有機極性溶媒は、重合工程で使用する有機極性溶媒と同一のものであることが好ましい。なかでも、工業的に入手が容易であることからNMPがより好ましい。

[0030] 脱水は、有機極性溶媒も含め、脱水に供する原料を反応槽内に投入した後、これらを含有する混合物を加熱する方法により行われる。加熱の条件としては、例えば300℃以下、好ましくは100～250℃の温度範囲内で、例えば15分間から24時間、好ましくは30分間～10時間であり得る。

[0031] 投入する有機極性溶媒の量は、投入時の硫黄源1モル当たり100～1000g、好ましくは、150～750g、より好ましくは200～500gである。

[0032] 硫黄源が、アルカリ金属硫化物以外の硫黄源を含む場合、アルカリ金属水酸化物を添加する。添加量は、硫黄源をアルカリ金属硫化物に転化するのに必要な量である。すなわち、硫黄源がアルカリ金属水硫化物のみを含む場合、アルカリ金属水硫化物に対して等モルのアルカリ金属水酸化物を添加する。

[0033] そのうえで、投入時の硫黄源1モル当たりの投入時のアルカリ金属水酸化物のモル量は、0.75～1.1モルに調整することが好ましい。ここで、アルカリ金属硫化物を硫黄源として使用している場合は、これと等モルのアルカリ金属水酸化物が含まれているものとして計算する。すなわち、アルカリ金属水酸化物／硫黄源として1超過で条件を設定する場合は、設定値に対して不足している分のアルカリ金属水酸化物を加えて調節する。一方、1未

満の条件で設定する場合は、設定値に対して超過している分と等モルのアルカリ金属水硫化物を添加して調整する。例えば、アルカリ金属水酸化物／硫黄源として 1.075 で条件を設定する場合に、硫黄源としてアルカリ金属硫化物のみを使用する際は、既に 1 の量のアルカリ金属水酸化物が含まれているとするので、0.075 の量のアルカリ金属水酸化物を添加することになる。

[0034] 脱水工程では、加熱により水および有機極性溶媒の一部が系外に留出する。したがって、留出物には、水と有機極性溶媒とが含まれる。有機極性溶媒の系外への排出を抑制するために、留出物の一部は系内に環流してもよい。しかしながら混合物中の水分量を調節するために、水を含む留出物の少なくとも一部は系外に排出する。

[0035] 脱水工程では、硫黄源に起因する硫化水素が揮散する場合がある。この場合、水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出するのに伴い、揮散した硫化水素も系外に排出されることになる。系外に排出された硫化水素を回収し、系内に戻してもよい。

[0036] 脱水工程では、水和水、水媒体および副生水などの水分を所望の範囲内になるまで脱水する。脱水工程で水分量が少なくなり過ぎた場合は、次に述べる仕込み工程で水を添加して所望の水分量に調節することができる。また、揮散した硫黄源が多い場合は、仕込み工程で硫黄源を補填してもよい。

[0037] <仕込み工程>

仕込み工程は、脱水工程後に系内に残存する混合物を用いて、所望量の有機極性溶媒、硫黄源、必要に応じたアルカリ金属水酸化物、水分およびジハロ芳香族化合物を含有する混合物（以下、「仕込み混合物」という）を調製する工程である。調製した仕込み混合物を用いて、その後の重合反応が行われる。

[0038] なお、本明細書において、仕込み混合物中の硫黄源の量について言及する場合には、「仕込み硫黄源」と表現する。これは、脱水工程中の揮散により、脱水工程において投入した硫黄源の量と、仕込み混合物中の硫黄源の量と

が異なり得るため、これらを区別するためである。すなわち、本実施形態において、仕込み硫黄源の量は、仕込み工程で補填する場合を除き、脱水工程で投入した硫黄源のモル量から、脱水工程で揮散した硫化水素のモル量を引くことによって算出することができる。また、脱水工程で投入した硫黄源が、硫化水素、アルカリ金属硫化物およびアルカリ金属水硫化物から選択される2以上の化合物の混合物である場合には、これらの総モル量を硫黄源のモル量として扱う。

[0039] 仕込み混合物のジハロ芳香族化合物は、仕込み硫黄源1モル当り0.9～1.5モルとすることが好ましく、0.92～1.10モルとすることがより好ましく、0.92～1.05モルとすることがさらに好ましい。

[0040] 好適な反応条件にするためには、水分量の調整が重要である。前段重合工程において、水分としての共存水分量が少なすぎると、生成ポリマーの分解反応など好ましくない反応が起こり易くなる。一方、共存水分が多すぎると、重合反応速度が著しく遅くなったり、分解反応が生じたりする。以上の観点から、仕込み混合物中の水分量は、仕込み硫黄源1モル当たり、0.5～2.4モルに調整することが好ましく、0.8～2.0モルに調整することがより好ましく、1.0～1.8モルに調整することがさらに好ましい。この場合、水分の量は、脱水工程での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るアルカリ金属硫化物の生成に伴って生じ得る水分、および脱水工程でのアルカリ金属硫化物またはアルカリ金属水硫化物からの硫化水素の揮散に伴って消費する水分を考慮して調整する必要がある。

[0041] したがって、仕込み混合物の好ましい一態様は、ジハロ芳香族化合物が、仕込み硫黄源1モル当り0.92～1.05モル含まれており、水分量が、仕込み硫黄源1モル当り1.0～1.8モルに調整されているものである。

[0042] また、仕込み混合物中のアルカリ金属水酸化物は、仕込み硫黄源1モル当たり好ましくは0.95～1.075モルであり、より好ましくは0.98～1.070モルであり、さらに好ましくは0.99～1.065モルであり、特に好ましくは1.0～1.06モルである。この場合、アルカリ金属

水酸化物の量は、脱水工程で投入したアルカリ金属水酸化物、脱水工程で揮散する硫化水素の生成に伴って生成するアルカリ金属水酸化物および仕込み工程で添加するアルカリ金属水酸化物の合計量である。アルカリ金属硫化物を硫黄源として使用している場合は、これと等モルのアルカリ金属水酸化物が含まれるものとして計算する。設定値に対してアルカリ金属水酸化物が不足している場合には、設定値に対して不足している分のアルカリ金属水酸化物を加えて調節する。一方、アルカリ金属水酸化物の量が設定値を超えている場合は、設定値に対して超過している分と等モルのアルカリ金属水硫化物を添加して調整する。仕込み硫黄源に対するアルカリ金属水酸化物のモル比を上述の範囲に調整することにより、有機極性溶媒の変質を抑え、重合時の異常反応の発生を防ぐことができる。さらに、生成する分岐型PASの収率の低下および品質の低下の招来を抑えることができる。

[0043] 仕込み混合物中の有機極性溶媒の量は、仕込み硫黄源1モル当たり100～1000g、好ましくは、150～750g、より好ましくは200～500gである。仕込み混合物における各成分の量比（モル比）の調整は、脱水工程で得られた混合物中に、必要な成分を添加することにより行う。ジハロ芳香族化合物は、仕込み工程で混合物中に添加する。脱水工程で得られた混合物中のアルカリ金属水酸化物および水の量などが少ない場合には、仕込み工程でこれらの成分を追加する。脱水工程で有機極性溶媒の留出量が多すぎる場合は、仕込み工程で有機極性溶媒を追加する。また、仕込み硫黄源を調整するために仕込み工程で硫黄源を追加させてもよい。したがって、仕込み工程では、ジハロ芳香族化合物に加えて、必要に応じて、硫黄源、有機極性溶媒、水およびアルカリ金属水酸化物を添加してもよい。

[0044] <前段重合工程>

前段重合工程では、有機極性溶媒中で、硫黄源及びジハロ芳香族化合物を含有する混合物を加熱して重合反応を開始させ、プレポリマーを含有する反応混合物を生成する。

[0045] 前段重合工程における温度は、副反応の抑制の観点から、170～280

℃であることが好ましく、170～260℃であることがより好ましく、170～240℃であることが特に好ましい。また、前段重合工程における反応時間は、好ましくは2～10時間であり、より好ましくは2～8時間であり、さらに好ましくは2～6時間程度である。

[0046] (ジハロ芳香族化合物の転化率)

前段重合工程で得られる反応混合物について、ジハロ芳香族化合物の転化率が好ましくは50～98モル%、より好ましくは65～96モル%、さらに好ましくは70～95モル%のプレポリマーを含有することが好ましい。ジハロ芳香族化合物の転化率が上述の範囲内であると、プレポリマーの分子量が高くなり、高分子量化しやすいという効果を奏する。

[0047] ジハロ芳香族化合物の転化率は、反応混合物中に残存するジハロ芳香族化合物の量をガスクロマトグラフィにより求め、その残存量とジハロ芳香族化合物の仕込み量と硫黄源の仕込み量とに基づいて算出することができる。具体的には、ジハロ芳香族化合物を「DHA」で表すと、ジハロ芳香族化合物を硫黄源に対してモル比で過剰に添加した場合は、下記式1：

$$\text{転化率} = [\text{DHA仕込み量 (モル)} - \text{DHA残存量 (モル)}] / [\text{DHA仕込み量 (モル)} - \text{DHA過剰量 (モル)}] \quad (1)$$

により転化率を算出することができる。上記以外の場合には、下記式2：

$$\text{転化率} = [\text{DHA仕込み量 (モル)} - \text{DHA残存量 (モル)}] / [\text{DHA仕込み量 (モル)}] \quad (2)$$

により転化率を算出することができる。なお、上記式(1)における「DHA過剰量」は、硫黄源に対するジハロ芳香族化合物の過剰分である。よって、上記式(1)における「DHA仕込み量 (モル) - DHA過剰量 (モル)」は、実質的に仕込み硫黄源の量 (モル) に等しい。

[0048] <添加工程>

添加工程では、前段重合工程後に、前記反応混合物に相分離剤及び有機極性溶媒を添加する。

[0049] 相分離剤として水を用いる場合には、反応混合物中に存在する水分との合

計で、仕込み硫黄源 1 モル当たり 2 モル超過 10 モル以下となるように水を添加することが好ましく、高分子量化および重合時間の短縮の観点から 2.3～7 モルとなるように添加することがより好ましく、2.5～5 モルとなるように添加することがさらに好ましい。

[0050] 相分離剤として水と水以外の相分離剤との混合物を用いる場合には、水は、反応混合物中に存在する水分との合計で、仕込み硫黄源 1 モル当たり 0.01～7 モルとなる量であることが好ましく、0.1～6 モルとなる量であることがより好ましく、1～4 モルとなる量であることがさらに好ましい。一方、水以外の相分離剤の量は、仕込み硫黄源 1 モル当たり 0.01～3 モルであることが好ましく、0.02～2 モルであることがより好ましく、0.03～1 モルであることがさらに好ましい。

[0051] 本実施形態においては、前段重合工程で得られた反応混合物に相分離剤を添加する際、反応混合物中のアルカリ金属水酸化物の合計量が仕込み硫黄源 1 モル当たり 1.00～1.09 モルとなるように、アルカリ金属水酸化物を添加する。硫黄源としてアルカリ金属硫化物を使用している場合には、これと等モルのアルカリ金属水酸化物が既に含まれるものとして計算する。アルカリ金属水酸化物の量が設定値を下回っている場合には、設定値に対して不足している分のアルカリ金属水酸化物を加えて調節する。一方、アルカリ金属水酸化物の量が設定値を超えている場合は、設定値に対して超過している分と等モルのアルカリ金属水酸化物を添加して調整する。アルカリ金属水酸化物を添加することにより、この後の重合反応を安定的に進めることができる。

[0052] 添加工程において、反応混合物に有機極性溶媒を添加することによって、前段重合工程で生じた不純物が有機極性溶媒に溶解し、製造される P A S 中に不純物が取り込まれるのを防ぐことができる。

[0053] また、添加工程において、反応混合物に相分離剤も添加することによって、添加した有機極性溶媒中に P A S が溶け難くなる。したがって、P A S の濃度が高い相（以下、P A S 相と略記する）と P A S の濃度が薄い相（以下

、有機極性溶媒相と略記する）に分離する。そして、添加した有機極性溶媒によって、有機極性溶媒相が多い。その結果、不純物は有機極性溶媒相で溶解し、不純物量が減ったPAS相で重合が促進され、高分子量のPASを高収率で製造することができる。

[0054] さらに、相分離剤だけでなく、有機極性溶媒を添加することで、有機極性溶媒相が多くなり、相分離後のスラリー中のPAS相割合が低くなる。そして、造粒時には、PAS相の液滴の分散性が高くなり、ハンドリング性に優れたPASを得ることができる。

[0055] したがって、添加工程において、反応混合物に相分離剤および有機極性溶媒を添加することによって、溶融粘度が高く、すなわち分子量が高いPASを得ることができる。さらに、粒子径が制御され、ハンドリング性に優れたPASを得ることができる。相分離剤のみでは、実施例に示す通り、製造されるPASの溶融粘度および収率が低い。また、有機極性溶媒のみでは、製造されるPASの収率が低い。

[0056] （有機極性溶媒の量）

前段重合工程の有機極性溶媒を100質量部としたときに、添加工程の有機極性溶媒の添加量が5質量部未満であることが好ましく、4.95質量部未満であることがより好ましく、4.9質量部未満であることがさらに好ましい。添加工程の有機極性溶媒の添加量が上記範囲内であると、副生物が少なく、高収率であるかつハンドリング性に優れたPASという効果を奏する。

[0057] 相分離剤と有機極性溶媒を添加するタイミングは、同じであっても異なってもよい。また、添加するタイミングが異なる場合、添加する順番は相分離剤が先であってもよく、有機極性溶媒が先であってもよい。

[0058] ＜後段重合工程＞

後段重合工程では、添加工程後に、重合反応を継続する。後段重合工程は、以下の第1重合工程、第2重合工程及び第3重合工程を含むことが好ましい。後段重合工程が3段階重合であることにより、得られるPASの粒子径

を小さくすることができるという効果を奏する。以下、各工程について説明する。

[0059] (第1重合工程)

第1重合工程では、添加工程後に所定の第1の温度(T_1)で保持して重合反応を継続する。

[0060] T_1 は、240℃以上が好ましく、250℃以上がより好ましく、255℃以上がさらに好ましい。また、290℃以下が好ましく、280℃以下がより好ましく、270℃以下がさらに好ましい。なお本明細書において「所定の第Xの温度に保持」とは、所定の第Xの温度として T_x ℃を設定した場合、温度を T_x ℃ $\pm$ 3℃の範囲内に維持して保持することを指す。

[0061] 上記温度範囲で第1重合工程を行うと、相分離剤存在下で高温に制御されるため、反応系は液-液相分離状態となり、相分離状態で重合反応を行うことができる。

[0062] 所定の第1の温度での保持時間は10分以上が好ましく、30分以上がより好ましく、60分以上がさらに好ましい。保持時間の上限は総重合時間の短縮化の点で、300分以下が好ましく、240分以下がより好ましい。所定の第1の温度で10分間以上保持して重合を行うことにより、より短時間で高分子量化することができる。

[0063] (第2重合工程)

第2重合工程では、第1重合工程後に、所定の第2の温度(T_2)で保持して重合反応を継続する。

[0064] T_2 は、粒子状PASを得る観点から、好ましくは235℃以上であり、より好ましくは237℃以上である。また、PASの粒子径の肥大防止の観点から245℃以下であることが好ましく、243℃以下がより好ましい。

[0065] 上記温度範囲で第2重合工程を行うと、第1重合工程に引き続き、高温を維持することにより、相分離状態が維持された状態で重合反応が継続される。また、本重合工程で粒子化させる。重合途中でPASを粒子状化することで、粒子径の小さいPASを形成できる。

[0066] 第1重合工程の重合温度 (T_1) および第2重合工程の重合温度 (T_2) の関係は、重合時間の短縮の観点から、 $T_1 - T_2$ は 5°C より高いことが好ましく、 $T_1 - T_2$ は 15°C より高いことがより好ましく、 20°C より高いことがさらに好ましい。また、PASの分解抑制の観点から、 $T_1 - T_2$ は好ましくは 55°C 未満であり、より好ましくは 40°C 未満であり、さらに好ましくは 30°C 未満である。

[0067] 所定の第2の温度での保持時間は、重合時間の短縮の観点から、2時間未満であることが好ましく、1時間以下がより好ましく、0.5時間以下であることさらに好ましい。また、粒子を形成させるために下限は0.1時間以上であることが好ましい。

[0068] (第3重合工程)

第3重合工程では、第2重合工程後に、所定の第3の温度 (T_3) で重合反応を継続する。

[0069] 第3重合工程の重合温度である所定の第3の温度 (T_3) は、重合時間の短縮の観点から、 240°C 以上であることが好ましく、 242°C 以上であることがより好ましく、 244°C 以上であることがさらに好ましい。また、PASの粒子径の肥大化抑制の観点から、 250°C 以下であることが好ましく、 248°C 以下であることがより好ましく、 246°C 以下であることがさらに好ましい。 250°C を超えると、第2重合工程で形成されたPAS粒子が再融解し、PAS粒子が肥大化する可能性がある。

[0070] 上記の温度範囲で第3重合工程を行うと、後段重合工程の重合時間をより短縮することができる。

[0071] 第1重合工程の重合温度 (T_1) および第3重合工程の重合温度 (T_3) の関係は、 $T_1 > T_3$ であることが好ましい。これにより、粒子が溶融せず、粒子形状を維持することができる。ここで、重合時間の短縮の観点から、 $T_1 - T_3$ は好ましくは 5°C より高く、より好ましくは 10°C より高く、さらに好ましくは 15°C より高い。また、PASの分解帽の観点から、 $T_1 - T_3$ は好ましくは 50°C 未満であり、より好ましくは 25°C 未満であり、さらに好ま

しくは20℃未満である。

[0072] また、第2重合工程の重合温度 (T_2) および第3重合工程の重合温度 (T_3) の関係は、 $T_3 > T_2$ であることが好ましい。

[0073] (T_1 、 T_2 、及び T_3)

本実施形態に係るPASの製造方法において、 T_1 、 T_2 、及び T_3 の関係が、 $T_1 > T_3 > T_2$ であることが好ましい。 $T_1 > T_3 > T_2$ であることにより、より短時間で粒子径の小さい高分子量PASを得ることができる。 $T_1 > T_2$ は粒子径の小さいPASを形成し、 $T_1 > T_3 > T_2$ によって、粒子径を維持しまま重合反応を促進させることが可能となり、重合時間の短縮となる。

[0074] 所定の第3の温度での保持時間は、総重合時間の短縮化の観点から、20時間未満であることが好ましく、15時間以下であることがより好ましく、10時間以下であることがさらに好ましい。また、1時間以上であることが好ましく、3時間以上であることがより好ましく、5時間であることがさらに好ましい。

[0075] (第1重合工程、第2重合工程、および第3重合工程の合計重合時間)

第1重合工程での重合時間、第2重合工程の重合時間および第3重合工程の重合時間との合計は、総重合時間の短縮化の観点から、30時間以下であることが好ましく、25時間以下がより好ましく、20時間以下がさらに好ましい。

[0076] [ポリアリレンスルフィドの物性]

本実施形態に係るPASの製造方法によって、高い溶融粘度のPASを得ることができる。本明細書における溶融粘度は、温度310℃および剪断速度1216 sec^{-1} で測定した溶融粘度である。本実施形態に係るPASの製造方法によって得られるPASの溶融粘度は、好ましくは150 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、より好ましくは160 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、さらに好ましくは180 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上である。リニア型PASの溶融粘度が高いと、靱性等が優れるという効果を奏する。溶融粘度は例えば、乾燥ポリマー約20gを用いてキャピログラフを使用して、所定の温度および剪断速度条件で測定する

ことができる。

[0077] 本発明に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法で得られるPASの平均粒子径は、ハンドリング性の観点から好ましくは $200\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $400\sim 1500\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $500\sim 1000\mu\text{m}$ 、粒子径が肥大化していないことで、ハンドリング性がよくなる。また、粒子径が肥大化しないことにより、装置の洗浄が容易になり、配管の閉塞を抑制することができる。さらに、PASの粒子径の肥大化が抑制されるため、硫黄源及びジハロ芳香族化合物等の原料の濃度が高くても、ハンドリング性の優れたPASを得ることができる。

[0078] [まとめ]

本実施形態に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法は、

有機極性溶媒中で、硫黄源及びジハロ芳香族化合物を含有する混合物を加熱して重合反応を開始させ、プレポリマーを含有する反応混合物を生成する前段重合工程と、

前記前段重合工程後に、前記反応混合物に相分離剤及び有機極性溶媒を添加する添加工程と、

前記添加工程後に、重合反応を継続する後段重合工程と、を含む。

[0079] 本実施形態に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法において、前記前段重合工程の有機極性溶媒を100質量部としたときに、前記添加工程の有機極性溶媒の添加量が5質量部未満であることが好ましい。

[0080] また、本実施形態に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法において、前記後段重合工程は、

前記添加工程後に 240°C 以上、 290°C 以下の所定の第1の温度(T_1)で10分以上保持して重合反応を継続する第1重合工程と、

前記第1重合工程後に、 235°C 以上、 245°C 以下の所定の第2の温度(T_2)で2時間未満保持して重合反応を継続する第2重合工程と、

前記第2重合工程後に、 240°C 以上、 250°C 未満の所定の第3の温度(T_3)で重合反応を継続する第3重合工程と、を含み、

前記 T_1 、 T_2 、及び T_3 の関係が、 $T_1 > T_3 > T_2$ であることが好ましい。

[0081] また、本実施形態に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法において、前記ポリアリーレンスルフィドにおける、温度 310°C および剪断速度 1216 sec^{-1} で測定した熔融粘度が $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましい。

[0082] また、本実施形態に係るポリアリーレンスルフィドの製造方法において、前記前段重合工程では、前記ジハロ芳香族化合物の転化率が $50\sim 98$ モル % となるまで重合を行うことが好ましい。

[0083] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明の以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0084] [測定方法]

(1) 平均粒子径

粒状PASの平均粒子径は、使用篩として、篩目開き $2,800\mu\text{m}$ (7メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $1,410\mu\text{m}$ (12メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $1,000\mu\text{m}$ (16メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $710\mu\text{m}$ (24メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $500\mu\text{m}$ (32メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $250\mu\text{m}$ (60メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $150\mu\text{m}$ (100メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $105\mu\text{m}$ (145メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $75\mu\text{m}$ (200メッシュ (目数/インチ))、篩目開き $38\mu\text{m}$ (400メッシュ (目数/インチ)) の篩を用いた篩分法により測定した。具体的には、各篩の篩上物の質量から、累積質量が 50% 質量となる時の粒子径

を算出し、それを平均粒子径とした。

[0085] (2) 熔融粘度

粒状PASの熔融粘度は、キャピラリーとして1.0mmφ、長さ10.0mmのノズルを装着した(株)東洋精機製作所製キャピログラフ1C(登録商標)により測定した。設定温度を310℃とした。ポリマー試料を装置内に導入し、5分間保持した後、剪断速度1,200sec⁻¹で熔融粘度を測定した。

[0086] [実施例1] PASの製造

(脱水工程)

20Lのオートクレーブに、6,000gのNMP、1,911gの水酸化ナトリウム水溶液(NaSH:純度62.29質量%)、及び1,082gの水酸化ナトリウム(NaOH:純度73.18質量%)を仕込んだ。該オートクレーブ内を窒素ガスで置換後、約2時間かけて、攪拌機により回転数250rpmで攪拌しながら、徐々に200℃まで昇温させた。そして、936gの水(H₂O)、794gのNMP、及び0.4molの硫化水素(H₂S)を留出させた。

[0087] (前段重合工程)

脱水工程後、3,154gのp-ジハロベンゼン(以下、pDCB)、2,752gのNMP、136gの水、および8.5gのNaOH(純度97%、固体)を重合容器に投入した。このとき、NMP/S(硫黄源1mol当たりのNMPの供給量)は382g/mol、pDCB/S(硫黄源1mol当たりのpDCBの供給量)は1.030mol/molであった。投入後、重合容器を250rpmで攪拌しながら220℃で1時間重合させた後、230℃に昇温し、1.5時間重合を継続した。

[0088] (添加工程)

前段重合工程終了後、375gのNMP、536.7gの水、48.1gのNaOH(純度97%)を上記重合容器に圧入した。圧入後のNMP/Sは400g/molであった。添加工程におけるNMPの添加量は、前段重

合工程のNMPの添加量に対して、 $4.71 \text{ 質量}\% \left(375 / (6000 - 794 + 2752) \times 100 \right)$ だった。また、添加工程後の水の量は、NMP 1 kg 当たり 7.3 モルであった。

[0089] (後段重合工程)

添加工程後、攪拌翼の攪拌回転数を 400 rpm とし、260℃で3時間重合した(第1重合)。次に、1時間かけて240℃まで昇温させて1時間重合した(第2重合)。さらに、15分で245℃まで昇温させて5.5時間重合反応を継続し、PASを得た(第3重合)。

[0090] [比較例1]

添加工程において、NMPを添加せず、添加する水の量を488gに変更した以外は、実施例1と同様に行い、PASを得た。

[0091] [比較例2]

実施例1で得られたNMPと同等の溶融粘度になるように、前段重合工程におけるpDCBの投入量を変更した以外は、比較例1と同様に行い、PASを得た。すなわち、 $pDCB / \text{有効Sのモノマー比} [\text{mol} / \text{mol}]$ を1.030から1.027になるように、pDCBの投入量を調整した。

[0092] [比較例3]

添加工程において、375gのNMP、48.1gのNaOH(純度97%)、48.1gの水を上記重合容器に圧入した以外は実施例1と同様に行い、PASを得た。

[0093] なお、ここで添加される水は、純度97%のNaOHを圧入するために水溶液化に必要な最低限の量であり、若干量であるため、相分離剤としての機能は有していない。

[0094] 各実施例及び比較例で得られたPASの評価結果を表1に示す。

[0095]

[表1]

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
前段重合開始時の NMP含有量 (NMP/S) [g/mol]	382	382	382	382
後段重合開始時の NMP含有量 (NMP/S) [g/mol]	400	382	382	400
熔融粘度 [Pa・s]	198	155	205	33.4
収率 [%]	85.3	77.6	80.0	64.4
粒子径	1103	896	1950	436

[0096] <結果>

表1に示すように、実施例1のPASと、添加工程で有機極性溶媒を添加しなかった比較例1のPASとを比較すると、実施例1で得られたPASの熔融粘度は比較例1のPASよりも高く、収率も高かった。また、実施例1と比較例2のPASを比較すると、実施例1で得られたPASの粒子径は、比較例2のPASと比べて約40%小さく、ハンドリング性に優れていることが分かった。また、実施例1のPASと、添加工程で相分離剤を添加しなかった比較例3のPASを比較すると、実施例1で得られたPASの熔融粘度は比較例3のPASよりも著しく高かった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリアリーレンスルフィドの製造方法であって、
 有機極性溶媒中で、硫黄源及びジハロ芳香族化合物を含有する混合物を加熱して重合反応を開始させ、プレポリマーを含有する反応混合物を生成する前段重合工程と、
 前記前段重合工程後に、前記反応混合物に相分離剤及び有機極性溶媒を添加する添加工程と、
 前記添加工程後に、重合反応を継続する後段重合工程と、を含む、
 ポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項2] 前記前段重合工程の有機極性溶媒を100質量部としたときに、前記添加工程の有機極性溶媒の添加量が5質量部未満である、請求項1に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項3] 前記後段重合工程は、
 前記添加工程後に240℃以上、290℃以下の所定の第1の温度(T_1)で10分以上保持して重合反応を継続する第1重合工程と、
 前記第1重合工程後に、235℃以上、245℃以下の所定の第2の温度(T_2)で2時間未満保持して重合反応を継続する第2重合工程と、
 前記第2重合工程後に、240℃以上、250℃未満の所定の第3の温度(T_3)で重合反応を継続する第3重合工程と、を含み、
 前記 T_1 、 T_2 、及び T_3 の関係が、 $T_1 > T_3 > T_2$ である、請求項1または2に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項4] 前記ポリアリーレンスルフィドにおける、温度310℃および剪断速度 1216 s e c^{-1} で測定した溶融粘度が $150 \text{ P a} \cdot \text{s}$ 以上である、請求項1～3の何れか1項に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。
- [請求項5] 前記前段重合工程では、前記ジハロ芳香族化合物の転化率が50～98モル%となるまで重合を行う、請求項1～4の何れか1項に記載

のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/045783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G75/0209 (2016.01) i

FI: C08G75/0209

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)

Int.Cl. C08G75/0209

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2017/057732 A1 (KUREHA CORPORATION) 06.04.2017 (2017-04-06), claims, paragraphs [0039], [0045], [0086], examples	1, 2, 5 3, 4
X Y	WO 2016/111146 A1 (KUREHA CORPORATION) 14.07.2016 (2016-07-14), claims, paragraphs [0048], [0067], [0078], examples	1, 2, 4, 5 3
X Y	JP 2000-319511 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 21.11.2000 (2000-11-21), claims, paragraphs [0028], [0057], [0058], examples	1, 2, 5 3, 4
Y	JP 2004-244619 A (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 02.09.2004 (2004-09-02), claims, paragraphs [0076], [0123], [0124], example 5-1	3, 4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 12.02.2020	Date of mailing of the international search report 25.02.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2019/045783

WO 2017/057732 A1	06.04.2017	US 2019/0153162 A1 claims, paragraphs [0064], [0069], [0112], examples KR 10-2018-0026780 A CN 107922617 A
WO 2016/111146 A1	14.07.2016	US 2018/0340043 A1 claims, paragraphs [0042], [0067], [0088], examples KR 10-2017-0054534 A CN 107075117 A
JP 2000-319511 A	21.11.2000	(Family: none)
JP 2004-244619 A	02.09.2004	US 2006/0074219 A1 claims, paragraphs [0077], [0126], [0127], example 5-1 WO 2004/065457 A1 EP 1586601 A1 KR 10-1052409 B1 CN 1742037 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 75/0209(2016.01)i FI: C08G75/0209		
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）） C08G75/0209		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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）		
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
X	WO 2017/057732 A1（株式会社クレハ）06.04.2017（2017-04-06） 請求の範囲、[0039]、[0045]、[0086]、実施例	1, 2, 5
Y	請求の範囲、[0039]、[0045]、[0086]、実施例	3, 4
X	WO 2016/111146 A1（株式会社クレハ）14.07.2016（2016-07-14） 請求の範囲、[0048]、[0067]、[0078]、実施例	1, 2, 4, 5
Y	請求の範囲、[0048]、[0067]、[0078]、実施例	3
X	JP 2000-319511 A（出光興産株式会社）21.11.2000（2000-11-21） 特許請求の範囲、[0028]、[0057]、[0058]、実施例	1, 2, 5
Y	特許請求の範囲、[0028]、[0057]、[0058]、実施例	3, 4
Y	JP 2004-244619 A（呉羽化学工業株式会社）02.09.2004（2004-09-02） 特許請求の範囲、[0076]、[0123]、[0124]、実施例5-1	3, 4
☐ 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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 12.02.2020		国際調査報告の発送日 25.02.2020
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） 大久保 智之 4J 3446 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/JP2019/045783

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/057732	A1	06.04.2017	US 2019/0153162 A1 Claims, [0064], [0069], [0112], Examples KR 10-2018-0026780 A CN 107922617 A	
WO	2016/111146	A1	14.07.2016	US 2018/0340043 A1 Claims, [0042], [0067], [0088], Examples KR 10-2017-0054534 A CN 107075117 A	
JP	2000-319511	A	21.11.2000	(ファミリーなし)	
JP	2004-244619	A	02.09.2004	US 2006/0074219 A1 Claims, [0077], [0126], [0127], Example 5-1 WO 2004/065457 A1 EP 1586601 A1 KR 10-1052409 B1 CN 1742037 A	