

(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
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/087968 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082827
- (22) 国際出願日: 2014年12月11日(11.12.2014)
- (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 2013-258020 2013年12月13日(13.12.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大竹 陽介(OTAKE Yosuke); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 西村 仁宏(NISHIMURA Hitohiro); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司, 外(KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PURIFICATION METHOD FOR TRIAZINE RING-CONTAINING HYPERBRANCHED POLYMER

(54) 発明の名称: トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法

(57) Abstract: Provided is a purification method for a triazine ring-containing hyperbranched polymer that includes a reprecipitation treatment step in which an organic amine is added to a solution that contains a triazine ring-containing hyperbranched polymer after a polymerization reaction and the solution having the amine added thereto is subsequently dripped into a heated poor solvent. The amount of the organic amine that is added is an amount that causes the pH of a filtrate that results from filtering a precipitate that is produced at the reprecipitation treatment step to be 7.0 or higher. This method makes it possible to purify a triazine ring-containing hyperbranched polymer with high operability and high volumetric efficiency.

(57) 要約: 重合反応後のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマー含有溶液に有機アミンを添加した後、このアミン添加溶液を加熱した貧溶媒中へ滴下する再沈殿処理工程を含み、有機アミンの添加量が、再沈殿処理工程にて生じた沈殿物をろ過した後のろ液のpHが7.0以上となる量であるトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法により、高い操作性および容積効率にてトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーを精製することができる。



WO 2015/087968 A1

明 細 書

発明の名称：

トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法に関する。

背景技術

[0002] 分岐構造を持つトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーは、シアヌル酸クロリド等とジアミン類により合成され、高屈折率、高耐熱性、高透明性を示すことが報告されている（特許文献１）。

上記トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーが高屈折率を示す要因は、分子内や分子間の水素結合によって、高密度となることが挙げられる。

一方、芳香環やトリアジン環が導入された高分子化合物や、水素結合性の高い高分子化合物は、溶剤への溶解性が乏しく、安全性溶剤であるレジスト溶剤には不溶であることが多い。

[0003] 上記トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーでは、重合時に単官能アミン（アニリン）を加えて反応することにより、分岐度が緩やかな重合体となり、これにより分子内、分子間の水素結合を抑えることで溶解性を向上させている。

上記特許文献１において、トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製は、ポリマー溶液を貧溶媒へと添加する再沈殿操作にて行われているが、生じるポリマー固体の粒径が小さく、その後の沈殿物のろ過性が極めて悪いという問題がある。

このろ過性の悪さのため、含液率の増加による精製効率の大幅な低下や、精製工程の操作性の悪化という問題が生じている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2010／128661号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーを、高い操作性および容積効率にて精製する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、重合後のポリマー溶液に所定のアミンを加えるとともに、このアミン添加溶液を加熱した貧溶媒中へ滴下して再沈殿させることにより、良好なる過性等の高い操作性および容積効率にて優れた精製効果が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、

1. 重合反応後のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマー含有溶液に有機アミンを添加した後、前記溶液を加熱した貧溶媒中へ滴下する再沈殿処理工程を含み、前記有機アミンの添加量が、前記再沈殿処理工程にて生じた沈殿物をろ過した後のろ液のpHが7.0以上となる量であることを特徴とするトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法、
2. 前記有機アミンが、モノアルキルアミンである1のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法、
3. 前記モノアルキルアミンが、n-プロピルアミンである2のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法、
4. 前記ろ液のpHが、9.0以上である1～3のいずれかのトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法、
5. 前記ろ液のpHが、10.0以上である4のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法、
6. 前記加熱温度が、40～75℃である1～5のいずれかのトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法、

7. 前記再沈殿処理工程で用いる貧溶媒が、水系溶媒である1～6のいずれかのトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法、

8. 前記トリアジン環含有ハイパーブランチポリマー含有溶液が、有機溶媒中、ハロゲン化シアヌルと、ジアミノアリール化合物とを反応させて得られたものである1～7のいずれかのトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法、

9. ハロゲン化シアヌルと、ジアミノアリール化合物とを有機溶媒中で反応させた後、この反応溶液に有機アミンを添加し、この有機アミン添加後の溶液を加熱した貧溶媒中へ滴下して生成物を再沈殿させることを特徴とするトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの製造方法、

10. 前記有機アミンの添加量が、前記再沈殿にて生じた沈殿物をろ過した後のろ液のpHが7.0以上となる量である9のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの製造方法

を提供する。

発明の効果

[0008] 本発明の精製方法では、重合後のポリマー溶液に有機アミンを添加してpHを制御しているため、沈殿物のろ過性が良好になる。

すなわち、反応後のポリマー溶液は、副生する塩化水素等のハロゲン化水素によって酸性状態（pH3.0程度）であり、ポリマーの末端アミノ基と塩酸塩等の塩を形成している。塩の状態では、末端アミノ基の窒素原子と周辺に存在する水素原子との水素結合の形成が抑制され、その結果分子間での相互作用が弱くなって凝集が起こらず、固体の粒径が小さくなる。

本発明の精製方法では、有機アミンを添加してpHを中性から塩基性域までもっていくことで末端アミノ基を遊離させ、これにより、ポリマー分子間の水素結合形成が促進されて再沈殿時に生成した固体を凝集させ、大きな粒径のポリマーが形成されるため、沈殿物のろ過性が良好になる。

それに加え、加熱した貧溶媒にアミン添加後のポリマー溶液を添加する方法でもあるため、ろ過性などの操作性が改善される。

また、このようにろ過性が良好であるため、貧溶媒の使用量を少なくでき、容積効率を向上できるのみならず、残留ハロゲンの低減効果にも優れている。

なお、本発明の精製方法は、アミン非添加で貧溶媒を加熱しない精製方法の場合と同等の分子量および分子量分布を有するポリマーを与えることから、加熱によるポリマー物性への影響はほとんどない。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係るトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法は、重合反応後のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマー含有溶液に有機アミンを添加した後、有機アミン添加後の溶液を加熱した貧溶媒中へ滴下する再沈殿処理工程を含むものである。

[0010] 本発明の精製方法が適用される重合反応後のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマー含有溶液としては、ハロゲン化シアヌルと、ジアミノアリアル化合物とを有機溶媒中で重合反応させた後の反応溶液であれば特に限定されるものではなく、例えば、上記特許文献1に記載された、ハロゲン化シアヌルと、ジアミノアリアル化合物とを有機溶媒中で反応させた後の溶液などが挙げられる。

[0011] 上記有機溶媒としては、上記重合反応に汎用されるものであれば特に制限はなく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピペリドン、N，N-ジメチルエチレン尿素、N，N，N'，N'-テトラメチルマロン酸アミド、N-メチルカプロラクタム、N-アセチルピロリジン、N，N-ジエチルアセトアミド、N-エチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルプロピオン酸アミド、N，N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルホルムアミド、N，N'-ジメチルプロピレン尿素等のアミド系溶媒、およびそれらの混合溶媒が挙げられる。

中でもN，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、およびそれらの混合系が好ましく、特に、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好適である。

[0012] 重合反応後のポリマー含有溶液に添加される有機アミンとしては、特に限定されるものではなく、アルキルアミン、アリールアミン、アラルキルアミン、含窒素ヘテロ環式芳香族アミン等が挙げられるが、中でも、モノアミンが好ましく、特に、1級モノアミンが好適である。

[0013] アルキルアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、s-ブチルアミン、t-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、1-メチル-n-ブチルアミン、2-メチル-n-ブチルアミン、3-メチル-n-ブチルアミン、1，1-ジメチル-n-プロピルアミン、1，2-ジメチル-n-プロピルアミン、2，2-ジメチル-n-プロピルアミン、1-エチル-n-プロピルアミン、n-ヘキシルアミン、1-メチル-n-ペンチルアミン、2-メチル-n-ペンチルアミン、3-メチル-n-ペンチルアミン、4-メチル-n-ペンチルアミン、1，1-ジメチル-n-ブチルアミン、1，2-ジメチル-n-ブチルアミン、1，3-ジメチル-n-ブチルアミン、2，2-ジメチル-n-ブチルアミン、2，3-ジメチル-n-ブチルアミン、3，3-ジメチル-n-ブチルアミン、1-エチル-n-ブチルアミン、2-エチル-n-ブチルアミン、1，1，2-トリメチル-n-プロピルアミン、1，2，2-トリメチル-n-プロピルアミン、1-エチル-1-メチル-n-プロピルアミン、1-エチル-2-メチル-n-プロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エタノールアミン等のモノアルキルアミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジn-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン等のジアルキルまたは脂環式アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン等のトリアルキルアミンなどが挙げられる。

[0014] アラルキルアミンの具体例としては、ベンジルアミン、p-メトキシカルボニルベンジルアミン、p-エトキシカルボニルベンジルアミン、p-メチルベンジルアミン、m-メチルベンジルアミン、o-メトキシベンジルアミン、ナフチルメチルアミン等のモノアラルキルアミン、ジベンジルアミン等のジアラルキルアミン、トリベンジルアミン等のトリアラルキルアミンなどが挙げられる。

アリールアミンの具体例としては、アニリン、p-メトキシカルボニルアニリン、p-エトキシカルボニルアニリン、p-メトキシアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アントラニルアミン、1-アミノピレン、4-ビフェニルアミン、o-フェニルアニリン、4-アミノ-p-ターフェニル、2-アミノフルオレン等のモノアリールアミン；ジフェニルアミン等のジアリールアミン；トリフェニルアミン等のトリアリールアミンなどが挙げられる。

含窒素ヘテロ環式芳香族アミンの具体例としては、ピリジン、ピリミジン等が挙げられる。

[0015] これらの中でも、沈殿物のろ過性および精製ポリマー中の含有ハロゲンの低減効果等を考慮すると、アルキルアミンが好ましく、直鎖状アルキルアミンがより好ましく、直鎖状モノアルキルアミンがより一層好ましい。

また、塩が析出するアミンの場合、再沈殿処理前にアミン添加溶液をろ過する必要があるため、精製工程の簡便化を考慮すると、塩が析出しないアミンを用いることが好ましい。このようなアミンとしては、モノアルキルアミン、モノアラルキルアミン、モノアリールアミン等の各種1級アミン、含窒素ヘテロ環式芳香族アミンが挙げられる。

これら両者を考慮すると、直鎖状モノアルキルアミンがより好ましく、中でも、n-プロピルアミン、n-ブチルアミンがより好ましく、n-プロピルアミンが最適である。

[0016] 有機アミンの添加量は、沈殿物のろ過性を高めるという観点から、再沈殿処理工程にて生じた沈殿物をろ過した後のろ液のpHが7.0以上となる量

が好ましく、9.5以上となる量がより好ましく、10.0以上となる量がより一層好ましく、11.0以上となる量が最適である。

[0017] 再沈殿処理工程に用いられる貧溶媒としては、目的のポリマーが沈殿する溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、水、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、アセトニトリル、メタノール等が挙げられるが、本発明では、特に、水を主体（50質量%超）とする水系溶媒が好ましく、水単独溶媒が好適である。

なお、貧溶媒中には、必要に応じてアンモニア水等の塩基を添加してもよい。

貧溶媒の加熱温度は、特に限定されるものではないが、沈殿物の凝集性やろ過性等の精製時の操作性、残留ハロゲンの低減化効果、および精製後のポリマーの着色の低減等を考慮すると、35～80℃程度が好ましく、40～75℃がより好ましい。

[0018] 再沈殿処理工程における貧溶媒の使用量は、通常、重合に用いたハロゲン化シアヌルに対して10～200質量倍とすることができるが、上述のとおり、本発明の精製方法はろ過性が良好であるため、常温の場合よりも貧溶媒の使用量を少なくして容積効率を高めることができる。上記加熱温度範囲において、容積効率および沈殿物のろ過性等を考慮すると、貧溶媒の使用量は、10～100質量倍が好ましく、15～70質量倍がより好ましく、15～60質量倍がさらに好ましく、15～40質量倍が最適である。

[0019] 再沈殿処理工程において、ポリマー溶液を貧溶媒中へ加える速度は特に限定されるものではないが、再沈殿時のポリマーの凝集性や残留ハロゲンの低減効果等を考慮すると、0.7～3.0 mL／分が好ましく、1.5～2.2 mL／分がより好ましい。

[0020] 再沈殿処理工程後は、沈殿物をろ過し、ろ物を必要に応じて水等で洗浄し、これを乾燥することで目的のポリマーを得ることができる。

ろ過設備は特に限定されるものではなく、公知の吸引ろ過設備等を用いればよい。

また、乾燥温度および時間は、上記有機溶媒の種類やポリマーの耐熱性等によって異なるため一概に規定することはできないが、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 程度で、 $1\sim 200$ 時間程度である。なお、乾燥時、 $-10\sim -100\text{ kPa}$ 程度に減圧してもよい。

なお、再沈殿処理工程により生じた沈殿物は、残留ハロゲンをより低減させる目的等で貧溶媒と同じ温度に加熱した状態で所定時間攪拌し、 25°C 程度まで冷却してから上記ろ過・乾燥を行ってもよい。この場合、攪拌時間は特に限定されるものではないが、 $0.1\sim 5$ 時間程度、好ましくは、 $0.1\sim 2$ 時間程度である。

[0021] 本発明の精製方法では、さらに精製度を高める目的で第2の再沈殿処理工程を行ってもよい。

この場合、1回目の再沈殿処理工程で得られた沈殿物を再度有機溶媒に溶かした溶液を用いても、それをろ過・乾燥して得られたポリマーを再度有機溶媒に溶かした溶液を用いてもよいが、操作の簡便化を図るという点から前者の方法が好ましい。

また、第2の再沈殿処理工程においても、1回目の再沈殿処理工程と同様、上記溶液に有機アミンを加えてこれを加熱した貧溶媒中へ滴下する方法を用いてもよく、このようにすることで、ろ過性等の操作性向上や残留ハロゲンの低減を図ることができる。

[0022] 第2の再沈殿処理工程で用いる有機溶媒および貧溶媒としては、先に説明したものと同様のものが挙げられるが、有機溶媒としては、精製ポリマー中の残留溶媒を低減するという観点から、特に、 N,N -ジメチルアセトアミドが好適である。

有機アミンを用いる場合、先に説明したものと同様のものを用いることができ、この場合も、 n -プロピルアミンが最適である。

また、貧溶媒の加熱温度やポリマー溶液を加える速度、再沈殿後のろ過・乾燥も先に説明したものと同様である。

なお、この場合も、再沈殿処理工程により生じた沈殿物は、残留ハロゲン

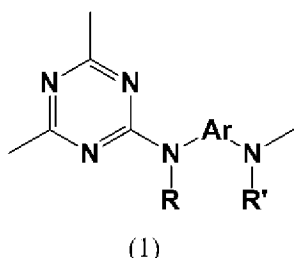
をより低減させる目的等で貧溶媒と同じ温度に加熱した状態で所定時間攪拌し、25℃程度まで冷却してから上記ろ過・乾燥を行ってもよい。

[0023] 本発明の精製方法を実施することで、トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーについては、残留ハロゲンを通常10000ppm以下、場合によっては5000ppm以下程度まで低減することができる。

[0024] 本発明の精製方法は、任意のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーに適用し得るが、上述のとおり、特許文献１に示されるハイパーブランチポリマーの製造法の後処理に特に適している。

具体的なハイパーブランチポリマーの構造としては、下記式（１）で表される繰り返し単位構造を含むトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーが挙げられる。

[0025] [化1]



[0026] 上記各式中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはアラルキル基を表す。

上記アルキル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～３がより一層好ましい。また、その構造は、鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0027] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-

ル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-*n*-プロピル-シクロプロピル基、2-*n*-プロピル-シクロプロピル基、1-イソプロピル-シクロプロピル基、2-イソプロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0028] 上記アルコキシ基の炭素数としては特に限定されるものではないが、1～20が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、炭素数1～10がより好ましく、1～3がより一層好ましい。また、そのアルキル

部分の構造は、鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、1-メチル-*n*-ブトキシ基、2-メチル-*n*-ブトキシ基、3-メチル-*n*-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-*n*-プロポキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、1-メチル-*n*-ペンチルオキシ基、2-メチル-*n*-ペンチルオキシ基、3-メチル-*n*-ペンチルオキシ基、4-メチル-*n*-ペンチルオキシ基、1, 1-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1, 2-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1, 3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、2, 2-ジメチル-*n*-ブトキシ基、2, 3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、3, 3-ジメチル-*n*-ブトキシ基、1-エチル-*n*-ブトキシ基、2-エチル-*n*-ブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロポキシ基等が挙げられる。

[0029] 上記アリール基の炭素数としては特に限定されるものではないが、6～40が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、炭素数6～16がより好ましく、6～13がより一層好ましい。

アリール基の具体例としては、フェニル基、*o*-クロルフェニル基、*m*-クロルフェニル基、*p*-クロルフェニル基、*o*-フルオロフェニル基、*p*-フルオロフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、*p*-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられる。

[0030] アラルキル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、炭素数7

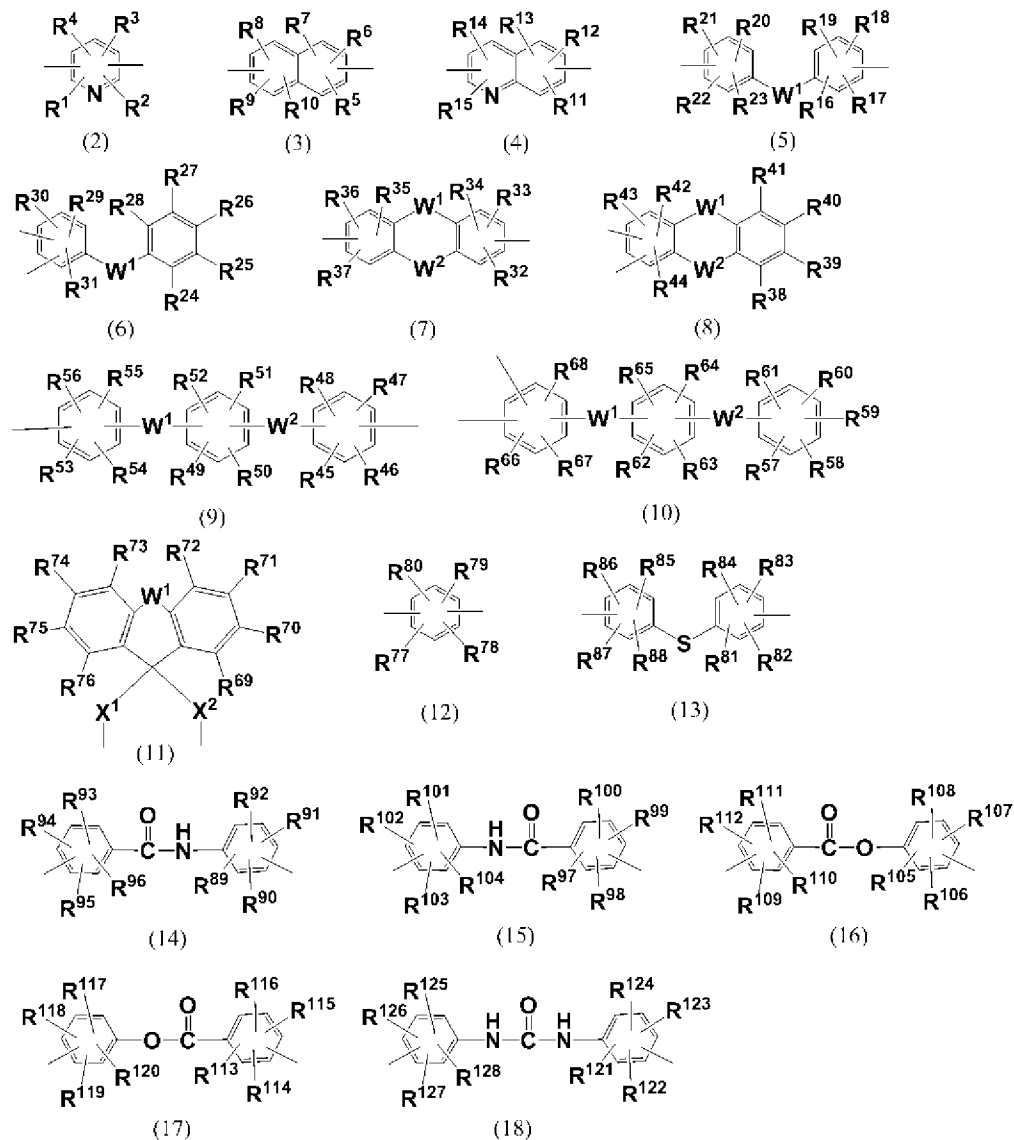
～20が好ましく、そのアルキル部分は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

その具体例としては、ベンジル基、p-メチルフェニルメチル基、m-メチルフェニルメチル基、o-エチルフェニルメチル基、m-エチルフェニルメチル基、p-エチルフェニルメチル基、2-プロピルフェニルメチル基、4-イソプロピルフェニルメチル基、4-イソブチルフェニルメチル基、 α -ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0031] 式(1)におけるArは、式(2)～(18)で示される群から選ばれる少なくとも1種を表すが、特に、式(5)～(18)で示される1種が好ましく、式(5)～(12)および(14)～(18)で示される群から選ばれる2種がより好ましく、式(7)、(11)、(12)、(14)および(15)で示される群から選ばれる2種がより一層好ましい。

[0032]

[化2]



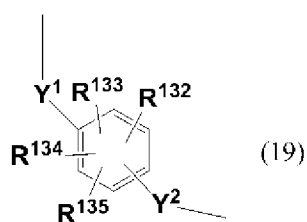
[0033] 上記 $R^1 \sim R^{128}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、炭素数 1 ～ 10 の分岐構造を有していてもよいアルキル基、または炭素数 1 ～ 10 の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表し、 W^1 および W^2 は、互いに独立して、単結合、 $-(C R^{129} R^{130})_m-$ (R^{129} および R^{130} は、互いに独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 10 の分岐構造を有していてもよいアルキル基（ただし、これらは一緒になって環を形成していてもよい。）を表し、 m は 1 ～ 10 の整数を表す。)、 $C=O$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、または NR^{131} (R^{131} は、水素原子または炭素数 1 ～ 10 の分岐構造を有していてもよいアルキル基を表す。) を表す。

これらアルキル基、アルコキシ基としては上記と同様のものが挙げられる。
。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0034] また、 X^1 および X^2 は、互いに独立して、単結合、炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキレン基、または式(19)で示される基を表す。
。

[化3]



[0035] 上記 $R^{132} \sim R^{135}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキル基、または炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基を表し、 Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、単結合または炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキレン基を表す。

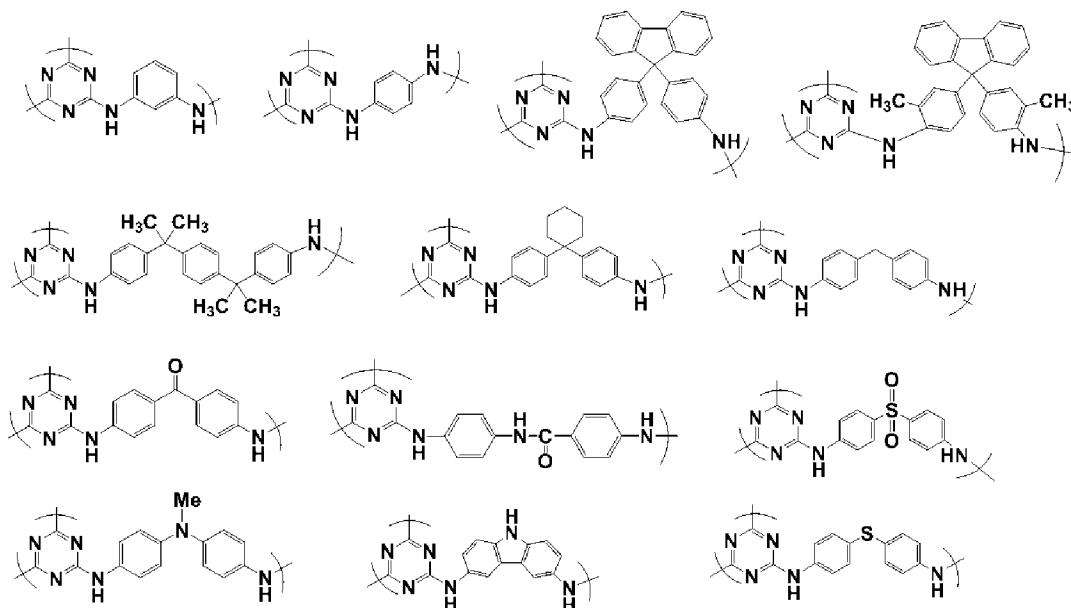
これらハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基としては上記と同様のものが挙げられる。

炭素数1～10の分岐構造を有していてもよいアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等が挙げられる。

[0036] トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの具体例としては下記式で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0037]

[化4]



実施例

[0038] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で用いた各測定装置等は以下のとおりである。

(1) 数平均分子量 M_n ，質量平均分子量 M_w

GPC（ゲル浸透クロマトグラフィ）

装置：（株）島津製作所製 SCL-10Avpシリーズ

カラム：Shodex K-804L+K-805L

カラム温度：60℃

溶媒：N-メチル-2-ピロリドン（1%LiCl添加）

検出器：UV（280nm）

検量線：標準ポリスチレン

(2) 塩素含有量

燃焼イオンクロマトグラフ法

装置（燃焼）：（株）三菱アナリテック製 IGF-100

装置（イオンクロマトグラフ）：日本ダイオネクス（株）製 ICS-1

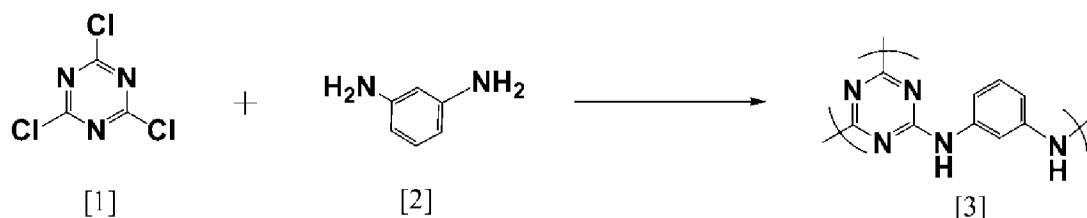
500

サンプル 40 mg を燃焼装置で燃焼処理し、20 mL の吸収トラップに吸収後、イオンクロマトグラフで測定を実施

[0039] [実施例 1]

[1] トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの製造

[化5]



[0040] 窒素下、300 mL 四口フラスコに N, N-ジメチルアセトアミド（以下、DMAc と略す）128.9 g をアセトン／ドライアイス浴で -5°C 以下に冷却し、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン（36.00 g、0.195 mol、エポニックデグザ社製）を加えて溶解した。その後、500 mL 四口フラスコにジメチルアセトアミド 193.7 g に溶解した m-フェニレンジアミン（26.39 g、0.244 mol、AminoChem 社製）を 5°C 以下に冷却し、あらかじめ -5°C 以下に冷却した 2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンの DMAc 溶液を 120 分かけて滴下した。滴下後 30 分攪拌し、アニリン（6.18 g、0.0664 mol）を 4 分かけて滴下した。さらに 30 分攪拌し、この反応溶液を、あらかじめ 1 L 四口フラスコに DMAc 263.88 g を加えてオイルバスで 90°C に加熱してある槽へ、滴下ポンプを用いて 30 分かけて滴下し、 $84 \sim 88^{\circ}\text{C}$ にて 2 時間攪拌して重合した。

その後、アニリン（48.36 g、0.519 mol）を 10 分かけて滴下し、 $88 \sim 90^{\circ}\text{C}$ にて 3 時間攪拌後、反応を停止し、室温まで放冷し、ポリマー含有溶液（以下、HB-TMDA/DMAc 溶液と略す）700.0 g を得た。

[0041] [2] 精製

HB-TMDA/DMAc 溶液 38.89 g に、n-プロピルアミン（6

、41 g、0.108 mol)を5分かけて滴下し、10分撹拌した。これを62～64℃に加熱したイオン交換水(60.0 g)に40分かけて滴下し、再沈殿させた。64℃にて30分撹拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート(40φ)およびろ紙(5B)を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水20.0 gで4回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機にて、150℃で5時間乾燥し、目的とする高分子化合物(以下、HB-TmDAと略す)2.78 gを得た。

[0042] [実施例2]

実施例1で製造したHB-TmDA/DMAc溶液87.50 gに、n-プロピルアミン(14.42 g、0.244 mol)を5分かけて滴下し、10分撹拌した。これを62～63℃に加熱したイオン交換水(60.0 g)に40分かけて滴下し、再沈殿させた。63～64℃で30分撹拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート(60φ)およびろ紙(5B)を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水45.0 gで12回ケーキ洗浄した。

さらに得られた湿品とイオン交換水135.0 gを再度仕込み、60～61℃にて3時間撹拌後、室温まで冷却し、ろ過した。これをイオン交換水45.0 gで12回ケーキ洗浄した。得られた湿品を減圧乾燥機で150℃、43時間乾燥し、HB-TmDA 6.17 gを得た。

[0043] [実施例3]

実施例1で製造したHB-TmDA/DMAc溶液39.04 gに、トリエチルアミン(10.97 g、0.108 mol)を5分かけて滴下し、10分撹拌した。その後、析出したトリエチルアミン塩酸塩をろ過し、ろ液を62～63℃に加熱したイオン交換水(60.0 g)に40分かけて滴下し、再沈殿させた。63℃で30分撹拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート(40φ)およびろ紙(5B)を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水20.0 gで4回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機にて、150℃で22時間乾燥し、HB-TmDA 2.59 gを得た。

[0044] [実施例 4]

実施例 1 で製造した HB-TmDA/DMAc 溶液 38.89 g に、エタノールアミン (6.62 g、0.108 mol) を 2 分かけて滴下し、10 分撹拌した。これを 63~64℃ に加熱したイオン交換水 (60.0 g) に 40 分かけて滴下し、再沈殿させた。64~65℃ で 30 分撹拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート (40φ) およびろ紙 (5B) を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水 20.0 g で 4 回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機にて、150℃ で 18 時間乾燥し、HB-TmDA 3.08 g を得た。

[0045] [実施例 5]

実施例 1 で製造した HB-TmDA/DMAc 溶液 38.98 g に、n-プロピルアミン (4.49 g、0.0760 mol) を 5 分かけて滴下し、10 分撹拌した。これを 63~64℃ に加熱したイオン交換水 (60.0 g) に 40 分かけて滴下し、再沈殿させた。64~65℃ で 30 分撹拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート (40φ) およびろ紙 (5B) を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水 20.0 g で 4 回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機にて、150℃ で 88 時間乾燥し、HB-TmDA 2.84 g を得た。

[0046] [実施例 6]

実施例 1 で製造した HB-TmDA/DMAc 溶液 38.98 g に、n-プロピルアミン (3.21 g、0.0543 mol) を 5 分かけて滴下し、10 分撹拌した。これを 62~64℃ に加熱したイオン交換水 (60.0 g) に 40 分かけて滴下し、再沈殿させた。64~65℃ で 30 分撹拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート (40φ) およびろ紙 (5B) を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水 20.0 g で 4 回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機にて、150℃ で 65 時間乾燥し、HB-TmDA 3.02 g を得た。

[0047] [実施例 7]

実施例1で製造したHB-TmDA/DMAc溶液38.98gに、n-プロピルアミン(1.92g、0.0324mol)を5分かけて滴下し、10分撈拌した。これを63℃に加熱したイオン交換水(60.0g)に40分かけて滴下し、再沈殿させた。63~65℃にて30分撈拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート(40φ)およびろ紙(5B)を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水20.0gで4回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機にて、150℃で65時間乾燥し、HB-TmDA2.98gを得た。

[0048] [比較例1]

実施例1で製造したHB-TmDA/DMAc溶液38.96gを62~64℃に加熱した28%アンモニア水溶液(6.58g、0.108mol)およびイオン交換水(60.0g)の混合溶液に40分かけて滴下し、再沈殿させた。64℃で30分撈拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート(40φ)およびろ紙(5B)を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水20.0gで4回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機にて、150℃で21時間乾燥し、HB-TmDA2.95gを得た。

[0049] [比較例2]

実施例1で製造したHB-TmDA/DMAc溶液87.50gに、n-プロピルアミン(14.42g、0.244mol)を5分かけて滴下し、10分撈拌した。これを26~28℃のイオン交換水(60.0g)に40分かけて滴下し、再沈殿させた。24~28℃で30分撈拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート(60φ)およびろ紙(5B)を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水45.0gで12回ケーキ洗浄した。

さらに得られた湿品とイオン交換水135.0gを再度仕込み、60~61℃で3時間撈拌後、室温まで冷却し、ろ過した。これをイオン交換水45.0gで12回ケーキ洗浄した。得られた湿品を減圧乾燥機にて、150℃で43時間乾燥し、HB-TmDA6.17gを得た。

[0050] [比較例3]

実施例1で製造したHB-TmDA/DMAc溶液38.98gに、n-プロピルアミン(0.643g、0.0108mol)を5分かけて滴下し、10分攪拌した。これを62～64℃のイオン交換水(60.0g)に40分かけて滴下し、再沈殿させた。64℃で30分攪拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート(40φ)およびろ紙(5B)を用いて減圧下で吸引ろ過した。これをイオン交換水20.0gで4回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機にて、150℃で65時間乾燥し、HB-TmDA3.20gを得た。

[0051] [比較例4]

実施例1で製造したHB-TmDA/DMAc溶液39.60gを62～65℃のイオン交換水(60.0g)に40分かけて滴下し、再沈殿させた。65℃で30分攪拌後、室温まで冷却し、沈殿物を桐山ロート(40φ)およびろ紙(5B)を用いて減圧下で吸引ろ過を試みたが、20分以上吸引を続けてもろ過できなかった。

[0052] 上記実施例および比較例における、再沈殿で生じた沈殿物のろ過時間、乾燥品の残留塩素濃度、塩酸塩析出の有無、再沈殿後のろ液のpHを表1にまとめて示す。

表1に示されるように、ポリマー溶液にアミンを添加した場合、ろ過時間が短く、また残留塩素も低減されていることがわかる。

[0053] [表1]

	アミン	ろ過時間 [sec.]	残留塩素濃度 [ppm]	塩酸塩析出	ろ液 pH
実施例1	n-プロピルアミン	120	2800	無	11.2
比較例1	アンモニア水(貧溶媒側)	570	11000	無	10.0
実施例3	トリエチルアミン	70	3500	有	11.5
実施例4	エタノールアミン	500	測定せず	無	10.1

[0054] また、再沈殿時の温度によるろ過時間の比較を表2に示す。

表2に示されるように、貧溶媒を加熱しない比較例2では、再沈殿で生じた沈殿物のろ過時間が、貧溶媒を加熱した実施例2のそれに比して、著しく長くなっていることがわかる。

[0055]

[表2]

	再沈殿温度 [°C]	ろ過時間 [sec.]
実施例2	63~64	180
比較例2	24~28	2400

[0056] さらに、*n*-プロピルアミンの当量の違いによるろ過時間およびろ液のpHを表3に示す。

表3に示されるように、*n*-プロピルアミンの添加量が少なく、ろ液pHが低い比較例3では、ろ液pHが塩基性となるまで*n*-プロピルアミンを添加した実施例1，5～7に比べ、再沈殿で生じた沈殿物のろ過時間が長くなっていることがわかる。また、*n*-プロピルアミンを添加しない比較例4ではそもそもろ過ができないことがわかる。

[0057] [表3]

	<i>n</i> -プロピルアミン 当量[eq]	ろ過時間 [sec]	ろ液 pH
実施例1	10	120	11.2
実施例5	7	150	10.9
実施例6	5	150	10.6
実施例7	3	260	9.5
比較例3	1	1200	3.8
比較例4	0	ろ過不可	3.0

[0058] [実施例8]

[1] トリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの製造

窒素下、500mL四口フラスコにジメチルアセトアミド322.6gに溶解した*m*-フェニレンジアミン(26.39g、0.244mol、AminoChem社製)を5℃以下に冷却し、2，4，6-トリクロロ-1，3，5-トリアジン(36.00g、0.195mol、エボニックデグザ社製)を固体のまま10分割して1時間30分かけて加えた。30分攪拌した後、アニリン(6.18g、0.0664mol)を1分かけて滴下した。滴下後30分攪拌し、この反応溶液を、あらかじめ1L四口フラスコにジメチルアセトアミド263.9gを加えてオイルバスで90℃に加熱してある槽へ、滴下ポンプを用いて1時間かけて滴下し、85～87℃で2時間攪拌して重合した。

その後、アニリン（48.36 g、0.519 mol）を5分かけて滴下し、85℃で3時間攪拌して反応を停止し、室温まで放冷してHB-TmDA/DMAc溶液698.3 gを得た。

[0059] [2] 精製

HB-TmDA/DMAc溶液87.29 gに、n-プロピルアミン（14.42 g、0.244 mol）を1分かけて滴下し、10分攪拌した。これを74℃のイオン交換水（135.0 g）に35分かけて滴下し、再沈殿させた。74℃で30分攪拌後、室温まで冷却し、沈殿物をろ過した（ろ過時間40秒）。これをイオン交換水45.0 gで4回ケーキ洗浄し、粗精製物12.81 gを得た（残留塩素濃度4400 ppm）。

粗精製物をテトラヒドロフラン（54.00 g）に溶解し、28%アンモニア水溶液（60.71 g）に酢酸アンモニウム1.65 gを溶解させた溶液を加え、室温で30分攪拌後、61℃で30分攪拌した。30分静置することで分液し、有機層を取り出した。

60℃に加熱した有機層をイオン交換水（90.00 g）に40分かけて滴下し、室温にて再沈殿させた。沈殿物をろ過し（ろ過時間40秒）、これをイオン交換水20.0 gで4回ケーキ洗浄し、減圧乾燥機で150℃、25時間乾燥し、HB-TmDA 6.03 gを得た（残留塩素濃度150 ppm）。

請求の範囲

- [請求項1] 重合反応後のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマー含有溶液に有機アミンを添加した後、前記溶液を加熱した貧溶媒中へ滴下する再沈殿処理工程を含み、前記有機アミンの添加量が、前記再沈殿処理工程にて生じた沈殿物をろ過した後のろ液のpHが7.0以上となる量であることを特徴とするトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法。
- [請求項2] 前記有機アミンが、モノアルキルアミンである請求項1記載のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法。
- [請求項3] 前記モノアルキルアミンが、n-プロピルアミンである請求項2記載のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法。
- [請求項4] 前記ろ液のpHが、9.0以上である請求項1～3のいずれか1項記載のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法。
- [請求項5] 前記ろ液のpHが、10.0以上である請求項4記載のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法。
- [請求項6] 前記加熱温度が、40～75℃である請求項1～5のいずれか1項記載のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法。
- [請求項7] 前記再沈殿処理工程で用いる貧溶媒が、水系溶媒である請求項1～6のいずれか1項記載のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法。
- [請求項8] 前記トリアジン環含有ハイパーブランチポリマー含有溶液が、有機溶媒中、ハロゲン化シアヌルと、ジアミノアリアル化合物とを反応させて得られたものである請求項1～7のいずれか1項記載のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの精製方法。
- [請求項9] ハロゲン化シアヌルと、ジアミノアリアル化合物とを有機溶媒中で反応させた後、この反応溶液に有機アミンを添加し、この有機アミン添加後の溶液を加熱した貧溶媒中へ滴下して生成物を再沈殿させることを特徴とするトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの製造方

法。

[請求項10] 前記有機アミンの添加量が、前記再沈殿にて生じた沈殿物をろ過した後のろ液のpHが7.0以上となる量である請求項9記載のトリアジン環含有ハイパーブランチポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/06(2006.01) i

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)

C08G73/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	WO 2013/168788 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2010/126661 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text & US 2010/0276408 A1 & EP 2424708 A1 & AU 2010242031 A & CN 102413988 A	1-10

☒ 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
25 February 2015 (25.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 March 2015 (10.03.15)

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

International application No.

PCT/JP2014/082827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-302073 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 25 November 1997 (25.11.1997), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2-134371 A (Uniroyal Chemical Co., Inc.), 23 May 1990 (23.05.1990), entire text & US 4972010 A1 & US 5120844 A1 & EP 365127 A1 & DE 68928919 C & DE 68928919 T & AU 4150989 A & ES 2126548 T & BR 8904680 A & CA 1340224 A & ZA 8906606 A & AT 176229 T & AU 625210 B & KR 10-1997-0005534 B	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G73/06(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08G73/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2013/168788 A1（日産化学工業株式会社）2013. 11. 14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	WO 2010/126661 A1（日産化学工業株式会社）2010. 11. 11, 全文 & US 2010/0276408 A1 & EP 2424708 A1 & AU 2010242031 A & CN 102413988 A	1 - 1 0
A	JP 9-302073 A（工業技術院長）1997. 11. 25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0

☒ 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矛盾するものではなく、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

2 5 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保 道弘

4 J

4 5 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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 2-134371 A (ユニロイヤル ケミカル カンパニー インコーポ レーテッド) 1990.05.23, 全文 & US 4972010 A1 & US 5120844 A1 & EP 365127 A1 & DE 68928919 C & DE 68928919 T & AU 4150989 A & ES 2126548 T & BR 8904680 A & CA 1340224 A & ZA 8906606 A & AT 176229 T & AU 625210 B & KR 10-1997-0005534 B	1 - 1 0