

(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
2024年3月14日(14.03.2024)



(10) 国際公開番号

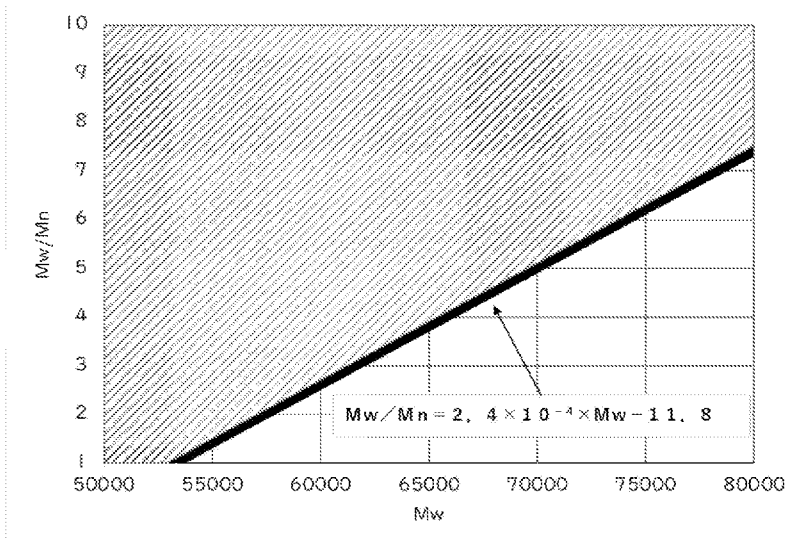
WO 2024/053304 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/028547
- (22) 国際出願日: 2023年8月4日(04.08.2023)
- (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 2022-141134 2022年9月6日(06.09.2022) JP
- (71) 出願人: 本州化学工業株式会社
(HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋3-3-9
メルクロスビル4階 Tokyo (JP). ダイキン工業株式会社
(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)
- [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 下田 智明 (SHIMODA, Tomoaki);
〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115
本州化学工業株式会社 総合研究所内 Wakayama (JP). 橋川 明弘(HASHIKAWA, Akihiro);
〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115
本州化学工業株式会社 総合研究所内 Wakayama (JP). 宇高 芳美(UTAKA, Yoshimi);
〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115
本州化学工業株式会社 総合研究所内 Wakayama (JP). 岡村 大地(OKAMURA, Daichi);
〒6410007 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115
本州化学工業株式会社 総合研究所内 Wakayama (JP). 中野 泰宏(NAKANO,

(54) Title: POLYETHER NITRILE WITH IMPROVED CRYSTALLIZATION SPEED, METHOD FOR PRODUCING SAME, POLYETHER NITRILE RESIN COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 結晶化速度の向上したポリエーテルニトリル及びその製造方法、ポリエーテルニトリル樹脂組成物及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: The fact that pure polyether nitrile exhibiting a half-crystallization time of less than 120 seconds (i.e., the time considered to be a practical molding cycle) has not previously been reported represents a problem. The present invention attempts to solve this problem and addresses the problem of providing a polyether nitrile that makes it possible to improve the productivity of a molded product. As a solution, the present invention provides polyether nitrile having a half-crystallization time of 100 seconds or less at 275 °C as measured by input compensation-type differential scanning calorimetry when the temperature is lowered from a molten state at 370°C to 275°C at a cooling rate of 500°C per minute.



WO 2024/053304 A1

Yasuhiro); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 松本 春菜 (MATSUMOTO, Haruna); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人お茶の水内外特許事務所 (OCHANOMIZU INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-21-2 プライム水道橋ビル6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, 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, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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))

(57) 要約: 実用的な成形サイクルとされる120秒未満の半結晶化時間を示す純粋なポリエーテルニトリルは、未だ報告されていないという問題点を解消し、成形品の生産性を向上できるポリエーテルニトリルの提供をすることを課題とする。解決手段として、入力補償型示差走査熱量分析による、370℃の熔融状態から毎分500℃の冷却速度で275℃に降温したときの275℃における半結晶化時間が100秒以下である、ポリエーテルニトリルを提供する。

明 細 書

発明の名称：

結晶化速度の向上したポリエーテルニトリル及びその製造方法、ポリエーテルニトリル樹脂組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、成形時の結晶化速度が優れるポリエーテルニトリル及びその製造方法及びその組成物に関する。

背景技術

[0002] 芳香族エーテル系（共）重合体は、耐熱性、難燃性、耐薬品性、機械強度に優れているのみならず、熱可塑性であり加熱による成形が可能であるため、射出成形、押出成形、加熱圧縮成形等の成形方法によりフィラメント、フィルム、シート、チューブ、パイプ、丸棒などの各種成形品を得ることが可能である有用な樹脂の1つである。

芳香族エーテル系（共）重合体の1つであるポリエーテルニトリル（例えば、特許文献1～4）は、熱可塑性樹脂中、最高レベルの耐熱性を有し、機械強度に優れる樹脂である。ところが、これらポリエーテルニトリルは結晶化速度が遅く、このため射出成形など加熱成形による成形品の製造時に成形サイクルを十分に短くすることができないという問題がある。

そこで、アルミナや二酸化チタン、タルク、カーボンブラックなどの種々の結晶核剤の添加によりポリエーテルニトリルの結晶化速度を向上させる試みがなされている（例えば、特許文献5、6）。

また、結晶性を保持して融点を低くする方法として、少量の共重合成分を用いたポリエーテルニトリルが開示されている（例えば、特許文献7）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭59-206433号公報

特許文献2：特開昭60-147439号公報

特許文献3：特開昭61-055120号公報

特許文献4：特開昭62-223226号公報

特許文献5：特開昭62-240353号公報

特許文献6：特開平01-193354号公報

特許文献7：国際公開第2021/241492号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ポリエーテルニトリル樹脂のみの組成である純粋なポリエーテルニトリルでは、結晶化速度の向上は達成されていない。

例えば、公知のポリエーテルニトリルである、レゾルシンと2,6-ジクロロベンゾニトリルから合成したポリエーテルニトリル（レゾルシン-ポリエーテルニトリル）、ヒドロキノンと2,6-ジクロロベンゾニトリルから合成したポリエーテルニトリル（ヒドロキノ-ポリエーテルニトリル）及び4,4'-ビフェノールと2,6-ジクロロベンゾニトリルから合成したポリエーテルニトリル（ビフェノール-ポリエーテルニトリル）の280℃における半結晶化時間は、それぞれ、120秒、200秒、685秒と測定されており（特許文献6）、実用的な成形サイクルとされる120秒未満の半結晶化時間を示す純粋なポリエーテルニトリルは、未だ、報告がない。

少量の共重合成分を用いたポリエーテルニトリルでは、いずれも単独成分でのポリマーより、降温結晶化温度が低くなっており、逆に結晶化速度が低下している。

本発明は、耐熱性及び機械強度が優れるポリエーテルニトリルの従来のような問題点を解消し、成形品の生産性を向上できるポリエーテルニトリルを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記課題の解決のために鋭意検討した結果、結晶化に要する時間が特定の範囲にあるポリエーテルニトリルが向上した結晶化速度を有す

るため、射出成形など加熱成形による成形品の製造時の成形サイクルを短くできることを見出し、本発明を完成させた。さらに、特定の分子量の範囲であることで、十分な機械強度を有することや、後述の実施例で説明されるように等温結晶化の温度と、結晶化に要する時間、ポリエーテルニトリルの分子量と分子量分布の関係を把握し、特定の条件を満たすポリエーテルニトリルは結晶化速度に優れることを見出した。

[0006] 本発明は以下の通りである。

1. 入力補償型示差走査熱量分析による370℃の熔融状態から毎分500℃の冷却速度で275℃に降温したときの275℃における半結晶化時間が100秒以下である、ポリエーテルニトリル。

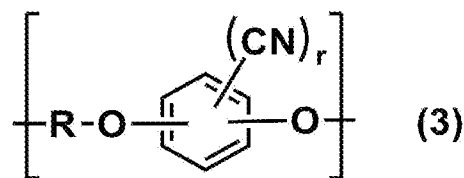
2. ゲル浸透クロマトグラフィー分析により測定したポリスチレン換算による重量平均分子量 (Mw) が50,000以上である、1. に記載のポリエーテルニトリル。

3. ゲル浸透クロマトグラフィー分析により測定したポリスチレン換算による重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) が、数式 (i) を満たす、2. に記載のポリエーテルニトリル。

$$\text{数式 (i)} : Mw / Mn \geq 2.4 \times 10^{-4} \times Mw - 11.8$$

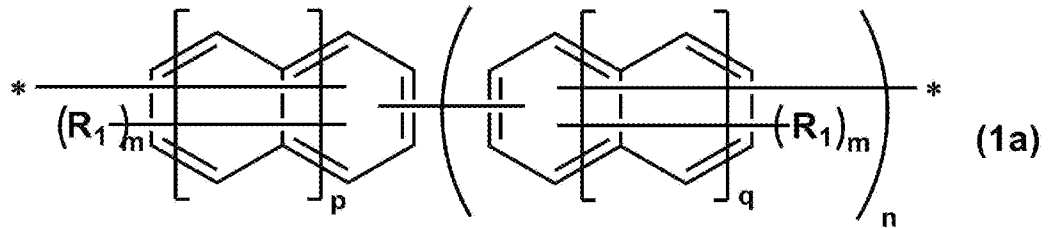
4. 前記ポリエーテルニトリルが、一般式 (3) で表される繰り返し単位を有する、1. ~ 3. のいずれか1項に記載のポリエーテルニトリル。

[化1]



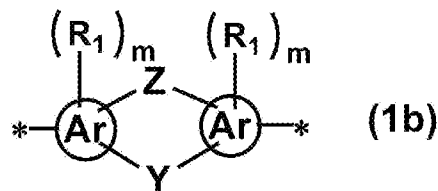
(式中、Rは、一般式 (1 a) 又は一般式 (1 b) で表される2価の基を示し、rは1~4の整数を示す。)

[化2]



(式中、 R_1 は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素原子数5若しくは6の環状アルキル基又はフェニル基を示し、 m は各々独立して0～4の整数を示し、 n は0又は1を示し、 p 及び q は0、1又は2を示し、*は各々結合位置を示す。)

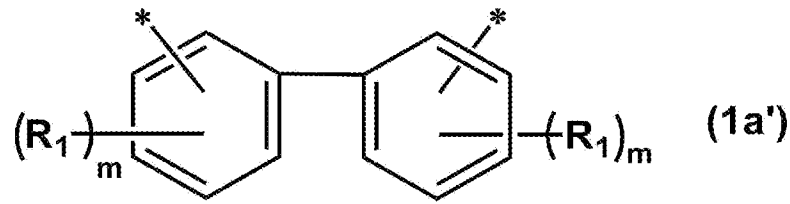
[化3]



(式中、 R_1 及び m は一般式(1a)の定義と同じであり、 Y は酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数1～15のアルキリデン基、炭素原子数2～15のフッ素含有アルキリデン基、炭素原子数5～15のシクロアルキリデン基、フェニルメチリデン基、フェニルエチリデン基、フェニレン基又はフルオレニリデン基を示し、 Z は酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを示し、 Ar は各々独立して炭素原子数6～8のアリール基を示し、*は各々結合位置を示す。)

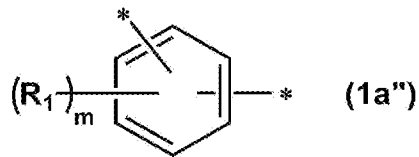
5. 前記一般式(3)における R が、一般式(1a')又は一般式(1a'')である、4.に記載のポリエーテルニトリル。

[化4]



(式中、 R_1 、 m 及び*は、前記一般式(1a)の定義と同じである。)

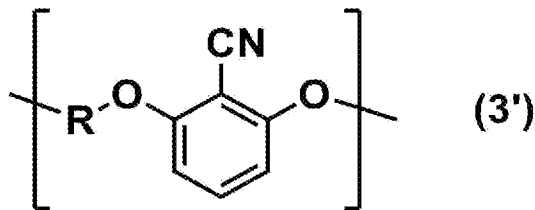
[化5]



(式中、 R_1 、 m 及び*は、前記一般式(1a)の定義と同じである。)

6. 前記一般式(3)で表される繰り返し単位が、一般式(3')で表される繰り返し単位である、5.に記載のポリエーテルニトリル。

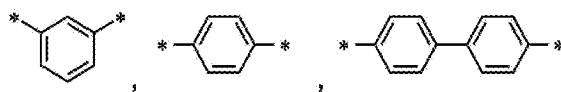
[化6]



(式中、 R は前記一般式(3)の定義と同じである。)

7. 前記一般式(3')で表される繰り返し単位の R が、下記構造で示す2価の基から選ばれる少なくとも1つの基である、6.に記載のポリエーテルニトリル。

[化7]



8. 1.に記載のポリエーテルニトリル及び、熱可塑性樹脂材料(A)、添加剤(B)、充填剤(C)、の(A)~(C)からなる群の少なくとも1

基、炭素原子数2～15のフッ素含有アルキリデン基、炭素原子数5～15のシクロアルキリデン基、フェニルメチリデン基、フェニルエチリデン基、フェニレン基又はフルオレニリデン基を示し、Zは酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを示し、Arは各々独立して炭素原子数6～8のアリール基を示し、*は各々結合位置を示す。）

11. 前記重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルそれぞれが、前記一般式(3)で表される繰り返し単位のうち、同じ繰り返し単位を有する原料ポリエーテルニトリルである、10.に記載のポリエーテルニトリルの製造方法。

12. 重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを混合した場合に、入力補償型示差走査熱量分析による、370℃の熔融状態から毎分500℃の冷却速度で275℃に降温したときの275℃における半結晶化時間が100秒以下であるポリエーテルニトリルとなる、その2種以上の原料ポリエーテルニトリルと、熱可塑性樹脂材料(A)、添加剤(B)、充填剤(C)、の(A)～(C)からなる群の少なくとも1種を混合する、ポリエーテルニトリル樹脂組成物の製造方法。

13. 重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを混合して、入力補償型示差走査熱量分析による、370℃の熔融状態から毎分500℃の冷却速度で275℃に降温したときの275℃における半結晶化時間が100秒以下であるポリエーテルニトリルを得る、ポリエーテルニトリル混合工程、

次いで、ポリエーテルニトリル混合工程で得られたポリエーテルニトリルと、熱可塑性樹脂材料(A)、添加剤(B)、充填剤(C)、の(A)～(C)からなる群の少なくとも1種を混合する、樹脂組成物成分混合工程を含む、

12.に記載のポリエーテルニトリル樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明のポリエーテルニトリルは、向上した結晶化速度を有することから

、耐熱性及び機械強度が優れるポリエーテルニトリルの射出成形などの加熱成形において、アニーリングなどの後処理の必要がなく、短い成形サイクルで成形品を得ることができる。また、ポリエーテルニトリル樹脂成分のみで結晶化速度を向上できることから、従来公知の結晶核剤を添加しているポリエーテルニトリル樹脂組成物と比較して、脆化の問題もなく、機械強度に優れたポリエーテルニトリルの成形品を提供することができる。

本発明のポリエーテルニトリルの製造方法は、重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを用いて混合する、製造に要する反応時間が短く合理的、かつ、簡便な操作によるものである。

本発明のポリエーテルニトリル樹脂組成物は、本発明の結晶化速度の速いポリエーテルニトリルを使用しているため、耐熱性に優れるポリエーテルニトリル樹脂組成物の成形品を短い成形サイクルで得ることができる。また、本発明のポリエーテルニトリル樹脂組成物は、製造するための反応時間が短く合理的であり、かつ、工業的にも簡便な操作によって製造することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]ポリエーテルニトリルの分子量分布 (M_w/M_n) と重量平均分子量 (M_w) の関係における、 M_w が50,000以上80,000以下の範囲、 M_w/M_n が1以上10以下の範囲のグラフであり、温度275℃で半結晶化時間が100秒以下となるポリエーテルニトリルの領域を斜線部で示したものである。

発明を実施するための形態

[0009] (本発明のポリエーテルニトリル)

本発明のポリエーテルニトリルは、入力補償型示差走査熱量分析による、370℃の溶融状態から毎分500℃の冷却速度で275℃に降温したときの275℃における半結晶化時間が100秒以下である。当該半結晶化時間は85秒以下であることが好ましく、70秒以下であることがより好ましく、50秒以下であることが特に好ましい。当該半結晶化時間は短いほどポリ

エーテルニトリルの結晶化速度が速くて好ましいため、その範囲の下限值に特に制限は無いが、ポリエーテルニトリルの成形品の生産性の観点から、1秒以上であってもよく、10秒以上であっても好ましい。

入力補償型示差走査熱量分析は窒素雰囲気下で行われることが一般的である。

[0010] 本発明のポリエーテルニトリルは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析で測定したポリスチレン換算による重量平均分子量（Mw）が50,000以上であることが好ましい。40,000未満であると機械強度に劣る場合があり、好ましくない。また、当該重量平均分子量（Mw）の範囲は成形性が困難になる事から、50,000以上1,000,000以下の範囲であることがより好ましく、50,000以上500,000以下の範囲であることがさらに好ましく、50,000以上300,000以下の範囲であることが特に好ましい。

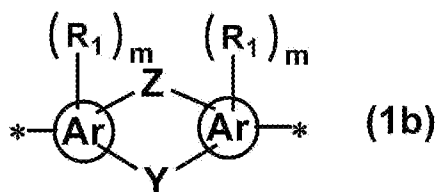
[0011] 本発明のポリエーテルニトリルは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析で測定した、ポリスチレン換算による重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）が、数式（i）を満たすことが好ましい。

$$\text{数式 (i)} : Mw / Mn \geq 2.4 \times 10^{-4} \times Mw - 11.8$$

かかる関係は、後述の実施例で説明される通り、ポリエーテルニトリルの重量平均分子量（Mw）及び分子量分布（Mw/Mn）の測定値並びに、半結晶化時間測定時の温度（T）と、その温度における半結晶化時間（ $\tau_{c1/2}$ ）の測定値の関係を重回帰分析することにより見出された。このことから、かかる関係を満たすポリエーテルニトリルが十分な結晶化速度を有することは、本発明にかかるポリエーテルニトリル分野の当業者であれば理解できるものである。

数式（i）の関係を満たすと275℃における半結晶化時間が100秒以下となる。さらに、数式（ii）の関係を満たすと、275℃における半結晶化時間は85秒以下となり、さらに好ましく、数式（iii）の関係を満たすと、275℃における半結晶化時間は50秒以下となり、特に好ましい

[化13]



(式中、 R_1 及び m は一般式(1a)の定義と同じであり、 Y は酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数1~15のアルキリデン基、炭素原子数2~15のフッ素含有アルキリデン基、炭素原子数5~15のシクロアルキリデン基、フェニルメチリデン基、フェニルエチリデン基、フェニレン基又はフルオレニリデン基を示し、 Z は酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを示し、 Ar は各々独立して炭素原子数6~8のアリール基を示し、*は各々結合位置を示す。)

[0013] 一般式(1a)における R_1 は各々独立して炭素原子数1~6の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素原子数5若しくは6の環状アルキル基又はフェニル基を示し、炭素原子数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素原子数5若しくは6の環状アルキル基又はフェニル基が好ましく、炭素原子数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、又はフェニル基がより好ましく、炭素原子数1のアルキル基、すなわちメチル基が特に好ましい。

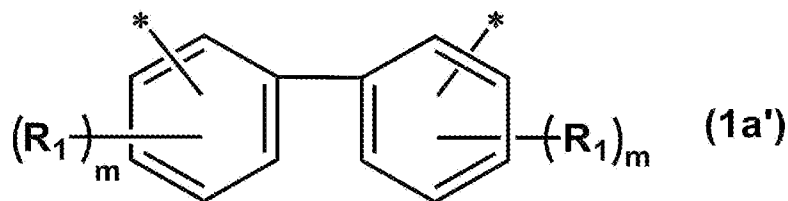
一般式(1a)における m は0~4の整数を示し、0、1又は2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0が特に好ましい。

一般式(1a)における n は0又は1を示し、1が好ましい。

一般式(1a)における p 及び q は各々独立して0、1又は2を示し、0又は1であることが好ましく、0であることが特に好ましい。

n が1、 p 及び q が0であるときの一般式(1a)は、一般式(1a')として表される。

[化14]

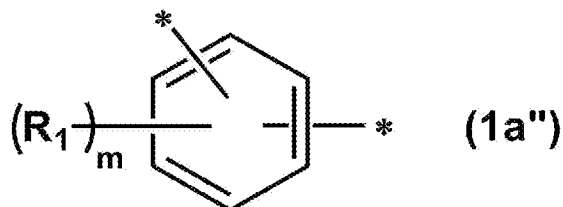


(式中、 R_1 、 m 及び $*$ は、一般式(1a)の定義と同じである。)

一般式(1a')における結合位置は、2つのベンゼン環の直接結合位置に対して、各々独立してオルソ位又はパラ位であることが好ましく、共にパラ位であることが特に好ましい。 R_1 の結合位置は、 m が1又は2であるときは、2つのベンゼン環の直接結合位置に対してメタ位であることが好ましい。 R_1 及び m の好ましい態様は、一般式(1a)と同じである。

n 、 p 及び q が0であるときの一般式(1a)は、一般式(1a'')として表される。

[化15]



(式中、 R_1 、 m 及び $*$ は、一般式(1a)の定義と同じである。)

一般式(1a'')における結合位置は、他方の結合位置に対してパラ位又はメタ位であることが好ましく、パラ位であることが特に好ましい。 R_1 及び m の好ましい態様は、一般式(1a)と同じである。

一般式(1a)において、 n が1、 p 及び q が0であるときの一般式(1a')又は、 n 、 p 及び q が0であるときの一般式(1a'')の態様が好ましい。

[0014] 一般式(1b)における R_1 及び m は、一般式(1a)の定義と同じであり、好ましい態様も同じである。

一般式(1b)における Y は酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボ

ニル基、炭素原子数 1～15 のアルキリデン基、炭素原子数 2～15 のフッ素含有アルキリデン基、炭素原子数 5～15 の環状アルキリデン基、フェニルメチリデン基、フェニルエチリデン基、フェニレン基又はフルオレニリデン基を示し、前記、炭素原子数 5～15 の環状アルキリデン基は、分岐鎖としてのアルキル基を含んでいてもよい。環状アルキリデン基としては、具体的には、例えば、シクロペンチリデン基（炭素原子数 5）、シクロヘキシリデン基（炭素原子数 6）、3-メチルシクロヘキシリデン基（炭素原子数 7）、4-メチルシクロヘキシリデン基（炭素原子数 7）、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリデン基（炭素原子数 9）、シクロヘプチリデン基（炭素原子数 7）、シクロドデカニリデン基（炭素原子数 12）等が挙げられる。

一般式（1b）における Y は、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数 1～6 のアルキリデン基、炭素原子数 2～6 のフッ素含有アルキリデン基、炭素原子数 5～12 の環状アルキリデン基、フェニルメチリデン基、フェニルエチリデン基、フェニレン基又はフルオレニリデン基が好ましく、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数 1～3 のアルキリデン基、炭素原子数 2 若しくは 3 のフッ素含有アルキリデン基、炭素原子数 6～12 の環状アルキリデン基、フェニルメチリデン基又はフルオレニリデン基がより好ましく、炭素原子数 3 のアルキリデン基すなわちプロピリデン基、炭素原子数 3 のフッ素含有アルキリデン基すなわちフッ素含有プロピリデン基、炭素原子数 6～12 の環状アルキリデン基、フルオレニリデン基が更に好ましく、2, 2'-イソプロピリデン基、2, 2'-ヘキサフルオロイソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリデン基、シクロドデカニリデン基、フルオレニリデン基が特に好ましい。

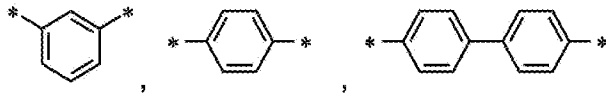
一般式（1b）における Z は、酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを示し、酸素原子又は無架橋であることが好ましく、無架橋であることがより好ましい。

一般式（1b）における Ar は、各々独立して炭素原子数 6～8 のアリー

ル基を示し、炭素原子数6のアリール基がより好ましい。

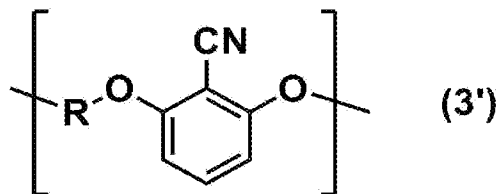
一般式(3)におけるRは、一般式(1a)で表される2価の基であることが好ましく、一般式(1a')で表される2価の基又は一般式(1a'')で表される2価の基であることがより好ましく、下記構造で示す2価の基から選ばれる少なくとも1つの基であることが特に好ましい。

[化16]



[0015] 一般式(3)におけるrは1~4の整数を示し、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。rが1の場合、シアノ基の両オルソ位にエーテル結合を有する一般式(3')で表される繰り返し単位が好ましい。

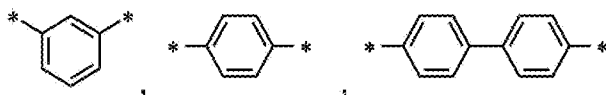
[化17]



(式中、Rは一般式(3)の定義と同じである。)

[0016] 一般式(3)におけるRは、一般式(1a)で表される2価の基であることが好ましく、一般式(1a')で表される2価の基又は一般式(1a'')で表される2価の基であることがより好ましく、下記構造で示す2価の基から選ばれる少なくとも1つの基であることが特に好ましい。

[化18]



(式中、*は各々結合位置を示す。)

[0017] (本発明のポリエーテルニトリルの製造方法)

本発明のポリエーテルニトリルの製造方法は、あらかじめ別々に重縮合反応して得た、重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを混合する方法(方法1)、重縮合反応により直接得る方法(方法2)が挙げられる。

方法1は、本方法で用いる原料ポリエーテルニトリルを得るための重縮合反応の時間が短く合理的であり、容易な操作で製造することができるので好ましい。また、重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルそれぞれは、同じ芳香族ジヒドロキシ化合物(1)と同じジハロベンゾニトリル化合物(11)を用いて得られた原料ポリエーテルニトリルであることが、分子レベルで混合可能であり、結晶化速度が向上し、高い結晶化度で強靱な成形品が得られることから、好ましく、前記一般式(3)で表される繰り返し単位のうち、同じ繰り返し単位を有する原料ポリエーテルニトリルであることがより好ましい。

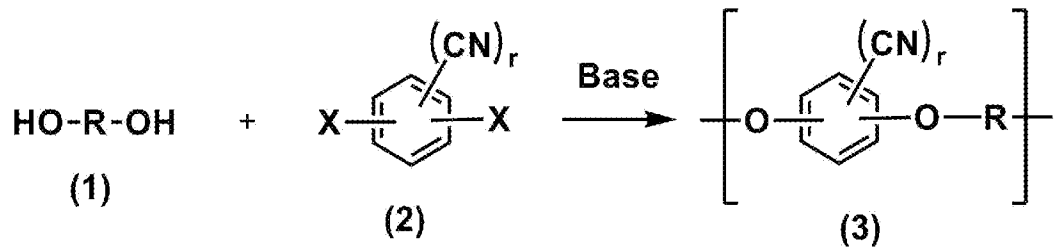
[0018] (方法1)

・原料ポリエーテルニトリルの製造方法

本発明のポリエーテルニトリルの製造方法1で使用される原料ポリエーテルニトリルは、芳香族ジヒドロキシ化合物(1)とジハロベンゾニトリル化合物(11)を塩基性化合物の存在下に重縮合反応させることにより得ることができる。一般式(3)で表される繰り返し単位を有するポリエーテルニトリルは、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物(1)として一般式(1)で表される化合物と、ジハロベンゾニトリル化合物(11)として一般式(2)で表される化合物を使用して、塩基性化合物の存在下に重縮合反応させることにより得ることができる。

この場合の反応式を以下に示す。

[化19]



(式中、R、rは、一般式(3)の定義と同じであり、Xは、各々独立してハロゲン原子を示す。)

また、あらかじめ合成された芳香族ジヒドロキシ化合物(1)のアルカリ金属塩とジハロベンゾニトリル化合物(11)を使用して重縮合反応を行ってもよい。

[0019] <芳香族ジヒドロキシ化合物(1)>

前記芳香族ジヒドロキシ化合物(1)は、2つの水酸基を有する芳香族化合物全てを含むものであるが、中でも、一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[化20]



(式中、Rは一般式(3)の定義と同じである。)

一般式(1)におけるRの定義と好ましい態様は、一般式(3)と同じである。

[0020] 芳香族ジヒドロキシ化合物(1)として、具体的には、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、2-フェニルヒドロキノン、4,4'-ビフェノール、3,3'-ビフェノール、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,1'-ビ-2-ナフトール、2,2'-ビ-1-ナフトール、1,3-ビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,3-(4-ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン

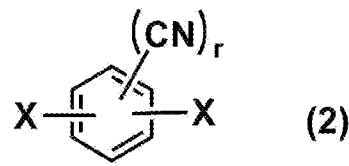
)、1,4-(4-ヒドロキシベンゾイルベンゼン)、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール(Bis-A)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビスヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビスヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3,5-ジフェニル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、4,4'-イソプロピリデンビス(2-フェニルフェノール)、ビスフェノールZ(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン)、ビスフェノールTMC(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン等が挙げられる。

この中でも、ハイドロキノン、レゾルシン、4,4'-ビフェノールが好ましく、4,4'-ビフェノールが特に好ましい。

[0021] <ジハロベンゾニトリル化合物(11)>

前記ジハロベンゾニトリル化合物(11)は、2つのハロゲン基を有するベンゾニトリル化合物全てを含むものであるが、中でも、一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[化21]

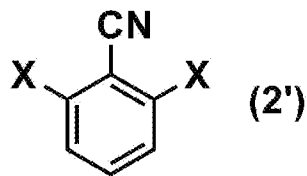


(式中、 r は、一般式(3)の定義と同じであり、 X は、各々独立してハロゲン原子を示す。)

一般式(2)における X は、各々独立してハロゲン原子を示し、各々独立して塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であることが好ましく、各々独立して塩素原子又は臭素原子であることがより好ましく、共に塩素原子であることが特に好ましい。

一般式(2)における r は1~4の整数を示し、1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。 r が1の場合、シアノ基の両オルソ位にハロゲン原子が結合する一般式(2')で表される構造態様が好ましい。

[化22]

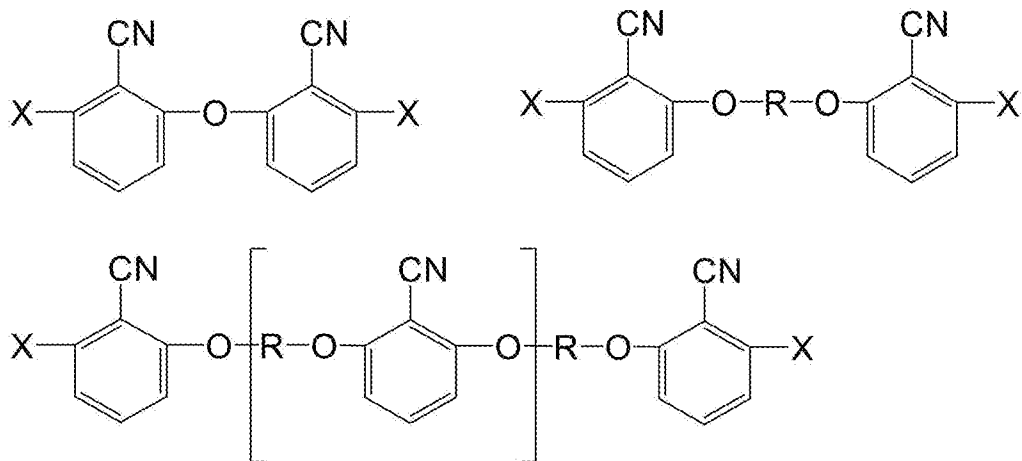


[0022] ジハロベンゾニトリル化合物(11)として、具体的には、例えば、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、2,5-ジフルオロベンゾニトリル、2,4-ジフルオロベンゾニトリル、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,5-ジクロロベンゾニトリル、2,4-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジブromoベンゾニトリル、2,5-ジブromoベンゾニトリル、2,4-ジブromoベンゾニトリル、2,6-ジnitroベンゾニトリル、2,5-ジnitroベンゾニトリル、2,4-ジnitroベンゾニトリル、1,4-ジクロロ-2,5-ジシアノベンゼンが挙げられる。また、これらの反応性誘導体であってもよい。これらの中でも、反応性及び経済性等の観点から、2,6-ジフル

オロベンゾニトリル及び2,6-ジクロロベンゾニトリルが好適に用いられる。これらの化合物は2種以上を組み合わせることも可能である。

上記反応性誘導体とは、2,6-ジハロベンゾニトリルから誘導される構造を例に挙げると、下記一般式で表されるような、芳香族ジヒドロキシ化合物と反応し得る化合物であり、これらは2つの2,6-ジハロベンゾニトリルや、2,6-ジハロベンゾニトリルと芳香族ジヒドロキシ化合物が反応して誘導される化合物を意味する。

[化23]



(式中、Rは一般式(3)の、Xは一般式(2)の定義と同じである。)

[0023] 芳香族ジヒドロキシ化合物(1)をジハロベンゾニトリル化合物(11)に対して使用するモル比は、目的とする分子量によって任意に設定できるが、通常は0.5~2.0の範囲である。

例えば、一般式(3)における繰り返し単位の平均ユニット数が10を超える分子量のポリマーを得たい場合は、当該モル比が0.9~1.1の範囲であることが好ましく、0.95~1.05の範囲であることがより好ましく、0.99~1.01の範囲であることが特に好ましい。重縮合反応の重合速度を最大限にするためには、芳香族ジヒドロキシ化合物(1)とジハロベンゾニトリル化合物(11)を、実質的にモル比1.00で使用するものが好適である。

逆に、一般式(3)における繰り返し単位の平均ユニット数が10以下の

ような低い分子量のポリマーを得たい場合は、当該モル比は0.5～0.9の範囲若しくは1.1～2.0の範囲であることが好ましい。

芳香族ジヒドロキシ化合物(1)及びジハロベンゾニトリル化合物(11)は、各々2種以上の化合物を併用してもよいが、結晶化速度の向上、高い結晶化度、得られる成形品の強靱さの観点より、各々1種のみ化合物を使用することが好ましい。それぞれ2種以上の化合物を使用する場合は、芳香族ジヒドロキシ化合物(1)及びジハロベンゾニトリル化合物(11)の各々の化合物の総量のモル比が上述の通りに使用する。

[0024] <塩基性化合物>

前記塩基性化合物としては、脱塩重縮合反応を促進し、品質に影響を及ぼさないものであれば、有機、無機を問わず任意の化合物で構わないが、無機化合物が好ましく、その中でも、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物が好ましく、アルカリ金属化合物が特に好ましい。

有機塩基としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、トリエチルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン(TMG)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP)、2,6-ルチジン、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(MTBD)、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)、1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン(DMAN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、tert-ブチルイミノトリ(ピロリジノ)ホスホラン、tert-ブチルイミノトリ(ジメチルアミノ)ホスホラン、2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチルペルヒドロ-1,3,2-ジアザホスホリン、tert-オクチルイミノトリ(ジメチルアミノ)ホスホラン、ホスファゼン塩基P₂-Et、ホスファゼン塩基P₂-t-Bu、ホスファゼン塩基P₃-t-Bu、ホスファゼン塩基P₄-t-B

u、ホスファゼン塩基 $P_4-t-Oct$ が挙げられる。

無機塩基のうち、アルカリ金属化合物としては、リチウム、ルビジウム、セシウム、カリウム及びナトリウム等のアルカリ金属、水素化リチウム、水素化ルビジウム、水素化セシウム、水素化カリウム及び水素化ナトリウム等の水素化アルカリ金属、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウム等の水酸化アルカリ金属、炭酸リチウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素カリウム及び炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせることも可能である。

これらのアルカリ金属化合物の比表面積は、 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものを用いることによって、脱塩重縮合反応を高い効率で行うことが出来る。アルカリ金属化合物の比表面積は、 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。より大きな比表面積をもったアルカリ金属化合物を用いることによって、触媒と反応原料との接触機会がより増加し、更に高い効率で脱塩重縮合反応を行うことが可能となる。比表面積が $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、触媒量を増やさなければ脱塩重縮合反応を十分に高い効率で行うことができないことになるが、触媒の量を増やすと、重縮合体の品質に影響するために好ましくない。

以上のことから、本発明の製造方法における塩基性化合物としては、炭酸リチウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩が好ましく、炭酸リチウム、炭酸カリウム及び炭酸ナトリウムがさらに好ましく、特に、入手性の観点より、比表面積 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭酸カリウムと炭酸ナトリウムが好ましい。

[0025] 原料ポリエーテルニトリルを得る重縮合反応において使用される塩基性化合物の量としては、例えば、アルカリ金属化合物の場合は、含まれるアルカリ金属イオンとして芳香族ジヒドロキシ化合物(1)に対して、通常2モル

倍以上であることが好ましいが、大過剰に使用すると重縮合中に、エーテル結合の切断などの副反応が起こるので、2～4モル倍の範囲で使用することがより好ましく、2～2.4モル倍の範囲で使用することがさらに好ましく、2～2.2モル倍の範囲で使用することが特に好ましい。

また、重縮合反応の重合速度を最大限にするため、芳香族ジヒドロキシ化合物(1)とジハロベンゾニトリル化合物(11)を、実質的にモル比1.00で使用した場合において、アルカリ金属イオンとして芳香族ジヒドロキシ化合物(1)に対して、2モル倍から1モル倍までの範囲で使用すれば、一般式(3)の平均ユニット数が無限大から1までの分子量のポリエーテルニトリルを製造することも可能である。

[0026] <反応溶媒>

原料ポリエーテルニトリルを得る重縮合反応において反応溶媒を使用することができ、反応溶媒として非プロトン性溶媒を使用することが好ましい。

非プロトン性溶媒としては、具体的には、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、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、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ジアルコキシベンゼン(アルコキシ基の炭素数1～4)、トリアルコキシベンゼン(アルコキシ基の炭素数1～4)等が挙げられる。これらの溶媒の中でも、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシド等の誘電率の高い極性有機溶媒が特に好適に用いられる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせ用いることも可能である。

非プロトン性溶媒の使用量については、原料を均一に溶解するほか、アルカリ金属塩の攪拌分散が良好であるような量であれば、特に制限はない。使用する原料、目的のポリマーに対して、重縮合反応器の容積効率を最大になるような量を選べば良い。通常、原料とアルカリ金属塩の合計重量の、0.

5～20倍の範囲で選択される。

[0027] <重縮合反応の方法>

原料ポリエーテルニトリルを得る重縮合反応は、オリゴマー形成工程（A）とポリマー化工程（B）に工程を分けて、それぞれ反応方法を変えて行ってもよいし、特に工程を分けずに行ってもよい。

上記オリゴマー形成工程（A）は、芳香族ジヒドロキシ化合物（I）とジハロベンゾニトリル化合物（II）を、塩基性化合物存在下において重縮合反応を行い、オリゴマーを形成する工程である。ここでいうオリゴマーには特に制限はないが、およそポリマー還元粘度が1未満となるような重縮合反応物をオリゴマーと称する。

上記ポリマー形成工程（B）は、工程（A）により得られたオリゴマーを、さらに重縮合反応を行い、ポリマーを形成する工程である。この時、オリゴマーは、工程（A）の重縮合反応液をそのまま使用することができるし、別途工程（A）を実施して単離したオリゴマーを使用することもできる。

[0028] 本発明にかかるポリエーテルニトリルを得る重縮合反応には、脱塩反応の際に発生する水分を系外に除去する操作が含まれる。その操作方法としては、例えば、水と共沸体を形成する溶媒存在下に、脱塩反応が進行する温度で反応させ、この間、反応混合物から水と共沸体を形成する溶媒により水を留出除去する方法が挙げられる。これにより、反応を実質的に無水の状態で維持することができる。

脱塩反応が始まる温度は、原料にもよるが通常130℃付近である。例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物（I）として4,4'-ビフェノール、ジハロベンゾニトリル化合物（II）として2,6-ジクロロベンゾニトリルを使用して、炭酸カリウム、非プロトン性溶媒にスルホラン（沸点285℃）、水と共沸体を形成する溶媒にトルエンを用いた場合、反応温度は130～170℃の範囲が好適である。

前記水と共沸体を形成する溶媒としては、具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、クロロベンゼン、ジ

オキサン、テトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール等の芳香族炭化水素が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせることも可能である。

水と共沸体を形成する溶媒を使用する場合は、非プロトン性溶媒100重量部に対して、水と共沸体を形成する溶媒を1～100重量部の範囲で使用することが好ましく、容積効率や溶媒の回収の観点からは、1～10重量部の範囲がより好ましく、2～5重量部の範囲がさらに好ましい。

[0029] 反応を継続する際は、反応により生成した水を除去しながら、反応系内を実質的に無水の状態に維持することが好ましい。生成した水の除去が十分でない場合は、ジハロベンゾニトリル化合物(11)と反応してフェノール骨格の副生成物が形成され、低分子量の生成物のみが生成してしまう。すなわち、高分子量のポリエーテルニトリルを得るために、反応系中は実質的に無水、好ましくは0.5重量%未満とすることが好ましい。

[0030] <重縮合反応条件>

原料ポリエーテルニトリルを得る重縮合反応の温度は140～300℃の範囲である。この範囲内で、一定の温度で反応を継続してもよいし、重縮合反応が進行するに伴い温度を高くしてもよい。

オリゴマー形成工程(A)とポリマー化工程(B)に工程を分けて重縮合反応を行う場合、オリゴマー形成工程(A)は140～200℃の範囲であることが好ましく、150～170℃の範囲であることがより好ましく、155～165℃の範囲であることがさらに好ましく、ポリマー化工程(B)は、200～300℃の範囲であることが好ましく、210～270℃の範囲であることがより好ましく、210～240℃の範囲であることがさらに好ましく、215～230℃の範囲が特に好ましい。

例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物(1)として4,4'-ビフェノール、ジハロベンゾニトリル化合物(11)として2,6-ジクロロベンゾニトリルを使用して、炭酸カリウム、非プロトン性溶媒にスルホラン(沸点285℃)、水と共沸体を形成する溶媒にトルエンを用いた場合は、190～2

80℃の範囲が好適である。

圧力は、常圧であってもよく、より高い又はより低い圧力であってもよい。

重縮合反応は、不活性雰囲気下、例えば窒素雰囲気下、大気圧下で行なわれることが好ましい。

[0031] 原料ポリエーテルニトリルを得る重縮合反応の反応時間は、芳香族ジヒドロキシ化合物（I）とジハロベンゾニトリル化合物（II）のモル比や塩基性化合物の使用量によるが、目標としたポリエーテルニトリルの分子量に応じて任意に設定できるが、通常3～20時間である。

[0032] <反応後の処理>

原料ポリエーテルニトリルを得る重縮合反応の終了後の重縮合反応物をそのまま原料ポリエーテルニトリルとして用いることもできるが、反応後の処理を行うことが好ましい。重縮合反応物を反応器から抜き出し、冷却固化後、粉碎して、次工程の洗浄工程、乾燥工程、成形用材料（ペレット、チップ）の製造工程を行うか、反応器から抜き出した重縮合反応物を直接、洗浄工程の洗浄槽へ投入しても良いし、重縮合反応の終了後の反応器中に、後述の洗浄工程で使用する溶媒を注入して、スラリー状態やワックス状態で洗浄工程に移送しても良い。

[0033] 洗浄工程は、重縮合反応により得られた重縮合反応物に含まれる塩や反応溶媒等を除去するために洗浄する工程である。

この洗浄工程は、公知の方法で、アルコール、ケトン、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、水等の溶媒を使用して、重縮合反応物中の反応溶媒を抽出洗浄し、次いで、好ましくは水により重縮合反応物中の脱塩反応で生成した塩を洗浄して除去することが好ましい。

具体的な操作としては、粉碎、スラリー又はワックス状態の重縮合反応物を、攪拌機を備えた容器に移送し、反応溶媒や塩が目標とする含有量以下となるまで、洗浄溶媒で攪拌洗浄、ろ過の操作を繰り返す。

装置としては、洗浄槽と加圧ろ過機又は遠心分離機その他、1つの装置で洗

浄、ろ過、乾燥が可能な多機能ろ過装置等を用いてもよい。

反応溶媒の抽出洗浄溶媒として水以外の具体例として、アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、t-アミルアルコール、n-ヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、n-オクチルアルコール、カプリルアルコール等が挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルn-プロピルケトン、ジエチルケトン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、メチル-t-ブチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、ジ-n-アミルケトン、ジアセチル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン等が挙げられる。脂肪族炭化水素としては、例えば、n-ヘキサン、2-メチルヘブタン、3-メチルヘブタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、n-ヘブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2, 2-ジメチルペンタン、2, 3-ジメチルペンタン、2, 4-ジメチルペンタン、3, 3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、2, 2, 3-トリメチルブタン、シクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、シクロヘキセン等の不飽和炭化水素等が挙げられる。芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、キュメン、n-ブチルベンゼン、t-ブチルベンゼン、スチレン、アリルベンゼン等が挙げられる。

これらの中でも、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、キシレン、トルエン等が好ましく、操作性や洗浄後の反応溶媒の蒸留回収の容易さから、特に、アセトンやメタノールが好ましい。

脱塩重縮合反応で生成した塩化カリウムなどのアルカリ金属塩の洗浄には、水が好ましく、シュウ酸や酢酸を低濃度で含んだ酸性水を使用しても良い。

この洗浄工程の条件は、除去目標とする残留反応溶媒、残留アルカリ金属塩の量にあわせて、洗浄溶媒の使用量、洗浄回数、洗浄温度を適宜選択すればよい。

[0034] 乾燥工程は、上記洗浄工程を施した重縮合反応物を乾燥する工程である。

洗浄終了後の水分を含む重縮合反応物を、公知の方法により乾燥する。乾燥機は、エバポレーター、棚段式オーブン、タンブラーなど、公知の装置を用いることができる。

目標の水分含有率は、通常、0.5重量%以下、好ましくは0.4重量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以下である。

この乾燥工程の条件は、重縮合反応物の融点以下の温度で、水分の除去が可能な条件であればよい。できるだけ空気に触れないよう、不活性ガス（窒素、アルゴン等）の雰囲気下や、不活性ガス気流下、減圧下で行うのが好ましい。乾燥された重縮合反応物は、基本的に粉体である。

[0035] 原料ポリエーテルニトリルは、ポリエーテルニトリルの成形品を製造するための成形用材料（ペレット、チップ等）の形状であってもよい。かかる成形用材料を製造する方法については、特に制限はないが、上述の通り得られた粉体の原料ポリエーテルニトリルを加熱溶融して、ペレット、チップ等の成形用材料の形状に成形すればよい。かかる加熱溶融と成形操作は、酸素遮断下や、窒素等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

通常、ペレットやチップ等の成形用材料の製造には、1軸、2軸若しくは多軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ローラー等の溶融混練装置が用いられるが、圧縮成形機を用いて作成されたシートを切断して、ペレットやチップ等の成形用材料を製造しても良い。

成形用材料を製造する際の工業的に好ましいプロセスは以下のとおりである。重縮合、粉碎、洗浄、真空乾燥されたポリエーテルニトリル粉体は外気にさらすことなく、直接、窒素ガス等でシールされたサイロなどに移送、貯蔵しておく。ペレットやチップなどの形状に成形するときは、そのまま配管を通して、窒素ガスとともに押出機に移送する。そして、酸素（空気）との

接触のない状態で、溶融混練して、ダイからの溶融ポリマーを、水中カット又はストランドを水冷切断してペレタイジングを行う。

この成形用材料（ペレット、チップ）の製造工程の条件としては、溶融加工条件は、ポリマーが溶融するに十分な温度で、上記の操作を行う。溶融加工の際の温度の上限は500℃以下で行う。実施例で用いられたビフェノールと2,6-ジクロロベンゾニトリルを使用して得た原料ポリエーテルニトリルは、融点が345℃程度であったので、それより高い温度の360℃以上で加工を行うことが好適であり、温度の上限は、480℃以下で行うことが好ましく、450℃以下で行うことがより好ましく、430℃以下で行うことがさらに好ましく、400℃以下で行うことが特に好ましい。

[0036] ・原料ポリエーテルニトリルの混合

上述の方法により、重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを別々に製造し、各々の原料ポリエーテルニトリルを本発明のポリエーテルニトリルとなるよう適切な量を混合することで、本発明のポリエーテルニトリルを製造することができる。より詳細には、各々の原料ポリエーテルニトリルのM_wとM_nに鑑み、本発明のポリエーテルニトリルの所望のM_wとM_nになるように適切な量を混合する。

275℃における半結晶化時間が100秒以下となるポリエーテルニトリルを製造する場合は、数式(i)の関係を満たすように、原料ポリエーテルニトリルを混合するのが好ましい。275℃における半結晶化時間が85秒以下となるポリエーテルニトリルを製造する場合は、数式(ii)の関係を満たすように、原料ポリエーテルニトリルを混合するのがさらに好ましい。275℃における半結晶化時間が50秒以下となるポリエーテルニトリルを製造する場合は、数式(iii)の関係を満たすように、原料ポリエーテルニトリルを混合するのが特に好ましい。

また、混合する原料ポリエーテルニトリルの1種として、本発明のポリエーテルニトリルを用いて、所望の成形サイクルとするために、その用いるポリエーテルニトリルの半結晶化時間を短く若しくは長くした、本発明のポリ

エーテルニトリルを製造することもできる。

混合する原料ポリエーテルニトリルの形態は、特に限定されず、具体的には、例えば、原料ポリエーテルニトリルを得る重縮合反応の終了後の重縮合反応物及びかかる重縮合反応物の洗浄物、粉体、成形用材料（ペレット、チップ等）の形状が挙げられる。その中でも、粉体若しくは成形用材料（ペレット、チップ等）の形状の形態であることが好ましく、粉体であることが特に好ましい。

混合操作をする重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルの形態は、特に制限はないが、全て重縮合反応物、全て粉体、全て成形用材料の形状、重縮合反応物と粉体、重縮合反応物と成形用材料の形状、粉体と成形用材料の形状などが挙げられる。この中でも、全て粉体、全て成形用材料の形状又は粉体と成形用材料の形状であることが好ましく、全て粉体であることがより好ましい。

全て粉体で混合する場合、全て成形用材料の形状で混合する場合若しくは粉体と成形用材料の形状で混合する場合において、これらを溶融することなく混合してもよいし、加熱溶融して混合してもよい。加熱溶融して混合した場合は、そのまま後述する成形用材料とする工程に供してもよい。

重縮合反応物、重縮合反応物の洗浄物の形態を含む混合をする場合は、かかる混合により本発明のポリエーテルニトリルを得たのち、上述の反応後の処理の方法に基づき処理をして、重縮合反応物に含まれる塩や反応溶媒等を除去したり、含まれる水分を除去したりすることが好ましい。かような処理をして、本発明のポリエーテルニトリルの粉体を得ることができる。

かかる混合操作は、酸素遮断下や、窒素等の不活性雰囲気下で行うことが溶融流動性に優れるポリエーテルニトリルを得るために好ましい。

[0037] (方法2)

本発明のポリエーテルニトリルを重縮合反応により直接得る方法（方法2）の場合、原料ポリエーテルニトリルを製造する方法と同様に、芳香族ジヒドロキシ化合物（I）とジハロベンゾニトリル化合物（II）、塩基性化合

物の存在下に重縮合反応させることにより得ることができる。

重縮合反応において使用できる芳香族ジヒドロキシ化合物（I）、ジハロベンゾニトリル化合物（II）及び塩基性化合物の種類、反応溶媒の種類と量、重縮合反応の方法、重縮合反応条件は、上述した原料ポリエーテルニトリルの重縮合反応と同様である。

芳香族ジヒドロキシ化合物（I）及びジハロベンゾニトリル化合物（II）は、各々2種以上の化合物を併用してもよいが、結晶化速度の向上、高い結晶化度、得られる成形品の強靱さの観点より、各々1種のみ化合物を使用することが好ましい。それぞれ2種以上の化合物を使用する場合は、芳香族ジヒドロキシ化合物（I）及びジハロベンゾニトリル化合物（II）の各々の化合物の総量のコモル比が上述の通りに使用する。

芳香族ジヒドロキシ化合物（I）とジハロベンゾニトリル化合物（II）を使用するコモル比は実質的に1.00であり、塩基性化合物を、例えば、アルカリ金属化合物の場合は、含まれるアルカリ金属イオンとして芳香族ジヒドロキシ化合物（I）に対して1モル倍以上使用して重縮合反応を行う。

重縮合反応の時間は、重縮合反応が進行してポリエーテルニトリルの還元粘度が増大し、極大となった後に還元粘度が低下する領域まで反応を、本発明のポリエーテルニトリルとなるまで継続することで得ることができる。具体的には、使用する塩基性化合物の使用量や反応温度などの条件によるが、15～50時間の範囲、好ましくは20～50時間の範囲で継続することで本発明のポリエーテルニトリルを得ることができる。

[0038] <反応後の処理>

本発明のポリエーテルニトリルを得る重縮合反応の終了後の重縮合反応物を反応器から抜き出し、冷却固化後、粉砕して、次工程の洗浄工程、乾燥工程、成形用材料（ペレット、チップ）の製造工程を行うか、反応器から抜き出した重縮合反応物を直接、洗浄工程の洗浄槽へ投入しても良いし、重縮合反応の終了後の反応器中に、後述の洗浄工程で使用する溶媒を注入して、スラリー状態やワックス状態で洗浄工程に移送しても良い。

本発明のポリエーテルニトリルを得る重縮合反応の終了後の重縮合反応物に対して施す洗浄工程及び乾燥工程は、上述の原料ポリエーテルニトリルを得る重縮合反応の終了後の重縮合反応物に施す洗浄工程及び乾燥工程と同様に行うことができる。

[0039] (本発明のポリエーテルニトリルの成形用材料)

上述の方法1若しくは方法2により得られた本発明のポリエーテルニトリルは、成形品を製造するための成形用材料（ペレット、チップ等）の形状とすることができる。成形用材料を製造する方法については、特に制限はないが、上述の通りに得られた本発明のポリエーテルニトリルを加熱溶融して、ペレット、チップ等の成形用材料の形状に成形すればよい。かかる加熱溶融と成形操作は、酸素遮断下や、窒素等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

通常、ペレットやチップ等の成形用材料の製造には、1軸、2軸若しくは多軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ローラー等の溶融混練装置が用いられるが、圧縮成形機を用いて作成されたシートを切断して、ペレットやチップ等の成形用材料を製造しても良い。

成形用材料を製造する際の工業的に好ましいプロセスは以下のとおりである。重縮合、粉碎、洗浄、真空乾燥されたポリエーテルニトリル粉体は外気にさらすことなく、直接、窒素ガス等でシールされたサイロなどに移送、貯蔵しておく。ペレットやチップなどの形状に成形するときは、そのまま配管を通して、窒素ガスとともに押出機に移送する。そして、酸素（空気）との接触のない状態で、溶融混練して、ダイからの溶融ポリマーを、水中カット又はストランドを水冷切断してペレタイジングを行う。

この成形用材料（ペレット、チップ）の製造工程の条件としては、溶融加工条件は、ポリマーが溶融するに十分な温度で、上記の操作を行う。溶融加工の際の温度の上限は500℃以下で行う。実施例で用いられたビフェノールを使用したポリエーテルニトリル粉体は、融点が345℃程度であったので、それより高い温度の360℃以上で加工を行うことが好適であり、温度

の上限は、480℃以下で行うことが好ましく、450℃以下で行うことがより好ましく、430℃以下で行うことがさらに好ましく、400℃以下で行うことが特に好ましい。

[0040] (本発明のポリエーテルニトリル樹脂組成物)

本発明のポリエーテルニトリルは、熱可塑性樹脂材料(A)、添加剤(B)、充填剤(C)からなる群の少なくとも1種を混合して、ポリエーテルニトリル樹脂組成物とすることができる。ここで用いる本発明のポリエーテルニトリルは、方法1により得られたポリエーテルニトリルが好ましい。

[0041] 前記ポリエーテルニトリル樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂材料(A)としては、具体的には、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂、アクリロニトリル・スチレン(AS)樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレンなど)、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、変性ポリフェニレンオキシドが挙げられる。

前記ポリエーテルニトリル樹脂組成物に含まれる添加剤(B)としては、具体的には、例えば、親水剤、酸化防止剤、二次抗酸化剤、難燃剤、難燃助剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、防曇剤、耐候安定剤、耐光安定剤、耐加水分解性向上剤、流動性向上剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、金属不活性化剤、近赤外線吸収剤、着色剤(染料、顔料)が挙げられる。

前記ポリエーテルニトリル樹脂組成物に含まれる充填剤(C)としては、具体的には、例えば、各種金属粉末、無機酸金属塩(炭酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸カルシウム、スズ酸亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等)の粉末、金属酸化物(酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ等)の粉末、金属水酸化物(水酸化アルミニウム、水酸化マグネ

シウム、水酸化ジルコニウム、アルミナ水和物（ペーサイト）等の粉末、金属硫化物（硫化亜鉛、硫化モリブデン、硫化タングステン等）の粉末、銀ナノワイヤー、炭素繊維、ガラス繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、シリカ等のセラミック材料が挙げられる

これら（A）～（C）は、使用目的に応じて適当量配合することができるが、（A）～（C）の配合量の合計は、ポリエーテルニトリル樹脂組成物の全重量に対して、90重量%以下とすることが好ましい。

[0042]（本発明のポリエーテルニトリル樹脂組成物の製造方法）

本発明のポリエーテルニトリル樹脂組成物の製造方法は、本発明のポリエーテルニトリルと、熱可塑性樹脂材料（A）、添加剤（B）、充填剤（C）からなる群の少なくとも1種を混合する方法である。この時、ポリエーテルニトリルの形状は粉体若しくは成形用材料の形状であることが好ましい。

かかる混合する方法において、方法1により製造した本発明のポリエーテルニトリルを用いる場合は、重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを混合した場合に、本発明のポリエーテルニトリルとなる、その2種以上の原料ポリエーテルニトリルと、熱可塑性樹脂材料（A）、添加剤（B）、充填剤（C）、の（A）～（C）からなる群の少なくとも1種を混合する。

この場合の各成分を混合する工程としては、初めに、先述の通りの方法で、重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを混合して、本発明のポリエーテルニトリルを得る、「ポリエーテルニトリル混合工程」を行い、次いで、「ポリエーテルニトリル混合工程」で得られたポリエーテルニトリルと、熱可塑性樹脂材料（A）、添加剤（B）、充填剤（C）、の（A）～（C）からなる群の少なくとも1種を混合する、「樹脂組成物成分混合工程」を行うことを含むことが好ましい。

方法2により製造した本発明のポリエーテルニトリルを用いる場合は、そのポリエーテルニトリルの粉体若しくは成形用材料と、熱可塑性樹脂材料（A）、添加剤（B）、充填剤（C）、の（A）～（C）からなる群の少なく

とも1種を混合する。

[0043] このようにして得られた本発明のポリエーテルニトリル樹脂組成物は、上述の成形用材料を製造する際の工程と同様にして、ポリエーテルニトリル樹脂組成物の成形用材料を製造することができる。溶融流動性に優れたポリエーテルニトリル樹脂組成物成形用材料を得ることができるため、成形用材料とする工程における溶融成形は、酸素遮断下又は不活性雰囲気下であることが好ましい。

[0044] 本発明の方法により得られたポリエーテルニトリルは、上述の方法により成形用材料とすることや、それを利用した成形品や部品の製造に供することができる。耐熱性、耐薬品性、難燃性、高い機械特性を有するものである。例えば、パーソナルコンピューターや半導体部品等の電気・電子用途、ギアやベアリング、エンジン周りのハウジング等の自動車用途、又は医療器具、宇宙航空分野の用途などに利用することができる。

実施例

[0045] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0046] 本発明における分析方法は以下のとおりである。

(1) 半結晶化時間

入力補償型示差走査熱量測定装置（パーキンエルマー製：DSC8500）を用いて、下記条件により、後述の実施例並びに比較例で得られたポリエーテルニトリルのペレットについて、測定温度における総結晶化熱量の半分となる時間である半結晶化時間を測定した。

<条件>

試料：5 mg

測定雰囲気：窒素

温度制御：30℃から昇温速度500℃/minで370℃にし、3分間保持後、500℃/minの冷却速度で測定温度へ降温して、測定温度に保持。

(2) 分子量の測定

得られたポリエーテルニトリルの重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) は、ポリエーテルニトリルの 1% p-クロロフェノール溶液をクロロホルムで 10 倍希釈した溶液を下記の装置、条件で測定した。この値より、分子量分布 M_w/M_n を求めた。

装置：ゲル浸透クロマトグラフィー：515 HPLC ポンプ、717 plus 自動注入装置、2487 紫外可視検出器（日本ウォーターズ株式会社製）

カラム：2×PLgel 5 μ MIXED-D、7.5×300 mm（アジレント・テクノロジー）

カラム温度：40℃

流量：1.0 mL/分

注入量：2.5 μ L

検出：紫外可視検出器：254 nm

カラム校正：単分散ポリスチレン（EasiCal PS-1 アジレント・テクノロジー）

分子量校正：相対比較正法（ポリスチレン換算）

解析ソフト：Empower 3（日本ウォーターズ株式会社製）

(3) ポリマーの還元粘度 η_{red} (dL/g) の測定方法

サンプル 0.1 g を 5 g 程度のパラクロロフェノールに 180℃ で溶解し、10 mL メスフラスコへ移して 40℃ でメスアップし、これを 5 mL ホールピペットで定容し、オストワルド管（毛細管 0.75 mm）に入れたものを、40.0℃ の恒温槽で 15 分間静置し、流下時間 T を測定し、以下の計算式により算出した。

[計算式]

$$\eta_{red} = \{ (T/T_0) - 1 \} / C$$

C：溶液の濃度 (g/dL)

T：サンプル溶液の流下時間 (秒)

T_0 : パラクロロフェノールの流下時間 (秒)

(4) 熱的性質の分析 : 融点 (T_m)、ガラス転移温度 (T_g)、降温結晶化温度 (T_c)

示差走査熱量測定装置 ((株) 島津製作所製 : DSC-60) を用いて、下記条件により、後述の実施例並びに比較例で得られたポリエーテルニトリルのペレットを用いて熱的性質を測定した。融点 (T_m)、ガラス転移温度 (T_g) の測定は昇温時に、降温結晶化温度は 370°C で1分間保持後、毎分 10°C の降温時に測定した。

<条件>

試料 : 10 mg

窒素流量 : 50 mL / min.

変温領域 : $50 \sim 370^\circ\text{C}$

変温速度 : $10^\circ\text{C} / \text{min.}$

[0047] <合成例 1>

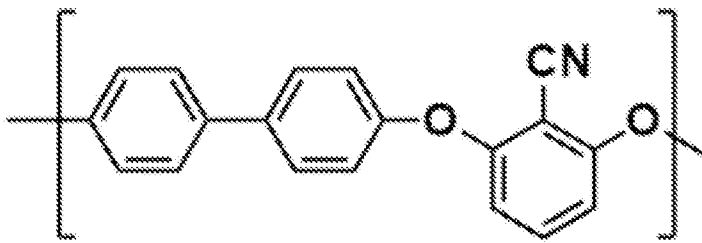
機械的攪拌機と、温度計と、乾燥窒素入口と、還流器を備えた4つ口の3リットル反応容器に、2,6-ジクロロベンゾニトリル (以下、「DCBN」という。) 298.45 g (1.735モル)、4,4'-ビフェノール (以下、「BP」という。) 323.08 g (1.735モル)、無水炭酸カリウム 251.79 g (1.822モル : BPに対して1.05モル倍)、トルエン 60 g 及び無水スルホラン 1562 g を仕込んだ。この混合物を窒素気流中で室温より加熱し、250 rpm で攪拌しながら、 160°C まで加熱還流をかけながら昇温した。 130°C 以上で、炭酸カリウムと「BP」の反応から、二酸化炭素が発生した。 160°C で3時間後、「DCBN」と「BP」とのオリゴマー化反応が完了し、次いで、水及びトルエンを還流器の冷却水を温水に切り替え出口より除去することによって温度を 220°C まで上げ、1.5時間重縮合反応を行った。

重縮合反応後、重縮合反応物を反応容器底部より抜き出し、放冷して固化させた。この固形生成物を Waring ブレンダーで粉砕した後、粉砕物をア

セトンと蒸留水で洗浄して、真空オーブン中、120℃で16時間乾燥し、粉体の原料ポリエーテルニトリル（以下、「原料樹脂A」と称する）を470g得た（収率95%）。

なお、「DCBN」と「BP」との重縮合反応により得られた、この原料ポリエーテルニトリルは、下記式で表される繰り返し単位を有する。

[化24]



[0048] <合成例2>

合成例1において、温度220℃で8.0時間重縮合反応を行った以外は、合成例1と同様の操作で、粉体の原料ポリエーテルニトリル（以下、「原料樹脂B」と称する）を得た。

[0049] <合成例3>

合成例1において、温度220℃で1.0時間重縮合反応を行った以外は、合成例1と同様の操作で、粉体の原料ポリエーテルニトリル（以下、「原料樹脂C」と称する）を得た。

[0050] <合成例4>

合成例1において、温度220℃で3.0時間重縮合反応を行った以外は、合成例1と同様の操作で、粉体の原料ポリエーテルニトリル（以下、「原料樹脂D」と称する）を得た。

[0051] <合成例5>

合成例1において、無水炭酸カリウムの量を237.42g（1.718モル：BPに対して0.90モル倍）にし、220℃で1時間反応させた以外は、合成例1と同様の操作で、粉体の原料ポリエーテルニトリル（以下、「原料樹脂E」と称する）を得た。

[0052] 合成例1～5で得られた原料ポリエーテルニトリル（原料樹脂A～E）を、上記分析方法により、重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、還元粘度 η_{red} を分析した。その結果と、「Mw/Mn」値を表1に併せ示す。

[0053] [表1]

	原料ポリエーテルニトリル	Mw	Mn	Mw/Mn	η_{red} (dl/g)
合成例1	原料樹脂A	72800	27600	2.64	1.81
合成例2	原料樹脂B	72900	22200	3.28	1.55
合成例3	原料樹脂C	59800	25600	2.34	1.49
合成例4	原料樹脂D	77300	30100	2.57	2.19
合成例5	原料樹脂E	9240	5660	1.63	0.24

[0054] <実施例1～3、比較例1～5>

上記合成例1～5で得られた原料ポリエーテルニトリル（原料樹脂A～E）を用いて、下記表2における原料樹脂（1）と原料樹脂（2）の欄の樹脂の種類とその重量部の配合比で粉体混合し、窒素下、380℃で熔融混練した。その後、ペレットにした。

得られたポリエーテルニトリルの重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、熱的性質、275℃及び300℃における半結晶化時間を上記方法により測定した。

その結果を表2に示す。

[0055] [表2]

	原料樹脂（1）		原料樹脂（2）		Mw	Mn	Mw/Mn	半結晶化時間(s)		Tm(°C)	Tg(°C)
	種類	重量部	種類	重量部				275℃	300℃		
比較例1	原料樹脂A	90	原料樹脂E	10	66444	17360	3.83	111	135	348	202
実施例1	原料樹脂B	90	原料樹脂E	10	66534	14470	4.60	68	89	347	201
実施例2	原料樹脂D	80	原料樹脂E	20	63688	13566	4.69	70	95	350	198
比較例2	原料樹脂C	100	—	0	59800	25600	2.34	108	133	345	204
実施例3	原料樹脂A	80	原料樹脂E	20	60088	13034	4.61	43	60	349	197
比較例3	原料樹脂A	100	—	0	72800	27600	2.64	191	216	347	206
比較例4	原料樹脂B	100	—	0	72900	22200	3.28	180	204	345	206
比較例5	原料樹脂D	100	—	0	77300	30100	2.57	271	314	345	204

[0056] 表2に示す通り、本発明の実施例1～3のポリエーテルニトリルは、27

5℃における半結晶化時間が100秒以下であり、従来の比較例1～5のポリエーテルニトリルと比べて、半結晶化時間が短いこと、重量平均分子量が近いポリエーテルニトリル同士（比較例1と実施例1及び2、比較例2と実施例3）で比較しても半結晶化時間が大幅に短縮され、結晶化速度が大幅に向上していることが明らかになった。

また、本発明のポリエーテルニトリルは、高い融点（ T_m ）及び高いガラス転移温度（ T_g ）も保持されていることも明らかになった。

よって、本発明のポリエーテルニトリルは結晶化速度が速く、短い成形サイクルで高い耐熱性を有するポリエーテルニトリルの成形品を得ることができるため非常に有用である。

さらに、本発明の実施例1～3のポリエーテルニトリルは、重量平均分子量が50,000以上と高く、機械特性が十分に優れることも明らかになった。

[0057] <半結晶化時間（ $\tau_{c1/2}$ ：秒）と重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、温度（ T ：℃）の関係>

実施例1～3と比較例1及び3～5で得たポリエーテルニトリルについて、測定した重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）、半結晶化時間測定時の温度（ T ）とその温度における測定した半結晶化時間（ $\tau_{c1/2}$ ）を用いて、半結晶化時間（ $\tau_{c1/2}$ ）と重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、温度（ T ）の関係を、Microsoft Excelを用いた重回帰分析することにより、補正 R^2 が0.94の高い精度で分析結果を得ることができ、数式（1）の関係式となることを見出した。重回帰分析に用いた上記測定値を表3に、重回帰分析結果を表4に示す。

数式（1）： $\tau_{c1/2} = 0.00873 \times M_w - 36.4 \times M_w/M_n + 1.02 \times T - 609.8$

[0058]

[表3]

NO.	Mw	Mw/Mn	温度 T (°C)	半結晶化時間 $\tau_{c1/2}$ (s)
	X1	X2	X3	Y
1	77300	2.57	300	314
2	63688	4.69	300	95
3	72800	2.64	300	216
4	66444	3.83	300	135
5	60088	4.61	300	60
6	72900	3.28	300	204
7	66534	4.60	300	89
8	77300	2.57	275	271
9	63688	4.69	275	70
10	72800	2.64	275	191
11	66444	3.83	275	111
12	60088	4.61	275	43
13	72900	3.28	275	180
14	66534	4.60	275	68

[0059] [表4]

回帰統計

重相関R	0.978397901
重決定R2	0.957262454
補正R2	0.94444119
標準誤差	19.86705469
観測数	14

分散分析表

	自由度	変動	分散	観測された分散比	有意 F
回帰	3	88407.359	29469.1195	74.66209727	3.79E-07
残差	10	3946.9986	394.699862		
合計	13	92354.357			

	係数	標準誤差	t	P-値
切片	-609.835147	249.23109	-2.44686628	0.034441974
X値 1	0.008731319	0.0023805	3.6678335	0.004332605
X値 2	-36.4322403	15.390457	-2.3671968	0.039465601
X値 3	1.022857143	0.4247755	2.40799469	0.036809311
	下限 95%	上限 95%	下限 95.0%	上限 95.0%
切片	-1165.16	-54.5137	-1165.16	-54.5137
X値 1	0.003427	0.014035	0.003427	0.014035
X値 2	-70.7243	-2.14017	-70.7243	-2.14017
X値 3	0.076398	1.969316	0.076398	1.969316

[0060] 数式 (1) より、温度 275 °C の半結晶化時間が 100 秒以下のポリエーテルニトリルの分子量分布 (Mw/Mn) と重量平均分子量 (Mw) の関係は、下記数式 (i) で表すことができることが明らかになった。

$$\text{数式 (i)} : Mw/Mn \geq 2.4 \times 10^{-4} \times Mw - 11.8$$

すなわち、分子量分布 (M_w/M_n) と重量平均分子量 (M_w) の関係において、 $M_w/M_n = 2.4 \times 10^{-4} \times M_w - 11.8$ の直線より上の領域に該当する分子量分布 (M_w/M_n) と重量平均分子量 (M_w) を有するポリエーテルニトリルが、温度 275°C で半結晶化時間が 100 秒以下を与えることが明らかになった。

分子量分布 (M_w/M_n) と重量平均分子量 (M_w) の関係における、 M_w が $50,000$ 以上 $80,000$ 以下の範囲、 M_w/M_n が 0 以上 10 以下の範囲のグラフを図 1 に示す。ポリエーテルニトリルの分子量分布 (M_w/M_n) と重量平均分子量 (M_w) が、直線：「 $M_w/M_n = 2.4 \times 10^{-4} \times M_w - 11.8$ 」より上の斜線部の領域にある時、温度 275°C で半結晶化時間が 100 秒以下となる。

さらに、数式 (i) より、温度 275°C の半結晶化時間が 85 秒以下のポリエーテルニトリルの分子量分布 (M_w/M_n) と重量平均分子量 (M_w) の関係は、数式 (ii) で表すことができ、温度 275°C の半結晶化時間が 50 秒以下のポリエーテルニトリルの分子量分布 (M_w/M_n) と重量平均分子量 (M_w) の関係は、数式 (iii) で表すことができることが明らかになった。

$$\text{数式 (ii)} : M_w/M_n \geq 2.4 \times 10^{-4} \times M_w - 11.4$$

$$\text{数式 (iii)} : M_w/M_n \geq 2.4 \times 10^{-4} \times M_w - 10.4$$

[0061] 実施例 1～3 及び比較例 1～5 のポリエーテルニトリルの 275°C における半結晶化時間、 M_w/M_n 、数式 (i)～(iii) 右辺の計算値及び、数式 (i)～(iii) を満たすか否かについて、表 5 にまとめて示す。

なお、表 5 における「数式 (i) を満たす」、「数式 (ii) を満たす」、「数式 (iii) を満たす」の欄において、「○」は数式を満たすことを、「×」は数式を満たさないことを意味する。

[0062]

[表5]

	275℃における半結晶化時間 (s)	Mw/Mn	数式 (i) 右辺の計算値	数式 (ii) 右辺の計算値	数式 (iii) 右辺の計算値	数式 (i) を満たす	数式 (ii) を満たす	数式 (iii) を満たす
比較例 1	111	3.83	4.15	4.55	5.55	×	×	×
実施例 1	68	4.60	4.17	4.57	5.57	○	○	×
実施例 2	70	4.69	3.49	3.89	4.89	○	○	×
比較例 2	108	2.34	2.55	2.95	3.95	×	×	×
実施例 3	43	4.61	2.62	3.02	4.02	○	○	○
比較例 3	191	2.64	5.67	6.07	7.07	×	×	×
比較例 4	180	3.28	5.70	6.10	7.10	×	×	×
比較例 5	271	2.57	6.75	7.15	8.15	×	×	×

[0063] 275℃における半結晶化時間が100秒以内である本発明のポリエーテルニトリルのうち、実施例1及び2のポリエーテルニトリルは数式(i)及び(ii)の関係を満たすこと、実施例3のポリエーテルニトリルは数式(i)～(iii)の関係を満たすこと、275℃における半結晶化時間が100秒より長かった比較例1～5のポリエーテルニトリルは、数式(i)～(iii)の何れの関係を満たさないことが明らかになった。

[0064] 以上の実施例は、ポリエーテルニトリルの中でも、結晶化速度が遅いビフェノールーポリエーテルニトリルによるものなので、結晶化速度がこれと比較して早い、レゾルシノールーポリエーテルニトリルやヒドロキノノーポリエーテルニトリル等のあらゆるポリエーテルニトリルは本発明に含まれ、半結晶化時間が非常に短く、結晶化速度が非常に速いポリエーテルニトリルであることが、ポリエーテルニトリルの分野における通常の知識を有する者であれば理解することができる。また、結晶化し難い他のポリエーテル系樹脂への本発明の技術の適用は、当業者にとり容易に思いつくものであり、本発明から自明である。

請求の範囲

[請求項1] 入力補償型示差走査熱量分析による370℃の熔融状態から毎分500℃の冷却速度で275℃に降温したときの275℃における半結晶化時間が100秒以下である、ポリエーテルニトリル。

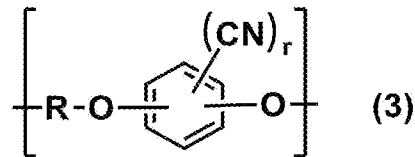
[請求項2] ゲル浸透クロマトグラフィー分析により測定したポリスチレン換算による重量平均分子量 (Mw) が50,000以上である、請求項1に記載のポリエーテルニトリル。

[請求項3] ゲル浸透クロマトグラフィー分析により測定したポリスチレン換算による重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) が、数式 (i) を満たす、請求項2に記載のポリエーテルニトリル。

$$\text{数式 (i)} : Mw / Mn \geq 2.4 \times 10^{-4} \times Mw - 11.8$$

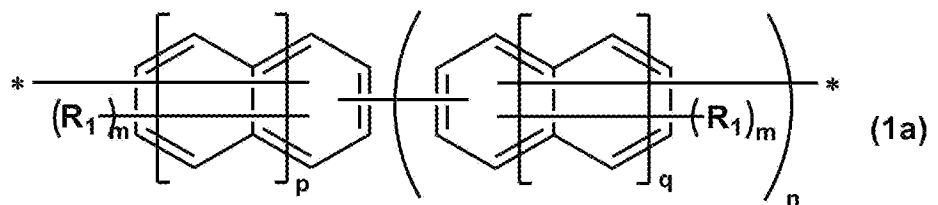
[請求項4] 前記ポリエーテルニトリルが、一般式 (3) で表される繰り返し単位を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリエーテルニトリル。

[化1]



(式中、Rは、一般式 (1a) 又は一般式 (1b) で表される2価の基を示し、rは1～4の整数を示す。)

[化2]

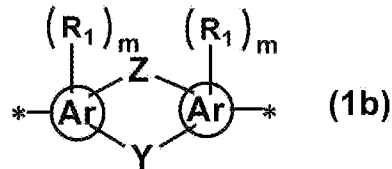


(式中、R₁は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素原子数5若しくは6の環状アルキル基又はフェ

ニル基を示し、 m は各々独立して0～4の整数を示し、 n は0又は1を示し、 p 及び q は0、1又は2を示し、*は各々結合位置を示す。

)

[化3]

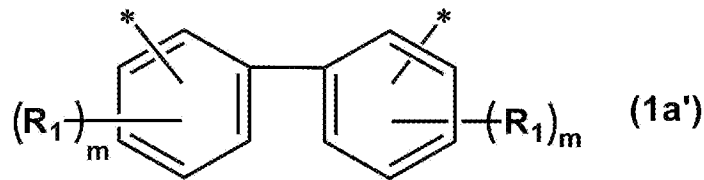


(式中、 R_1 及び m は一般式(1a)の定義と同じであり、 Y は酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数1～15のアルキリデン基、炭素原子数2～15のフッ素含有アルキリデン基、炭素原子数5～15のシクロアルキリデン基、フェニルメチリデン基、フェニルエチリデン基、フェニレン基又はフルオレニリデン基を示し、 Z は酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを示し、 Ar は各々独立して炭素原子数6～8のアリール基を示し、*は各々結合位置を示す。)

[請求項5]

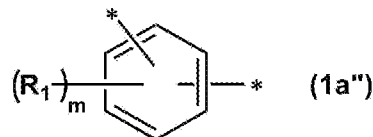
前記一般式(3)における R が、一般式(1a')又は一般式(1a'')である、請求項4に記載のポリエーテルニトリル。

[化4]



(式中、 R_1 、 m 及び*は、前記一般式(1a)の定義と同じである。)

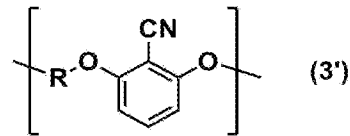
[化5]



(式中、 R_1 、 m 及び*は、前記一般式(1a)の定義と同じである。)

[請求項6] 前記一般式(3)で表される繰り返し単位が、一般式(3')で表される繰り返し単位である、請求項5に記載のポリエーテルニトリル。

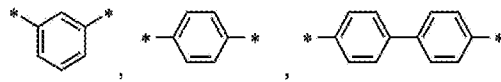
[化6]



(式中、Rは前記一般式(3)の定義と同じである。)

[請求項7] 前記一般式(3')で表される繰り返し単位のRが、下記構造で示す2価の基から選ばれる少なくとも1つの基である、請求項6に記載のポリエーテルニトリル。

[化7]

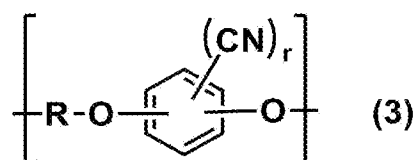


[請求項8] 請求項1に記載のポリエーテルニトリル及び、熱可塑性樹脂材料(A)、添加剤(B)、充填剤(C)、の(A)~(C)からなる群の少なくとも1種を含有するポリエーテルニトリル樹脂組成物。

[請求項9] 重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを混合する、請求項1に記載のポリエーテルニトリルの製造方法。

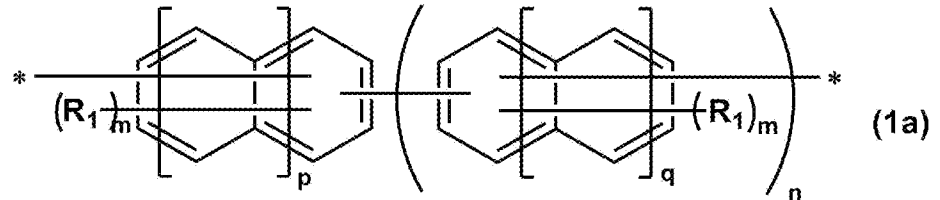
[請求項10] 前記ポリエーテルニトリルが、一般式(3)で表される繰り返し単位を有する、請求項9に記載のポリエーテルニトリルの製造方法。

[化8]



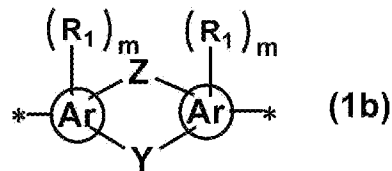
(式中、Rは、一般式(1a)又は一般式(1b)で表される2価の基を示し、rは1～4の整数を示す。)

[化9]



(式中、R₁は各々独立して炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、炭素原子数5若しくは6の環状アルキル基又はフェニル基を示し、mは各々独立して0～4の整数を示し、nは0又は1を示し、p及びqは0、1又は2を示し、*は各々結合位置を示す。)

[化10]



(式中、R₁及びmは一般式(1a)の定義と同じであり、Yは酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、炭素原子数1～15のアルキリデン基、炭素原子数2～15のフッ素含有アルキリデン基、炭素原子数5～15のシクロアルキリデン基、フェニルメチリデン基、フェニルエチリデン基、フェニレン基又はフルオレニリデン基を示し、Zは酸素原子、硫黄原子又は無架橋であることを示し、Arは各々独立して炭素原子数6～8のアリール基を示し、*は各々結合位置を示す。)

[請求項11]

前記重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルそれぞれが、前記一般式(3)で表される繰り返し単位のうち、同じ繰り返し単位を有する原料ポリエーテルニトリルである、請求項10

に記載のポリエーテルニトリルの製造方法。

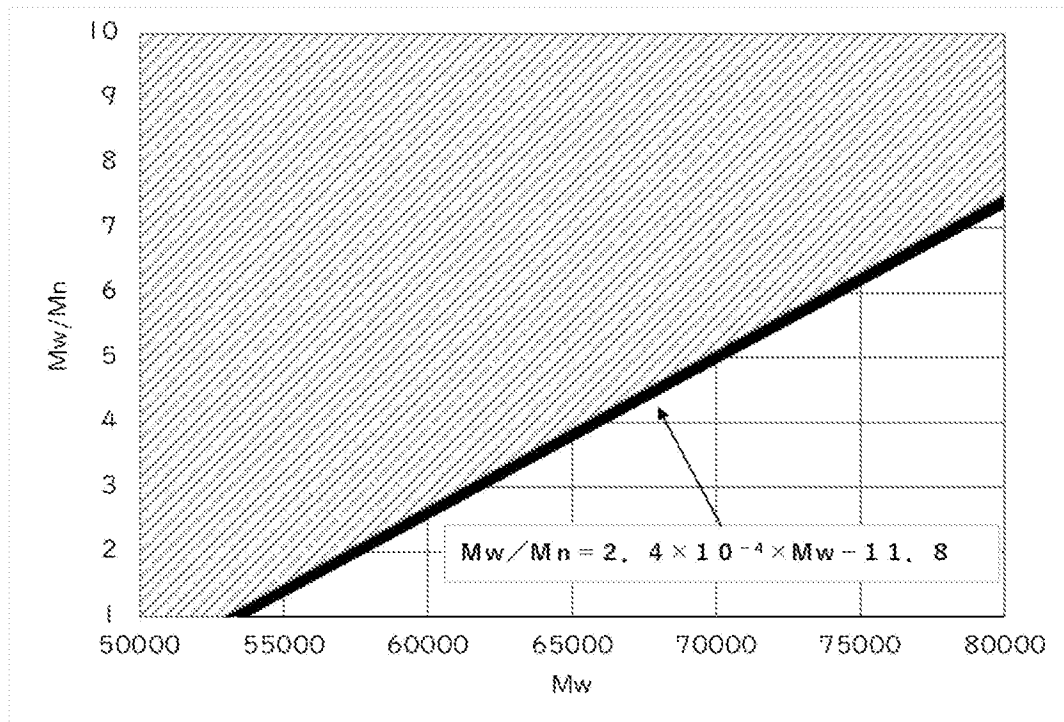
[請求項12] 重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを混合した場合に、入力補償型示差走査熱量分析による、370℃の熔融状態から毎分500℃の冷却速度で275℃に降温したときの275℃における半結晶化時間が100秒以下であるポリエーテルニトリルとなる、その2種以上の原料ポリエーテルニトリルと、熱可塑性樹脂材料(A)、添加剤(B)、充填剤(C)、の(A)～(C)からなる群の少なくとも1種を混合する、ポリエーテルニトリル樹脂組成物の製造方法。

[請求項13] 前記重量平均分子量の異なる2種以上の原料ポリエーテルニトリルを混合して、入力補償型示差走査熱量分析による、370℃の熔融状態から毎分500℃の冷却速度で275℃に降温したときの275℃における半結晶化時間が100秒以下であるポリエーテルニトリルを得る、ポリエーテルニトリル混合工程、

次いで、ポリエーテルニトリル混合工程で得られたポリエーテルニトリルと、熱可塑性樹脂材料(A)、添加剤(B)、充填剤(C)、の(A)～(C)からなる群の少なくとも1種を混合する、樹脂組成物成分混合工程を含む、

請求項12に記載のポリエーテルニトリル樹脂組成物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/028547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 65/40(2006.01) FI: C08G65/40		
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) C08G65/40		
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.
X	JP 2022-71959 A (TORAY INDUSTRIES) 17 May 2022 (2022-05-17) claims 1, 4, paragraphs [0002], [0031]-[0032], [0065]-[0067], examples 1-2	1-13
Y		1-13
X	JP 2022-115276 A (TORAY INDUSTRIES) 09 August 2022 (2022-08-09) claims 1, 3, 6, paragraphs [0004], [0026]-[0027], [0049], examples 1-2	1-13
Y		1-13
Y	CN 111303609 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 19 June 2020 (2020-06-19) claim 1, paragraphs [0024]-[0025]	1-13
A	WO 2012/005346 A1 (JSR CORPORATION) 12 January 2012 (2012-01-12)	1-13
A	JP 1-193354 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 03 August 1989 (1989-08-03)	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 06 October 2023		Date of mailing of the international search report 17 October 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/JP2023/028547

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-71959 A	17 May 2022	(Family: none)	
JP 2022-115276 A	09 August 2022	(Family: none)	
CN 111303609 A	19 June 2020	(Family: none)	
WO 2012/005346 A1	12 January 2012	TW 201204765 A	
JP 1-193354 A	03 August 1989	US 4972016 A	
		EP 326871 A2	
JP 3-181518 A	07 August 1991	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 65/40(2006.01)i FI: C08G65/40		
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）） C08G65/40 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 - 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
X	JP 2022-71959 A (東レ株式会社) 17.05.2022 (2022 - 05 - 17) 請求項 1、4、[0002]、[0031] - [0032]、[0065] - [0067]、実施例 1 - 2	1 - 1 3
Y		1 - 1 3
X	JP 2022-115276 A (東レ株式会社) 09.08.2022 (2022 - 08 - 09) 請求項 1、3、6、[0004]、[0026] - [0027]、[0049]、実施例 1 - 2	1 - 1 3
Y		1 - 1 3
Y	CN 111303609 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 19.06.2020 (2020 - 06 - 19) 請求項 1、[0024] - [0025]	1 - 1 3
A	WO 2012/005346 A1 (J S R株式会社) 12.01.2012 (2012 - 01 - 12)	1 - 1 3
A	JP 1-193354 A (出光興産株式会社) 03.08.1989 (1989 - 08 - 03)	1 - 1 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	国際調査報告の発送日	
06.10.2023	17.10.2023	
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） 三宅 澄也 4J 1201 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/JP2023/028547

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-71959 A	17.05.2022	(ファミリーなし)	
JP 2022-115276 A	09.08.2022	(ファミリーなし)	
CN 111303609 A	19.06.2020	(ファミリーなし)	
WO 2012/005346 A1	12.01.2012	TW 201204765 A	
JP 1-193354 A	03.08.1989	US 4972016 A	
		EP 326871 A2	
JP 3-181518 A	07.08.1991	(ファミリーなし)	