(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11月21日(21.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/237207 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/19 (2006.01) *C08L 67/03* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/017456

(22) 国際出願日： 2024年5月10日(10.05.2024)

(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 2023-082273 2023年5月18日(18.05.2023) JP
特願 2023-104830 2023年6月27日(27.06.2023) JP

(71) 出願人: ユニチカ株式会社 (**UNITIKA LTD.**) [JP/JP]; 〒5418566 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目１番３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 北川 千晶 (**KITAGAWA, Chiaki**); 〒6110021 京都府宇治市宇治樋ノ尻３１－３ ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 上川 泰生 (**KAMIKAWA, Hiroo**); 〒6110021 京都府宇治市宇治樋ノ尻３１－３ ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 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, 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, 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)）

WO 2024/237207 A1

(54) **Title:** POLYARYLATE RESIN

(54) 発明の名称： ポリアリレート樹脂

(57) **Abstract:** The present invention provides a polyarylate resin more sufficiently excellent in color tone and capable of more sufficiently suppressing coloring resulting from thermal deterioration during melt molding. The present invention relates to a polyarylate resin that contains an aromatic dicarboxylic acid component and a dihydric phenol component as monomer components, and that has a formate content of 0.1-2.0 ppm.

(57) 要約：本発明は、溶融成形時の熱劣化による着色をより十分に抑制できる、色調により十分に優れたポリアリレート樹脂を提供する。本発明は、芳香族ジカルボン酸成分および二価フェノール成分をモノマー成分として含有し、ギ酸塩の含有量が０．１～２．０ｐｐｍである、ポリアリレート樹脂に関する。

明　細　書

発明の名称 ： ポリアリレート樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリレート樹脂およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ジカルボン酸成分と二価フェノール成分とから成るポリアリレート樹脂は、非晶性であり、透明でかつ優れた耐熱性を有する樹脂として、様々な用途に展開されている。なかでも、テレフタル酸およびイソフタル酸の残基と、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールＡ）の残基からなる非晶性ポリアリレート樹脂は、数少ないスーパーエンジニアリングプラスチックの１つであり、透明で、耐熱性が高く、機械的強度や寸法安定性に優れることから、その成形体は電気・電子、自動車、機械などの分野に幅広く応用されている。

[0003] しかし、ポリアリレート樹脂は、その優れた耐熱性のため、汎用ポリマーと比較して溶融成形加工温度は高温になることが多く、溶融時に熱劣化し、着色しやすい性質を有している。また、成形品を高温下で長時間使用すると黄変する傾向もある。そのため、自動車ランプのレンズや、車載用または携帯電話搭載用のカメラレンズなど、色調や透明性が要求されかつ経時での色調変化が望ましくない用途には使用が制限される場合があった。

[0004] 上記のような問題を解決するために、溶融成形時または溶融混錬時に染顔料や酸化防止剤などの改質剤を添加する方法が種々検討されている。

例えば、特許文献１では、ポリカーボネート樹脂に染顔料と含イオウカルボン酸エステル類を溶融混錬する方法が提案されている。

また例えば、特許文献２では、ポリアリレート樹脂にフェノール系化合物、リン系化合物、およびラクトン系化合物を溶融混錬する方法が提案されている。

しかし、これらの方法はあくまで溶融混錬時に添加する添加剤による改質

であるため、使用する添加剤の種類数や使用量の削減などの観点からも、ポリアリレート樹脂そのものの色調や熱変色性を改善することが求められている。

[0005] ポリアリレート樹脂そのものの色調や熱変色性を改善するには、原料からポリアリレート樹脂を製造する段階での工夫が必要である。ポリアリレート樹脂の重合方法としては、溶融重合法、溶液重合法、界面重合法が知られている。特に界面重合法は、高い耐熱性を有するポリマーであっても、室温に近い温度で高重合度まで反応が進行するため、得られる樹脂は色調に優れたものとなり、ポリアリレート樹脂の本来持つ特徴である透明性や耐熱性を十分に生かすために、好適である。

[0006] また、特許文献３にあるように、界面重合法に限定されるわけではないが、ハイドロサルファイトナトリウムなどの還元剤を重合工程中に添加することは、モノマーである二価フェノール系化合物の変色、さらには得られるポリアリレート樹脂の着色を防止するために、効果的である。

[0007] 一方、特許文献４では、重合工程中に添加する還元剤として、ハイドロサルファイトナトリウムを使用することにより、色調および耐熱性に優れた芳香族ポリカーボネートを製造する技術が開示されている。

[0008] また、特許文献５では、ポリカーボネートの製造に使用するハイドロサルファイトナトリウム中に含まれるギ酸ナトリウムを０．３重量％以下とすることにより、色相に優れたポリカーボネートを製造する技術が開示されている。特に特許文献５には、ポリカーボネートの製造に使用するハイドロサルファイトナトリウム中に含まれるギ酸ナトリウムが０．３重量％より多いと、加熱時の樹脂の色相の悪化を引き起こすことが提唱されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平４－１２０１６４号公報

特許文献2：特開２００２－２６５７６６号公報

特許文献3：特公平１－１８９３９号公報

特許文献4：特開平７－２３３２５３号公報

特許文献5：特許第５５４４６８１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、従来の技術では、以下の問題が生じることがあった。

・十分に色調に優れたポリアリレート樹脂を得ることができない。

・ポリアリレート樹脂を用いて成形するとき、溶融成形時の熱劣化による着色を十分に抑制できない。

[0011] 本発明は、溶融成形時の熱劣化による着色をより十分に抑制できる、色調により十分に優れたポリアリレート樹脂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

[0012] 本発明者らは、本課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリアリレート樹脂がギ酸塩を適量で含有することにより、ポリアリレート樹脂の色調がより十分に優れ、溶融成形時の熱劣化による着色をより十分に抑制できることを見出した。

[0013] 本発明の要旨は、以下の通りである。

＜１＞ 芳香族ジカルボン酸成分および二価フェノール成分をモノマー成分として含有し、

ギ酸塩の含有量が０．１～２．０ｐｐｍである、ポリアリレート樹脂。

＜２＞ 前記ポリアリレート樹脂が－１．０～０．５の色差ａ値を有する、＜１＞に記載のポリアリレート樹脂。

＜３＞ 前記ポリアリレート樹脂が粉粒状の形状を有する、＜１＞または＜２＞に記載のポリアリレート樹脂。

＜４＞ 前記ギ酸塩がギ酸ナトリウムである、＜１＞～＜３＞のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

＜５＞ 前記ポリアリレート樹脂を射出成形により成形した厚み３ｍｍの成形品プレートが２２以下のＹＩ値を有する、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載のポリアリレート樹脂。

＜６＞　芳香族ジカルボン酸成分および二価フェノール成分を重合させるポリアリレート樹脂の製造方法であって、

ギ酸塩の含有量０．４～１．５質量％の亜ジチオン酸塩を前記二価フェノール成分に対して０．０５～４．０質量％で添加する、ポリアリレート樹脂の製造方法。

＜７＞　前記亜ジチオン酸塩がギ酸ソーダ法により製造された亜ジチオン酸ナトリウム（別名：ハイドロサルファイトナトリウム）である、＜６＞に記載のポリアリレート樹脂の製造方法。

＜８＞　＜１＞～＜５＞のいずれかに記載のポリアリレート樹脂を製造する、＜６＞または＜７＞に記載のポリアリレート樹脂の製造方法。

発明の効果

[0014]　本発明のポリアリレート樹脂は、ポリアリレート樹脂自体の色調がより十分に良好であり、かつ溶融成形時の熱劣化による着色をより十分に抑制できる。

発明を実施するための形態

[0015]　以下、本発明を詳細に説明する。本発明のポリアリレート樹脂は、芳香族ジカルボン酸成分（その機能誘導体含む）および二価フェノール成分とから得られる芳香族系ポリエステル樹脂であり、これらの成分をモノマー成分として含有する。従って、本発明のポリアリレート樹脂は、芳香族ジカルボン酸成分および二価フェノール成分の残基を含有する、と表現することもできる。本発明のポリアリレート樹脂の構造は、特に限定されず、本発明はいかなる構造のポリアリレート樹脂にも適用可能である。機能誘導体は、芳香族ジカルボン酸のカルボキシ基を、より反応性の高い置換基に置き換えた有機化合物を意味し、例えば、後述の酸ハライド基を有する酸ハライド化物を含む。

[0016]　ポリアリレート樹脂を構成する芳香族ジカルボン酸残基を導入するための芳香族ジカルボン酸成分は、芳香族環および１分子あたり２つのカルボキシル基を含有する有機化合物である。カルボキシル基は酸ハライド基であって

もよい。酸ハライド基は、カルボキシル基の水酸基がハロゲン原子で置換された基のことである。このような芳香族ジカルボン酸成分の具体例として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、クロルフタル酸、ニトロフタル酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、メチルテレフタル酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、２，２’－ビフェニルジカルボン酸、４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸、４，４’－ジフェニルメタンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルスルフォンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、１，２－ビス（４－カルボキシフェノキシ）エタン、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、ジフェン酸ならびにそれらの誘導体（例えば、酸ハライド化物）などが挙げられる。これらの芳香族ジカルボン酸は、１種類で用いることもできるし、２種類以上で併用することもできる。これらの中では、ポリアリレート樹脂は、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、テレフタル酸およびイソフタル酸の少なくとも一方、好ましくは両方を含有することが好ましい。

[0017] 本明細書中、色調は、ポリアリレート樹脂自体の色調であって、測色色差計による色差ａ値がより小さい特性のことである。

耐変色性は、ポリアリレート樹脂の溶融成形時の熱劣化による着色をより十分に抑制する特性であって、得られた成形品の色調測定装置によるイエローインデックス（ＹＩ）値がより小さい特性のことである。

[0018] ポリアリレート樹脂におけるテレフタル酸およびイソフタル酸の合計含有量は特に限定されず、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、芳香族ジカルボン酸成分全量に対して、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上、特に好ましくは９５質量％以上、十分に好ましくは１００質量％である。テレフタル酸およびイソフタル酸の合計含有量はテレフタル酸とイソフタル酸の残基の合計含有量であってもよい。

[0019] ポリアリレート樹脂が芳香族ジカルボン酸成分としてテレフタル酸（例えばテレフタル酸クロライド）およびイソフタル酸（例えばイソフタル酸クロライド）の少なくとも一方を含有する場合、これらの含有割合は特に限定されず、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、テレフタル酸／イソフタル酸の質量比率で、好ましくは０／１００～１００／０であり、より好ましくは１０／９０～９０／１０であり、さらに好ましくは２０／８０～８０／２０であり、十分に好ましくは３０／７０～７０／３０であり、より十分に好ましくは４０／６０～６０／４０であり、特に好ましくは４５／５５～５５／４５であり、最も好ましくは５０／５０である。テレフタル酸およびイソフタル酸の含有割合はテレフタル酸およびイソフタル酸の残基の含有割合であってもよい。

[0020] ポリアリレート樹脂を構成する二価フェノール残基を導入するための二価フェノール成分は、フェノール性水酸基を１分子あたり２つ含有する有機化合物である。フェノール性水酸基は、芳香族環に直接的に結合する水酸基のことである。このような二価フェノール成分の具体例として、例えば、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールＡ）、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールＣ）、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Ｚ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン（ビスフェノールＡＰ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）プロパン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン（ビスフェノールＳ）、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、４，４’－ジヒドロキシジフェニルケトン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルメタン、４，４’－ジヒドロキシビフェニル〔４，４’－ビフェノール〕、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（ビスフェノールＴＭＣ）、４，４’－（１，３－ジメチルブチリデン）ジフェノール、レゾルシノール等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよいし、あるいは２種類以上混合して使用してもよい。ポリアリレート樹脂は、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＣ、ビスフェノールＺ、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビスフェノールＴＭＣからなる群から選択される１種類以上の二価フェノール成分を含有することが好ましく、ビスフェノールＡを含有することがより好ましい。より好ましい実施態様において、ポリアリレート樹脂は、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、二価フェノール成分として、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＴＭＣ、およびビスフェノールＳからなる群から選択される１種類以上の二価フェノール成分（特にビスフェノールＡおよびビスフェノールＴＭＣの少なくとも一方）を含有することが好ましい。

[0021] ポリアリレート樹脂におけるビスフェノールＡの含有量は特に限定されず、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、二価フェノール成分全量に対して、好ましくは０～１００質量％、より好ましくは４０～１００質量％、さらに好ましくは６０～１００質量％、特に好ましくは８０～１００質量％、十分に好ましくは１００質量％である。ビスフェノールＡの含有量はビスフェノールＡの残基の含有量であってもよい。

[0022] ポリアリレート樹脂におけるビスフェノールＡおよびビスフェノールＴＭＣの合計含有量は特に限定されず、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、二価フェノール成分全量に対して、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上、特に好ましくは９５モル％以上、十分に好ましくは１００モル％である。ビスフェノールＡおよびビスフェノールＴＭＣの合計含有量はビスフェノールＡおよびビスフェノールＴＭＣの残基の合計含有量であってもよい。

[0023] ポリアリレート樹脂が二価フェノール成分としてビスフェノールＡおよび

ビスフェノールＴＭＣの少なくとも一方を含有する場合、これらの含有割合は特に限定されず、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、ビスフェノールＡ／ビスフェノールＴＭＣのモル比率で、好ましくは０／１００～１００／０であり、より好ましくは２０／８０～１００／０であり、さらに好ましくは５０／５０～１００／０であり、十分に好ましくは７０／３０～１００／０であり、より十分に好ましくは８０／２０～１００／０であり、特に好ましくは９５／５～１００／０であり、最も好ましくは１００／０である。ビスフェノールＡおよびビスフェノールＴＭＣの含有割合はビスフェノールＡおよびビスフェノールＴＭＣの残基の含有割合であってもよい。

[0024] ポリアリレート樹脂は、本発明の特性や効果を損なわない範囲で、二価フェノール成分の一部をエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジオール、１，４－ジヒドロキシメチルシクロヘキサン等からなる群から選択される少なくとも１種類の二価アルコール成分で置き換えて含有してもよい。

[0025] ポリアリレート樹脂における上記二価アルコール成分の含有量は特に限定されず、例えば、二価フェノール成分全量に対して、５０質量％以下であってもよく、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは５質量％以下、特に好ましくは１質量％以下、十分に好ましくは０質量％である。二価アルコール成分の含有量は二価アルコール成分の残基の含有量であってもよい。

[0026] ポリアリレート樹脂は、本発明の特性や効果を損なわない範囲で、３官能以上の多価モノマー成分をさらに含有してもよい。ポリアリレート樹脂が３官能以上の多価モノマー成分を含有する場合、ポリアリレート樹脂には分岐構造が導入される。３官能以上の多価モノマー成分としては、例えば、１，３，５－ベンゼンカルボン酸等のトリカルボン酸成分；４，４’，４’’－トリヒドロキシトリフェニルメタン等のトリオール成分等が挙げられる。

[0027] ポリアリレート樹脂における多価モノマー成分の含有量は特に限定されず、例えば、二価フェノール成分および芳香族ジカルボン酸成分の合計量に対して、２０質量％以下であってもよく、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは２質量％以下、特に好ましくは１質量％以下、十分に好ましくは０質量％である。多価モノマー成分の含有量は多価モノマー成分の残基の含有量であってもよい。

[0028] ポリアリレート樹脂は末端封止剤を含有し、分子量が調節されていてもよい。末端封止剤として、フェノール、クレゾール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２，３，５－トリメチルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノール、クミルフェノールなどの一価のフェノール類；安息香酸クロライド、メタンスルホニルクロライド、フェニルクロロホルメートなどの一価の酸クロライド類；メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどの一価のアルコール類；酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、フェニル酢酸、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸、ｐ－メトキシフェニル酢酸などの一価のカルボン酸などからなる群から選択される１種類以上の化合物が挙げられる。末端封止剤は、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、一価フェノール類（特にｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）が好ましい。

[0029] ポリアリレート樹脂における末端封止剤の含有量は特に限定されず、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、二価フェノール成分１００質量部に対して、好ましくは０．２～２０質量部、より好ましくは０．６～１０質量部、さらに好ましくは１．２～６質量部、特に好ましくは２～５質量部である。末端封止剤の含有量は末端封止剤の残基の含有量であってもよい。

[0030] 本発明のポリアリレート樹脂はギ酸塩を０．１～２．０ｐｐｍで含み、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、ギ酸塩の含有量は好ましくは０．

１～１．５ｐｐｍ、より好ましくは０．１～０．８ｐｐｍ、さらに好ましくは０．１～０．５ｐｐｍ、特に好ましくは０．２～０．４ｐｐｍである。本発明においては、ポリアリレート樹脂がギ酸塩を上記のような適量で含有することにより、ポリアリレート樹脂自体の色調が十分に優れるだけでなく、当該ポリアリレート樹脂を含む成形品の耐変色性も十分に優れる。ギ酸塩の含有量が２ｐｐｍを超える場合、溶融成形時の熱劣化が促進され、樹脂成形品の黄変が顕著となる。一方、ポリアリレート樹脂のギ酸塩の含有量が０．１ｐｐｍを下回ると、粉粒体の色差ａ値は大変低い値となるが、溶融成形時の熱変色に対する抑制効果が不十分となり、樹脂成形品の黄変が顕著となる。

[0031] ギ酸塩はギ酸のアルカリ金属塩であってよく、例えば、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム等が挙げられる。ギ酸塩は、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、ギ酸ナトリウムであることが好ましく、上記含有量はギ酸ナトリウムの含有量であることが好ましい。

[0032] ギ酸塩の含有量は、ポリアリレート樹脂０．５ｇから超純水５０ｍＬにてギ酸塩を抽出し、イオンクロマトグラフィー（ＩＣ）にて定量分析することにより測定された値を用いている。

[0033] 本発明のポリアリレート樹脂に含有されるギ酸塩は、当該ポリアリレート樹脂の製造時に使用された還元剤（例えば亜ジチオン酸塩（特にハイドロサルファイトナトリウム））に含有されていたギ酸塩の残留物であってもよいし、またはポリアリレート樹脂の製造後、新たに添加された添加物であってもよい。

[0034] ギ酸塩の含有量は以下の方法により制御することができる；

・ポリアリレート樹脂を、当該ポリアリレート樹脂を溶解可能な有機溶剤により溶解および洗浄する。これにより、ギ酸塩の含有量を低減することができる。ポリアリレート樹脂を構成するモノマー成分によって溶解可能な有機溶剤はさまざまあるが、例えば、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、クロロホルム、１，１，１－トリクロロエタン、１，１，２，２－テトラ

クロロエタン、ジブロモメタン、トリブロモメタン、ブロモエタン、１，１－ジブロモエタン、1－ブロモプロパンなどの脂肪族塩素系溶媒、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ｍ－ジクロロベンゼン、ｐ－ジクロロベンゼンなどの芳香族塩素系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどのアミド系溶媒、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒や、それらの混合物等が挙げられる。

・ポリアリレート樹脂の製造に際し、還元剤としての亜ジチオン酸塩（特にハイドロサルファイトナトリウム）に含まれるギ酸塩の含有量を調整する。例えば、亜ジチオン酸塩（特にハイドロサルファイトナトリウム）のギ酸塩含有量を低減すると、ポリアリレート樹脂のギ酸塩含有量を低減することができる。また例えば、亜ジチオン酸塩（特にハイドロサルファイトナトリウム）のギ酸塩含有量を増加させると、ポリアリレート樹脂のギ酸塩の含有量を増加させることができる。

・ポリアリレート樹脂の製造に際し、還元剤としての亜ジチオン酸塩（特にハイドロサルファイトナトリウム）の使用量を調整する。例えば、亜ジチオン酸塩（特にハイドロサルファイトナトリウム）の使用量を低減すると、ポリアリレート樹脂のギ酸塩含有量を低減することができる。また例えば、亜ジチオン酸塩（特にハイドロサルファイトナトリウム）の使用量を増加させると、ポリアリレート樹脂のギ酸塩含有量を増加させることができる。

・ポリアリレート樹脂の製造に際し、純水による洗浄工程を強化する（例えば、洗浄時間の延長など）ことで、ポリアリレート樹脂のギ酸塩含有量を低減することができる。

上記した方法のうち、１つ以上を採用するか、または２つ以上複合的に採用することにより、ポリアリレート樹脂のギ酸塩の含有量を制御することができる。

[0035] 本発明のポリアリレート樹脂の色差ａ値は通常、－１．０～０．５であり

、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、好ましくは－１．０～０．２、より好ましくは－１．０～－０．１、さらに好ましくは－１．０～－０．４、特に好ましくは－０．８～－０．４５である。

[0036] 色差ａ値は、ポリアリレート樹脂を測定容器に間隙がないように詰め、測色色差計（例えば、日本電色工業（株）製の測色色差計（ＺＥ６０００））により反射モードにて測定することにより得られた値を用いている。測定に用いられるポリアリレート樹脂は粒子形状を有しており、当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。

[0037] 本発明のポリアリレート樹脂を射出成形して得られた厚さ３ｍｍのプレートのＹＩ値は通常、２２以下であり、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、好ましくは１９．５以下、より好ましくは１４以下、さらに好ましくは１０以下、特に好ましくは９以下である。当該ＹＩ値の下限値は特に限定されず、ＹＩ値は通常、１以上、特に４以上である。

[0038] ＹＩ値は、ポリアリレート樹脂を、一般的な射出成形機（例えば、ＪＳＷ社製Ｊ１１０ＡＤ射出成形機）により、樹脂温度３６０℃で射出成形して得られた厚さ３ｍｍのプレートを、色調測定装置（例えば、日本電色工業（株）製ＳＺ－Σ９０型測色器）に供して測定された値を用いている。成形に用いられるポリアリレート樹脂は粒子形状を有しており、当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。

[0039] 本発明のポリアリレート樹脂は通常、機械的物性ならびに溶融成形時および溶融混錬時の作業性の観点から、インヘレント粘度が、０．４０～１．３０ｄｌ／ｇであることが好ましく、より好ましくは０．４５～１．１０ｄｌ／ｇ、さらに好ましくは０．４５～０．９０ｄｌ／ｇ、特に好ましくは０．５０～０．８０ｄｌ／ｇ、十分に好ましくは０．５０～０．６０ｄｌ／ｇである。

[0040] インヘレント粘度（ηｉｎｈ）は分子量の指標であり、以下の方法により測定された値を用いている。１，１，２，２－テトラクロロエタンを溶媒に用いて、濃度１ｇ／ｄｌとなるように、ポリアリレート樹脂の樹脂溶液を調

製し、温度２５℃の条件で相対粘度（ηｒｅｌ）を測定する。得られた相対粘度より下記式にてインヘレント粘度を算出する。

ηｉｎｈ（ｄｌ／ｇ）＝Ｌｎ（ηｒｅｌ）／ｃ（ｃ：濃度）

[0041] ポリアリレート樹脂の重合方法は、得られるポリアリレート樹脂が上記した特性値を有する限り、特に限定されず、公知の方法であってよく、例えば、以下の方法が挙げられる；

・芳香族ジカルボン酸成分を含む二価のカルボン酸ハライドと、二価フェノール成分を含むジオールを有機溶剤中で反応させる溶液重合法；

・上記二価のカルボン酸とジオールを無水酢酸やジアリルカーボネートの存在下で加熱する溶融重合法；および

・水と相溶しない有機溶剤に溶解せしめた二価のカルボン酸ハライドとアルカリ水溶液に溶解せしめたジオールとを混合する界面重合法。

[0042] 本発明に用いるポリアリレート樹脂の重合方法は、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、比較的低温で高重合度まで反応が進行することから、界面重合法が好適である。

[0043] 界面重合法を適用する場合、使用する有機溶剤は、水と相溶せず、使用する二価のカルボン酸ハライドおよび生成するポリアリレート樹脂が可溶であれば特に限定されるものではない。そのような有機溶剤としては、例えばジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、クロロホルム、１，１，１－トリクロロエタン、テトラクロロエタンなどの脂肪族塩素系溶媒；クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼンなどの芳香族塩素系溶媒；それらの混合物が適している。生成したポリアリレート樹脂の単離・乾燥工程においては、沸点が高すぎる有機溶剤は避けた方がよい。有機溶剤としては、中でも、脂肪族塩素系溶媒（特にジクロロメタン）が好ましい。

[0044] 界面重合法においては、還元剤として、ギ酸ソーダ法で製造された亜ジチオン酸塩を使用することが好ましい。前記したポリアリレート樹脂におけるギ酸塩含有量を容易に達成し、結果として、色調および耐変色性に優れた本発明のポリアリレート樹脂を容易に製造できるためである。

[0045] 亜ジチオン酸塩は、亜ジチオン酸のアルカリ金属塩であってよく、例えば、亜ジチオン酸ナトリウム（別名：ハイドロサルファイトナトリウム）、亜ジチオン酸カリウム等が挙げられる。亜ジチオン酸塩は、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、ハイドロサルファイトナトリウムであることが好ましい。

[0046] 亜ジチオン酸塩は、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、ギ酸ソーダ法で製造されたハイドロサルファイトナトリウムが好適である。ギ酸ソーダ法以外の方法（例えば、電解法）で製造された亜ジチオン酸塩は、それ自身にギ酸塩を含有しない。

[0047] ギ酸ソーダ法とは、ギ酸ナトリウムを用いてハイドロサルファイトナトリウムを製造する方法である。詳しくは、含水アルコール（例えば含水メタノール）中にギ酸ナトリウムを溶解し、水酸化ナトリウムと無水亜硫酸とを添加し、反応させる方法である。

[0048] 亜ジチオン酸塩に含まれるギ酸塩の含有量（特に、ギ酸ソーダ法で製造されたハイドロサルファイトナトリウムに含まれるギ酸ナトリウムの含有量）は、色調および耐変色性のさらなる向上の観点から、０．４～１．５質量％が好ましく、０．４～１．０質量％がより好ましく、０．５～１．０質量％がさらに好ましく、０．５～０．８質量％が特に好ましい。当該ギ酸塩（特に、ギ酸ナトリウム）の含有量が少なすぎても、または多すぎても、得られるポリアリレート樹脂が本発明のポリアリレート樹脂のギ酸塩含有量を達成することが困難となり、溶融成形時の熱劣化による着色を十分に抑制できない。当該ギ酸塩（特に、ギ酸ナトリウム）の含有量は、亜ジチオン酸塩全量（特にハイドロサルファイトナトリウム全量）に対する割合である。亜ジチオン酸塩全量とは、亜ジチオン酸塩および当該亜ジチオン酸塩に含まれるギ酸塩の合計量のことであり、特に亜ジチオン酸塩に副生成物および分解生成物が含まれる場合、当該副生成物および分解生成物も含む合計量のことである。ハイドロサルファイトナトリウム全量とは、ハイドロサルファイトナトリウムおよび当該ハイドロサルファイトナトリウムに含まれるギ酸ナトリウ

ムの合計量のことであり、特にハイドロサルファイトナトリウムに副生成物および分解生成物が含まれる場合、当該副生成物および分解生成物も含む合計量のことである。

[0049] 亜ジチオン酸塩に含まれるギ酸塩の定量方法（特に、ギ酸ソーダ法で製造されたハイドロサルファイトナトリウムに含まれるギ酸塩の定量方法）には、「食品添加物等の規格基準（昭和３４年厚生省告示第３７０号） 第２添加物（平成２９年１１月３０日現在）」に定められた方法や、イオンクロマトグラフィーによる有機酸の検出方法などが挙げられる。本発明では、イオンクロマトグラフィーによる有機酸の検出方法を採用する。

[0050] 亜ジチオン酸塩（特に、ハイドロサルファイトナトリウム）に含まれるギ酸塩の含有量は、例えば、亜ジチオン酸塩（特に、得られたハイドロサルファイトナトリウム）をメタノール水溶液で洗浄精製することで制御することができる。詳しくは、メタノール水溶液での洗浄回数およびメタノール水溶液のメタノール濃度を調整することにより、ギ酸塩（特に、ギ酸ナトリウム）の含有量を制御することができる。

例えば、洗浄回数を多くするほど、ギ酸塩（特に、ギ酸ナトリウム）の含有量は少なくなる。他方、洗浄回数を少なくするほど、ギ酸塩（特に、ギ酸ナトリウム）の含有量は多くなる。

また例えば、メタノール水溶液のメタノール濃度を高くするほど、ギ酸塩（特に、ギ酸ナトリウム）の含有量は少なくなる。他方、メタノール水溶液のメタノール濃度を低くするほど、ギ酸塩（特に、ギ酸ナトリウム）の含有量は多くなる。

[0051] 還元剤（例えば、亜ジチオン酸塩（特にギ酸ソーダ法で製造されたハイドロサルファイトナトリウム））の添加量は、色調および耐変色性のさらなる向上の観点から、使用する二価フェノール成分の質量に対して、０．０５～４．０質量％が好ましく、０．１～２．０質量％がより好ましく、０．２～１．５質量％がさらに好ましく、０．２～１．１質量％であることが十分に好ましく、０．３～０．８質量％であることがより十分に好ましい。還元剤

の添加量が少なすぎても、または多すぎても、本発明のポリアリレート樹脂のギ酸塩含有量を達成することが困難となる。例えば、当該添加量が０．０５質量％未満では、二価フェノール成分に対する着色防止の効果が不十分であり、溶融成形時の熱劣化による着色を十分に抑制できない。一方で、当該添加量を４．０質量％超に増量すると、本発明のポリアリレート樹脂のギ酸塩含有量が多すぎて、溶融成形時の熱劣化による着色を十分に抑制できない。

[0052] 界面重合法において重合触媒が使用されてもよい。界面重合法の重合触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－イソプロピルアミン、トリヘキシルアミン、トリデシルアミン、Ｎ,Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン、ピリジン、キノリン、ジメチルアニリン等の第３級アミン類；トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリエチルベンジルアンモニウムハライド、トリ－ｎ－プロピルベンジルアンモニウムハライド、トリ－ｎ－ブチルベンジルアンモニウムハライド等の第４級アンモニウム塩類；トリメチルベンジルホスホニウムハライド、テトラメチルベンジルホスホニウムハライド、トリエチルベンジルホスホニウムハライド、トリ－ｎ－ブチルベンジルホスホニウムハライド、テトラ－ｎ－ブチルホスホニウムハライド、トリフェニルベンジルホスホニウムハライド、テトラフェニルホスホニウムハライド等の第４級ホスホニウム塩類；１８－クラウン－６、１８－ベンゾクラウン－６、１８－ジベンゾクラウン－６、１５－クラウン－５等のクラウンエーテル類が挙げられる。特に重合速度と価格の面から第４級アンモニウム塩類（特にトリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリ－ｎ－ブチルベンジルアンモニウムハライド）が好ましい。

[0053] 重合触媒の使用量は特に限定されず、色調と耐変色性のさらなる向上の観点から、二価フェノール成分に対して、好ましくは０．１～５質量％、より好ましくは０．１～３質量％、さらに好ましくは０．１～１．５質量％である。

[0054] 本発明のポリアリレート樹脂を界面重合法により製造するに際し、以下の方法を採用することが好ましい。

二価フェノール成分、末端封止剤、還元剤、および重合触媒をアルカリ性水溶液に溶解して水層を得る。これとは別に有機溶剤に芳香族ジカルボン酸成分を溶解し有機層を得る。非相溶の２液（前記した水層および有機層）を強撹拌下で混合し、水層中の二価フェノール成分および末端封止剤成分の層間移動により、高重合度に達するまで重合反応を行う。反応終了後、撹拌を停止し、生成したポリアリレート樹脂が溶解した状態の有機層と、副生成物である塩や未反応モノマーなどが溶解した水層に分離したのち、有機層を、酢酸やリン酸などの無機酸で中和する。

[0055] 中和後の有機層には、未反応モノマーやポリアリレート樹脂の低分子量体、副生成物の塩やその他の不純物が含まれており、それらを除去するために、静置分離法や遠心分離法などの手段を利用し、有機層を純水で十分に洗浄する。静置分離法も遠心分離法も、有機層中に含まれる各種不純物の純水への抽出を利用しており、適宜どちらの方法を用いてもよい。純水による洗浄により、ポリアリレート樹脂におけるギ酸塩の含有量を低減することができる。また当該純水による洗浄の回数や洗浄時間を増やすことにより、ギ酸塩の含有量をさらに低減することができる。

[0056] 十分に洗浄されたポリアリレート樹脂が溶解した有機層からポリアリレート樹脂を造粒する工程には、温水中で有機溶剤を留去する温水造粒法、ニーダー等で加熱して有機溶剤を蒸発させて残留ポリマーを粉砕するニーダー法、スプレーにより有機溶剤を噴霧させて有機溶剤を瞬間的に蒸発させるスプレードライ法や、ポリアリレート樹脂に対する貧溶媒中に有機溶剤溶液を投入してポリマー分を析出、沈殿させる再沈殿法などがある。適宜どの方法を採用しても良いが、本発明では得られる粒子の性状や装置の簡便さなどから、温水造粒法にて実施することが好ましい。

[0057] 有機溶剤にジクロロメタンを使用した場合、温水造粒では、攪拌機付き温水ジャケットタンクに５０℃の温水を入れ、撹拌し、さらにタンクの底部か

ら温水を抜き出して湿式粉砕機に導入して再度同じタンクに戻す循環を行いながら、ポリアリレート樹脂が溶解した有機溶剤溶液を供給し、タンク内の液温度を５０℃に保ちながら、有機溶剤を留去してポリアリレート樹脂を造粒し、循環ラインの湿式粉砕機で大きな粒子が発生しないように注意しながらポリアリレート／温水スラリーを得、このスラリーをフィルターを通して抜き出して、ポリアリレート樹脂粉粒体のみを得る。

[0058] 造粒されたポリアリレート樹脂粉粒体は、生産量等に応じて適切な乾燥機を使用して、適切な方法で乾燥する。この時、乾燥温度が１４０℃超では、気化するジクロロメタンが熱分解を起こし、塩化水素が発生することで乾燥機内壁が激しく腐食するため、１４０℃以下（特に１２０～１３５℃）での運転が望ましい。乾燥温度を１２０～１３５℃とすることにより、ポリアリレート樹脂のギ酸塩含有量を前記した範囲としつつ、水分およびジクロロメタン分を十分に取り除くことができる。

[0059] 本発明のポリアリレート樹脂が粉粒状の形状（または粉粒体の形態）を有する場合、当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。さらに、本発明のポリアリレート樹脂には、２個以上の粒子同士が圧着したものが一部含まれていてもよい。

[0060] ポリアリレート樹脂の粒子径は、ポリアリレート樹脂の任意の５０個の粒子をキーエンス社製マイクロスコープ（ＶＨＸ－６０００）により測定して得られた値を用いている。

[0061] 本発明のポリアリレート樹脂は、さまざまな熱可塑性樹脂や各種添加剤と溶融混錬することで、特徴的な性能が付与されたポリアリレート樹脂組成物となり得る。混錬方法としては、一般的な押出機、例えば一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、ブラベンダー等を用いた方法があるが、なかでも二軸押出機を使用する方法が、複数の原料の混練状態を良好とするため、好ましい。また、スタティックミキサーやダイナミックミキサーを併用することも好ましい。原料は、ぞれぞれ、ホッパーから、または、サイドフィーダーから添加してもよい。溶融混錬し、得られた樹脂組成物は、ペレットの形態

とすることが好ましい。ポリアリレート樹脂組成物は、本発明のポリアリレート樹脂を含み、熱可塑性樹脂および添加剤から選択される少なくとも１種をさらに含んでいてもよい。例えば、ポリアリレート樹脂組成物は、ポリアリレート樹脂、熱可塑性樹脂および添加剤のみを含んでいてもよい。このとき、ポリアリレート樹脂組成物は熱可塑性樹脂および添加剤をそれぞれ独立して、含んでいてもよいし、または含んでいなくてもよい。

[0062] 熱可塑性樹脂として、例えば、ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂等が挙げられる。ポリエステル樹脂は本発明のポリアリレート樹脂以外のポリエステルのことである。

[0063] ポリアリレート樹脂組成物における熱可塑性樹脂の含有量は特に限定されず、例えば、ポリアリレート樹脂に対して、１００質量％以下、特に５０質量％以下であってもよく、色調および耐変色性のさらなる向上の観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは１質量％以下である。熱可塑性樹脂の含有量の下限値は特に限定されず、熱可塑性樹脂の含有量は０質量％であってもよい。

[0064] 添加剤としては、従来から、ポリアリレート樹脂に添加されてよい添加剤が使用可能であり、例えば、酸化防止剤、滑剤、染顔料、流動性改良剤、難燃剤、フィラー等が挙げられる。

酸化防止剤として、例えば、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、チオエーテル系、燐系等の各種酸化防止剤が挙げられる。

滑剤として、例えば、ステアリン酸塩に代表される脂肪酸塩等が挙げられる。

染顔料として、例えば、金属錯体染料、アンスラキノン系染料、ペリノン系染料や、カーボンブラックや無機金属系の無機顔料、アゾ顔料や多環顔料に代表される有機化合物を成分とする有機顔料等が挙げられる。

流動性改良剤として、例えば、脂肪酸塩のような無機系化合物や、フッ素系、アミド系化合物を含む有機系化合物等が挙げられる。

難燃剤として、例えば、ハロゲン系、リン系、窒素系、水和金属系の各種難燃剤等が挙げられる。

フィラーとして、例えば、ガラス、マイカ、タルク、シリカなどの無機フィラー等が挙げられる。

[0065] ポリアリレート樹脂組成物における添加剤の含有量は特に限定されず、例えば、ポリアリレート樹脂に対して、５０質量％以下、特に３０質量％以下であってもよく、色調および耐変色性のさらなる向上の観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは１質量％以下であり、特に好ましくは０．８質量％以下であり、十分に好ましくは０．４質量％以下であり、より十分に好ましくは０質量％である。２種以上の添加剤が含まれる場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。添加剤の含有量の下限値は特に限定されず、添加剤の含有量は０質量％であってもよい。

[0066] 特にポリアリレート樹脂組成物における酸化防止剤の含有量は特に限定されないが、本発明のポリアリレート樹脂組成物は、酸化防止剤を含まなくても、色調および耐変色性に十分に優れる。このため、ポリアリレート樹脂組成物における酸化防止剤の含有量は、ポリアリレート樹脂に対して、２０質量％以下、特に１０質量％以下であってもよく、色調および耐変色性のさらなる向上の観点から、好ましくは５質量％以下、より好ましくは１質量％以下、さらに好ましくは０．４質量％以下であり、特に好ましくは０．２質量％以下であり、十分に好ましくは０質量％である。２種以上の酸化防止剤が含まれる場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

実施例

[0067] 本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の思想を逸脱しない範囲で種々の変形および応用が可能である。

[0068] ＜ハイドロサルファイトナトリウム中のギ酸塩の定量方法＞

（１）ハイドロサルファイトナトリウム中のギ酸ナトリウムの定量方法

ハイドロサルファイトナトリウム約０．１ｇをＰＰ製容器に入れて秤量し、超純水２０ｍＬを加えて室温で一晩静置し溶解させた。その後、溶液を超純水で１００倍希釈し、その希釈液を０．２μｍのメンブランフィルターでろ過してイオンクロマトグラフィー（ＩＣ）による定量分析を行った。定量には、検量線法（多点検量線）を用いた。

[0069] ＜ポリアリレート樹脂粉粒体の評価方法＞

（１）ポリアリレート樹脂粉粒体中の残留ギ酸ナトリウムの定量方法

凍結粉砕したポリアリレート樹脂粉粒体約０．５ｇをＰＰ（ポリプロピレン）製容器に入れて秤量した。凍結粉砕したポリアリレート樹脂の形状は、その粒子径が０．３～１．５ｍｍの粒子からなり、０．３ｍｍ以下の微粉を含む。なお、粒子径は、任意の５０個の粒子をキーエンス社製マイクロスコープ（ＶＨＸ－６０００）により測定して得られたものである。次に超純水５０ｍＬを加えて、１２０℃に設定した乾燥機で１時間加温抽出を行った。その後、０．２μｍのメンブランフィルターでろ過し、イオンクロマトグラフィー（ＩＣ）による定量分析を行った。定量には、検量線法（一点検量線）を用い、以下の式１よりギ酸イオン量を算出し、式２でギ酸ナトリウム量に換算した。

[0070] [数1]

$$\text{ギ酸イオン量} = A \times (B - C) \times D \div E \div F \qquad (\text{式}1)$$

[0071] Ａ＝校正用標準試料（ギ酸）濃度

Ｂ＝分析対象試料のＩＣピーク面積

Ｃ＝ＢｌａｎｋのＩＣピーク面積

Ｄ＝希釈倍率

Ｅ＝校正用標準試料のＩＣピーク面積

Ｆ＝分析対象試料重量

[0072] [数2]

$$\text{ギ酸ナトリウム換算量} = G \times H \div I \qquad (\text{式}2)$$

[0073] Ｇ＝ギ酸イオン量

Ｈ＝ギ酸ナトリウム式量（６８．０１）

Ｉ＝ギ酸イオン式量（４５．０２）

[0074] （２）ポリアリレート樹脂粉粒体の色差ａ値

日本電色工業（株）製の測色色差計（ＺＥ６０００）を使用した。ポリアリレート樹脂粉粒体を、測定容器に間隙がないように詰め、試料台受けにセットし、反射モードにて測定を行った。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。

[0075] （３）ポリアリレート樹脂粉粒体の射出成形体のイエローインデックスＹＩ値

得られたポリアリレート樹脂粉粒体を一般的な射出成形機（例えば、ＪＳＷ社製Ｊ１１０ＡＤ射出成形機）を用いて、樹脂温度３６０℃で、厚さ３ｍｍの見本板（プレート）を成形し、色調測定装置（日本電色工業（株）製ＳＺ－Σ９０型測色器）により測定した。以下の基準に従って評価した。

◎◎：１０以下（優秀）；

◎：１０超、１４以下（優良）；

○：１４超、１９．５以下（良）；

△：１９．５超、２２以下（合格：実用上問題なし）；

×：２２超（不合格：実用上問題あり）。

[0076] ＜ハイドロサルファイトナトリウム＞

ハイドロサルファイトナトリウムを以下の方法により製造した。

[0077] ・ハイドロサルファイトナトリウムＡ（製法：ギ酸ソーダ法）（ギ酸Ｎａ含有量０．７質量％）およびハイドロサルファイトナトリウムＢ（製法：ギ酸ソーダ法）（ギ酸Ｎａ含有量０．９質量％）。

ギ酸ソーダ法により、ハイドロサルファイトナトリウムを製造した。製造したハイドロサルファイトナトリウムの含有ギ酸ナトリウム量をイオンクロマトグラフィー（ＩＣ）で定量分析した。ギ酸ナトリウムの含有量は、製造ロットごとに若干異なり、含有量が０．７質量％のものをハイドロサルファ

イトナトリウムＡとしとし、含有量が０．９質量％のものをハイドロサルファイトナトリウムＢとした。

[0078] ・ハイドロサルファイトナトリウムＣ（製法：ギ酸ソーダ法）：ギ酸Ｎａ含有量３．０質量％（比較例１，２，６，７で使用）。

ギ酸Ｎａの含有量が３．０質量％となるように、ハイドロサルファイトナトリウムＡ（ギ酸Ｎａ含有量０．７質量％）に、市販のギ酸ナトリウムをブレンドし、ハイドロサルファイトナトリウムＣを製造した。

[0079] ・ハイドロサルファイトナトリウムＤ（製法：電解法）：ギ酸Ｎａ含有量０質量％（比較例５，１０，１１で使用）。

電解法により、ハイドロサルファイトナトリウムＤを製造した。

[0080] ＜ポリアリレート樹脂のインヘレント粘度＞

１，１，２，２－テトラクロロエタンを溶媒に用いて、濃度１ｇ／ｄｌとなるように樹脂溶液を調製し、温度２５℃の条件で相対粘度（ηｒｅｌ）を測定した。得られた相対粘度より下記式よりインヘレント粘度を算出した。

ηｉｎｈ（ｄｌ／ｇ）＝Ｌｎ（ηｒｅｌ）／ｃ（ｃ：濃度）

[0081] （実施例１）

（ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法）

攪拌装置を備えた反応容器中に２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールＡ）１００質量部、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール ３．８質量部、水酸化ナトリウム ３７質量部、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド０．６質量部、ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％を仕込み、水 １１０３質量部に溶解し、水層とした。これとは別にジクロロメタン ８９５質量部にテレフタル酸クロライド／イソフタル酸クロライド＝１／１混合物 ９２質量部を溶解し、有機層とした。この有機層を、先に調製した水層中に強攪拌下で添加し、１５℃にて２時間重合反応を行った。この後、水層と有機層を分離したのち、有機層に酢酸１０質量部を添加して反応を停止し、さらに中性となるまで水洗を繰り返し、１７質量％のポリアリレートのジクロロメタン溶

液を得た。ポリアリレートのジクロロメタン溶液は、温水造粒法にて造粒し、１２０～１３５℃のパドル式熱風ドライヤーにて水分とジクロロメタン分を十分に乾燥し、実施例１のポリアリレート樹脂粉粒体を得た。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0082]（実施例２）

ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して１．０質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．６質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0083]（実施例３）

ハイドロサルファイトナトリウムＢを、二価フェノール成分の質量に対して１．２質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0084]（実施例４）

ハイドロサルファイトナトリウムＢを、二価フェノール成分の質量に対して３．０質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを０．９質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0085]（実施例５）

テレフタル酸クロライド／イソフタル酸クロライド＝４／１混合物を使用し、ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0086]（実施例６）

テレフタル酸クロライド／イソフタル酸クロライド＝１／４混合物を使用し、ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0087]（実施例７）

ビスフェノールＡ／ビスフェノールＴＭＣ＝９／１（モル％）とし、ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0088]（実施例８）

ビスフェノールＡ／ビスフェノールＴＭＣ＝６／４（モル％）とし、ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の

方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0089]（実施例９）

ビスフェノールＡ／ビスフェノールＴＭＣ＝３／７（モル％）とし、ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0090]（実施例１０）

ビスフェノールＴＭＣを１００モル％とし、ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0091]（実施例１１）

ビスフェノールＴＭＣを１００モル％とし、ハイドロサルファイトナトリウムＢを、二価フェノール成分の質量に対して１．２質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを０．５質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0092]（実施例１２）

ビスフェノールＴＭＣを１００モル％とし、ハイドロサルファイトナトリウムＢを、二価フェノール成分の質量に対して３．０質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを０．８質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表１に示した通りであった。

[0093]（比較例１）

ハイドロサルファイトナトリウムＣを、二価フェノール成分の質量に対して３．０質量％添加する以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0094]（比較例２）

ハイドロサルファイトナトリウムＣを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加する以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0095]（比較例３）

ハイドロサルファイトナトリウムＢを、二価フェノール成分の質量に対して７．０質量％添加する以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0096]（比較例４）

ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．１質量％添加する以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0097]（比較例５）

ハイドロサルファイトナトリウムＤを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加する以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0098]（比較例６）

ビスフェノールＴＭＣを１００モル％とし、ハイドロサルファイトナトリウムＣを、二価フェノール成分の質量に対して４．０質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0099]（比較例７）

ビスフェノールＴＭＣを１００モル％とし、ハイドロサルファイトナトリウムＣを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一

部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0100]（比較例８）

ビスフェノールＴＭＣを１００モル％とし、ハイドロサルファイトナトリウムＢを、二価フェノール成分の質量に対して８．０質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0101]（比較例９）

ビスフェノールＴＭＣを１００モル％とし、ハイドロサルファイトナトリウムＡを、二価フェノール成分の質量に対して０．１質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0102]（比較例１０）

ビスフェノールＴＭＣを１００モル％とし、ハイドロサルファイトナトリウムＤを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを１．２質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0103]（比較例１１）

ビスフェノールＴＭＣ／ビスフェノールＳ＝７／３（モル％）とし、ハイ

ドロサルファイトナトリウムＤを、二価フェノール成分の質量に対して０．５質量％添加し、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールを２．８質量部とする以外、実施例１で実施した「ポリアリレート樹脂粉粒体の合成方法」と同様の方法で、ポリアリレート樹脂粉粒体を合成した。当該粒子の粒子径は０．７～５．０ｍｍである（一部、微粉を含む場合がある）。得られたポリアリレート樹脂粉粒体の他の各特性値は、表２に示した通りであった。

[0104]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
組成(モル%)	芳香族ジカルボン酸成分	テレフタル酸クロライド	50	50	50	50	80	20	50	50	50	50	50	50
		イソフタル酸クロライド	50	50	50	50	20	80	50	50	50	50	50	50
	二価フェノール成分	ビスフェノール A	100	100	100	100	100	100	90	60	30	0	0	0
		ビスフェノール TMC	0	0	0	0	0	0	10	40	70	100	100	100
		ビスフェノール S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
製造条件	ハイドロサルファイト Na 種類/ギ酸 Na の含有量	(質量%)	A/0.7	A/0.7	B/0.9	B/0.9	A/0.7	A/0.7	A/0.7	A/0.7	A/0.7	A/0.7	B/0.9	B/0.9
	ハイドロサルファイト Na の添加量	(質量%)	0.5	1	1.2	3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.2	3
	PTBP の添加量*	(質量部)	3.8	1.6	1.2	0.9	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.5	0.8
ポリアリレート樹脂	ギ酸 Na の含有量	(ppm)	0.3	0.6	1.2	1.8	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.5	1.3	1.8
	色差 a 値		-0.5	-0.3	0.1	0.3	-0.2	-0.3	-0.3	-0.1	0	0.1	0.2	0.3
	インヘレント粘度		0.54	0.72	0.83	1.03	0.79	0.81	0.8	0.82	0.71	0.65	1.01	0.82
成形品	YI 値		8◎◎	12◎	18○	21△	19○	18○	12◎	14◎	16○	18○	19○	21△

*二価フェノール成分100質量部に対する値である。

[0105]

[表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
組成 (モル%)	芳香族ジカルボン酸成分	テレフタル酸クロライド	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		イソフタル酸クロライド	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	二価フェノール成分	ビスフェノール A	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0
		ビスフェノール TMC	0	0	0	0	0	100	100	100	100	100	70
		ビスフェノール S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
製造条件	ハイドロサルファイト Na 種類/ギ酸 Na の含有量	(質量%)	C/3	C/3	B/0.9	A/0.7	D/0	C/3	C/3	B/0.9	A/0.7	D/0	D/0
	ハイドロサルファイト Na の添加量	(質量%)	3	0.5	7	0.1	0.5	4	0.5	8	0.1	0.5	0.5
	PTBP の添加量*	(質量部)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	2.8
ポリアリレート樹脂	ギ酸 Na の含有量	(ppm)	32	9	7	0.05	0	39	12	8	0.05	0	0
	色差 a 値		1.6	0.8	0.4	1	-1.1	1.7	0.9	0.5	1.1	-0.9	-0.8
	インヘレント粘度		0.51	0.52	0.52	0.53	0.54	0.64	0.65	0.64	0.66	0.66	0.52
成形品	YI 値		29	27	26	27	24	32	29	28	28	25	26

*二価フェノール成分100質量部に対する値である。

[0106] 実施例／比較例で得られたポリアリレート樹脂の各々は、モノマーの仕込比率と同様のモノマー組成比を有していた。

[0107] 上記の実施例および比較例から、以下の事項が明らかとなった：

・ポリアリレート樹脂に含有されるギ酸ナトリウム量を適量とすることで、ポリアリレート樹脂自体の色調が良好となり、加熱溶融による熱劣化に起因する成形加工品の黄変をより十分に低減できる；および

・本発明のポリアリレート樹脂は、特定のギ酸ナトリウム含有量のハイドロサルファイトナトリウムを特定量で用いることにより製造できる。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明のポリアリレート樹脂は、成形加工品の黄変防止が要求される種々の用途で有用である。そのような用途として、例えば、自動車に搭載されるランプカバーやカメラレンズ、携帯電話やスマートフォン搭載用のカメラレンズ、電子基板を構成するモジュール、ガラス部材が主流である部品のプラスチック材料への代替使用等が挙げられる。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族ジカルボン酸成分および二価フェノール成分をモノマー成分として含有し、

ギ酸塩の含有量が０．１～２．０ｐｐｍである、ポリアリレート樹脂。

[請求項2] 前記ポリアリレート樹脂が－１．０～０．５の色差ａ値を有する、請求項１に記載のポリアリレート樹脂。

[請求項3] 前記ポリアリレート樹脂が粉粒状の形状を有する、請求項１に記載のポリアリレート樹脂。

[請求項4] 前記ギ酸塩がギ酸ナトリウムである、請求項１に記載のポリアリレート樹脂。

[請求項5] 前記ポリアリレート樹脂を射出成形により成形した厚み３ｍｍの成形品プレートが２２以下のＹＩ値を有する、請求項１記載のポリアリレート樹脂。

[請求項6] 芳香族ジカルボン酸成分および二価フェノール成分を重合させるポリアリレート樹脂の製造方法であって、

ギ酸塩の含有量０．４～１．５質量％の亜ジチオン酸塩を前記二価フェノール成分に対して０．０５～４．０質量％で添加する、ポリアリレート樹脂の製造方法。

[請求項7] 前記亜ジチオン酸塩がギ酸ソーダ法により製造された亜ジチオン酸ナトリウムである、請求項６に記載のポリアリレート樹脂の製造方法。

[請求項8] 請求項１～５のいずれかに記載のポリアリレート樹脂を製造する、請求項６に記載のポリアリレート樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/017456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/19(2006.01)i; ***C08K 5/09***(2006.01)i; ***C08L 67/03***(2006.01)i
FI: C08G63/19; C08K5/09; C08L67/03

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)

C08G63/19; C08K5/09; C08L67/03

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2010-083986 A (UNITIKA LTD.) 15 April 2010 (2010-04-15) claim 1, paragraph [0008], example 6, comparative examples 1, 3	1-8
A	JP 2011-132380 A (UNITIKA LTD.) 07 July 2011 (2011-07-07) entire text	1-8
A	JP 2009-096937 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 07 May 2009 (2009-05-07) entire text	1-8
A	JP 59-206404 A (UNION CARBIDE CORP.) 22 November 1984 (1984-11-22) entire text	1-8
A	US 4978739 A (AMOCO CORPORATION) 18 December 1990 (1990-12-18) entire text	1-8
A	JP 2017-145368 A (UNITIKA LTD.) 24 August 2017 (2017-08-24) entire text	1-8

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
28 May 2024	**11 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/017456

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-083986 A	15 April 2010	(Family: none)	
JP 2011-132380 A	07 July 2011	(Family: none)	
JP 2009-096937 A	07 May 2009	CN 101412808 A	
JP 59-206404 A	22 November 1984	US 4558106 A entire text EP 120502 A2 KR 10-1990-0001381 B1	
US 4978739 A	18 December 1990	(Family: none)	
JP 2017-145368 A	24 August 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/017456

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 63/19(2006.01)i; C08K 5/09(2006.01)i; C08L 67/03(2006.01)i
FI: C08G63/19; C08K5/09; C08L67/03

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））

C08G63/19; C08K5/09; C08L67/03

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	JP 2010-083986 A (ユニチカ株式会社) 15.04.2010 (2010-04-15) [請求項1],段落[0008],実施例6,比較例1,3	1-8
A	JP 2011-132380 A (ユニチカ株式会社) 07.07.2011 (2011-07-07) 全文	1-8
A	JP 2009-096937 A (三菱瓦斯化学株式会社) 07.05.2009 (2009-05-07) 全文	1-8
A	JP 59-206404 A (ユニオン，カーバイド，コーポレーションヨン) 22.11.1984 (1984-11-22) 全文	1-8
A	US 4978739 A (AMOCO CORPORATION) 18.12.1990 (1990-12-18) 全文	1-8
A	JP 2017-145368 A (ユニチカ株式会社) 24.08.2017 (2017-08-24) 全文	1-8

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
28.05.2024	11.06.2024

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）
小森　勇 4J 4770
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/JP2024/017456

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-083986 A	15.04.2010	（ファミリーなし）	
JP 2011-132380 A	07.07.2011	（ファミリーなし）	
JP 2009-096937 A	07.05.2009	CN 101412808 A	
JP 59-206404 A	22.11.1984	US 4558106 A 全文 EP 120502 A2 KR 10-1990-0001381 B1	
US 4978739 A	18.12.1990	（ファミリーなし）	
JP 2017-145368 A	24.08.2017	（ファミリーなし）	