

(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
2021年12月2日(02.12.2021)



(10) 国際公開番号

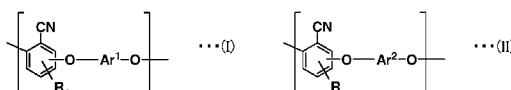
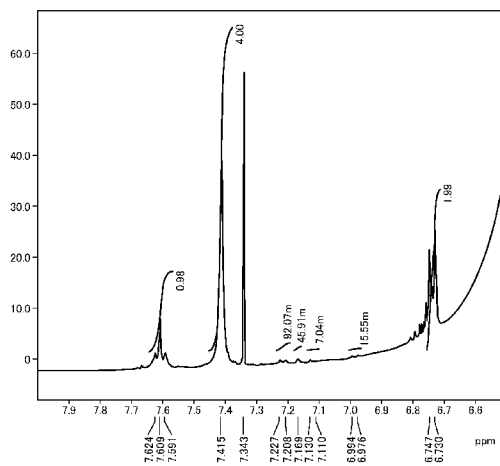
WO 2021/241492 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/34 (2006.01) C08G 65/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/019592
- (22) 国際出願日: 2021年5月24日(24.05.2021)
- (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 2020-092842 2020年5月28日(28.05.2020) JP
特願 2020-092843 2020年5月28日(28.05.2020) JP
特願 2020-092844 2020年5月28日(28.05.2020) JP
特願 2020-215722 2020年12月24日(24.12.2020) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平野 泰亮 (HIRANO, Taisuke); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 中嶋 里沙乃 (NAKAJIMA, Risano); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 赤平 真人 (AKAHIRA, Masato); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 岩花 宗一郎 (IWAHANA, Soichiro); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 山内 幸二 (YAMAUCHI, Koji); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が

(54) Title: CRYSTALLINE POLYETHER NITRILE

(54) 発明の名称: 結晶性ポリエーテルニトリル

[図1]



(57) Abstract: Provided is a crystalline polyether nitrile which has a melting point and a crystallization temperature during cooling, the difference therebetween being 40-100°C, and which has N repeating units represented by formula (I) and M repeating units represented by formula (II), the N and M being integers satisfying the relationship 0.90<[N/(N+M)]<1.00.



WO 2021/241492 A1

関 3 丁 目 8 番 1 号 虎 の 門 三 井 ビ ル
ディング 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 結晶性ポリエーテルニトリルを提供する。融点と降温結晶化温度の差が 40°C 以上 100°C 以下であり、式 (1) で示される繰り返し単位を N 個、および式 (11) で示される繰り返し単位を M 個有し、 N と M は、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数である、結晶性ポリエーテルニトリル。

明 細 書

発明の名称：結晶性ポリエーテルニトリル

技術分野

[0001] 本発明は、結晶性の共重合ポリエーテルニトリルに関するものである。

背景技術

[0002] ポリエーテルニトリルは、優れた耐熱性、耐薬品性、難燃性を有し、加えて耐摩耗性や耐摩擦性などの優れた機械特性を備えた、結晶性のスーパーエンジニアリングプラスチックの1種である（例えば特許文献1参照）。

ポリエーテルニトリルは上記のような優れた特性を有するが、一方で、他の熱可塑性樹脂と比較しても融点が高いため、射出成形や押出成形など、ポリエーテルニトリルを加工する際の加工温度が高くなる。そのため、結晶性は高いが融点が低いポリエーテルニトリルが求められている。

[0003] この課題に対して、構成モノマーである2種類のジヒドロキシ成分を共重合させる方法が開示されている（例えば特許文献2、非特許文献1参照）。

また、一般に、ポリマーに存在する活性官能基末端は、高分子反応の反応点や添加物との相互作用点としての機能が想定される一方、熱安定性の低下原因となるため、その封鎖が検討されている。ポリエーテルニトリルにおいても、ポリマーに存在する水酸基末端は、熱安定性の低下原因と考えられる。ポリマーの熱安定性を向上するために、反応停止剤として一置換ハロゲン化合物を用いる方法（例えば、特許文献3参照）や、分子量調整剤として一価フェノールを用いる方法（例えば、特許文献4参照）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平5-78576号公報

特許文献2：特公昭63-62526号公報

特許文献3：特開昭63-270733号公報

特許文献4：特開昭61-57619号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：High Performance Polymers, 2019, 31, 310-320.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献2に示す方法では、結晶性が完全に損なわれ、非晶性となるため、加工性が劣る。また、共重合比率が物理的物性にどのように影響を及ぼすかについては一切言及されていない。

非特許文献1に示す方法では、融点は下がるものの結晶性も低下するため、高温下で数時間処理する必要がある。

なお、いずれの文献も、高結晶性と低融点を制御可能するメカニズムや要因などは述べられていない。

[0007] また、ポリエーテルニトリルに存在しうる水酸基末端は、高分子反応の反応点や添加物との相互作用点として利用できることが想定される一方、その分析は困難であり、ポリエーテルニトリルに存在しうる水酸基末端やその定量に関する分析は報告されていない。また、水酸基末端が多量に存在する場合、熱安定性の低下につながると考えられるため、前記特許文献3や特許文献4のように、添加剤によってポリマーの末端を完全に封鎖した報告例がなく、ポリエーテルニトリル中の水酸基末端量を適切に制御し、かつ熱安定性に優れたポリエーテルニトリルは報告されていなかった。

また、特許文献3や特許文献4に示す方法では、ポリマー末端を封鎖するために、モノマー以外の第3成分を用いる必要があり、プロセス性や経済性に改善の余地があった。

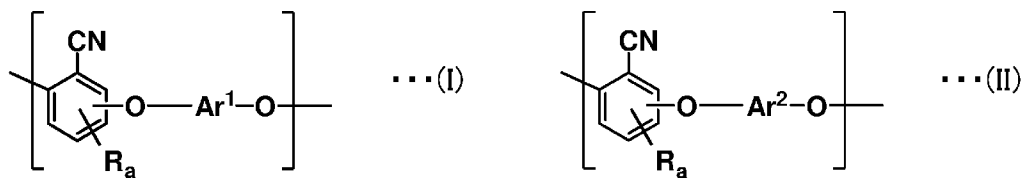
[0008] そこで、本発明者は、これらの従来技術の課題に鑑み、融点と降温時結晶化温度の差を特定の範囲に制御し、かつ、末端構造を制御・定量することで、高い結晶性を有し、低融点で、かつ、熱安定性に優れた結晶性ポリエーテルニトリルを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本発明は以下の構成を有するものである。

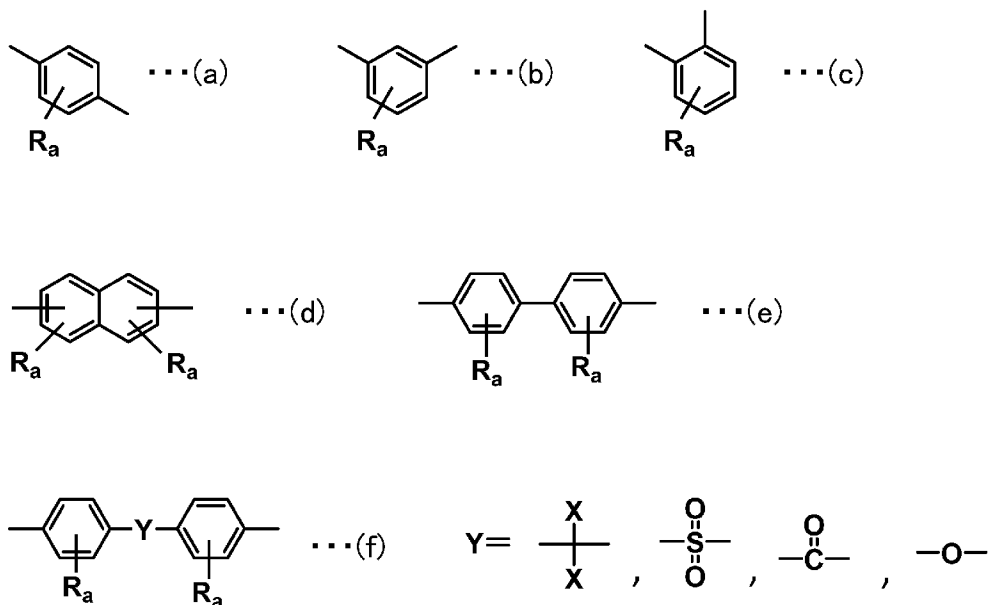
(1) 融点と降温結晶化温度の差が40℃以上100℃以下であり、かつ式(1)で示される繰り返し単位をN個、および式(11)で示される繰り返し単位をM個有し、NとMは、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数である、結晶性ポリエーテルニトリル。

[化1]



式(1)および(11)において、Ar¹およびAr²は、式(a)から式(f)で表される単位から選ばれる1つの骨格を有する。ただし、Ar¹とAr²は同一ではない。

[化2]

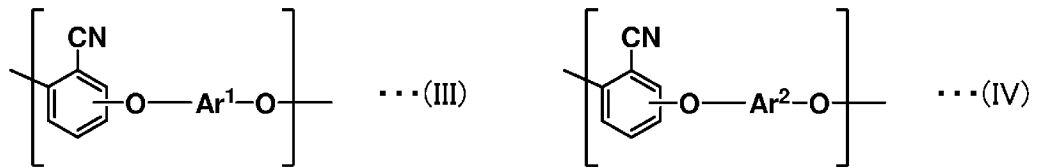


ここで、式(a)から(f)中、Rは、炭素数1～6の直鎖状有機基、分岐状有機基、および環状有機基のいずれかで、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を1つまたは複数含んでもよい。なお、Rは、互いに等しいかまたは異なってもよい。aはRの置換基数を示し、0～4の整数である。Xは、水

素原子またはメチル基である。

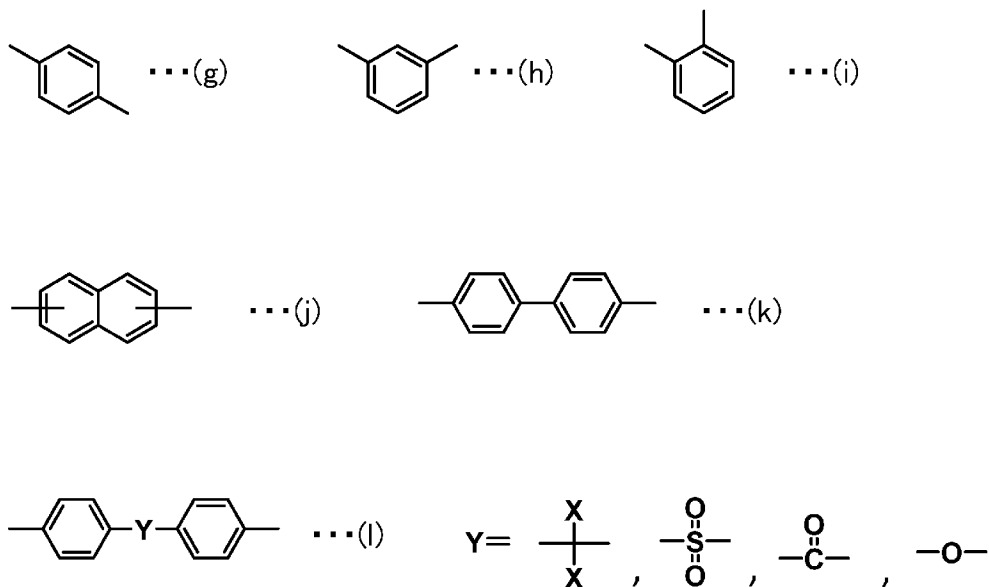
[0010] (2) 式 (I I I) で示される繰り返し単位を N 個、および式 (I V) で示される繰り返し単位を M 個有し、N と M は、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数である、(1) に記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

[化3]



式 (I I I) および (I V) において、 Ar^1 および Ar^2 は、式 (g) から式 (l) で表される単位から選ばれる 1 つの骨格を有する。ただし、 Ar^1 と Ar^2 は同一ではない。

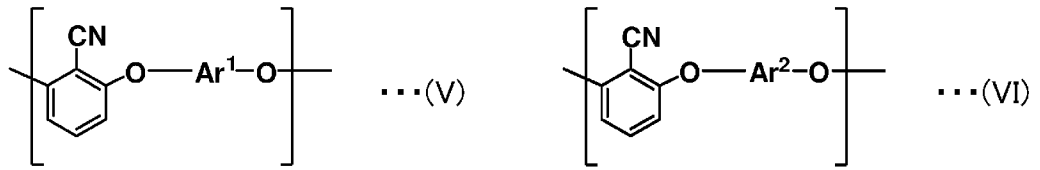
[化4]



ここで、X は、水素原子またはメチル基である。

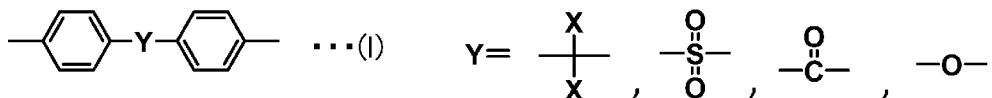
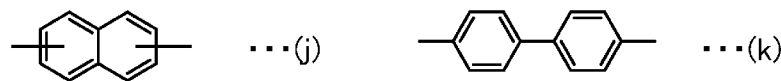
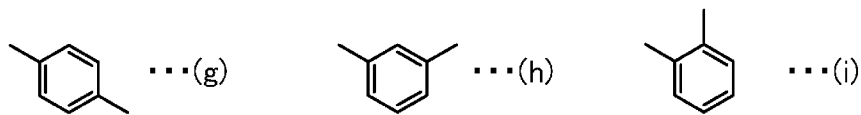
[0011] (3) 式 (V) で示される繰り返し単位を N 個、および式 (V I) で示される繰り返し単位を M 個有し、N と M は、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数である、(1) に記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

[化5]



式 (V) および (VI) において、 Ar^1 および Ar^2 は、式 (g) から式 (l) で表される単位から選ばれる 1 つの骨格を有する。ただし、 Ar^1 と Ar^2 は同一ではない。

[化6]



ここで、 X は、水素原子またはメチル基である。

[0012] (4) Ar^1 が、パラフェニレン骨格、または、メタフェニレン骨格である、(1) ~ (3) のいずれかに記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

(5) 融点が 280°C 以上 360°C 以下である、(1) ~ (4) のいずれかに記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

(6) 熱重量分析 (TG) において非酸化性雰囲気下、融点 $+30^\circ\text{C}$ で 30 分保持した際の重量減少率が、5% 以下である、(1) ~ (5) のいずれかに記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、高い結晶性を有し、融点が低く、かつ、熱安定性が高い

結晶性ポリエーテルニトリルを提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、実施例1で得られた結晶性ポリエーテルニトリルのNMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、実施例2で得られた結晶性ポリエーテルニトリルの赤外分光チャートを示す図である。

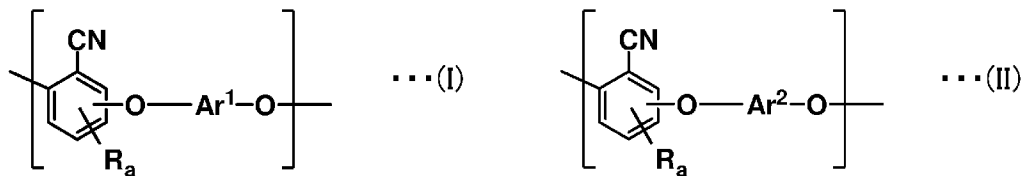
発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について、実施形態とともに詳細に説明する。

(1) 結晶性ポリエーテルニトリル

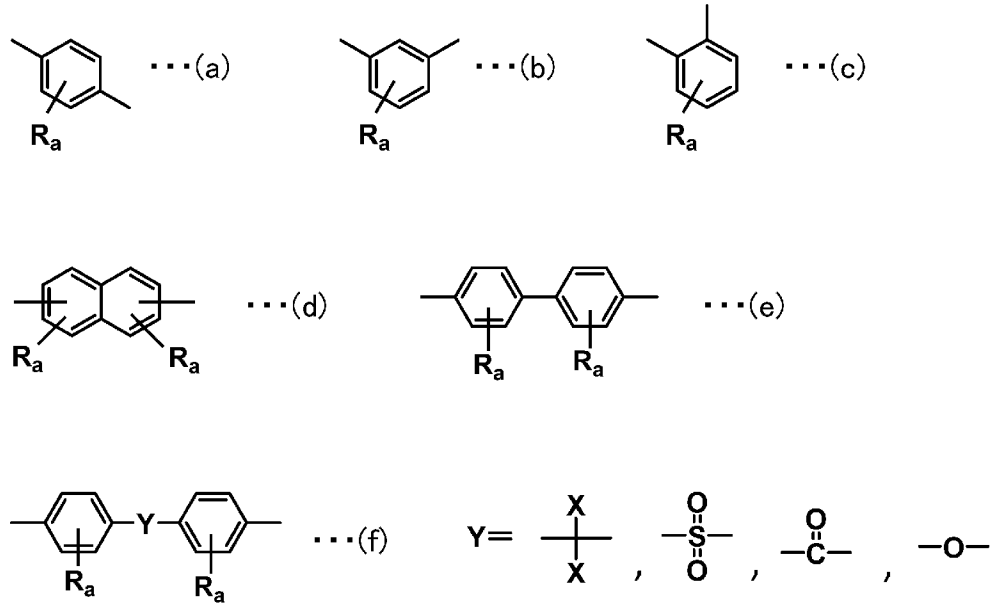
本発明の結晶性ポリエーテルニトリルは、式(1)で示される繰り返し単位をN個、および式(11)で示される繰り返し単位をM個有し、NとMは、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数であるポリマーを指す。

[化7]



式(1)および式(11)において、Ar¹およびAr²は、式(a)から式(f)で表される単位から選ばれる1つの骨格を有する。ただし、Ar¹とAr²は同一ではない。

[化8]



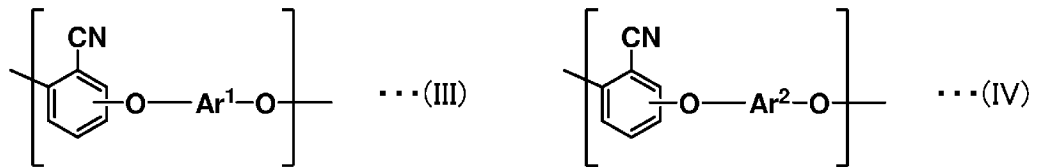
ここで、式 (a) から (f) 中、R は、炭素数 1~6 の直鎖状有機基、分岐状有機基、および環状有機基のいずれかで、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を 1 つまたは複数含んでいてもよい。なお、R は、互いに等しいかまたは異なってもよい。a は R の置換基数を示し、0~4 の整数である。X は、水素原子またはメチル基である。

[0016] 本発明に係る結晶性ポリエーテルニトリルは、式 (1) で示される繰り返し単位を N 個、式 (11) で示される繰り返し単位を M 個有し、N と M は、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数を表す。[$N / (N + M)$] の上限については、1.00 未満であれば特に制限されないが、1.00 に近づくほど高融点になるため、0.99 以下が好ましく、0.97 以下がより好ましい。[$N / (N + M)$] の下限については、 $0.90 <$ であれば特に制限されないが、0.90 を下回ると、結晶性が低下し、非晶性になるので適さない。好ましくは、結晶性の観点から、N、M は、 $0.90 < [N / (N + M)] \leq 0.99$ の関係を満足する整数であり、より好ましくは、 $0.90 < [N / (N + M)] \leq 0.97$ の関係を満足する整数であり、さらに好ましくは、 $0.91 \leq [N / (N + M)] \leq 0.97$ の関係を満足する整数である。

NとMの和の上限は、特に制限はないが、5～10000の範囲が例示でき、5～5000の範囲が好ましく、5～1000の範囲がさらに好ましく、5～500の範囲がより好ましい。

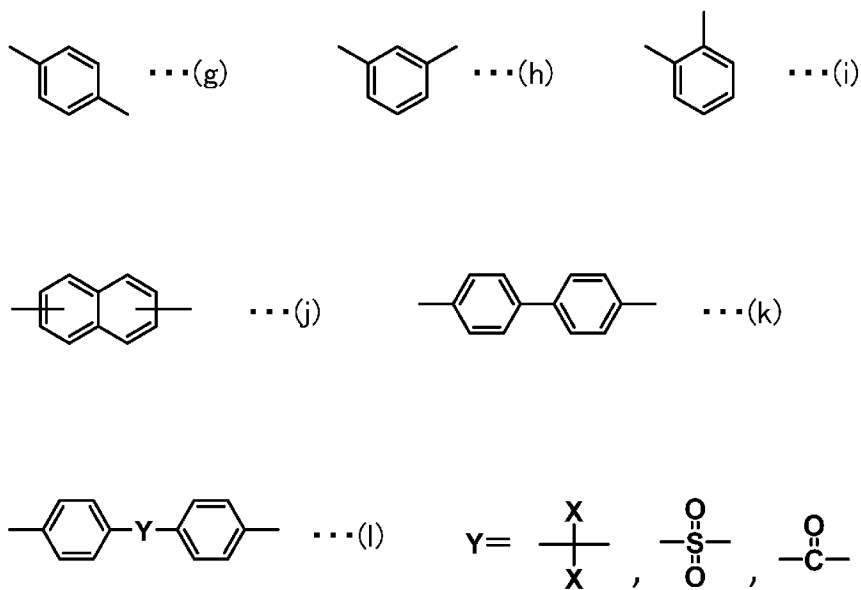
[0017] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルにおいて、好ましい繰り返し単位は、式(III)および式(IV)で表わされる。

[化9]



ここで、式(III)および式(IV)において、 Ar^1 および Ar^2 は、式(g)から式(l)で表される単位から選ばれる1つの骨格を有する。ただし、 Ar^1 と Ar^2 は同一ではない。結晶性ポリエーテルニトリルは、式(III)で示される繰り返し単位をN個、式(IV)で示される繰り返し単位をM個有し、NとMは、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数である。

[化10]



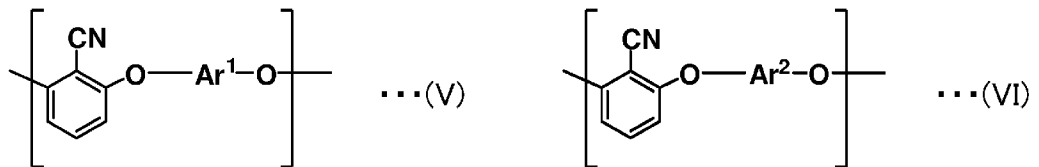
[0018] ここで、式(g)から(l)中、Xは、水素原子またはメチル基である。本発明に係る結晶性ポリエーテルニトリルは、式(III)で示される繰り返し

返し単位をN個、式 (I V) で示される繰り返し単位をM個有し、NとMは、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数を表す。[$N / (N + M)$] の上限については、1.00未満であれば特に制限されないが、1.00に近づくほど高融点になるため、0.99以下が好ましく、0.97以下がより好ましい。[$N / (N + M)$] の下限については、 $0.90 <$ であれば特に制限されないが、0.90を下回ると、結晶性が低下し、非晶性になるので適さない。好ましくは、結晶性の観点から、N、Mは、 $0.90 < [N / (N + M)] \leq 0.99$ の関係を満足する整数であり、より好ましくは、 $0.90 < [N / (N + M)] \leq 0.97$ の関係を満足する整数であり、さらに好ましくは、 $0.91 \leq [N / (N + M)] \leq 0.97$ の関係を満足する整数である。

NとMの和の上限は、特に制限はないが、5~10000の範囲が例示でき、5~5000の範囲が好ましく、5~1000の範囲がさらに好ましく、5~500の範囲がより好ましい。

[0019] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルにおいて、さらに好ましい繰り返し単位は、式 (V) および式 (VI) で表わされる。

[化11]

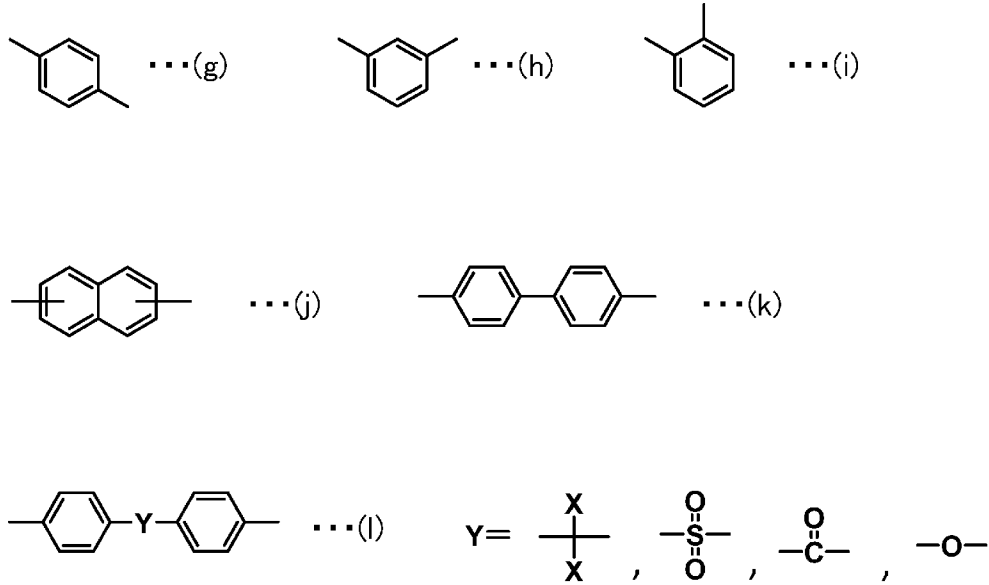


ここで、式 (V) および式 (VI) において、 Ar^1 および Ar^2 は、式 (g) から式 (l) で表される単位から選ばれる1つの骨格を有する。ただし、 Ar^1 と Ar^2 は同一ではない。中でも、 Ar^1 が、式 (g)、式 (h) で表わされる骨格を有するものがより好ましく、さらに好ましくは、式 (g) で表される。

Ar^2 は、式 (g)、式 (h)、式 (i)、式 (k)、式 (l) で示されるものがより好ましく、 Ar^1 が式 (g) のときは、 Ar^2 は式 (h)、式 (i)、式 (k)、式 (l) が好ましく、 Ar^1 が式 (h) のときは、 Ar^2 は式

(g)、式(i)、式(k)、式(l)が好ましい。

[化12]



[0020] ここで、式中、Xは、水素原子またはメチル基である。本発明に係る結晶性ポリエーテルニトリルは、式(V)で示される繰り返し単位をN個、式(VI)で示される繰り返し単位をM個有し、NとMは、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係満足する整数を表す。 $[N / (N + M)]$ の上限については、1.00未満であれば特に制限されないが、1.00に近づくほど高融点になるため、0.99以下が好ましく、0.97以下がより好ましい。 $[N / (N + M)]$ の下限については、 $0.90 <$ であれば特に制限されないが、0.90を下回ると、結晶性が低下し、非晶性になるので適さない。好ましくは、結晶性の観点から、N、Mは、 $0.90 < [N / (N + M)] \leq 0.99$ の関係満足する整数であり、より好ましくは、 $0.90 < [N / (N + M)] \leq 0.97$ の関係満足する整数であり、さらに好ましくは、 $0.91 \leq [N / (N + M)] \leq 0.97$ の関係満足する整数である。

NとMの和の上限は、特に制限はないが、5~10000の範囲が例示でき、5~5000の範囲が好ましく、5~1000の範囲がさらに好ましく、5~500の範囲がより好ましい。

[0021] 本発明における、結晶性ポリエーテルニトリルは、加工性に優れる結晶性

ポリマーである。そのため、溶融状態から降温させた際の結晶化温度、すなわち、降温結晶化温度と融点の差はある程度小さい方が好ましいが、小さすぎると成形性が悪くなるので、具体的には、融点と降温結晶化温度の差は、 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ である必要がある。 100°C を超えると、結晶性が大きく低下するので好ましくない。また 40°C 未満では、溶融したポリマーの固化速度が速く加工性が低下するため好ましくない。融点と降温結晶化温度の差は、より好ましくは、 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ である。

[0022] 本発明における、結晶性ポリエーテルニトリルの融点は、加工性の観点から、 $280\sim 360^{\circ}\text{C}$ で、 $280\sim 350^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $280\sim 340^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

本発明における、結晶性ポリエーテルニトリルの末端基は、水酸基、水酸基の金属塩、ハロゲノ基、炭素数 $1\sim 16$ の直鎖状有機基、分岐状有機基、および環状有機基である。

本発明の結晶性ポリエーテルニトリルは、末端基の構造が熱安定性に影響する。本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの熱安定性は、熱重量分析(TG)で評価することが可能である。熱重量分析(TG)において、非酸化性雰囲気下で 50°C で1分保持した後に、 50°C から融点 $+30^{\circ}\text{C}$ まで昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱し、融点 $+30^{\circ}\text{C}$ で30分保持した際の重量減少率が、 5% 以下であることが好ましく、 4% 以下であることがより好ましく、 3% 以下であることが更に好ましい。なお、重量減少率は、 50°C で1分保持後の重量を基準として算出する。

本発明における、結晶性ポリエーテルニトリルの末端構造は、核磁気共鳴(NMR)分析により、定量することが可能であり、本発明におけるポリエーテルニトリルの末端は、上記熱安定性を満たすものであれば、特に制限されないが、より好ましくは、水酸基および水酸基の金属塩以外の末端基の和、すなわち全末端に対するハロゲノ基と炭素数 $1\sim 16$ の直鎖状有機基、分岐状有機基、および環状有機基の和の割合が 0.2 以上 1.0 以下である。

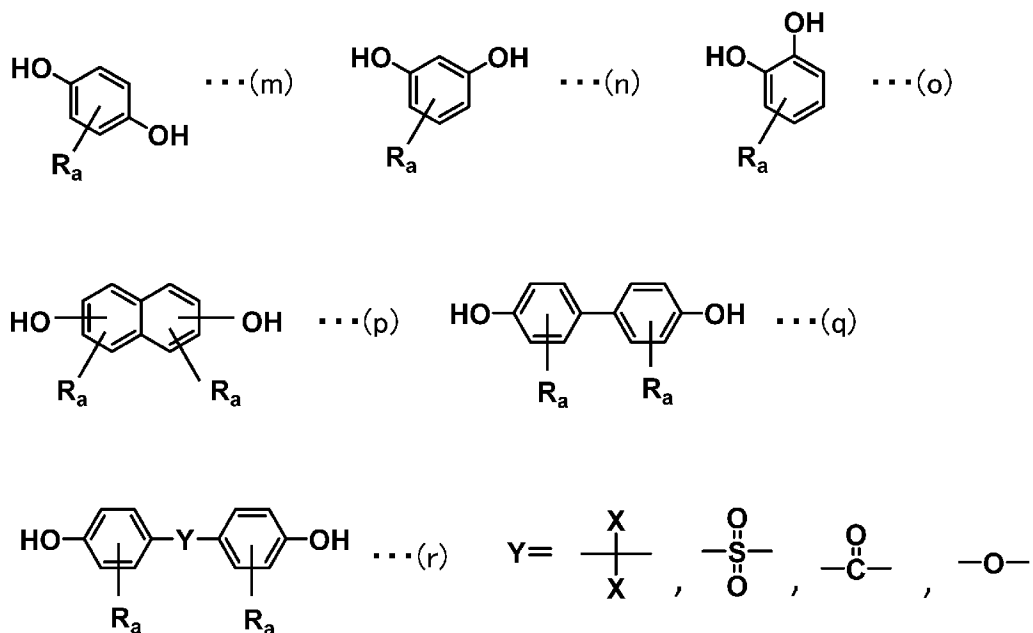
[0023] (2) 結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法

本発明で用いるポリエーテルニトリルの製造方法は、前記（１）の要件を満たすポリエーテルニトリルを合成出来るものであれば特に限定はされず、いかなる製法も採用することが可能であるが、例えば、２個の水酸基で置換された芳香族化合物（M１）と、前記芳香族化合物（M１）とは別の、２個の水酸基で置換された芳香族化合物（M２）と、２個のハロゲン基で置換されたベンゾニトリル骨格をもつ芳香族化合物（M３）と、塩基の混合物とを有機極性溶媒中で加熱することにより、製造できる。

[0024] 以下、本発明の好ましい実施形態で使用される、２個の水酸基で置換された芳香族化合物（M１）、前記芳香族化合物（M１）とは別の、２個の水酸基で置換された芳香族化合物（M２）、２個のハロゲン基で置換されたベンゾニトリル骨格をもつ芳香族化合物（M３）、塩基、有機極性溶媒、反応条件について記載する。

本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法における、２個の水酸基で置換された芳香族化合物（M１）、および、前記（M１）とは別の、２個の水酸基で置換された芳香族化合物（M２）とは、下記一般式（m）～（r）で表わされる化合物が例示できる。

[化13]



上記式（m）～（r）中、Rは、炭素数1～6の直鎖状有機基、分岐状有

機基、および環状有機基のいずれかで、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を1つまたは複数含んでもよい。aはRの置換基数を示し、0～4の整数である。なお、Rが複数存在する場合、Rは、互いに等しいかまたは異なってもよい。

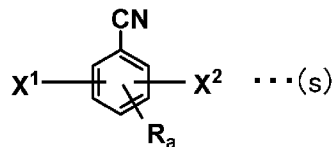
[0025] 2個の水酸基で置換された化合物(M1)および(M2)は、具体的には、レゾルシノール、5-メトキシレゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、4-エチルレゾルシノール、3,5-ジヒドロキシアセトフェノン、4-ブチルレゾルシノール、2-アセチルレゾルシノール、4-ヘキシルレゾルシノール、4-アセチルレゾルシノール、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、4-ベンゾイルレゾルシノール、4,6-ジアセチルレゾルシノール、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、4-プロピオニルレゾルシノール、3,5-ジヒドロキシベンズアミド、3,5-ジヒドロキシ-4-メチル安息香酸、2-ニトロレゾルシノール、2,6-ジヒドロキシ-4-メチル安息香酸、2,4-ジヒドロキシベンズアミド、ヒドロキノン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、カテコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、メチルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、2,6-ジメチルヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、テトラメチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2-アセチルヒドロキノン、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、フェニルヒドロキノン、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、1,4-ジヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3,6-ジヒドロキシベンゾノルボルナン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,2-ジヒドロキシナフタレン、4-メチルカテコール、3-メトキシカテコール、3-メチルカテコール、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、4-tert-ブチルカテコール、2,3-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3,4-ジヒドロキシアセトフェノン、3,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジ-tert-ブチルカテコール、3,4-ジヒドロキシ安

息香酸、4-ニトロカテコール、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、カテコール-4-酢酸、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、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、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルが例示でき、経済性の観点から、レゾルシノール、ヒドロキノン、カテコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンが好ましく、レゾルシノール、ヒドロキノン、カテコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンがより好ましい。

[0026] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルは、共重合体の配列はランダムでもブロックでもよいが、結晶性の観点からランダムであることが好ましく、2個の水酸基で置換された化合物(M1)と化合物(M2)は、あらかじめ混合させてから、反応させるのが好ましい。

[0027] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法における、2個のハロゲン基で置換されたベンゾニトリル骨格をもつ化合物(M3)とは、下記一般式(s)で表わされる化合物が適用できる。

[化14]



式(s)において、Rは、炭素数1~6の直鎖状有機基、分岐状有機基、および環状有機基のいずれかで、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を1つまた

は複数含んでいてもよい。aはRの置換基数を示し、0～4の整数である。 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子であり、同じであっても異なってもよい。Rが複数存在する場合、Rは、互いに等しいかまたは異なってもよい。

[0028] 2個のハロゲノ基で置換されたベンゾニトリル骨格をもつ化合物(M3)は、具体的には、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリル、2-クロロ-6-フルオロベンゾニトリル、2,5-ジクロロベンゾニトリル、2-クロロ-5-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、3,5-ジクロロベンゾニトリル、3,5-ジフルオロベンゾニトリル、2,3-ジクロロベンゾニトリル、2,3-ジフルオロベンゾニトリル、3-クロロ-2-フルオロベンゾニトリル、3,4-ジクロロベンゾニトリル、3,4-ジフルオロベンゾニトリル、4-クロロ-3-フルオロベンゾニトリル、3-クロロ-4-フルオロベンゾニトリルが挙げられ、経済性の観点から、2,6-ジクロロベンゾニトリル、2,6-ジフルオロベンゾニトリルが好ましく、2,6-ジクロロベンゾニトリルがより好ましい。

[0029] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法における、化合物(M1)、(M2)、(M3)の使用量については、化合物(M3)1.00モルに対して、化合物(M1)と(M2)の和が、0.90～1.10モルの範囲であれば特に制限されないが、ポリマー物性の観点から、0.95～1.05モルの範囲が好ましく、0.95～1.00モルの範囲がより好ましい。化合物(M1)、(M2)の使用量については、 $0.90 < [(M1)の使用量(モル) / (M1)と(M2)の総使用量(モル)] < 1.00$ の関係を満足する範囲であれば特に制限されないが、ポリマー物性の観点から、 $0.91 \leq [(M1)の使用量(モル) / (M1)と(M2)の総使用量(モル)] < 1.00$ であり、より好ましくは、 $0.95 \leq [(M1)の使用量(モル) / (M1)と(M2)の総使用量(モル)] < 1.00$ である。

[0030] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法における、塩基とは、有

機塩基、無機塩基が挙げられる。具体的には、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンなどの有機塩基、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムなどのアルカリ金属の重炭酸塩、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウムなどのアルカリ土類金属の重炭酸塩、または水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物を挙げることができる。なかでも取り扱いの容易さ・反応性の観点から炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩、および炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの重炭酸塩が好ましく、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムがさらに好ましく、炭酸ナトリウムがよりいっそう好ましく用いられる。これらは単独で用いても良いし、2種類以上を混合して用いても問題ない。また、これら塩基は無水物の形で用いることが好ましいが、水和物または水性混合物として用いることも可能である。なお、ここでの水性混合物とは水溶液、もしくは水溶液と固体成分の混合物、もしくは水と固体成分の混合物のことを指す。

[0031] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法における、塩基の量は、芳香族化合物(M1)と芳香族化合物(M2)の和の量に依存する。化合物(M1)と(M2)の水酸基の総モル数に対する塩基のモル比は、少なくとも1であり、反応性の観点から、1.2以上であることが好ましい。本発明における塩基は、過剰に用いても問題なく製造できることから、上限は特に制限されないが、現実的な上限は(M1)と(M2)の水酸基の総モル数に

対して、100である。好ましくは、(M1)と(M2)の水酸基の総モル数に対する塩基のモル比は、1.2~10である。

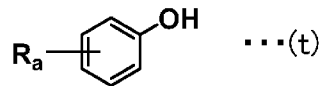
本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造の好ましい手法において、用いる有機極性溶媒としては、反応が阻害されないものであれば特に制限はない。このような有機極性溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-メチルカプロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ジフェニルエーテルなどのジアリールエーテル類、ベンゾフェノン、アセトフェノンなどのケトン類、およびこれらの混合物などが挙げられる。これらはいずれも反応の安定性が高いため好ましく使用されるが、なかでもNMP、DMSO、スルホランが好ましく、NMPが特に好ましく用いられる。これら有機極性溶媒は高温領域での安定性に優れ、さらに入手性の観点からも好ましい有機極性溶媒であると言える。

[0032] 有機極性溶媒の量は、好ましくは混合物に含まれる有機溶媒の合計量が、混合物に含まれる合計のベンゼン環成分1.0モルに対して0.50リットル以上が例示でき、より好ましくは1.00リットル以上、さらに好ましくは2.0リットル以上含むものが例示できる。また、混合物中の有機極性溶媒量の上限に特に制限はないが、混合物中の合計のベンゼン環成分1.0モルに対して100リットル以下であることが好ましく、50リットル以下がより好ましい。有機極性溶媒の使用量を多くすると、モノマーおよび生成過程のオリゴマーの溶解性が向上し、反応性末端基を効率的に導入することが可能であるが、有機極性溶媒の使用量が多すぎる場合、反応容器の単位体積当たりの結晶性ポリエーテルニトリルの生成量が低下する傾向にあり、さらに反応に要する時間が長時間化する傾向にある。従って、生産性の観点から

、前記した有機極性溶媒の使用範囲とすることが好ましい。なお、ここでの有機極性溶媒の量は、常温常圧下での溶媒の体積を基準とし、混合物における有機極性溶媒の使用量とは、反応系内に導入した有機極性溶媒量から脱水操作などにより反応系外に除外された有機極性溶媒量を差し引いた量である。また、ここでの混合物中のベンゼン環成分とは、反応により結晶性ポリエーテルニトリル中の繰り返し単位の構成成分となり得る原料に含まれるベンゼン環成分であり、これら原料におけるベンゼン環成分の「モル数」とは「化合物を構成するベンゼン環の数」を表す。

ここで必要に応じて、分子量調節剤を添加することができる。分子量調節剤としては、下記式 (t) で表わされる化合物を使用することができる。

[化15]



式 (t) において、Rは、炭素数1～10の直鎖状有機基、分岐状有機基、および環状有機基のいずれかで、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を1つまたは複数含んでいてもよい。なお、Rは、互いに等しいかまたは異なってもよい。aはRの置換基数を示し、0～4の整数である。具体的には、フェノール、4-フェニルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-クミルフェノール、4-フェノキシフェノール、4-エチルフェノール、4-メトキシフェノール、4-tert-オクチルフェノールが挙げられる。

[0033] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法は、反応進行に伴い、水が副生する。副生した水を除去する目的で、必要に応じて、水と共沸混合物を形成する有機化合物を添加することができる。このような有機化合物としては、水と共沸混合物を形成するものであれば特に制限されないが、反応溶媒より沸点が低い、非極性有機溶媒が好ましく、具体的には、トルエンが挙げられる。有機化合物の量は、反応を阻害しない範囲であれば特に制限されないが、上記有機極性溶媒の量に対して、体積比率で、0～50%の範囲が好ましく、0～20%の範囲がより好ましく、0～10%の範囲がさらに好

ましい。

[0034] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法は、窒素雰囲気下または減圧下で、加熱下で行われる。反応温度は、広範囲にわたって変えることができるが、少なくとも80℃、好ましくは少なくとも150℃の温度で実施され、最大でも400℃、製造性の観点から、好ましくは最大でも350℃の温度で実施されるのがよい。使用する化合物の昇華性や反応性を考慮して、150℃～350℃の範囲で、より好ましくは、150℃～200℃の範囲で、段階的に昇温させながら実施されるのが好ましい。さらに、反応性を向上させる目的で、攪拌させながら実施されるのがより好ましい。

[0035] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法における反応時間は、反応温度、使用される試薬の性質および溶媒の存在にある程度依存して広く変わり得るが、0.1時間～100時間、好ましくは、製造性の観点から、0.5時間～50時間である。

本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法における反応容器は、上記反応温度に耐えられる容器であれば、特に制限されないが、ガラス製容器やステンレス製容器を用いることができる。

[0036] 本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法において、反応にかけられる圧力は、反応剤を反応媒体中で液相に維持できればよく、1気圧～10気圧の範囲の圧力を用いることができ、好ましくは、製造性の観点から、1気圧～2気圧の圧力である。

本発明の結晶性ポリエーテルニトリルの製造方法において、製造された結晶性ポリエーテルニトリルは、前述した製造方法により得られた反応混合物から分離回収することにより得ることが可能である。上記製造方法により得られた反応混合物には、少なくとも結晶性ポリエーテルニトリルが含まれ、その他成分として、未反応原料、副生塩、未反応の塩基などが含まれる場合がある。この様な反応混合物から結晶性ポリエーテルニトリルを回収する方法に特に制限はなく、例えば必要に応じて、副生塩に対して溶解性を有する溶剤と必要に応じて加熱下で接触させて回収する方法や、副生塩や未反応の

有機塩基を減圧下除去する方法が例示できる。

[0037] 副生塩に対して溶解性を有する溶剤と必要に応じて加熱下で接触させて回収する方法において、使用する溶剤は一般に比較的極性の高い溶剤である。用いた塩基や副生塩の種類により好ましい溶剤は異なるが、例えば、水や、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールに代表されるアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンに代表されるケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどに代表される酢酸エステル類、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N-メチルカプロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸といった酸類が例示でき、入手性、経済性の観点から、水、メタノール、アセトン、酢酸、塩酸、硫酸、NMPが好ましく、水、酢酸、塩酸、NMPがより好ましい。

副生塩や未反応の有機塩基を減圧下除去する方法においては、反応終了後に0.001気圧から1気圧の範囲で、必要に応じて加熱下で実施されてもよい。

[0038] 本発明における、結晶性ポリエーテルニトリルは、赤外分光法や核磁気共鳴分光法により、構造を確認することができる。

本発明に係る結晶性ポリエーテルニトリルは、耐熱性、耐薬品性、難燃性、電氣的性質並びに機械的性質に優れ、射出成形、射出圧縮成形、ブロー成形、押出成形することができる。この際、結晶性ポリエーテルニトリルを単独で用いてもよいし、所望に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、酸化チタン、炭酸カルシウムなどの無機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤などを添加することもでき、本発明の結晶性ポリエーテルニトリル以外の樹脂を配合することもできる。

[0039] なお、本発明の結晶性ポリエーテルニトリルは、末端に水酸基を有していてもよく、その場合は、他の樹脂や素材との接着性に優れることや、添加物と水酸基末端との相互作用による熱特性制御などが期待出来る。

その用途としては、電気・電子部品、家庭・事務電気製品部品、光学機器・精密機械関連部品、水廻り部品、自動車・車両関連部品、その他産業用途が例示できる。

実施例

[0040] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。これら例は例示的なものであって限定的なものではない。

<構造確認>

本発明の結晶性ポリエーテルニトリル等の構造確認は、赤外分光法（IR）、または、核磁気共鳴分光法（NMR）を用いて行った。

IRは、島津製作所製IR Prestige-21を用いて、KBr錠剤法で測定した。NMRは、日本電子社製JNM-ECZ-500Rを用いて、重DMSO中、または、ペンタフルオロフェノール／重クロロホルム＝5／3（体積比）の混合溶媒中で¹H-NMR測定を行い、得られたスペクトルの積分値の比から、 $[N / (N + M)]$ 、および、全末端に対する水酸基および水酸基の金属塩以外の末端の比率を算出した。

[0041] <分子量測定>

本発明の結晶性ポリエーテルニトリル等の分子量はサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の一種であるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定、または、NMR測定により求めた。GPCは、センシユ科学社製SSC-7110を用いて、1-クロロナフタレン中250℃で測定し、ポリスチレン換算で算出した。NMRは、末端基由来のピークの積分値と主鎖由来のピークの積分値の比から算出した。

[0042] <融点・ガラス転移温度・降温結晶化温度測定>

本発明の結晶性ポリエーテルニトリル等の融点（ T_m ）・ガラス転移温度（ T_g ）・降温結晶化温度（ T_c ）の測定は、示差走査熱量（DSC）測定

により求めた。DSC測定は、ティー・エー・インスツルメント社製Q20を用いて行った。50℃から400℃まで20℃/分で昇温させそのまま400℃で1分間保持後、400℃から50℃まで20℃/分で降温し、再度、50℃から400℃まで20℃/分で昇温させ、400℃で1分間保持後、400℃から100℃まで20℃/分で降温させた。融点は2度目の昇温時に得られた結果から算出し、降温結晶化温度は2度目の降温時に得られた結果から算出した。得られた融点、降温結晶化温度から、「融点－降温結晶化温度」を算出した。

[0043] <熱重量分析 (TG)>

装置：パーキンエルマー社製 TGA7

測定雰囲気：窒素気流下

昇温プログラム：

(a) プログラム温度50℃で1分保持

(b) プログラム温度50℃から、化合物が結晶性の場合は融点+30℃、非晶性の場合はガラス転移点+100℃まで昇温速度20℃/分で加熱

(c) 化合物が結晶性の場合は融点+30℃、非晶性の場合はガラス転移点+100℃で30分保持

重量減少率：50℃で1分保持後の重量を基準とし、化合物が結晶性の場合は融点+30℃、非晶性の場合はガラス転移点+100℃で30分保持後の重量から重量減少率を算出した。

[0044] <実施例に用いた原料>

2個の水酸基で置換された芳香族化合物 (M1) および (M2)

(M-1) ヒドロキノン (富士フィルム和光純薬株式会社)

(M-2) レゾルシノール (富士フィルム和光純薬株式会社)

(M-3) 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル (東京化成工業株式会社)

(M-4) 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (東京化成工業株式会社)

(M-5) 1, 6-ジヒドロキシナフタレン (東京化成工業株式会社)

(M-6) カテコール (東京化成工業株式会社)

2個のハロゲノ基で置換されたベンゾニトリル骨格をもつ化合物 (M3)

(M3-1) 2, 6-ジクロロベンゾニトリル (東京化成工業株式会社)

(M3-2) 2, 6-ジフルオロベンゾニトリル (東京化成工業株式会社)

塩基

(B-1) 炭酸ナトリウム (関東化学株式会社)

(B-2) 炭酸カリウム (関東化学株式会社)

有機極性溶媒

(S-1) NMP (富士フィルム和光純薬株式会社)

分子量調節剤

(A-1) 4-tert-ブチルフェノール (関東化学株式会社)

[0045] [実施例1]

攪拌装置、窒素導入管、ディーンスターク管を備えた300mLセパラブルフラスコに、芳香族化合物 (M1) としてヒドロキノン 8.37g (76.0mmol)、芳香族化合物 (M2) としてレゾルシノール 0.44g (4.0mmol)、ベンゾニトリル骨格を持つ化合物 (M3) として2, 6-ジクロロベンゾニトリル 13.93g (81.0mmol)、塩基として炭酸ナトリウム 9.33g (88.0mmol) を仕込み、窒素雰囲気下で、NMP 80mL、トルエン 3mLを加え、160°Cで0.5時間、次いで、200°Cで5時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、NMP 80mL、水600mLを加えた。得られた固形物をさらに温水 (80°C) 600mLで洗浄することにより、14.0gの白色固体を得た。NMR測定を行った結果、6.97-6.99ppmに、クロロ基末端由来のピーク、7.11-7.13ppmに、水酸基末端由来のピーク、7.16ppmに、レゾルシノール由来のピーク (2位のプロトン1個分)、7.41ppmに、ヒドロキノン由来のピーク (2位、3位、5位、6位のプロトン4個分)、7.59-7.62ppmに主鎖のベンゾニトリル骨格のピーク (3位のプロトン1個分) が観察され、それぞれの積分値の比から、[

$N / (N + M)$]、分子量 (M_n)、および、両末端に対するハロゲン基の比率を算出した。融点 (T_m) は、 341°C 、ガラス転移温度 (T_g) は、 176°C 、降温結晶化温度 (T_c) は、 265°C で、「融点－降温結晶化温度」は、 76°C であった。融点 $+30^\circ\text{C}$ で30分保持した際の重量減少率は0.2%であった。

[0046] [実施例2]

ヒドロキノンの使用量を8.02g (72.8mmol)、レゾルシノールの使用量を0.79g (7.2mmol)、炭酸ナトリウムの使用量を8.48g (80.0mmol) とした以外は、実施例1と同様の操作を行うことで、14.1gの白色固体を得た。得られた固体を用いて、IR測定を行った結果、 2230cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 、 1240cm^{-1} 、 1020cm^{-1} 、 850cm^{-1} 、 780cm^{-1} に、結晶性ポリエーテルニトリル骨格を示すピークが観察された。

[0047] [実施例3]

ヒドロキノンの使用量を8.79g (79.8mmol)、芳香族化合物 (M2) として4,4'-ジヒドロキシビフェニル 0.04g (0.2mmol) を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行うことで、14.8gの白色固体を得た。

[0048] [実施例4]

芳香族化合物 (M2) として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 0.91g (4.0mmol) を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行うことで、15.0gの白色固体を得た。

[0049] [実施例5]

攪拌装置、窒素導入管、ディーンスターク管を備えた300mLセパラブルフラスコに、芳香族化合物 (M1) としてヒドロキノン 8.02g (72.8mmol)、芳香族化合物 (M2) として4,4'-ジヒドロキシビフェニル 1.34g (7.2mmol)、分子量調節剤として4-tert-ブチルフェノール 0.12g (0.8mmol)、ベンゾニトリル骨

格を有する化合物 (M3) として 2, 6-ジクロロベンゾニトリル 13.93 g (81.0 mmol)、塩基として炭酸ナトリウム 9.33 g (88.0 mmol) を仕込み、窒素雰囲気下で、NMP 80 mL、トルエン 3 mL を加え、160°C で 0.5 時間、次いで、200°C で 5 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、NMP 80 mL、水 600 mL を加えた。得られた固形物をさらに温水 (80°C) 600 mL で洗浄することにより、14.0 g の白色固体を得た。

[0050] [実施例 6]

芳香族化合物 (M1) としてレゾルシノール 8.37 g (76.0 mmol)、芳香族化合物 (M2) としてヒドロキノン 0.44 g (4.0 mmol) を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行うことで、14.0 g の白色固体を得た。分子量 (Mn、Mw) は、GPC 測定により算出した。

[0051] [実施例 7]

芳香族化合物 (M2) としてカテコール 0.44 g (4.0 mmol) を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行うことで、13.9 g の白色固体を得た。

[0052] [実施例 8]

芳香族化合物 (M1) として 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 14.86 g (79.8 mmol) を使用し、レゾルシノールの使用量を 0.02 g (0.2 mmol) とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行うことで、14.8 g の白色固体を得た。分子量 (Mn、Mw) は、GPC 測定により算出した。

[実施例 9]

ヒドロキノンの使用量を 8.02 g (72.8 mmol)、芳香族化合物 (M2) としてレゾルシノール 0.79 g (7.2 mmol) を使用し、4-tert-ブチルフェノールの使用量を 0.24 g (1.6 mmol) とした以外は、実施例 5 と同様の操作を行うことで、13.8 g の白色固体を得た。

[0053] [比較例 1]

ヒドロキノンの使用量を 6.61 g (60.0 mmol)、レゾルシノールの使用量を 2.20 g (20.0 mmol)、2,6-ジクロロベンゾニトリルの使用量を 14.10 g (82.0 mmol) とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行うことで、14.1 g の白色固体を得た。分子量 (Mn、Mw) は、GPC 測定により算出した。

[0054] [比較例 2]

芳香族化合物 (M1) としてレゾルシノール 6.17 g (56.0 mmol)、芳香族化合物 (M2) として 4,4'-ジヒドロキシビフェニル 4.47 g (24.0 mmol) を使用し、2,6-ジクロロベンゾニトリルの使用量を 12.11 g (70.4 mmol) とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行うことで 14.2 g の、白色固体を得た。分子量 (Mn、Mw) は、GPC 測定により算出した。

[0055] [比較例 3]

攪拌装置、窒素導入管、ディーンスターク管を備えた 300 mL セパラブルフラスコに、ヒドロキノン 8.81 g (80 mmol)、2,6-ジクロロベンゾニトリル 14.10 g (82 mmol)、炭酸ナトリウム 9.75 g (92 mmol) を仕込み、窒素雰囲気下で、NMP 80 mL、トルエン 3 mL を加え、160°C で 0.5 時間、次いで、200°C で 5 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、NMP 80 mL、水 600 mL を加えた。得られた固形物をさらに温水 (80°C) 600 mL で洗浄することにより、14.0 g の白色固体を得た。

[比較例 4]

ヒドロキノンの使用量を 6.17 g (56.0 mmol)、レゾルシノールの使用量を 2.64 g (24.0 mmol)、2,6-ジクロロベンゾニトリルの使用量を 14.10 g (82.0 mmol) とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行うことで、14.0 g の白色固体を得た。分子量 (Mn、Mw) は、GPC 測定により算出した。

[比較例5]

芳香族化合物 (M1) として4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 7. 45 g (40. 0 mmol)、芳香族化合物 (M2) として1, 6-ジヒドロキシナフタレン 6. 41 g (40. 0 mmol)、ベンゾニトリル骨格を有する化合物 (M3) として2, 6-ジフルオロベンゾニトリル 11. 27 g (81. 0 mmol)、塩基として炭酸カリウム 12. 16 g (88. 0 mmol) を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行うことで、18. 2 gの白色固体を得た。分子量 (Mn、Mw) は、GPC測定により算出した。

[比較例6]

ヒドロキノンの使用量を 7. 93 g (72. 0 mmol)、芳香族化合物 (M2) として2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 1. 83 g (8. 0 mmol) を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行うことで、15. 0 gの白色固体を得た。

[比較例7]

ヒドロキノンの使用量を 7. 93 g (72. 0 mmol)、芳香族化合物 (M2) としてカテコール 0. 88 g (8. 0 mmol) を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行うことで、14. 0 gの白色固体を得た。

[0056]

[表1]

(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
M1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-2	M-1	M-3	M-1
M2	M-2	M-2	M-3	M-4	M-3	M-1	M-6	M-2	M-2
M3	M3-1	M3-1	M3-1	M3-1	M3-1	M3-1	M3-1	M3-1	M3-1
M1/M2(モル比)	95/5	91/9	99.75/0.25	95/5	91/9	95/5	95/5	99.75/0.25	91/9
塩基	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
溶媒	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
分子量調節剤	-	-	-	-	A-1	-	-	-	A-1
Mn	13000	7000	9000	15000	17000	5000	28000	11000	10000
Mw	-	-	-	-	-	27000	-	56000	-
N/(N+M)	0.96	0.91	0.99	0.94	0.91	0.95	0.94	0.99	0.91
融点	341°C	337°C	360°C	342°C	350°C	325°C	340°C	351°C	334°C
ガラス転移温度	176°C	158°C	179°C	175°C	174°C	137°C	174°C	201°C	173°C
降温結晶化温度	265°C	260°C	275°C	253°C	261°C	271°C	241°C	261°C	247°C
融点と降温結晶化温度の差	76°C	77°C	85°C	89°C	89°C	54°C	99°C	90°C	87°C
水酸基および水酸基の金属塩以外の末端/全末端	0.69	1.00	0.99	0.96	1.00	0.56	1.00	0.96	0.93
重量減少率	0.2%	0.3%	0.1%	0.0%	0.0%	0.2%	0.0%	0.2%	0.1%

[表2]

(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
M1	M-1	M-2	M-1	M-1	M-3	M-1	M-1
M2	M-2	M-3	-	M-2	M-5	M-4	M-6
M3	M3-1	M3-1	M3-1	M3-1	M3-2	M3-1	M3-1
M1/M2(モル比)	75/25	70/30	100/0	70/30	50/50	90/10	90/10
塩基	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-1	B-1
溶媒	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
Mn	9000	6000	16000	8000	15000	15000	20000
Mw	41000	27000	-	40000	80000	-	-
N/(N+M)	0.76	0.71	1.00	0.71	0.51	0.89	0.90
融点	N.D.	N.D.	373°C	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
ガラス転移温度	162°C	164°C	175°C	162°C	181°C	180°C	181°C
降温結晶化温度	N.D.	N.D.	284°C	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
融点と降温結晶化温度の差	N.D.	N.D.	89°C	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
水酸基および水酸基の金属塩以外の末端/全末端	1.00	0.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
重量減少率	0.5%	21.0%	0.1%	1.8%	2.5%	2.0%	0.0%

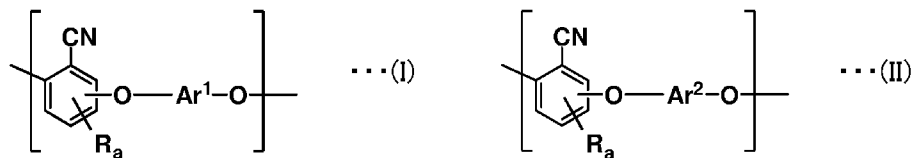
[0058] 実施例1～9の結果から、芳香族化合物（M1）、（M2）の使用量を0.90 < [（M1）の使用量（モル） / （M1）と（M2）の総使用量（モル）] < 1.00 の関係を満足する範囲にすることで、[N / （N+M）] は、0.90 < [N / （N+M）] < 1.00 の範囲となり、融点と降温結晶化温度の差が40～100°C、融点が280～360°Cで、末端構造を制御することで、熱安定性に優れた結晶性ポリエーテルニトリルが得られた。一

方、比較例 1、2、4、5、6、7の結果から、芳香族化合物（M1）、（M2）の使用量が上記範囲外となると、結晶性が大きく低下した。また、比較例 2の結果から、ハロゲノ基末端量が少なくなると、熱安定性が低下した。さらに、比較例 3の結果から、単一モノマーからの重合体は、融点が 373℃と高融点であった。

請求の範囲

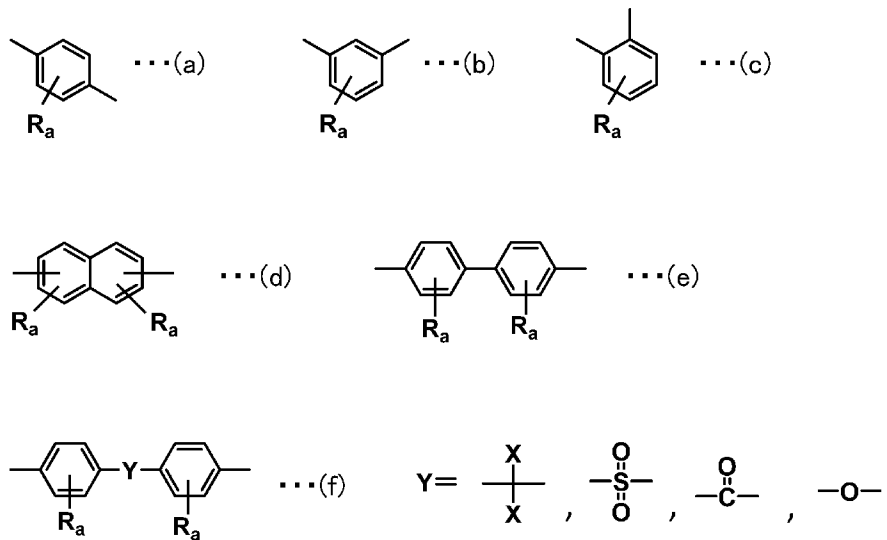
[請求項1] 融点と降温結晶化温度の差が40℃以上100℃以下であり、かつ式(1)で示される繰り返し単位をN個、および式(11)で示される繰り返し単位をM個有し、NとMは、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満足する整数である、結晶性ポリエーテルニトリル。

[化1]



(式(1)および(11)において、Ar¹およびAr²は、式(a)から式(f)で表される単位から選ばれる1つの骨格を有する。ただし、Ar¹とAr²は同一ではない。)

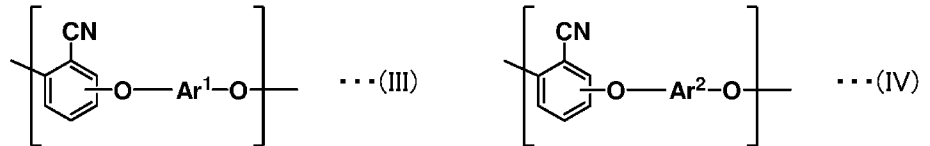
[化2]



(式(a)から(f)中、Rは、炭素数1～6の直鎖状有機基、分岐状有機基、および環状有機基のいずれかで、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を1つまたは複数含んでもよい。なお、Rは、互いに等しいかまたは異なってもよい。aはRの置換基数を示し、0～4の整数である。Xは、水素原子またはメチル基である。)

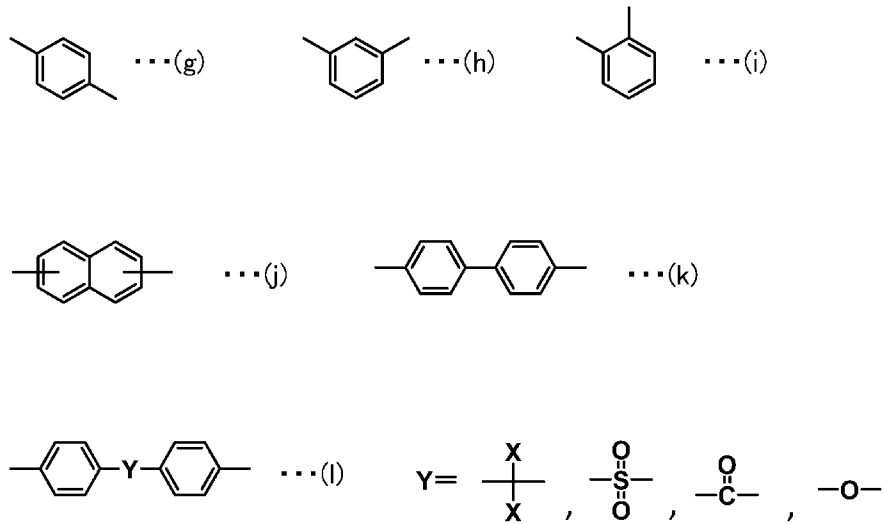
[請求項2] 式(III)で示される繰り返し単位をN個、および式(IV)で示される繰り返し単位をM個有し、NとMは、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満たす整数である、請求項1に記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

[化3]



(式(III)および(IV)において、Ar¹およびAr²は、式(g)から式(l)で表される単位から選ばれる1つの骨格を有する。ただし、Ar¹とAr²は同一ではない。)

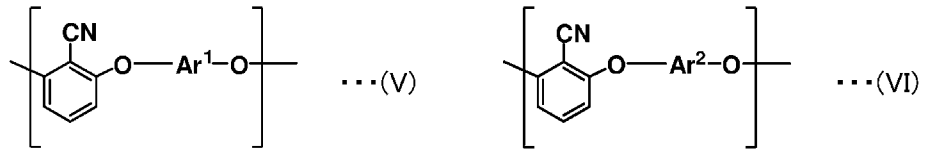
[化4]



(ここで、Xは、水素原子またはメチル基である。)

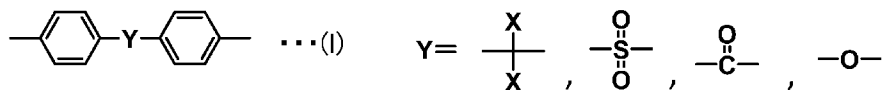
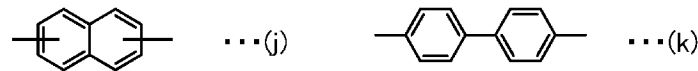
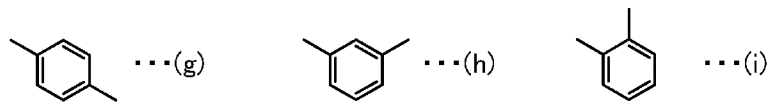
[請求項3] 式(V)で示される繰り返し単位をN個、および式(VI)で示される繰り返し単位をM個有し、NとMは、 $0.90 < [N / (N + M)] < 1.00$ の関係を満たす整数である、請求項1に記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

[化5]



(式(V)および(VI)において、 Ar^1 および Ar^2 は、式(g)から式(l)で表される単位から選ばれる1つの骨格を有する。ただし、 Ar^1 と Ar^2 は同一ではない。)

[化6]



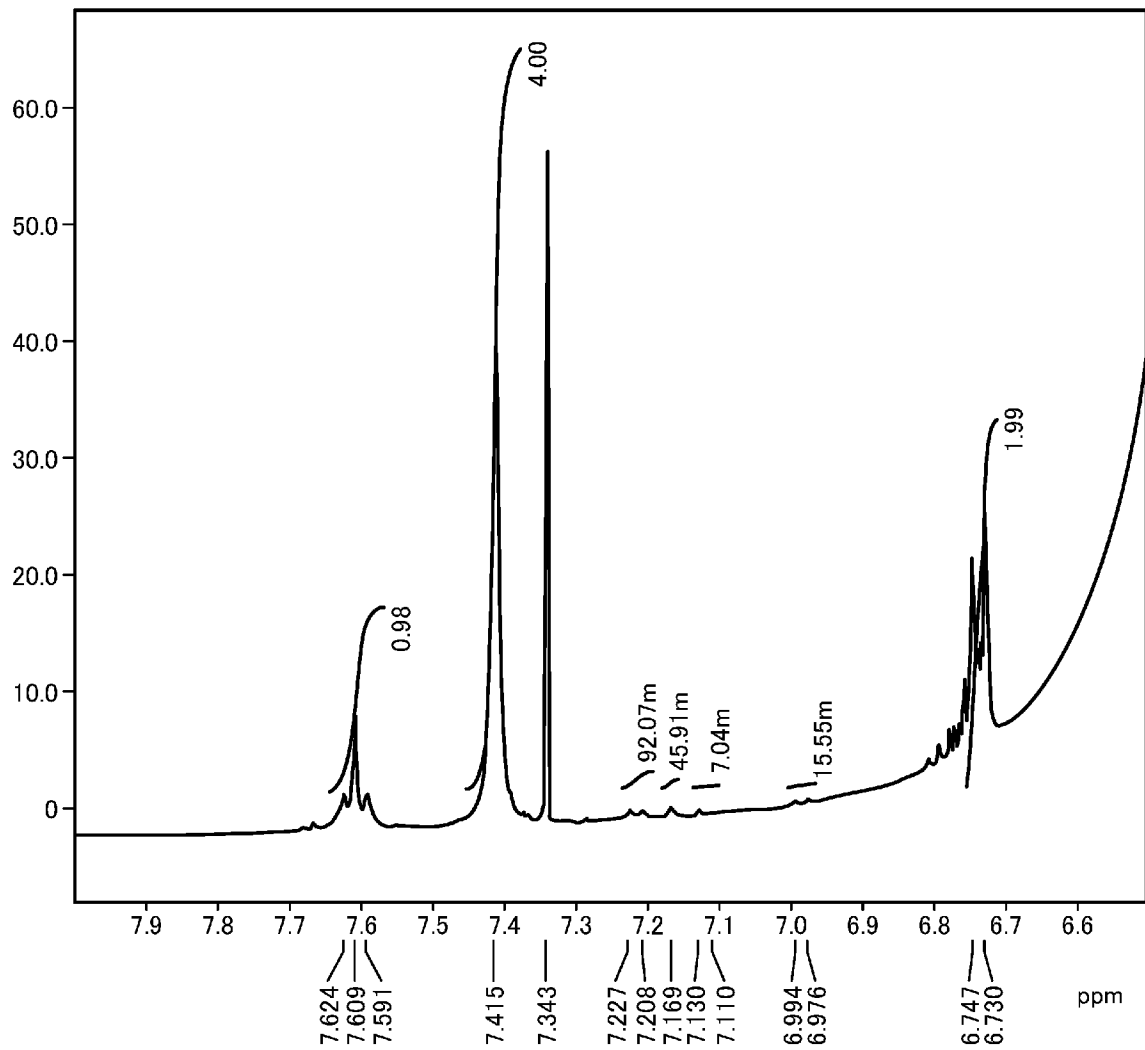
(ここで、Xは、水素原子またはメチル基である。)

[請求項4] Ar^1 が、パラフェニレン骨格、または、メタフェニレン骨格である、請求項1～3のいずれかに記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

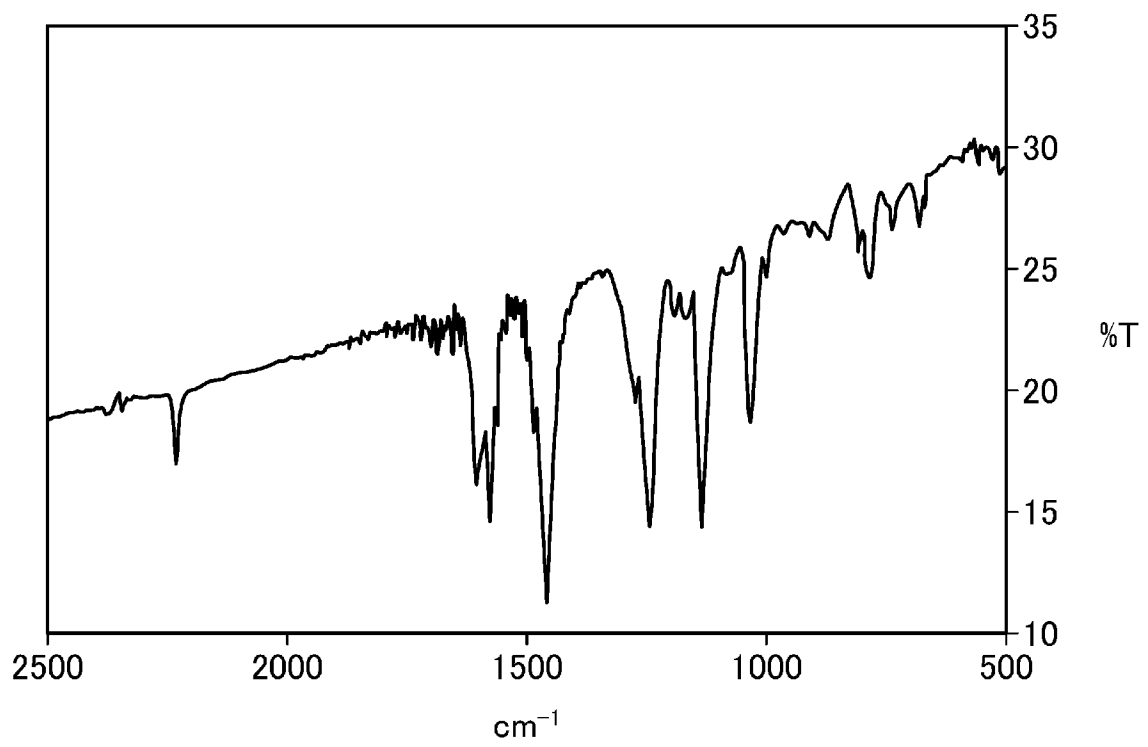
[請求項5] 融点が280℃以上360℃以下である、請求項1～4のいずれかに記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

[請求項6] 熱重量分析(TG)において非酸化性雰囲気下、融点+30℃で30分保持した際の重量減少率が、5%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の結晶性ポリエーテルニトリル。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/019592

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 65/34(2006.01)i; C08G 65/40(2006.01)i FI: C08G65/34; C08G65/40 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G65/34; C08G65/40</p>																				
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1971-2021</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1996-2021</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1994-2021</td> </tr> </table>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021										
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996																			
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021																			
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021																			
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021																			
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 6-279582 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 04 October 1994 (1994-10-04) entire text</td> <td align="center">1-6</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 6-32893 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08 February 1994 (1994-02-08) entire text</td> <td align="center">1-6</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 6-32892 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08 February 1994 (1994-02-08) entire text</td> <td align="center">1-6</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 5-339363 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 21 December 1993 (1993-12-21) entire text</td> <td align="center">1-6</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 4-43019 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 February 1992 (1992-02-13) entire text</td> <td align="center">1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 6-279582 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 04 October 1994 (1994-10-04) entire text	1-6	A	JP 6-32893 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08 February 1994 (1994-02-08) entire text	1-6	A	JP 6-32892 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08 February 1994 (1994-02-08) entire text	1-6	A	JP 5-339363 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 21 December 1993 (1993-12-21) entire text	1-6	A	JP 4-43019 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 February 1992 (1992-02-13) entire text	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
A	JP 6-279582 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 04 October 1994 (1994-10-04) entire text	1-6																		
A	JP 6-32893 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08 February 1994 (1994-02-08) entire text	1-6																		
A	JP 6-32892 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08 February 1994 (1994-02-08) entire text	1-6																		
A	JP 5-339363 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 21 December 1993 (1993-12-21) entire text	1-6																		
A	JP 4-43019 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 February 1992 (1992-02-13) entire text	1-6																		
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <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> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <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> </td> </tr> </table>			<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>																
<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>																			
<p>Date of the actual completion of the international search 14 June 2021 (14.06.2021)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 22 June 2021 (22.06.2021)</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2021/019592

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 6-279582 A	04 Oct. 1994	(Family: none)	
JP 6-32893 A	08 Feb. 1994	(Family: none)	
JP 6-32892 A	08 Feb. 1994	(Family: none)	
JP 5-339363 A	21 Dec. 1993	(Family: none)	
JP 4-43019 A	13 Feb. 1992	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 65/34(2006.01)i; C08G 65/40(2006.01)i FI: C08G65/34; 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）） C08G65/34; 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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
A	JP 6-279582 A (出光興産株式会社) 04.10.1994 (1994-10-04) 全文	1-6
A	JP 6-32893 A (出光興産株式会社) 08.02.1994 (1994-02-08) 全文	1-6
A	JP 6-32892 A (出光興産株式会社) 08.02.1994 (1994-02-08) 全文	1-6
A	JP 5-339363 A (出光興産株式会社) 21.12.1993 (1993-12-21) 全文	1-6
A	JP 4-43019 A (出光興産株式会社) 13.02.1992 (1992-02-13) 全文	1-6
<input 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 14.06.2021	国際調査報告の発送日 22.06.2021	
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/JP2021/019592

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-279582 A	04.10.1994	(ファミリーなし)	
JP 6-32893 A	08.02.1994	(ファミリーなし)	
JP 6-32892 A	08.02.1994	(ファミリーなし)	
JP 5-339363 A	21.12.1993	(ファミリーなし)	
JP 4-43019 A	13.02.1992	(ファミリーなし)	