

(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 2024/053545 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 67/475 (2006.01) C08F 8/50 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01) C08J 11/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/031756

(22) 国際出願日: 2023年8月31日(31.08.2023)

(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 2022-141932 2022年9月7日(07.09.2022) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安富陽一 (YASUTOMI, Yoichi);
〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号
住友化学株式会社内 Ehime (JP). 角谷英則
(KADOYA, Hidenori); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号住友化学株式会社内 Ehime (JP). 塚本昌利 (TSUKAMOTO, Masatoshi);
〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号
住友化学株式会社内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.);
〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番3号住友化学株式会社内 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: REGENERATED METHYL(METH)ACRYLATE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 再生(メタ)アクリル酸メチルの製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of realizing a high recovery rate even when the raw material supply rate is particularly high. The present invention pertains to a regenerated methyl(meth)acrylate production method comprising: a thermal decomposition step for thermally decomposing a methyl(meth)acrylate-based polymer composition that contains one or more methyl(meth)acrylate-based polymers and includes a methyl(meth)acrylate-based polymer having a viscosity average molecular weight of 800000-5000000; and a recovery step for recovering a regenerated methyl(meth)acrylate generated in the thermal decomposition step.

(57) 要約: 本発明は、特に原料供給速度が高い場合であっても高い回収率を実現することを課題とする。本発明は、1種以上の(メタ)アクリル酸メチル系重合体を含有しており、粘度平均分子量が800000~5000000である(メタ)アクリル酸メチル系重合体を含む(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物を熱分解する熱分解工程と、熱分解工程により生成した再生(メタ)アクリル酸メチルを回収する回収工程とを含む、再生(メタ)アクリル酸メチルの製造方法に関する。

WO 2024/053545 A1

明 細 書

発明の名称：再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] （メタ）アクリル酸メチル（MMA）を重合した重合体であるポリ（メタ）アクリル酸メチル（PMMA）は、透明性に優れており、さらには耐候性にも優れている。よって、ポリ（メタ）アクリル酸メチルは、自動車用部品、看板標識、表示装置等を構成する部材の材料として、広く用いられている。

[0003] そして、近年の資源価格の高騰、さらには環境問題に対する意識の高まりに伴って、上記のとおり種々の用途に用いられたポリ（メタ）アクリル酸メチルを含む製品（成形体）は回収されてリサイクル（再資源化）が図られている。

[0004] ポリ（メタ）アクリル酸メチルのリサイクルの方法としては、例えば、回収された成形体に対し、再度、成形工程を実施して新たな成形体を製造するマテリアルリサイクル、回収された成形体を熱処理して、ポリ（メタ）アクリル酸メチルを熱分解（解重合）することにより（メタ）アクリル酸メチルを回収し、回収（再生）された（メタ）アクリル酸メチル（再生MMAという場合がある。）を用いて新たな成形体を製造するケミカルリサイクル、および回収された成形体を燃料として燃焼させ、燃焼エネルギーを直接的に熱源として、さらには燃焼エネルギーを用いて発電して利用するサーマルリサイクルが挙げられる。

[0005] ポリ（メタ）アクリル酸メチルは、300℃程度の比較的低い温度で加熱することによって、（メタ）アクリル酸メチルを高収率で回収することができ、不純物の低減が可能であるため、ケミカルリサイクルによりリサイクルされることが好ましい。

[0006] このようなケミカルリサイクルにおいて、例えば、加熱分解で生じたモノマーガスがさらに分解変化をすることを防止することを目的として、液化した加熱分解物を蒸留精製するにあたり、攪拌翼先端速度を所定の速度にする態様が知られており、この態様において、重量平均分子量が700000のメチルメタクリレート単独重合体、さらには重量平均分子量200000のメチルメタクリレートー n ーブチルアクリレート共重合体を加熱分解している（特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2003-321571号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献1にかかる技術によっては、ケミカルリサイクルにより再生されたメタクリル酸メチル（再生（メタ）アクリル酸メチルという場合がある。）の回収率が十分ではなく、特に原料供給速度が高い場合には、回収率が低下してしまう場合があった。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を進めたところ、再生（メタ）アクリル酸メチルを製造するにあたり、すなわちケミカルリサイクルにより（メタ）アクリル酸メチルを再生するにあたり、（メタ）アクリル酸メチル系重合体の粘度平均分子量に着目することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明は、下記〔1〕～〔6〕を提供する。

〔1〕 1種以上の（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含有しており、粘度平均分子量が800000～5000000である（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含む（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を熱分解する熱分解工程と、

前記熱分解工程により生成した再生（メタ）アクリル酸メチルを回収する回収工程と

を含む、再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。

〔２〕 前記（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が、２種以上の（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含有する、〔１〕に記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。

〔３〕 前記（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が、粘度平均分子量が５００００～３０００００である第１の（メタ）アクリル酸メチル系重合体と、粘度平均分子量が１００００００～１０００００００である第２の（メタ）アクリル酸メチル系重合体とを含有する、〔１〕または〔２〕に記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。

〔４〕 前記第１の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の含有量が５～９５質量％であり、前記第２の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の含有量が５～９５質量％である、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。

〔５〕 前記熱分解工程が、前記（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を、二軸押出機を用いて熱分解する工程である、〔１〕～〔４〕のいずれか一つに記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。

〔６〕 〔１〕～〔５〕のいずれか一つに記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法により再生（メタ）アクリル酸メチルを得る工程と、

前記再生（メタ）アクリル酸メチルを重合して（メタ）アクリル酸メチル系重合体を製造する工程と

を含む、（メタ）アクリル酸メチル系重合体の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、再生（メタ）アクリル酸メチルの回収率に優れた再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法であって、特に原料供給速度が高い場合であっても高い回収率を実現することができる再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。本発明は以下の記述によって限定されない。

[0013] 本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリルおよびメタクリルを包含する。

[0014] 本明細書において、「(メタ)アクリル系重合体組成物」は、1種以上の(メタ)アクリル系重合体を主成分として含み、さらにその他の成分を含む組成物である。

[0015] 本明細書において、「(メタ)アクリル系重合体」は、(メタ)アクリル基を有するモノマーに由来する単量体単位を有する重合体である。

[0016] 本明細書において、「スクラップ」とは、(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物を従来公知の任意好適な射出成形工程などにより種々の形状に成形して製造され、所定の用途に使用された後に廃材として回収された使用済みの成形体であって、再生(メタ)アクリル酸メチルの製造方法の原料として用いることができる形状、サイズに調整された成形体である。

[0017] 本明細書において、「粘度平均分子量」とは、重量平均分子量と数平均分子量との中間値に相当しており、具体的には、下記式により求めることができる。

$$\ln M = \{ \ln [\eta] - \ln (4.8 \times 10^{-5}) \} / 0.8$$

[0018] 前記式中、

Mは、(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物の粘度平均分子量(g/mol)を表し、

$[\eta]$ は、JIS Z 8803に従ってキャノンフェンスケ粘度計により測定した(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物の極限粘度(100 mL/g)を表す。

[0019] 本実施形態の再生(メタ)アクリル酸メチルの製造方法は、1種以上の(メタ)アクリル酸メチル系重合体を含有しており、粘度平均分子量が800000~5000000である(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物を

熱分解する熱分解工程と、熱分解工程により生成した再生（メタ）アクリル酸メチルを回収する回収工程とを含む。

[0020] 以下、本実施形態の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法について具体的に説明する。

[0021] 1. （メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物

本実施形態において、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物には、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を成形した成形体、さらには所定の用途に使用後に回収された当該成形体のスクラップ等が含まれる。

[0022] （メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物は、上記のとおり、主成分である（メタ）アクリル酸メチル系重合体に加えて、さらにその他の成分（添加剤）を含みうる。まず、（メタ）アクリル酸メチル系重合体およびその他の成分について具体的に説明する。

[0023] （1）（メタ）アクリル酸メチル系重合体

本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物においては、再生（メタ）アクリル酸メチルの高い回収率を実現し、特に原料供給速度が高い場合においても高い回収率を実現する観点から、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が、2種以上の（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含有することが好ましい。

[0024] （メタ）アクリル酸メチル系重合体としては、例えば、炭素原子数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルに由来する単量体単位のみを含む（メタ）アクリル単独重合体；炭素原子数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルに由来する単量体単位を、85質量%以上100質量%未満と、炭素原子数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルに由来する単量体単位と共重合可能な他のビニル単量体に由来する単量体単位を、0質量%を超えて15質量%以下とを有する（メタ）アクリル共重合体が挙げられる。

[0025] ここで「炭素原子数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキル」とは、例えば $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ （Rは炭素原子数1～4の

アルキル基である。)で表される化合物である。炭素原子数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体とは、炭素原子数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルと共重合可能であり、かつビニル基を有する単量体である。

[0026] 炭素原子数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、およびメタクリル酸イソブチルが挙げられる。炭素原子数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルは、好ましくはメタクリル酸メチルである。

[0027] 炭素原子数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体としては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸モノグリセロールなどのメタクリル酸エステル(ただし、炭素原子数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルは除かれる。)；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸モノグリセロール等のアクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸又はこれらの酸無水物；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の窒素含有モノマー；アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体が挙げられる。

[0028] 本実施形態において、(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物は、再生(メタ)アクリル酸メチルの高い回収率を実現し、特に原料供給速度が高い

場合においても高い回収率を実現する観点から、粘度平均分子量が50000～300000である第1の（メタ）アクリル酸メチル系重合体と、粘度平均分子量が1000000～10000000である第2の（メタ）アクリル酸メチル系重合体とを含有していることが好ましい。

[0029] 本実施形態において、第1の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の粘度平均分子量は、50000～200000であることがより好ましく、50000～180000であることがさらに好ましい。

[0030] 本実施形態において、第2の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の粘度平均分子量は、1000000～5000000であることがより好ましく、1000000～4500000であることがさらに好ましい。

[0031] 第1の（メタ）アクリル酸メチル系重合体および第2の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の粘度平均分子量が、上記範囲であると、これにより、ケミカルリサイクルにより再生されたメタクリル酸メチルを製造する際に、高い回収率を実現することができ、また原料供給速度が高い場合であっても高い回収率を実現することができる。この理由としては、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を熱分解する場合、所定の粘度平均分子量を有する（メタ）アクリル酸メチル系重合体を組み合わせて採用することにより、熱分解装置と樹脂とのせん断時に発生する熱を熱分解に利用できるため、熱分解が促進されると推察している。

[0032] 本実施形態において、第1の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の含有量は、好ましくは5～95質量%であり、より好ましくは5～50質量%である。

[0033] 本実施形態において、第2の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の含有量は、好ましくは5～95質量%であり、より好ましくは50～95質量%である。

[0034] 本実施形態において、（メタ）アクリル酸メチル系重合体は、いかなる製造方法によって製造されていてもよい。本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体は、例えば、炭素原子数1～4のアルキル基を有するメタクリ

ル酸アルキルと、必要に応じて、炭素原子数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体とを、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、セルキャスト重合等の方法で重合されていてよい。

[0035] (2) その他の成分

本実施形態の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物は、本発明にかかる作用効果を損なわないことを条件として、(メタ)アクリル酸メチル系重合体に加えて、例えば、所定の特性を有する成形体を製造するために添加されうる離型剤、重合調節剤、重合開始剤、紫外線吸収剤および着色剤などのその他の成分をさらに含有していてもよい。以下、本実施形態の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物に含まれるその他の成分について説明する。

[0036] (i) 離型剤

本実施形態の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物は、成形体の離型性をより良好にするための離型剤を含んでいてもよい。

[0037] 本実施形態の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物が含む離型剤の例としては、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、および脂肪酸誘導体が挙げられる。

[0038] 本実施形態の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物が含む離型剤の具体例としては、ジー(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム、ステアリルアルコール、ステアリン酸メチル、およびステアリン酸アミドが挙げられる。本実施形態の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物において、上記の離型剤は、それぞれ単独で用いられていても、2種以上が組み合わせられて用いられていてもよい。

[0039] 本実施形態の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物における離型剤の含有量は、(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物の全量を100質量部としたときに、例えば0.01質量部～1.0質量部である。

[0040] (ii) 重合調節剤

本実施形態の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物は、例えば、メタ

クリル酸メチルの重合反応における重合速度を調節することができる重合調節剤を含んでいてもよい。

[0041] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が含みうる重合調節剤は、例えば、重合速度を低下させる方向に調節することができる化合物である。

[0042] 重合調節剤の好適な具体例としては、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン化合物、リモネン、ミルセン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピノレン、 β -ピネン、 α -ピネンなどのテルペノイド化合物、および α -メチルスチレンダイマーが挙げられる。

[0043] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物において、重合調節剤は、それぞれ単独で用いられていても、2種以上が組み合わされて用いられていてもよい。

[0044] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物における重合調節剤の含有量は、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の全量を100質量部としたときに、例えば、0.001質量部～0.5質量部である。

[0045] (iii) 重合開始剤

本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が含みうる重合開始剤の例としては、ラジカル重合開始剤、ジアシルパーオキサイド開始剤、ジアルキルパーオキサイド開始剤、パーオキシエステル開始剤、パーカーボネート開始剤、およびパーオキシケタール開始剤が挙げられる。

[0046] ラジカル重合開始剤の具体例としては、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンテン）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロパン）、2-シアノ-2-プロピラゾホルムアミド、2, 2'-アゾビス（2-ヒドロキシ-メチルプロピオネート）、2, 2'-アゾビス（2-メチル-ブチロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕、およびジメチル2, 2'-アゾビス

ス（２－メチルプロピオネート）などのアゾ化合物が挙げられる。

[0047] ジアシルパーオキサイド開始剤およびジアルキルパーオキサイド開始剤の具体例としては、ジクミルパーオキサイド、*tert*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、およびラウロイルパーオキサイドが挙げられる。

[0048] パーオキシエステル開始剤の具体例としては、*tert*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシアゼレート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、および*tert*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが挙げられる。

[0049] パーカーボネート開始剤の具体例としては、*tert*-ブチルパーオキシアリルカーボネート、および*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートが挙げられる。

[0050] パーオキシケタール開始剤の具体例としては、1, 1-ジ-*tert*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、1, 1-ジ-*tert*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、および1, 1-ジ-*tert*-ヘキシルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンが挙げられる。

[0051] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物において、上記の重合開始剤は、それぞれ単独で用いられていても、または2種以上が組み合わされて用いられていてもよい。

[0052] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物における重合開始剤の含有量は、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の全量を100質量部としたときに、例えば、0.01質量部～5質量部である。

[0053] (iv) 紫外線吸収剤

本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物には、成形体の耐候性をより向上させるための紫外線吸収剤が含まれていてもよい。

[0054] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が含みうる紫外線吸収剤の例としては、ベンゾフェノン紫外線吸収剤、シアノアクリレート紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール紫外線吸収剤、マロン酸エステル紫外線吸収剤、およびオキサリアニリド紫外線吸収剤が挙げられる。

[0055] 紫外線吸収剤の具体例としては、2（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルベンゾフェノン、2-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル）ベンゾトリアゾール、および2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートが挙げられる。

[0056] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物において、紫外線吸収剤は、それぞれ単独で用いられていても、2種以上が組み合わされて用いられていてもよい。

[0057] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物における紫外線吸収剤の含有量は、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の全量を100質量部としたときに、例えば、0.001質量部～1質量部である。

[0058] （v）着色剤

本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物は、成形体を任意好適な彩色とするための着色剤を含んでいてもよい。

[0059] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が含みうる着色剤の例としては、ペリレン染料、ペリノン染料、ピラゾロン染料、メチン染料、クマリン染料、キノフタロン染料、キノリン染料、アントラキノン染料（例、スミプラスト バイオレットB）、アンスラキノン染料、アスドラピリドン染料、チオインジゴ染料、クマリン染料、カーボンブラック顔料、イソインドリノン顔料、シケトピロロピロール顔料、縮合アゾ顔料、ベンズイミ

ダズロン顔料、ジオキサジン顔料、銅フタロシアニン顔料、およびキナクリドン顔料が挙げられる。

[0060] 上記の着色剤は、それぞれ単独で用いられていても、2種以上が組み合わされて用いられていてもよい。

[0061] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物における着色剤の含有量は、メタクリル酸メチル系組成物の全量を100質量部としたときに、例えば、 1.0×10^{-8} 質量部～0.5質量部である。

[0062] 2. 再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法

本実施形態において、製造される再生（メタ）アクリル酸メチルは、既に説明した（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物、すなわち（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の成形体、さらには所定の用途に使用後に回収された成形体のスクラップを原料とするケミカルリサイクルにより製造することができる。

[0063] 本実施形態において、再生（メタ）アクリル酸メチルを得るためのケミカルリサイクルの実施態様は特に限定されない。本実施形態において、ケミカルリサイクルは、従来公知の任意好適な装置を用いて、従来公知の任意好適な条件（熱分解条件）にて、実施することができる。

[0064] 本実施形態において、再生（メタ）アクリル酸メチルには、イソ酪酸メチル、プロピオン酸メチル、アクリル酸メチルといった不純物を不可避免的に含む。このように不純物を不可避免的に含む再生（メタ）アクリル酸メチルを再生（メタ）アクリル酸メチル生成物という場合がある。ここで、イソ酪酸メチル、プロピオン酸メチル、アクリル酸メチルといった不純物は、通常、ポリ（メタ）アクリル酸メチルの熱分解（解重合）、すなわちケミカルリサイクルに由来する成分である。

[0065] ケミカルリサイクルによれば、高収率で再生（メタ）アクリル酸メチルを回収することができる。また、熱分解工程後に、従来公知の任意好適なさらなる精製工程を実施することにより、生成した（メタ）アクリル酸メチルを主成分として含む再生（メタ）アクリル酸メチル生成物に不可避免的に含まれ

うる、例えば、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、およびアクリル酸メチルといった副生成物である低沸点化合物（不純物）の含有量（濃度）を効果的に低減させることができる。

[0066] (1) 熱分解工程

本実施形態の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法において、熱分解工程は、1種以上の（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含有しており、粘度平均分子量が800000～5000000である（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含む（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を熱分解する熱分解工程である。

[0067] 本実施形態において、熱分解工程は、従来公知の任意好適な装置（熱分解装置）により実施することができる。

本実施形態の熱分解工程に好適に適用できる熱分解装置は、（メタ）アクリル系重合体を含む（メタ）アクリル樹脂組成物を成形した成形体のスクラップを熱分解して、再生（メタ）アクリル酸メチルを製造することができることを条件として特に限定されない。

[0068] 本実施形態において、熱分解装置の例としては、押出機、ニーダー、および流動床加熱器が挙げられる。

[0069] 本実施形態において、熱分解装置は、押出機であることが好ましい。熱分解装置である押出機の好適な例としては、二軸同方向回転押出機および二軸異方向回転押出機などの二軸押出機が挙げられる。

[0070] 本実施形態において、熱分解工程は、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を、二軸押出機を用いて熱分解する工程であることが好ましい。これにより、ケミカルリサイクルにより再生されたメタクリル酸メチルを製造する際に、高い回収率を実現することができ、また原料供給速度が高い場合であっても高い回収率を実現することができる。この理由としては、二軸押出機を用いて（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を熱分解する場合、所定の粘度平均分子量を有する（メタ）アクリル酸メチル系重合体を組み合わせることで採用することにより、二軸押出機内でスクリーと樹脂とのせん断時に

発生する熱を熱分解に利用できるため、熱分解が促進されると推察している。

以下、熱分解装置として二軸押出機を採用した例を想定して説明する。

[0071] 本実施形態において、熱分解工程の実施条件（二軸押出機における、例えばシリンダ温度（℃）、スクリー回転数（rpm）、スクラップ供給量（kg／時間））は特に限定されない。熱分解工程の実施条件は、例えば、処理対象のスクラップの性状、組成等を考慮して、任意好適な実施条件とすることができる。

[0072] 本実施形態の熱分解工程におけるシリンダ温度は、通常400℃～500℃とすればよく、好ましくは400℃～450℃である。

[0073] 本実施形態の熱分解工程におけるスクリー回転数は、通常100rpm～1000rpmとすればよく、好ましくは100rpm～800rpmである。

[0074] 本実施形態の熱分解工程における原料供給速度（スクラップ供給量）は、通常1kg／時間～100kg／時間とすればよく、好ましくは1kg／時間～80kg／時間である。

[0075] （2）回収工程

本実施形態の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法において、回収工程は、前記熱分解工程により生成した再生（メタ）アクリル酸メチルを回収する工程である。

[0076] なお、本実施形態の製造方法により製造（再生）され回収される（メタ）アクリル酸メチル（再生（メタ）アクリル酸メチルまたは回収（メタ）アクリル酸メチルという場合がある。）には、イソ酪酸メチル、プロピオン酸メチル、アクリル酸メチルといった不純物が不可避免的に含まれる。このような不純物を含みうる（精製工程等の実施前の）（メタ）アクリル酸メチル（再生（メタ）アクリル酸メチル）を（メタ）アクリル酸メチル生成物という場合がある。

[0077] 本実施形態において、回収工程は、例えば、精製器、熱交換器（冷却器）

、吸着器といったガス処理装置による任意好適な処理工程（例えば、精製工程、濃縮（凝縮）工程、不純物除去工程）を含んでいてもよい。

[0078] 本実施形態において、回収工程（ガス処理装置による処理工程を含む。）の実施条件は特に限定されない。回収工程の実施条件は、例えば、熱分解装置から抜き出される再生（メタ）アクリル酸メチルを含む熱分解により生成した（メタ）アクリル酸メチル生成物の性状、組成、温度等を考慮して、任意好適な実施条件とすることができる。

[0079] 本実施形態において、回収工程により回収された再生（メタ）アクリル酸メチルの回収率は、下記（１）式により算出される（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の投入量：W１（kg）と、下記式（２）の（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の熱分解物を熱交換器を用いて凝縮して得られた液体生成物（再生（メタ）アクリル酸メチル生成物）の取得量：W２（kg）とを用いて、下記式（３）により求めることができる。

$$W1 \text{ (kg)} = \text{原料供給速度 (kg/時間)} \times \text{サンプリング時間 (時間)} \quad (1)$$

$$W2 \text{ (kg)} = \text{投入した (メタ) アクリル酸メチル系重合体組成物の熱分解物を熱交換器を用いて凝縮して得られた液体生成物の取得量 (kg)} \quad (2)$$

$$Y \text{ (\%)} = (W2 / W1) \times 100 \quad (3)$$

[0080] 本実施形態の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法によれば、回収率に優れた再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法であって、特に原料供給速度が高い場合であっても高い回収率を実現することができる再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法を提供することができる。

[0081] ３．（メタ）アクリル酸メチル系重合体の製造方法

本実施形態において、（メタ）アクリル酸メチル系重合体の製造方法、さらには（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含む組成物の成形体の製造方法は、既に説明した再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法により再生（メタ）アクリル酸メチルを得る工程と、再生（メタ）アクリル酸メチルを重合

して（メタ）アクリル酸メチル系重合体を製造する工程とを含む。

[0082] 本実施形態にかかる上記の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の製造方法において、「再生（メタ）アクリル酸メチルを得る工程」については既に説明したとおりであるので、説明を省略して「再生（メタ）アクリル酸メチルを重合して（メタ）アクリル酸メチル系重合体を製造する工程（重合工程）」について説明する。

[0083] 本実施形態において、上記の重合工程にかかる温度条件等は、特に限定されない。具体的には、再生（メタ）アクリル酸メチル、さらには再生（メタ）アクリル酸メチルを含む組成物に含まれる成分およびその含有量等を考慮して選択された任意好適な方法により、再生（メタ）アクリル酸メチルが重合した（メタ）アクリル酸メチル系重合体、さらには当該（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含む成形体とすることができる。

[0084] 本実施形態において、再生（メタ）アクリル酸メチル、さらには再生（メタ）アクリル酸メチルを含む組成物を重合する方法としては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、セルキャスト重合等の方法が挙げられる。

[0085] 具体的には、再生（メタ）アクリル酸メチル、さらには再生（メタ）アクリル酸メチルを含む組成物（（メタ）アクリル酸メチル組成物）を、例えば、塊状重合法により重合することにより（メタ）アクリル酸メチル系重合体を得ることができる。

[0086] また、セルキャスト重合においては、例えば、再生（メタ）アクリル酸メチルを含む組成物に対して所定の加熱条件による任意好適な加熱処理を行って重合反応を進行させることにより、組成物に含まれる再生（メタ）アクリル酸メチルが重合した（メタ）アクリル酸メチル系重合体の成形体を得ることができる。

[0087] 本実施形態において、再生（メタ）アクリル酸メチル、さらには再生（メタ）アクリル酸メチルを含む組成物を重合して（メタ）アクリル酸メチル系重合体とする方法、さらには該再生（メタ）アクリル酸メチル系重合体の成

形体の製造において、加熱条件のうちの加熱温度および加熱時間は、例えば、選択された重合調節剤、重合開始剤および／またはその他の成分の種類や含有量、再生（メタ）アクリル酸メチルの含有量、さらにはその他の含まれる成分の濃度等を勘案して、適宜設定することができる。

[0088] 本実施形態の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の製造方法における加熱処理は、加熱温度および／または加熱時間が異なる複数のステップを含む加熱処理とすることができる。

実施例

[0089] 本発明の実施形態にかかる実施例について説明する。本発明は、以下に説明される実施例により限定されない。

[0090] （（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の粘度平均分子量（ g/mol ）の測定方法）

（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の粘度平均分子量は、下記式により求めた。

$$\ln M = \{ \ln [\eta] - \ln (4.8 \times 10^{-5}) \} / 0.8$$

[0091] 前記式中、

Mは、（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の粘度平均分子量（ g/mol ）を表す。

$[\eta]$ は、JIS Z 8803に従ってキャノンフェンスケ粘度計により測定した（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物の極限粘度（ $100\text{ mL}/\text{g}$ ）を表す。

[0092] 本実施例において、キャノンフェンスケ粘度計としては、森友理化工業株式会社製のキャノンフェンスケ型粘度計を用いた。

[0093] （原料）

・原料1：（メタ）アクリル酸メチル系重合体

（スミペックス・大尺板の粉碎物（スクラップに相当する。））、

住友化学社製、粘度平均分子量：1850000）

・原料2：（メタ）アクリル酸メチル系重合体

(SUMIPEX MH、住友化学社製、粘度平均分子量：115000)

[0094] (再生(メタ)アクリル酸メチルの回収率：Y (%)の算出)

再生(メタ)アクリル酸メチルの回収率は、下記式(1)により算出される(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物の投入量：W1 (kg)と、下記式(2)の(メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物の熱分解物を熱交換器を用いて凝縮して得られた液体生成物(再生(メタ)アクリル酸メチル生成物)の取得量：W2 (kg)とを用いて、下記式(3)により求めた。

$$W1 \text{ (kg)} = \text{原料供給速度 (kg/時間)} \times \text{サンプリング時間 (時間)} \quad (1)$$

$$W2 \text{ (kg)} = \text{投入した (メタ)アクリル酸メチル系重合体組成物の熱分解物を熱交換器を用いて凝縮して得られた液体生成物の取得量 (kg)} \quad (2)$$

$$Y \text{ (\%)} = (W2 / W1) \times 100 \quad (3)$$

[0095] <実施例1>

原料1 (100質量部)を、二軸押出機(TEX-44、日本製鋼所社製)を用いて、下記熱分解条件にて熱分解した。熱分解されたメタクリル酸メチルを含むメタクリル酸メチル生成物を、熱交換器を用いて凝縮して、再生メタクリル酸メチル生成物を6.6kg得た。再生メタクリル酸メチル(再生(メタ)アクリル酸メチル)の回収率は99%であった。

[0096] (熱分解条件)

- ・ シリンダー温度：450℃
- ・ 回転数：500rpm
- ・ スクリューL/D：60
- ・ 原料供給速度：40kg/hr
- ・ サンプリング時間：1/6時間(10分間)

[0097] <実施例2>

原料1の代わりに、原料1 (75質量部)と原料2 (25質量部)との混

合物（粘度平均分子量：1360000）を用いた以外は、実施例1と同様にして、メタクリル酸メチル生成物を6.6kg得た。再生メタクリル酸メチルの回収率は99%であった。

[0098] <実施例3>

原料1の代わりに、原料1（50質量部）と原料2（50質量部）の混合物（粘度平均分子量：879000）を用いた以外は、実施例1と同様にして、メタクリル酸メチル生成物を6.5kg得た。再生メタクリル酸メチルの回収率は98%であった。

[0099] <実施例4>

原料供給速度を50kg/hに変更した以外は、実施例1と同様にして、メタクリル酸メチル生成物を8.3kg得た。再生メタクリル酸メチルの回収率は99%であった。

[0100] <実施例5>

原料供給速度を60kg/hに変更した以外は、実施例1と同様にして、メタクリル酸メチル生成物を9.9kg得た。再生メタクリル酸メチルの回収率は99%であった。

[0101] <比較例1>

原料1の代わりに、原料2を用いた以外は、実施例1と同様にして、メタクリル酸メチル生成物を6.3kg得た。再生メタクリル酸メチルの回収率は95%であった。

[0102] <比較例2>

原料供給速度を50kg/hに変更した以外は、比較例1と同様にして、メタクリル酸メチル生成物を7.3kg得た。再生メタクリル酸メチルの回収率は87%であった。

[0103] <比較例3>

原料供給速度を60kg/hに変更した以外は、比較例1と同様にして、メタクリル酸メチル生成物を7.3kg得た。再生メタクリル酸メチルの回収率は73%であった。

[0104] [表1]

(表 1)

	原料			原料供給速度 (kg/hr)	再生メタクリル酸メチル 回収率 (%)
	原料 1 (質量部)	原料 2 (質量部)	粘度平均分子量		
実施例 1	100	0	1850000	40	99
実施例 2	75	25	1360000	40	99
実施例 3	50	50	879000	40	98
実施例 4	100	0	1850000	50	99
実施例 5	100	0	1850000	60	99
比較例 1	0	100	115000	40	95
比較例 2	0	100	115000	50	87
比較例 3	0	100	115000	60	73

[0105] 本発明の要件を充足する実施例 1 ～ 5 によれば、本発明の要件を充足しない比較例 1 ～ 3 と比較して、再生メタクリル酸メチルの高い回収率を実現することができており、特に実施例 4 および 5 によれば、原料供給速度が高い場合であっても、再生メタクリル酸メチルの高い回収率を実現することができていた。

請求の範囲

- [請求項1] 1 種以上の（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含有しており、粘度平均分子量が800000～5000000である（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含む（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を熱分解する熱分解工程と、
前記熱分解工程により生成した再生（メタ）アクリル酸メチルを回収する回収工程と
を含む、再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。
- [請求項2] 前記（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が、2 種以上の（メタ）アクリル酸メチル系重合体を含有する、請求項1 に記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。
- [請求項3] 前記（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物が、粘度平均分子量が50000～300000である第1 の（メタ）アクリル酸メチル系重合体と、粘度平均分子量が1000000～10000000である第2 の（メタ）アクリル酸メチル系重合体とを含有する、請求項2 に記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。
- [請求項4] 前記第1 の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の含有量が5～95 質量％であり、前記第2 の（メタ）アクリル酸メチル系重合体の含有量が5～95 質量％である、請求項3 に記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。
- [請求項5] 前記熱分解工程が、前記（メタ）アクリル酸メチル系重合体組成物を、二軸押出機を用いて熱分解する工程である、請求項1～4 のいずれか一項に記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5 のいずれか一項に記載の再生（メタ）アクリル酸メチルの製造方法により再生（メタ）アクリル酸メチルを得る工程と、
前記再生（メタ）アクリル酸メチルを重合して（メタ）アクリル酸メチル系重合体を製造する工程と
を含む、（メタ）アクリル酸メチル系重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/031756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C07C 67/475*(2006.01)i; *C07C 69/54*(2006.01)i; *C08F 8/50*(2006.01)i; *C08J 11/12*(2006.01)i

FI: C07C67/475; C07C69/54 Z; C08F8/50; C08J11/12

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)

C07C67/475; C07C69/54; C08F8/50; C08J11/12

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-354621 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 25 December 2001 (2001-12-25) claims, paragraph [0016], [0020], [0021], examples	1-4, 6
Y		1-6
X	JP 2002-322121 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 08 November 2002 (2002-11-08) claims, paragraphs [0019], [0020], examples	1, 2, 4, 6
Y		1-6
Y	JP 60-223847 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 08 November 1985 (1985-11-08) p. 7, lower left column to p. 8, upper left column	1-6
Y	JP 11-106427 A (KOUSUI KAGAKU KOGYO KK, JAPAN STEEL WORKS LTD) 20 April 1999 (1999-04-20) claims, fig. 1, 2	1-6
Y	US 3959357 A (JAPAN STEEL WORKS LTD) 25 May 1976 (1976-05-25) claims, figure, examples	1-6

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 November 2023

Date of mailing of the international search report

21 November 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/JP2023/031756

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2001-354621	A	25 December 2001	(Family: none)	
JP	2002-322121	A	08 November 2002	(Family: none)	
JP	60-223847	A	08 November 1985	US 4668740 A columns 3, 4	
				EP 159689 A2	
JP	11-106427	A	20 April 1999	(Family: none)	
US	3959357	A	25 May 1976	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 67/475(2006.01)i; C07C 69/54(2006.01)i; C08F 8/50(2006.01)i; C08J 11/12(2006.01)i FI: C07C67/475; C07C69/54 Z; C08F8/50; C08J11/12										
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）） C07C67/475; C07C69/54; C08F8/50; C08J11/12										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			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
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）										
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 2001-354621 A (三菱レイヨン株式会社) 25.12.2001 (2001 - 12 - 25) 特許請求の範囲、[0016]、[0020]、[0021]、実施例	1-4, 6								
Y		1-6								
X	JP 2002-322121 A (三菱レイヨン株式会社) 08.11.2002 (2002 - 11 - 08) 特許請求の範囲、[0019]、[0020]、実施例	1, 2, 4, 6								
Y		1-6								
Y	JP 60-223847 A (三菱レイヨン株式会社) 08.11.1985 (1985 - 11 - 08) 7 頁左下欄 - 8 頁左上欄	1-6								
Y	JP 11-106427 A (高水化学工業株式会社、株式会社日本製鋼所) 20.04.1999 (1999 - 04 - 20) 特許請求の範囲、図 1、図 2	1-6								
Y	US 3959357 A (JAPAN STEEL WORKS, LTD.) 25.05.1976 (1976 - 05 - 25) Claims, Figure, Examples	1-6								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 02.11.2023		国際調査報告の発送日 21.11.2023								
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） 水島 英一郎 4H 3968 電話番号 03-3581-1101 内線 3443								

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/JP2023/031756

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2001-354621	A	25.12.2001	(ファミリーなし)	
JP	2002-322121	A	08.11.2002	(ファミリーなし)	
JP	60-223847	A	08.11.1985	US 4668740 A	
				第3欄、第4欄	
				EP 159689 A2	
JP	11-106427	A	20.04.1999	(ファミリーなし)	
US	3959357	A	25.05.1976	(ファミリーなし)	