

(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
2023年3月2日(02.03.2023)



(10) 国際公開番号

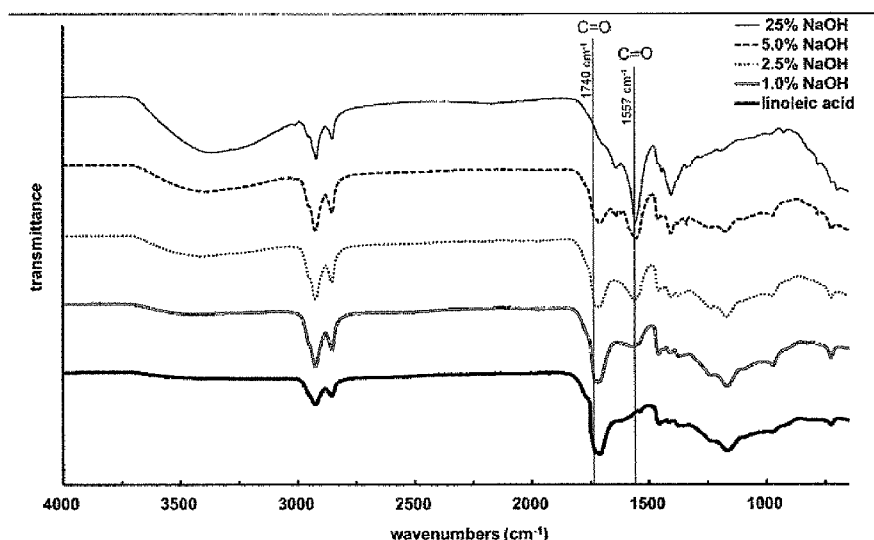
WO 2023/027057 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 36/00 (2006.01) *C08F 36/22* (2006.01)
C08F 36/20 (2006.01) *C08L 47/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/031675
- (22) 国際出願日: 2022年8月23日(23.08.2022)
- (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 2021-136209 2021年8月24日(24.08.2021) JP
- (71) 出願人: 兵庫県 (HYOGO PREFECTURE) [JP/JP]; 〒6508567 兵庫県神戸市中央区下山手通5丁目10番1号 Hyogo (JP). 学校法人立命館 (THE RITSUMEIKAN TRUST) [JP/JP]; 〒6048520 京都府京都市中京区西ノ京東栞尾町8番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 今井 岳志 (IMAI, Takeshi); 〒6540037 兵庫県神戸市須磨区行平町3丁目1番12号 兵庫県立工業技術センター内 Hyogo (JP). 三原 久明 (MIHARA, Hisaaki); 〒5258577 滋賀県草津市野路東1丁目1番1号 立命館大学びわこ・くさつキャンパス内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAOKA, 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,

(54) Title: POLYELECTROLYTE, BIOPLASTIC, AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 高分子電解質、バイオプラスチック及び成形体

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a novel polyelectrolyte, a bioplastic which can be molded into a tough three-dimensional object, and a molded body using same. The solution to the problem is a polyelectrolyte comprising a partial polymer of a fatty acid having at least 16 carbon atoms, at least 2 double bonds, and carboxyl groups, the carboxyl groups being partially neutralized with a basic substance and converted to carboxylate anion groups.

[続葉有]



WO 2023/027057 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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 : 発明の課題は、新規な高分子電解質、強靱な立体物に成形することができるバイオプラスチック及びこれらを用いた成形体を提供することである。課題の解決手段は、16個以上の炭素原子と2個以上の二重結合とカルボキシル基とを有する脂肪酸の一部重合体を有する高分子電解質であって、該カルボキシル基は、その一部が塩基性物質で中和されてカルボン酸アニオン基に変換されているものである、高分子電解質である。

明 細 書

発明の名称： 高分子電解質、バイオプラスチック及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、不飽和脂肪酸の重合体に関し、特に多価不飽和脂肪酸の重合体に関する。

背景技術

[0002] バイオプラスチックは、植物系原料を含む原料から製造され、土中、水中に存在する微生物などによって分解可能である。また、非枯渇資源を利用しているため、プラスチック製造時における石油などの枯渇性資源の節約や地球温暖化対策を図ることができる。

[0003] 油脂又は脂肪酸等の脂質は天然物に由来し、環境負荷が低い材料である。不飽和脂肪酸を含む脂質が触媒の存在下で酸化及び硬化することは公知である。しかし、これらは反応途中でゲル化を起こしてしまい、硬化物にはほとんど熱可塑性が無い。それゆえ、例えば、かかる脂質の硬化物は、樹脂ペレット等の射出成形体の原料として使用することが困難である。

[0004] また、不飽和脂肪酸を含む脂質は、硬化反応に酸素を必要とするため、表面から内部に空気が届き難く、立体成形体においては、重合反応が完了しない。それゆえ、かかる脂質の硬化物は、用途として、コーティング以外には考えられないものである。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、新規な高分子電解質、強靱な立体物に成形することができるバイオプラスチック及びこれらを用いた成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の態様における課題解決手段を提供するものである。

[0007] [態様 1]

16個以上の炭素原子と2個以上の二重結合とカルボキシル基とを有する

脂肪酸の一部重合体を有する高分子電解質であって、該カルボキシル基は、その一部が塩基性物質で中和されてカルボン酸アニオン基に変換されているものである、高分子電解質。

[0008] [態様 2]

ラジカル重合体である態様 1 に記載の高分子電解質。

[0009] [態様 3]

前記塩基性物質はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む物質である態様 1 又は 2 に記載の高分子電解質。

[0010] [態様 4]

前記脂肪酸は植物に由来するものである態様 1～3 のいずれか一項に記載の高分子電解質。

[0011] [態様 5]

前記脂肪酸はリノール酸又はリノレン酸である態様 1～4 のいずれか一項に記載の高分子電解質。

[0012] [態様 6]

$10^3 \sim 10^9$ のポリスチレン換算分子量を有する態様 1～5 のいずれか一項に記載の高分子電解質。

[0013] [態様 7]

1. 3～96% のカルボン酸アニオン基の含有率を有する態様 1～6 のいずれか一項に記載の高分子電解質。

[0014] [態様 8]

態様 1～7 のいずれか一項に記載の高分子電解質を含むバイオプラスチック。

[0015] [態様 9]

酸素導入物質を含む態様 8 に記載のバイオプラスチック。

[0016] [態様 10]

酸素導入物質は高分子電解質を基準にして 2. 5～80% (w/w) の量で含まれる態様 9 に記載のバイオプラスチック。

[0017] [態様 1 1]

態様 8 ~ 10 のいずれか一項に記載のバイオプラスチックの硬化体を含んでなる成形体。

[0018] [態様 1 2]

16 個以上の炭素原子と 2 個以上の二重結合とカルボキシル基とを有する脂肪酸を部分的に重合させる工程；及び

脂肪酸の一部重合体と塩基性物質とを反応させる工程；
を包含する、高分子電解質の製造方法。

[0019] [態様 1 3]

態様 1 ~ 7 のいずれかに記載の高分子電解質を可塑化する工程；及び
可塑化した高分子電解質と酸素導入物質とを一体化する工程；
を包含する、バイオプラスチックの製造方法。

[0020] [態様 1 4]

態様 8 ~ 10 のいずれか一項に記載のバイオプラスチックを可塑化する工程；

可塑化したバイオプラスチックを成形する工程；及び
得られる成形プラスチックを硬化させる工程；
を包含する、成形体の製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、新規な高分子電解質、強靱な立体物に成形することができるバイオプラスチック及びこれらを用いた成形体が提供される。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の高分子電解質において、水酸化ナトリウムの添加量を増大させた場合に、カルボキシル基のC=O伸縮振動ピークが減少する一方で、カルボン酸アニオン基のC=O伸縮振動ピークが増大したことを示す赤外分光スペクトルである。

[図2]本発明の高分子電解質のTHFに溶解する成分をHPLC解析して得られた微分分子量分布曲線である。

発明を実施するための形態

[0023] <高分子電解質>

本発明の高分子電解質は、不飽和脂肪酸の不飽和基のうち、それらの一部同士が結合した構造を有する。従って、本発明の高分子電解質は不飽和脂肪酸の一部重合体である。つまり、本発明の高分子電解質は未だ不飽和基を有しており、これらが更に重合することで、硬化性を示すことができる。

[0024] また、本発明の高分子電解質は、不飽和脂肪酸に由来するカルボキシル基の一部が塩に変換された構造を有する。高分子電解質は、そのカルボキシル基がカルボン酸アニオン基に変換された結果、主鎖同士が電氣的に反発し、相互に絡み合うことが抑制されて、熱可塑性を示すことができる。

[0025] 本発明の高分子電解質は、原料として、不飽和脂肪酸を使用して製造する。不飽和脂肪酸は二重結合を有し、例えば、空気中の酸素の存在下で重合することで、硬化させることができる。そして、不飽和脂肪酸はカルボキシル基を有し、塩基性物質を用いて中和することで、これを塩に変換することができる。

[0026] 不飽和脂肪酸としては、例えば、16個以上の炭素原子と2個以上の二重結合とカルボキシル基とを有する脂肪酸を使用する。不飽和脂肪酸は、2個以上の二重結合を有することで、重合反応時に架橋構造を形成することができ、得られる成形体の耐薬品性、耐熱性又は強度が向上する。不飽和脂肪酸の二重結合の数は、好ましくは、2～6個、より好ましくは2～4個、更に好ましくは2又は3個である。また、不飽和脂肪酸の炭素原子数は、入手容易性の観点から、好ましくは、16～22個、より好ましくは16～20個、更に好ましくは18個である。

[0027] 不飽和脂肪酸の具体例としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸及びドコサヘキサエン酸等が挙げられる。中でも好ましい不飽和脂肪酸はリノール酸、リノレン酸及びアラキドン酸である。環境負荷を小さくする観点から、不飽和脂肪酸は、好ましくは植物に由来するものであり、より好ましくは、リノール酸、 α -リノレン酸及

びγ-リノレン酸である。

- [0028] 不飽和脂肪酸は、単一の種類を使用して良く、複数種類を混合して使用してもよい。また、高分子電解質の原料としては、前記脂肪酸以外の成分を含む材料であっても使用することができる。かかる材料としては、例えば、脂肪酸を含む廃油、粗油、半精製油あるいは油糧原料等が挙げられる。
- [0029] 不飽和脂肪酸の重合は、酸素の存在下に不飽和基同士を酸化重合反応させることで行う。酸化重合反応は、例えば、不飽和脂肪酸を空気中で攪拌するか、不飽和脂肪酸に空気を吹き込み、空気中の酸素と接触させることで、行うことができる。酸化重合反応を促進するために、必要に応じて、加熱するか、触媒を使用しても良い。酸化重合反応は、不飽和脂肪酸を部分的に重合させて一部重合体が得られるように行う。
- [0030] 加熱して酸化重合反応を行う場合は、反応温度を、例えば、100～350℃、好ましくは150～300℃、より好ましくは、200～280℃とする。加熱温度が100℃未満であると酸化重合反応の促進が不十分になることがあり、300℃を超えると不飽和脂肪酸の揮発量が増加して高分子電解質の収量が減少することがある。
- [0031] 酸化重合反応に使用する触媒としては、従来から知られている酸化触媒を使用してよい。使用しうる触媒の具体例としては、乾性油のドライヤーとして用いられているCo、Mn、Pb、Ca、Zn、Cu、Zr、Ce、Fe、Pd、Pt、Sn、Mo、W、Ti、V、Rh、Ni、Zr、Al、Ag、B、Crの金属粉末あるいはこれらの酸化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ナフテン酸塩、あるいは有機系の酸化剤であるアントラセンやメチルエチルケトンパーオキシド、過酸化ベンゾイル等が挙げられる。
- [0032] 酸化重合反応の反応時間は反応温度及び触媒の種類等の反応条件に応じて変化するが、好ましくは、室温環境下で固体であって、熱可塑性を示す一部重合体が得られる時間である。一般には、30分から48時間、好ましくは1～24時間の間で適宜調節される。反応時間が長すぎると、重合体が不可逆的にゲル化、粉末化して、熱可塑性が失われることがある。

[0033] 本発明の高分子電解質は、好ましくは $10^3 \sim 10^9$ のポリスチレン換算分子量を有する。テトラヒドロフラン（THF）溶出時の高分子電解質が 10^4 以上のポリスチレン換算分子量を有していない場合、室温環境下で過剰な流動性を示して取扱い性が低下することがあり、高分子電解質が 10^8 を超えるポリスチレン換算分子量を有していると、熱可塑性が不足することがある。したがってTHF溶出時の高分子電解質のポリスチレン換算分子量は、好ましくは $10^3 \sim 10^9$ で、より好ましくは 10^4 以上のポリスチレン換算分子量を含み、 10^8 を超えないポリスチレン換算分子量分布を示す。

[0034] 得られた一部重合体は、次いで、塩基性物質と反応させる。そのことで、不飽和脂肪酸に由来するカルボキシル基の一部をカルボン酸アニオン基に変換する。塩基性物質は、カルボキシル基をカルボン酸アニオン基に変換する程度の塩基性を有するものであれば、その種類は限定されないが、典型的な例には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む物質がある。使用しうる塩基性物質の具体例としては、 NaOH 、 KOH 、 Ca(OH)_2 、 K(OH) 、 Li(OH) 、 Mg(OH)_2 、 Ba(OH)_2 、 Zn(OH)_2 、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0035] 塩基性物質と反応させる前の一部重合体中のカルボキシル基の数を基準にしたカルボン酸アニオン基の数の割合（以下、「カルボン酸アニオン基の含有率」という。）は、好ましくは、約 $1.3 \sim 96\%$ である。一部重合体のカルボン酸アニオン基の含有率が 1.3% 未満であると、高分子電解質の熱可塑性が不十分になることがあり、 96% を超えると、得られる成形体の強度が低下することがある。カルボン酸アニオン基の含有率は、より好ましくは $6 \sim 50\%$ 、更に好ましくは $8 \sim 35\%$ である。

[0036] <バイオプラスチック>

本発明のバイオプラスチックは、前記高分子電解質を含む。バイオプラスチックの用途がコーティング等の薄い平面形状の成形体である場合は、高分子電解質の表面が空気中の酸素に触れることで酸化重合反応が生じて硬化し

て、強靱な塗膜が形成される。

[0037] 本発明のバイオプラスチックは、好ましくは、前記高分子電解質と酸素導入物質とを含む。酸素導入物質を含むことで、高分子電解質の表面から内部にまで通気されるので、空気中の酸素が導入され、硬化性が促進される。成形体の内部の硬化性が促進されることで、本発明のバイオプラスチックは、強靱な立体物に成形することができる。

[0038] 酸素導入物質は、高分子電解質と共存することができ、その内部を通気することができる構造を有する物質であれば、その種類は限定されない。酸素導入物質は、好ましくは、直径が3 nm～10 mmの粒子状物質、又は同様に繊維幅が3 nm～10 mmでアスペクト比（繊維長／繊維幅）が5以上の繊維状物質等であり、更に好ましくは、そのような寸法の多孔性物質である。酸素導入物質の具体例としては、パルプ、セルロース、セルロースナノファイバー、木綿、麻綿、真綿、羊毛、岩綿、木材、木粉、砥の粉、炭素粉末、金属粉末、ガラス粉末、ガラス繊維、炭素繊維、ポロン繊維、アラミド繊維、超高分子量ポリエチレン繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維等が挙げられる。

[0039] 前記酸素導入物質は、材料全体としてみた場合は、無定形材料であってよい。一方、酸素導入物質は、シート状及び糸状等の一定の形状を持つ有形材料であってもよい。酸素導入物質としての有形材料は、その内部を通気することができる構造を有し、自由に変形することができる柔軟性を有する材料を使用する。かかる材料としては、繊維素材から形成された織布、不織布、ガーゼ、より糸等が例示される。繊維素材としては通気性及び柔軟性に優れたものが好ましく、例えば、木綿、麻綿、真綿、羊毛及び岩綿等の通気性を有する天然繊維素材を使用してよい。

[0040] 酸素導入物質は、バイオプラスチックの内部を通気することで、成形プラスチック全体を十分に硬化させるのに必要な量で使用される。酸素導入物質の使用量は、その通気性能に依存して変化するが、高分子電解質に対して、一般に2.5～80% (w/w)、好ましくは10～70% (w/w)、よ

り好ましくは20～60% (w/w) である。

[0041] 酸素導入物質は、高分子電解質を可塑化し、可塑化した高分子電解質と酸素導入物質とを一体化することで、バイオプラスチックに含ませる。酸素導入物質との一体化が容易になることから、高分子電解質の可塑化は、高分子電解質に流動性を付与することが好ましい。高分子電解質の可塑化は、例えば、加熱又は溶媒で希釈することで、行うことができる。

[0042] 可塑化した高分子電解質と酸素導入物質とを一体化する具体的な方法は、酸素導入物質として無定形材料を使用する場合と有形材料を使用する場合とは相違する。酸素導入物質に無定形材料を使用する場合は、一般に、酸素導入物質を可塑化した高分子電解質に添加して均一に分散するまで混合又は混練することで両者の一体化が行われる。酸素導入物質に有形材料を使用する場合は、一般に、可塑化した高分子電解質を酸素導入物質に積層、塗布又は含浸させることで両者の一体化が行われる。

[0043] 高分子電解質は酸素に触れることで酸化重合反応が生じて粘度が増大し、可塑性が低下し、最終的には固体化する。従って、高分子電解質の粘度又は可塑性を維持する場合は、高分子電解質は、周囲に酸素が存在しない雰囲気下で可塑化、又は前記一体化等の作業を行うことが好ましい。周囲に酸素が存在しない雰囲気的具体例としては、不活性ガス雰囲気、真空状態又は密閉状態などが挙げられる。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴン、二酸化炭素、ヘリウム等を使用する。

[0044] 高分子電解質を可塑化、又は前記一体化等の作業を行う温度は高分子電解質の耐熱性及び作業効率等を考慮して適宜設定されるが、一般に、50～200℃、好ましくは80～170℃、より好ましくは100～150℃である。

[0045] 高分子電解質は、通常使用される可塑化温度帯においては、酸化重合速度が比較的遅い。そのため、周囲に酸素が存在する雰囲気下で可塑化された場合でも、粘度が増大する速度は緩やかである。そのため、作業又は設備の簡便性が重視される場合は、可塑化又は一体化等の作業を大気又は空気を含む

雰囲気下にて行うことができる。

[0046] 本発明のバイオプラスチックは、室温環境下で固体になるように製造することができる。また、本発明のバイオプラスチックは、樹脂ペレット等の射出成形体の原材料として、又は工業製品の原材料として流通させるのに便利な形態になるように製造することができる。

[0047] <成形体>

本発明のバイオプラスチックは熱可塑性を有し、例えば、加熱して可塑化し、コーティング及び射出成形等の溶融成形方法又は熱プレス等の加熱加圧成形方法を使用して皮膜、立体形状又は板状に成形することができる。

[0048] 本発明のバイオプラスチックを可塑化する際の加熱温度は使用する成形方法に応じて適宜設定されるが、一般には、50～200℃、好ましくは80～170℃、より好ましくは100～150℃である。バイオプラスチックを可塑化する過程、又は可塑化してから成形が完了するまでに粘度又は可塑性を維持する場合は、バイオプラスチックは、周囲に酸素が存在しない雰囲気下で可塑化及び成形等の作業を行うことが好ましい。一方、上述した理由により、作業又は設備の簡便性が重視される場合は、可塑化及び成形等の作業を大気又は空気を含む雰囲気下にて行うことができる。

[0049] 成形されたプラスチックは、次いで、加熱して内部まで硬化させる。そうすることで、強靱な成形体が形成される。このようにして形成される本発明の成形体は、高い強度、高い弾性率及び高い耐熱性を示し、また、高い耐薬品性も示す。成形プラスチックの加熱は、例えば、空气中、又は酸素雰囲気のように、周囲に酸素が存在する環境下で行う。

[0050] 成形プラスチックの加熱温度は、成形プラスチックの形状、成形体の製造効率等を考慮して適宜調節されるが、一般に、80～300℃、好ましくは100～250℃、より好ましくは120～230℃である。加熱温度が高すぎる場合は、バイオプラスチックが部分的に分解、ガス化する可能性がある。

[0051] 成形プラスチックの加熱時間は、成形プラスチックの形状、成形体の製造

効率等を考慮して適宜調節されるが、一般に、30分～96時間、好ましくは1～46時間、より好ましくは1～24時間である。添加した酸素導入物質が熱に弱い場合、加熱時間が長すぎると強度が低下する可能性がある。

[0052] 本発明の成形体は表面にコーティングを形成してもよい。そうすることで、成形体内部への通気が遮断され、空気中の水分又は酸素の吸収による劣化及び酸化が防止されて、成形体の耐水性、耐薬品性及び耐久性等が向上する。

[0053] 成形体の表面に形成するコーティングの材料は、成形体内部への通気を遮断し、耐水性、耐薬品性に優れた塗料が好ましい。好ましいコーティング材料としては、具体的には、不飽和脂肪酸が挙げられる。不飽和脂肪酸は環境に与える負荷が低い材料であるため、本発明の目的に合致し、空気中の酸素と反応して耐水性塗膜を形成することができる。成形体の表面に形成するコーティングの材料は、環境負荷を小さくする観点から、より好ましくは、リノール酸、 α -リノレン酸及び γ -リノレン酸である。前記コーティングの材料は、例えば、スプレー等の塗布法を使用して成形体の表面に塗布し、必要に応じて加熱又は硬化させて、成膜することができる。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0054] <実施例1>

高分子電解質の製造

容量500mLのビーカーにリノール酸50mLを入れ、ラジカル開始剤として0.05% (w/w) の FeCl_3 を加えた。内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら、200°Cに加熱し、約1時間反応させた。リノール酸は茶色く着色した。

[0055] このリノール酸を各10mL分取し、0% (w/w)、1.0% (w/w)、2.5% (w/w)、5.0% (w/w) 及び25% (w/w) になる量で、水酸化ナトリウムを加えた。

[0056] 水酸化ナトリウムを加えた重合体を100℃で2時間攪拌しながら加熱し、その後、反応物を冷却した。25% (w/w) の試料は石鹸状に固まるので、一定の大きさまで砕いた。その後、各5mgをスライドガラス上にのせて薄くのぼしながら200℃30分加熱することでフィルム状に硬化した高分子電解質を得た。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。次いで、得られた高分子電解質の赤外線分光分析を行った。測定されたスペクトルを図1に示す。

[0057] 図1のスペクトルにおいて、水酸化ナトリウムの添加量が増加するに従って、カルボキシル基のC=O伸縮振動に由来する波長 1740 cm^{-1} のピークが減少し、カルボン酸アニオン基のC=O伸縮振動に由来する波長 1557 cm^{-1} のピークが増大している。このことから、脂肪酸の重合体のカルボキシル基は、実際に塩基性物質と反応して、カルボン酸アニオン基に変換されたことがわかる。

[0058] <実施例2>

成形体の製造（無定形酸素導入物質）

容量500mlのビーカーにリノール酸50mlを入れ、ラジカル開始剤として0.05% (w/w) の FeCl_3 を加えた。内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら、280℃に加熱し、約1時間30分反応させた。リノール酸は黒く着色し、粘り気が出た。これに2.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、引き続き1時間加熱し、その後、反応物を冷却して、常温にて固体の高分子電解質を得た。高分子電解質のカルボン酸アニオン基の含有率を計算すると、15.9%である。

[0059] この高分子電解質10mgをとり、1mlのTHFを添加し、25℃にて1時間振とうした後、上清20 μL をGPCカラム (Shodex KF-805L, 40℃) にてHPLC解析した。展開溶媒はTHFで、流速は1ml/min、検出は示差屈折検出器 (RI) で実施し、この条件で溶けだした高分子電解質のポリスチレン換算分子量を算出した。その結果、 $10^3\sim 10^8$ の広域に分子量の分布がみられた。この高分子電解質は、約100℃に加熱したところ流動性を示し、熱可塑性を有

していた。

[0060] 得られた高分子電解質に35% (w/w) のパルプ (日本製紙クレシア社製「キムタオル (商品名) 未晒し」、を水中でミキサーにて繊維の長さ約3mm程度まで切断し、乾燥させたもの) を加え、120℃に加熱して流動化し、パルプが均一に分散するまで混練した。

[0061] 混練物を縦72mm、横20mm及び厚さ2.8mmの板状に成形し、成形体を140℃にて1時間さらに160℃にて16時間加熱し、硬化を完了させた。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。

[0062] JISK7171を参考に成形体の3点曲げ試験を行った。板状成形体の曲げ強さは35MPa、曲げ弾性率は2125MPaであった。この条件における本発明の高分子電解質を原料とする成形体は一般的なポリエステルよりも高い強靱性を有し、高い強靱性を有することが確認された。

[0063] <実施例3>

成形体の製造 (無定形酸素導入物質)

容量500mlのビーカー7本にリノール酸各50mlを入れ、ラジカル開始剤として0.05% (w/w) のFeCl₃を加えた。内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら、280℃に加熱し、各約1時間30分反応させた。これにそれぞれ0%、0.2%、0.5%、1.0%、2.0%、15%、20% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、引き続き1時間加熱し、その後、反応物を冷却して、常温にて固体の高分子電解質を得た。

[0064] 得られた高分子電解質に35% (w/w) のパルプ (日本製紙クレシア社製「キムタオル (商品名) 未晒し」、を水中でミキサーにて繊維の長さ約3mm程度まで切断し、乾燥させたもの) を加え、120℃に加熱して流動化し、パルプが均一に分散するまで混練した。

[0065] 混練物を縦72mm、横11mm及び厚さ2.0mmの板状に成形し、成形体を140℃にて1時間さらに160℃にて16時間加熱し、硬化を完了させた。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。

[0066] J I S K 7 1 7 1 を参考に成形体の 3 点曲げ試験を行った。板状成形体の曲げ強さは表1のようになり、20% (w/w) の水酸化ナトリウムを添加した成形体では、非添加の0%の対照成形体と比較して曲げ強さが高まることは無く、それ以外の濃度の0.2%、0.5%、1.0%、2.0%、15% (w/w) 水酸化ナトリウムを添加した本発明の高分子電解質を原料とする成形体では非添加の0%の対照成形体と比較して曲げ強さの上昇がみられた。

[0067] [表1]

使用した高分子電解質中のNaOH濃度 (%)	カルボン酸アニオン基の含有率 (%)	曲げ強さ (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)
0(対照)	0	1.5	5
0.2	1.3	2.8	325
0.5	3.2	13.6	105
1.0	6.4	30.6	1750
2.0	13	39.1	1100
15	96	4.4	510
20	100 (飽和)	0.4	35

[0068] <実施例4>

成形体の製造 (無定形酸素導入物質)

容量500mlのビーカー4本にリノール酸50mlを入れ、ラジカル開始剤として0.05% (w/w) のFeCl₃を加えた。それぞれ非加熱の場合、および内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら1時間、1時間45分間、2時間30分280℃にて加熱した場合に分けた。2時間30分加熱したものはゲル化および粉末化した。各2.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、引き続き攪拌しながら1時間加熱し、その後、反応物を冷却して、常温にて固体の高分子電解質を得た。

[0069] この高分子電解質10mgをとり、1mLのTHFを添加し、25℃にて1時間振とうした後、上清20μLをGPCカラム (Shodex KF-805L, 40℃) にてHPLC解析した。展開溶媒はTHFで、流速は1 mL/min、検出はRIで実施し、この条件で溶けだした高分子電解質のポリスチレン換算分子量を算出した。その結果、図2のような微分分子量分布曲線が得られた。1時間の重合で得られた高分子電

解質 (LOW) は、25℃の常温でも流動性を示し、加熱すると粘性が下がることから熱可塑性を有していた。1時間45分間の重合で得られた高分子電解質 (Middle) は、約150℃の加熱で流動性を示し、熱可塑性を有していた。2時間30分間の重合で得られた高分子電解質 (High) は、約200℃の加熱でより柔軟になるものの、熱可塑性が不足していた。

[0070] 得られた高分子電解質に35% (w/w) のパルプ (日本製紙クレシア社製「キムタオル (商品名) 未晒し」、を水中でミキサーにて繊維の長さ約3mm程度まで切断し、乾燥させたもの) を加え、120℃に加熱して流動化し、パルプが均一に分散するまで混練した。

[0071] 混練物を縦72mm、横11mm及び厚さ3.0mmの板状に成形し、成形体を140℃にて1時間さらに160℃にて16時間加熱し、硬化を完了させた。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。非加熱の対照試料とパルプからなる成形体および2時間30分間の重合で得られた高分子電解質とパルプからなる成形体は、硬化中にひび割れてしまった。

[0072] 1時間の重合で得られた高分子電解質および1時間45分間の重合で得られた高分子電解質を原料とした場合は成形が達成されたため、JISK7171を参考に、3点曲げ試験を行った。その結果、1時間の重合で得られた高分子電解質を原料とした成形体の曲げ強さは19MPa、曲げ弾性率は385MPaで、1時間45分間の重合で得られた高分子電解質を原料とした成形体の曲げ強さは64MPa、曲げ弾性率は1445MPaであった。これらの結果から本発明の高分子電解質はTHF溶出時に 10^4 以上のポリスチレン換算分子量を含み、かつ 10^8 を超えないポリスチレン換算分子量分布となった際に優れた成形性と強靱性を示すことがわかった。

[0073] <実施例5>

成形体の製造 (無定形酸素導入物質)

容量500mlのビーカーにリノレン酸50mlを入れ、ラジカル開始剤として0.05% (w/w) の $FeCl_3$ を加えた。内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら、280℃に加熱し、約1時間30分反応さ

せた。リノレン酸は黒く着色し、粘り気が出た。これに2.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、引き続き1時間加熱し、その後、反応物を冷却して、常温にて固体の高分子電解質を得た。

[0074] 得られた高分子電解質に35% (w/w) のパルプ（日本製紙クレシア社製「キムタオル（商品名）未晒し」、を水中でミキサーにて繊維の長さ約3mm程度まで切断し、乾燥させたもの）を加え、120℃に加熱して流動化し、パルプが均一に分散するまで混練した。

[0075] 混練物を縦72mm、横11mm及び厚さ2.8mmの板状に成形し、成形体を140℃にて1時間さらに160℃にて16時間加熱し、硬化を完了させた。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。

[0076] JISK7171を参考に成形体の3点曲げ試験を行った。板状成形体の曲げ強さは22MPa、曲げ弾性率は1290MPaで、リノール酸と同様に一定の強靱性を有することが確認された。

[0077] <実施例6>

成形体の製造（無定形酸素導入物質）

容量500mlのビーカーにリノール酸50mlを入れ、ラジカル開始剤として0.05% (w/w) のFeCl₃を加えた。内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら、280℃に加熱し、約1時間30分反応させた。これに2.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、引き続き1時間加熱し、その後、反応物を冷却して、常温にて固体の高分子電解質を得た。

[0078] 得られた高分子電解質に35% (w/w) のパルプ（日本製紙クレシア社製「キムタオル（商品名）未晒し」、を水中でミキサーにて繊維の長さ約3mm程度まで切断し、乾燥させたもの）を加え、120℃に加熱して流動化し、パルプが均一に分散するまで混練した。

[0079] 混練物を縦72mm、横20mm及び厚さ20mmの棒状に成形し、140℃にて1時間さらに160℃にて16時間加熱し、硬化を完了させた。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。その後、中心部から縦72mm、横1

0 mm及び厚さ2.0 mmの板状となるよう切り出した。

[0080] J I S K 7 1 7 1 を参考に成形体の3点曲げ試験を行った。板状成形体の曲げ強さは36 MPa、曲げ弾性率は3770 MPaで、成形物の内部が十分に硬化していることが確認された。

[0081] <実施例7>

成形体の製造（無定形酸素導入物質）

容量500 mlのビーカー2つに各リノール酸50 mlを入れ、ラジカル開始剤として0.05% (w/w) のFeCl₃を加えた。内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら、280℃に加熱し、約1時間30分反応させた。これに2.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、引き続き1時間加熱し、その後、反応物を冷却して、常温にて固体の高分子電解質を得た。

[0082] 得られた高分子電解質にそれぞれ50% (w/w) のセルロース粉末（富士フィルム和光純薬社製「セルロース、粉末、38um(400mesh)通過」、あるいは50% (w/w) の炭素繊維断片（吉野社製「炭素繊維チョップ3mm」）を加え、120℃に加熱して流動化し、それぞれ均一に分散するまで混練した。

[0083] セルロース粉末混練物を縦72 mm、横10 mm及び厚さ2.0 mmの板状に成形し、炭素繊維断片混練物を縦72 mm、横10 mm及び厚さ1.5 mmの板状に成形した。各成形体を140℃にて1時間さらに160℃にて16時間加熱し、硬化を完了させた。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。

[0084] J I S K 7 1 7 1 を参考に成形体の3点曲げ試験を行った。セルロース粉末との成形体の曲げ強さは86 MPa、曲げ弾性率は3860 MPaであった。また、炭素繊維断片との成形体の曲げ強さは96 MPa、曲げ弾性率は1485 MPaであった。この条件におけるセルロース粉末との成形体および炭素繊維断片との成形体はそれぞれ密度が0.7 cm³/g、0.8 cm³/gで、極めて軽量かつ高い強靱性を有することが確認された。

[0085] <実施例 8>

成形体の製造（無定形酸素導入物質）

容量 500 ml のビーカーにリノール酸 50 ml を入れ、ラジカル開始剤として 0.05% (w/w) の FeCl_3 を加えた。内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら、280℃に加熱し、約 1 時間 30 分反応させた。これに 2.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、引き続き 1 時間加熱し、その後、反応物を冷却して、常温にて固体の高分子電解質を得た。

[0086] 得られた高分子電解質に 50% (w/w) のセルロース粉末（富士フィルム和光純薬社製「セルロース、粉末、38um(400mesh)通過」）を加え、120℃に加熱して流動化し、均一に分散するまで混練した。さらに発泡させるため水を混練物の重量の 20% (w/w) 程度加えて混練した。

[0087] セルロース粉末混練物を縦 72 mm、横 10 mm 及び厚さ 2.0 mm の板状に成形し、成形体を 140℃にて 1 時間さらに 160℃にて 16 時間加熱し、発泡および硬化を完了させた。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。

[0088] JISK 7171 を参考にこの発泡体の 3 点曲げ試験を行った。発泡体の曲げ強さは 6 MPa、曲げ弾性率は 85 MPa であった。この条件における発泡体は密度が 0.4 cm³/g で、軽量かつ一定の強靱性を有することが確認された。

[0089] <実施例 9>

成形体の製造（無定形酸素導入物質、嫌気条件下可塑化）

容量 500 ml のビーカー 2 つに各リノール酸 50 ml を入れ、ラジカル開始剤として 0.05% (w/w) の FeCl_3 を加えた。内容物を攪拌することで空気中の酸素を混ぜ込みながら、280℃に加熱し、約 1 時間 30 分反応させた。これに 2.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、引き続き 2 時間加熱し、その後、反応物を冷却して、常温にて硬い、ペレット状の固体の高分子電解質を得た。

[0090] 得られた高分子電解質にそれぞれ 50% (w/w) のセルロース粉末（富

士フィルム和光純薬社製「セルロース、粉末、38 μ m(400 mesh)通過」を加えた。得られた高分子電解質は粘度が低く、酸素存在下ではさらに重合が進み、混練が困難になる可能性があったため、耐熱性のオートクレーブバックに容器ごと覆った状態で窒素を封入し、嫌気条件下にて120 $^{\circ}$ Cに加熱して流動化し、それぞれ均一に分散するまで混練した。

[0091] セルロース粉末混練物を縦72mm、横10mm及び厚さ2.0mmの板状に成形した。各成形体を140 $^{\circ}$ Cにて1時間さらに180 $^{\circ}$ Cにて1時間加熱し、硬化を完了させた。

[0092] JISK7171を参考に成形体の3点曲げ試験を行った。セルロース粉末との成形体の曲げ強さは80MPa、曲げ弾性率は3633MPaであった。この結果から、重合が進み、混練時の粘度が低い当該の高分子電解質であっても、嫌気下に置くことで更なる重合化による粘度の低下を抑制し、最終的な成形物の強度に影響がない程度に十分混練することが可能であることが確認された。

[0093] <実施例10>

成形体の製造（有形酸素導入物質）

容量500mlのビーカーにリノール酸50mlを入れ、ラジカル開始剤として0.05%（w/w）のFeCl₃を加えた。内容物に、2.5%（w/w）の水酸化ナトリウムを加え、30分間200 $^{\circ}$ Cで加熱および攪拌することで溶かした。

[0094] 得られた高分子電解質原料を等量（50%（w/w））の綿製ガーゼ（スズラン社製「ガーゼハンカチ」）に塗布し、キムタオル（商品名、日本製紙クレシア社製）で挟んで100Pa程度の圧を5分かけて余剰量の高分子電解質原料を除いた。その後、約3mm厚となるようにこの高分子電解質を含むガーゼ重ね、140 $^{\circ}$ Cにて1時間、さらに180 $^{\circ}$ Cにて1時間加熱した。

[0095] 得られたわずかに熱可塑性を残すスポンジ状成形体を3等分し、これを250 $^{\circ}$ C下でそれぞれ3.0mm、1.5mm、1.0mmの厚みとなるよう10分間プレスし、それぞれ密度が0.13cm³/g、0.26cm³/g、

0.39 cm³/gの硬化が完了した成形体を得た。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。

[0096] J I S K 7 1 7 1 を参考に、得られた密度が各0.13 cm³/g、0.26 cm³/g、0.39 cm³/gの成形体の3点曲げ試験を行った。曲げ強さはそれぞれ0.4 MPa、1.6 MPa、35.7 MPaで、曲げ弾性率はそれぞれ5 MPa、95 MPa、3900 MPaとなり、プレスの圧力を変化させることで任意の密度と強度を持つ成形体を作製できることが確認された。また、条件によってはフォーム材になりうることや、一般的なポリプロピレンやポリエチレンの半分程度の重さで同程度の強度になりうるということが確認された。

[0097] <実施例 1 1 >

成形体の製造（有形酸素導入物質）

容量500 mlのビーカーにリノール酸50 mlを入れ、ラジカル開始剤として0.05% (w/w) のFeCl₃を加えた。内容物に、2.5% (w/w) の水酸化ナトリウムを加え、30分間200℃で加熱および攪拌することで溶かした。

[0098] 得られた高分子電解質原料を等量（50% (w/w)）の綿製タコ糸（三友産業社製「太さ1 mm 6号」）に含浸させ、キムタオル（商品名、日本製紙クレシア社製）で挟んで100 Pa程度の圧をかけて余剰量の高分子電解質原料を除いた。その後、140℃にて1時間、さらに180℃にて1時間加熱した。

[0099] 得られたわずかに熱可塑性を残すひもを、150 mmごとに折り返すことで半径10 mm程度に束ね、250℃下で1.0 mmの厚みとなるよう10分間プレスし、密度が1.30 cm³/gの硬化が完了した板状の成形体を得た。実験操作は全て空気雰囲気下で行った。

[0100] J I S K 7 1 7 1 を参考に3点曲げ試験を行った。ひもに対し垂直方向の曲げ強さは115.2 MPa、で、曲げ弾性率は9635 MPaとなり、ひも状の原料から十分な強度を持つ成形体を作製できることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 16個以上の炭素原子と2個以上の二重結合とカルボキシル基とを有する脂肪酸の一部重合体を有する高分子電解質であって、該カルボキシル基は、その一部が塩基性物質で中和されてカルボン酸アニオン基に変換されているものである、高分子電解質。
- [請求項2] ラジカル重合体である請求項1に記載の高分子電解質。
- [請求項3] 前記塩基性物質はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む物質である請求項1又は2に記載の高分子電解質。
- [請求項4] 前記脂肪酸は植物に由来するものである請求項1～3のいずれか一項に記載の高分子電解質。
- [請求項5] 前記脂肪酸はリノール酸又はリノレン酸である請求項1～4のいずれか一項に記載の高分子電解質。
- [請求項6] $10^3 \sim 10^9$ のポリスチレン換算分子量を有する請求項1～5のいずれか一項に記載の高分子電解質。
- [請求項7] 1.3～96%のカルボン酸アニオン基の含有率を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の高分子電解質。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の高分子電解質を含むバイオプラスチック。
- [請求項9] 酸素導入物質を含む請求項8に記載のバイオプラスチック。
- [請求項10] 酸素導入物質は高分子電解質を基準にして2.5～80% (w/w)の量で含まれる請求項9に記載のバイオプラスチック。
- [請求項11] 請求項8～10のいずれか一項に記載のバイオプラスチックの硬化体を含んでなる成形体。
- [請求項12] 16個以上の炭素原子と2個以上の二重結合とカルボキシル基とを有する脂肪酸を部分的に重合させる工程；及び
脂肪酸の一部重合体と塩基性物質とを反応させる工程；
を包含する、高分子電解質の製造方法。
- [請求項13] 請求項1～7のいずれか一項に記載の高分子電解質を可塑化する工

程；及び

可塑化した高分子電解質と酸素導入物質とを一体化する工程；
を包含する、バイオプラスチックの製造方法。

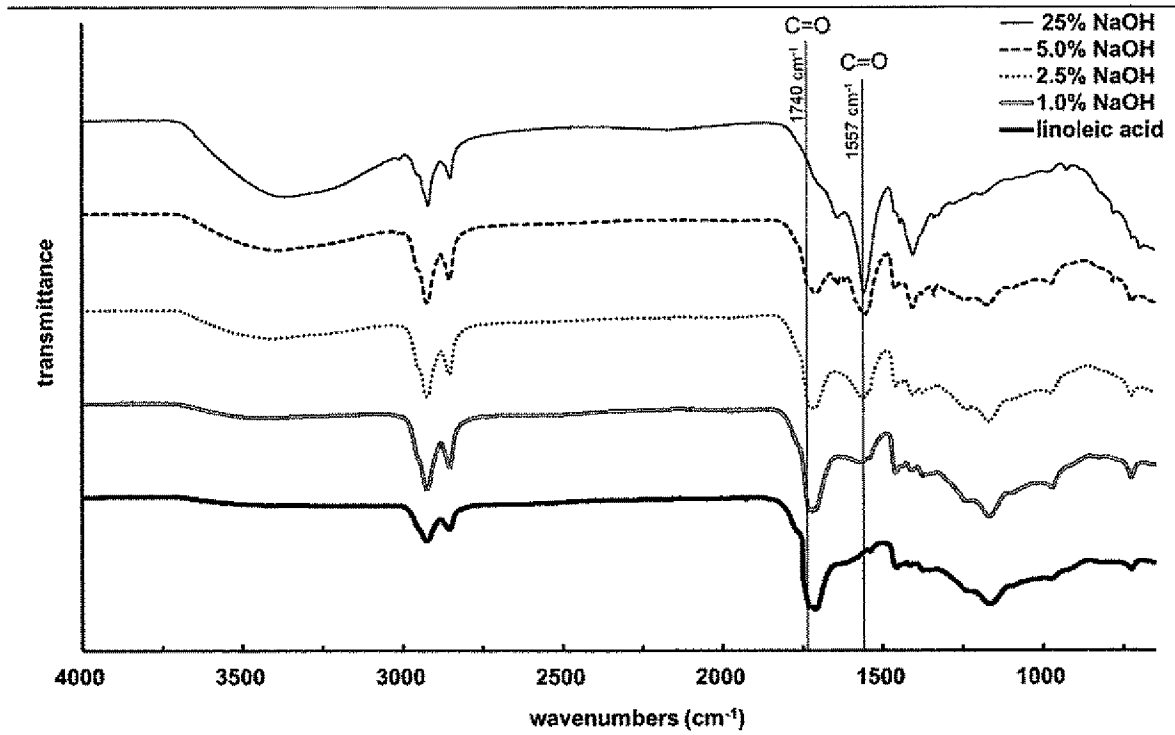
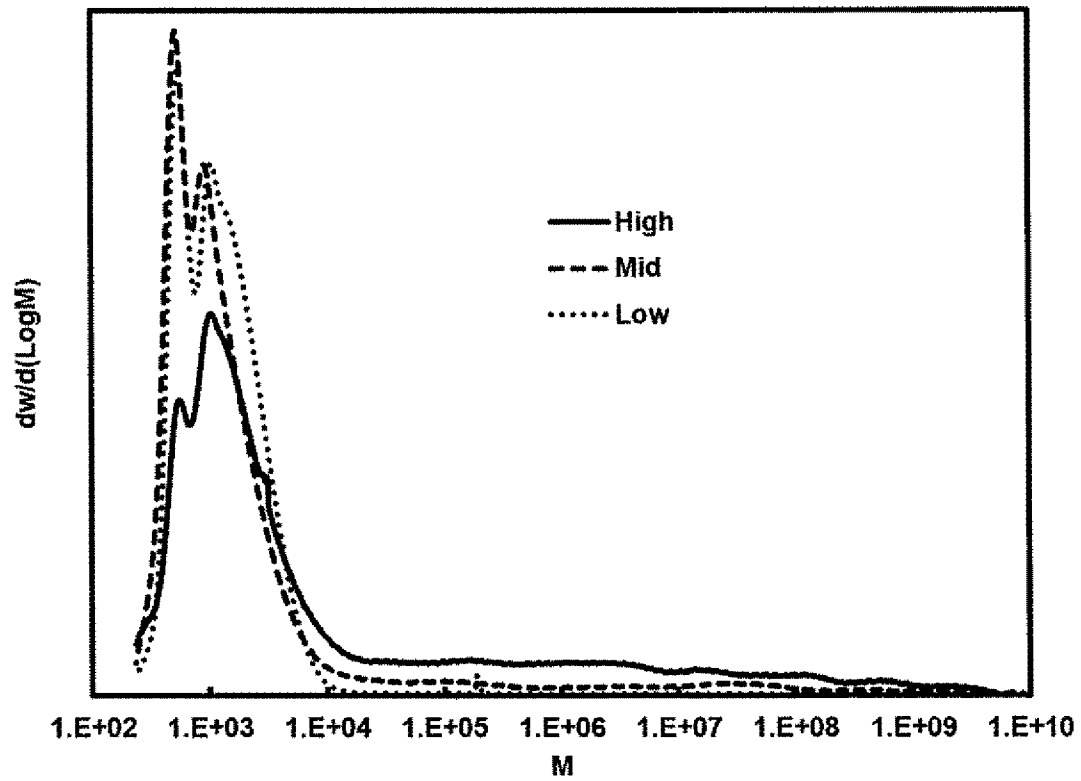
[請求項14]

請求項8～10のいずれか一項に記載のバイオプラスチックを可塑化する工程；

可塑化したバイオプラスチックを成形する工程；及び

得られる成形プラスチックを硬化させる工程；

を包含する、成形体の製造方法。

[]1[]2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 36/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 36/20</i> (2006.01)i; <i>C08F 36/22</i> (2006.01)i; <i>C08L 47/00</i> (2006.01)i FI: C08F36/00; C08F36/20; C08F36/22; C08L47/00		
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) C08F6/00-246/00; C08F301/00; C08L1/00-101/16		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-528609 A (ALDIVIA SA) 03 September 2002 (2002-09-03) claims, paragraphs [0021], [0053], [0064]-[0072]	1-8, 11, 12 9, 10, 13, 14
X A	JP 07-304867 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 21 November 1995 (1995-11-21) claims, paragraph [0029], examples	1, 2, 4-8, 11, 12 3, 9, 10, 13, 14
A	JP 51-066303 A (MIYOSHI OIL & FAT CO., LTD.) 08 June 1976 (1976-06-08) claims	1-14
A	JP 07-304827 A (LION CORP.) 21 November 1995 (1995-11-21) claims	1-14
A	VILELA, Carla et al., Polymers and copolymers from fatty acid-based monomers, Industrial Crops and Products, 08 April 2010, vol. 32, Issue 2, pp. 97-104, ISSN 0926-6690 in particular, abstract	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 26 October 2022		Date of mailing of the international search report 08 November 2022
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/JP2022/031675

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2002-528609	A	03 September 2002	US 6656980 B1 claims, column 2, line 60 to column 3, line 2, column 5, lines 52-59, column 7, line 1 to column 8, line 25 WO 2000/026265 A1 EP 1151018 A1 CN 1334828 A JP 2015-129302 A	
JP	07-304867	A	21 November 1995	(Family: none)	
JP	51-066303	A	08 June 1976	(Family: none)	
JP	07-304827	A	21 November 1995	US 5798434 A claims WO 1995/025133 A1 EP 751158 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 36/00(2006.01)i; C08F 36/20(2006.01)i; C08F 36/22(2006.01)i; C08L 47/00(2006.01)i FI: C08F36/00; C08F36/20; C08F36/22; C08L47/00		
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）） C08F6/00-246/00; C08F301/00; C08L1/00-101/16 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2002-528609 A (アルデイヴィア・エス・ア) 03.09.2002 (2002-09-03) 特許請求の範囲, [0021], [0053], [0064]-[0072]	1-8, 11, 12 9, 10, 13, 14
X A	JP 07-304867 A (日産化学工業株式会社) 21.11.1995 (1995-11-21) 特許請求の範囲, [0029], 実施例	1, 2, 4-8, 11, 12 3, 9, 10, 13, 14
A	JP 51-066303 A (ミヨシ油脂株式会社) 08.06.1976 (1976-06-08) 特許請求の範囲	1-14
A	JP 07-304827 A (ライオン株式会社) 21.11.1995 (1995-11-21) 特許請求の範囲	1-14
A	VILELA, Carla et al., Polymers and copolymers from fatty acid-based monomers, Industrial Crops and Products, 2010.04.08, Volume 32, Issue 2, Pages 97-104, ISSN 0926-6690 特にABSTRACT	1-14
<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	26.10.2022	国際調査報告の発送日 08.11.2022
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） 常見 優 4J 3340 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/JP2022/031675

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2002-528609	A	03.09.2002	US 6656980 B1 Claims, column 2, line 60 - column 3, line 2, column 5, line 52 - 59, column 7, line 1 - column 8, line 25 WO 2000/026265 A1 EP 1151018 A1 CN 1334828 A JP 2015-129302 A	
JP	07-304867	A	21.11.1995	(ファミリーなし)	
JP	51-066303	A	08.06.1976	(ファミリーなし)	
JP	07-304827	A	21.11.1995	US 5798434 A Claims WO 1995/025133 A1 EP 751158 A1	