

(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  
2020年4月30日(30.04.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/085360 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08G 69/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/041465
- (22) 国際出願日: 2019年10月23日(23.10.2019)
- (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 2018-200983 2018年10月25日(25.10.2018) JP  
特願 2019-076575 2019年4月12日(12.04.2019) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.)  
[JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1  
丁目 5 0 番地 Hyogo (JP).

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, 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))

- (72) 発明者: 中井 誠 (NAKAI Makoto); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 田窪 由紀 (TAKUBO Yuki); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 八木 優介 (YAGI Yusuke); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜 2 3 番地 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所 (MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500004 大阪府大阪市西区靱本町 1 丁目 1 1 番 7 号 信濃橋三井ビルディング 3 階 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, 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, 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,

(54) Title: FLEXIBLE POLYAMIDE

(54) 発明の名称: 柔軟性ポリアミド

(57) Abstract: A flexible polyamide includes a unit consisting of an aliphatic dicarboxylic acid (A1) having 18 or more carbon atoms and/or a unit consisting of an aliphatic diamine (B1) having 18 or more carbon atoms, wherein the total amount of the unit consisting of (A1) and the unit consisting of (B1) in the polyamide is 10%-90% by mass, and the melting point of the polyamide is 240°C or higher.

(57) 要約: 炭素数 18 以上の脂肪族ジカルボン酸 (A1) からなる単位および/または炭素数 18 以上の脂肪族ジアミン (B1) からなる単位を含むポリアミドであって、ポリアミドにおける、(A1) からなる単位の含有量と (B1) からなる単位の含有量の合計が 10~90 質量% であり、融点が 240°C 以上であることを特徴とする柔軟性ポリアミド。



WO 2020/085360 A1

## 明 細 書

発明の名称：柔軟性ポリアミド

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性が高く、柔軟性を有するポリアミドに関する。

### 背景技術

[0002] ハードセグメントとソフトセグメントをあわせ持ち、各セグメントが相分離構造を形成する熱可塑性ポリアミドは、溶融加工が容易であり、柔軟性が高いことから、チューブ・ホース類、シューズ、シール材等の用途に用いられている。前記熱可塑性ポリアミドは、ハードセグメントが、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12などの結晶性ポリアミドで構成され、ソフトセグメントが、ポリエーテルからなるブロック共重合体などで構成されることが多く、ハードセグメントとソフトセグメントとの結合がエステル結合であることが多い。

[0003] しかしながら、上記構造からなる熱可塑性ポリアミド樹脂は、ハードセグメントとソフトセグメントを有する熱可塑性ポリエステルに比べると、融点が低く、耐熱性が低いという問題がある。

[0004] 高融点のポリアミドの製造には、高温での重合が必要である。しかしながら、重合温度が高いと、縮合反応で生じる水分や、原料モノマーに含まれるアミノ基や、ポリアミドの加水分解で生じるアミノ基によって、ソフトセグメントは、分解され、セグメント長が短くなり、その結果、得られるポリアミドは、分子量が低下して、性能が不十分となるという問題があった。

[0005] 耐熱性が高く、ハードセグメントとソフトセグメントを有する熱可塑性ポリアミドとして、例えば、特許文献1に、脂肪族ポリアミド形成性モノマーからなる単位、ポリカーボネートジオールからなる単位、およびジカルボン酸からなる単位を含有するポリアミドが開示されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-12800号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に開示された熱可塑性ポリアミドは、従来よりも融点が高くなるものの最高でも融点が163℃であり、耐熱性が不十分であった。

[0008] 本発明は、前記の問題点を解決しようとするものであり、重合中に分解しやすいポリエーテル成分やポリエステル成分を含有せずに、柔軟性が高いモルホロジーとして好ましいとされる、ソフトセグメントとハードセグメントの相分離構造を形成し、柔軟性に優れ、かつ、融点が高いポリアミドを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、炭素数18以上の脂肪族ジカルボン酸からなる単位および／または炭素数18以上の脂肪族ジアミンからなる単位を10～90質量%含むポリアミドが、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

[0010] すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 炭素数18以上の脂肪族ジカルボン酸(A1)からなる単位および／または炭素数18以上の脂肪族ジアミン(B1)からなる単位を含むポリアミドであって、

ポリアミドにおける、炭素数18以上の脂肪族ジカルボン酸(A1)からなる単位の含有量と炭素数18以上の脂肪族ジアミン(B1)からなる単位の含有量の合計が10～90質量%であり、

融点が240℃以上であることを特徴とする柔軟性ポリアミド。

(2) 引張破断伸度が30%以上であることを特徴とする(1)記載の柔軟性ポリアミド。

(3) 炭素数18以上の脂肪族ジカルボン酸(A1)がダイマー酸であることを特徴とする(1)または(2)記載の柔軟性ポリアミド。

(4) 炭素数 18 以上の脂肪族ジアミン (B 1) がダイマージアミンであることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の柔軟性ポリアミド。

(5) 炭素数 12 以下のジカルボン酸 (A 2) からなる単位を含むことを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の柔軟性ポリアミド。

(6) 炭素数 12 以下のジアミン (B 2) からなる単位を含むことを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の柔軟性ポリアミド。

(7) 炭素数 12 以下のジカルボン酸 (A 2) がテレフタル酸であることを特徴とする (5) 記載の柔軟性ポリアミド。

(8) 炭素数 12 以下のジアミン (B 2) が 1, 10-デカンジアミンであることを特徴とする (6) 記載の柔軟性ポリアミド。

(9) ポリエーテルまたはポリエステルからなるセグメントを含まないことを特徴とする (1) ~ (8) のいずれかに記載の柔軟性ポリアミド。

(10) 上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の柔軟性ポリアミドを成形してなる成形体。

(11) 上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の柔軟性ポリアミドを製造するための方法であって、ポリアミドの融点以下の温度で重合することを特徴とする柔軟性ポリアミドの製造方法。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、重合中に分解しやすいポリエーテル成分やポリエステル成分を含まずに、炭素数 18 以上の脂肪族ジカルボン酸からなる単位および／または炭素数 18 以上の脂肪族ジアミンからなる単位を特定量含むため、柔軟性に優れ、かつ、高融点であるポリアミドを提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0012] 本発明のポリアミドは、炭素数 18 以上の脂肪族ジカルボン酸 (A 1) からなる単位および／または炭素数 18 以上の脂肪族ジアミン (B 1) からなる単位を含むことが必要である。本発明のポリアミドにおいて、上記 (A 1) からなる単位および／または (B 1) からなる単位は、ソフトセグメントを形成する。

[0013] 本発明のポリアミドにおける、(A1) からなる単位の含有量と (B1) からなる単位の含有量の合計は、10～90質量%であることが必要であり、15～80質量%であることが好ましく、40～80質量%であることがより好ましく、50～75質量%であることがさらに好ましい。本発明のポリアミドは、上記含有量の合計が10質量%未満であると、柔軟性が低下し、一方、上記含有量の合計が90質量%を超えると、耐熱性が低下する。

[0014] 本発明のポリアミドは、柔軟性や伸びの点から、炭素数が18以上の脂肪族ジカルボン酸 (A1) からなる単位と炭素数が脂肪族ジアミン (B1) からなる単位とを同時に含有することが好ましく、質量比 ((A1) からなる単位 / (B1) からなる単位) は、90 / 10～10 / 90であることが好ましく、70 / 30～10 / 90であることがより好ましく、50 / 50～10 / 90であることがさらに好ましい。

なお、炭素数が18以上の脂肪族ジカルボン酸 (A1) からなる単位を単独で含有するよりも、炭素数が18以上の脂肪族ジアミン (B1) からなる単位を単独で含有する方が、柔軟性や耐熱性の点から、好ましい。

[0015] 炭素数18以上の脂肪族ジカルボン酸 (A1) は、カルボキシル基以外は全て炭化水素からなるものが好ましく、例えば、ヘキサデカンジカルボン酸 (炭素数18)、オクタデカンジカルボン酸 (炭素数20)、ダイマー酸 (炭素数36) が挙げられる。

中でも、柔軟性が高いポリアミドが得られることから、(A1) は、炭素数が20以上であるものがより好ましく、ダイマー酸であることがさらに好ましい。ダイマー酸は、不飽和結合を有するものであってもよいが、着色しにくいことから、水添してすべての炭素-炭素結合が飽和結合であるものが好ましい。

[0016] 炭素数18以上の脂肪族ジアミン (B1) は、アミノ基以外は全て炭化水素からなるものが好ましく、例えば、オクタデカンジアミン (炭素数18)、エイコサンジアミン (炭素数20)、ダイマージアミン (炭素数36) が挙げられる。

中でも、含有量が少なくても柔軟性が高いポリアミドが得られることから、(B 1) はダイマージアミンであることが好ましい。ダイマージアミンは、ダイマー酸をアンモニアと反応させたのち、脱水し、ニトリル化し、還元することにより製造することができる。ダイマージアミンは、不飽和結合を有するものであってもよいが、着色しにくいことから、水添してすべての結合が飽和結合であるものが好ましい。

[0017] 本発明のポリアミドにおいて、炭素数 18 以上の脂肪族ジカルボン酸 (A 1) からなる単位と炭素数 18 以上の脂肪族ジアミン (B 1) からなる単位以外の単位は、主にハードセグメントを形成する。

ハードセグメントを構成する単位は、特に限定されないが、炭素数 12 以下のジカルボン酸 (A 2) からなる単位や、炭素数 12 以下のジアミン (B 2) からなる単位であることが好ましい。

炭素数 12 以下のジカルボン酸 (A 2) としては、例えば、セバシン酸 (炭素数 10)、アゼライン酸 (炭素数 9)、アジピン酸 (炭素数 6)、テレフタル酸 (炭素数 8)、イソフタル酸 (炭素数 8)、オルトフタル酸 (炭素数 8) が挙げられる。中でも、柔軟性が向上することから、炭素数 8 以上のジカルボン酸を含むことが好ましい。

また、炭素数 12 以下のジアミン (B 2) としては、ドデカンジアミン (炭素数 12)、ウンデカンジアミン (炭素数 11)、デカンジアミン (炭素数 10)、ノナンジアミン (炭素数 9)、オクタンジアミン (炭素数 8)、ヘキサンジアミン (炭素数 6)、ブタンジアミン (炭素数 4) が挙げられる。中でも、柔軟性が向上することから、炭素数 8 以上のジアミンを含むことが好ましい。

[0018] 本発明において、ハードセグメントは、高結晶性のポリアミドを構成する単位からなることが好ましい。高結晶性のポリアミドは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンからなる半結晶性ポリアミドであることが好ましく、例えば、ポリアミド 4 T、ポリアミド 9 T、ポリアミド 10 T、ポリアミド 12 T が挙げられ、中でも、耐熱性と結晶性のバランスがよいことから、ポリ

アミド 10T が好ましい。したがって、ハードセグメントを構成する (A 2) は、テレフタル酸であることが好ましく、(B 2) は、ブタンジアミン、ノナンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミンであることが好ましく、1, 10-デカンジアミンであることがより好ましい。

ハードセグメントを構成する単位が、高結晶性のポリアミドを構成する単位であることにより、得られるポリアミドは、耐熱性が向上し、ハードセグメントとソフトセグメントの相分離構造の形成が促進され、柔軟性が向上する。

炭素数 18 以上の脂肪族ジカルボン酸 (A 1) からなる単位および／または炭素数 18 以上の脂肪族ジアミン (B 1) からなる単位からなるソフトセグメントは、ポリエーテルやポリエステルからなるソフトセグメントと比較すると、セグメント長が短くなる傾向がある。ソフトセグメントは、セグメント長が短くなると、ハードセグメントとの相分離構造を形成することが難しくなることがある。しかしながら、本発明においては、ハードセグメントを構成する単位を、高結晶性のポリアミドを構成する単位にすることにより、ソフトセグメント長が短くても、相分離構造を形成することができる。

[0019] 本発明のポリアミドは、重合時に分解しやすいポリエーテルやポリエステルからなるセグメントを含有しないことが好ましい。ポリエーテルとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレングリコールが挙げられ、ポリエステルとしては、ポリエチレンアジペート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリエチレンセバケートが挙げられる。ポリエーテルやポリエステルからなるセグメントを含有するポリアミドは、重合温度が高いと、分解することがある。

[0020] 本発明のポリアミドは、重合度調整や、製品の分解抑制や、着色抑制等の目的で、末端封鎖剤を含有してもよい。末端封鎖剤としては、例えば、酢酸、ラウリル酸、安息香酸、ステアリン酸等のモノカルボン酸、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ステアリルアミン等のモノアミンが

挙げられる。末端封鎖剤は単独で用いてよいし、併用してもよい。末端封鎖剤の含有量は、特に限定されないが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル量に対して0～10モル%である。

[0021] 本発明のポリアミドは、添加剤を含有してもよい。添加剤としては、ガラス繊維や炭素繊維等の繊維状補強材、タルク、膨潤性粘土鉱物、シリカ、アルミナ、ガラスビーズ、グラファイト等の充填材、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、酸化防止剤、耐熱老化剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤が挙げられる。添加剤は、重合時に含有させてもよいし、重合後溶融混練等により含有させてもよい。

[0022] 本発明のポリアミドは、耐熱性に優れるものであり、耐熱性の指標となる融点は、240℃以上であることが必要であり、250℃以上であることが好ましく、270℃以上であることがより好ましく、300℃以上であることがさらに好ましい。

[0023] 本発明のポリアミドは、柔軟性に優れるものであり、柔軟性の指標となる引張破断伸度は、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、100%以上であることがさらに好ましい。引張破断伸度が30%未満のポリアミドは、柔軟材料としての性能が不十分となることがある。

[0024] 本発明のポリアミドは、柔軟性の指標となるショアーD硬度が、80以下であることが好ましく、70以下であることがより好ましく、60以下であることがさらに好ましい。

また、本発明のポリアミドは、同じく柔軟性の指標となる引張弾性率が、1800MPa以下であることが好ましく、1200MPa以下であることがより好ましく、600MPa以下であることがさらに好ましく、400MPa以下であることが最も好ましい。

[0025] 本発明のポリアミドを製造する方法は、特に限定されず、通常のポリアミドの重合方法により製造することができ、例えば、攪拌機を備えた圧力容器や連続重合設備を用いて、原料モノマーを加熱しながら縮合水を系外に除去

して重合する方法が挙げられる。

[0026] 本発明のポリアミドの製造において、必要に応じて、触媒を用いてもよい。触媒としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸またはそれらの塩が挙げられる。触媒の含有量は、特に限定されないが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル量に対して2モル%以下である。

また、本発明のポリアミドの製造において、必要に応じて、有機溶媒や水を加えてもよい。

[0027] 本発明のポリアミドの製造において、重合は、密閉系でおこなってもよいし、常圧でおこなってもよい。密閉系でおこなう場合、モノマーの揮発や縮合水の発生等で圧力が上昇することがあるので、適宜圧力を制御することが好ましい。一方、用いるモノマーの沸点が高く、加圧しなくてもモノマーが系外に流出しない場合、常圧で重合することができる。例えば、原料モノマーが、ダイマー酸、ダイマージアミン、テレフタル酸、デカンジアミンの組み合わせである場合、常圧で重合することができる。

[0028] 本発明のポリアミドの製造においては、酸化劣化を防ぐため、窒素雰囲気下または真空中で重合をおこなうことが好ましい。

[0029] 重合温度は、特に限定されないが、通常、150～300℃である。得られるポリアミドの分解や劣化反応を抑制するため、300℃を超えない温度でおこなうことが好ましい。

本発明の製造方法においては、ポリアミドの融点以下の温度で重合をおこなうことが好ましい。ポリアミドの融点以下の温度で重合すると、ハードセグメント成分は析出したままであるが、ソフトセグメント成分は溶融状態にあるので、反応物全体としては流動性がある。このため、既存のポリアミドの溶融重合の設備とプロセスで重合をおこなうことができる。なお、この場合、ハードセグメントの重合は固相重合のような形で進行する。融点以下の温度で重合をおこなう方法は、重合温度が高くなり分解しやすい、280℃以上の高融点のポリアミドの重合において、特に効果的である。

[0030] 重合したポリアミドは、ストランド状に押出しペレットとしてもよいし、

ホットカット、アンダーウォーターカットしてペレットとしてもよい。

[0031] 本発明の製造方法においては、さらに、高分子量化するために、固相重合をおこなってもよい。固相重合は、重合時の粘度が高粘度であり操作が困難になる場合等に、特に効果的である。固相重合は、不活性ガス流通下または減圧下で、樹脂の融点未満の温度で30分以上加熱することによりおこなうことが好ましく、1時間以上加熱することによりおこなうことがより好ましい。

[0032] 本発明のポリアミドは、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、焼結成形法等により成形体とすることができる。中でも、機械的特性、成形性の向上効果が大きいことから、射出成形法が好ましい。射出成形機としては、特に限定されないが、例えば、スクリーインライン式射出成形機またはプランジャ式射出成形機が挙げられる。射出成形機のシリンダー内で加熱溶融されたポリアミドは、ショットごとに計量され、金型内に溶融状態で射出され、所定の形状で冷却、固化された後、成形体として金型から取り出される。射出成形時のヒータ設定温度は、融点以上とすることが好ましい。

[0033] 本発明のポリアミドを加熱溶融する場合、十分に乾燥されたペレットを用いることが好ましい。ペレットは、含有する水分量が多いと、射出成形機のシリンダー内で発泡し、最適な成形体を得ることが困難となることがある。射出成形に用いるペレットの水分率は、ポリアミド100質量部に対して、0.3質量部未満であることが好ましく、0.1質量部未満であることがより好ましい。

[0034] 本発明のポリアミドは、柔軟性に優れ、かつ、高融点であるために、耐熱性のエラストマーとしても用いることができ、具体的には、フューエルチューブ、ブレーキ配管、吸排気系部品等、吸排気系配管、制振材等の自動車用部品；パイプ類、シート類、コネクター等の電気電子部品；ギア、バルブ、オイルパン、クーリングファン、ラジエータータンク、シリンダーヘッド、キャニスター、ホース、異形材、射出成形体、シート、フィルム、3Dプリンタ造形用や釣糸用のモノフィラメント、繊維等に好適に用いることができ

る。

## 実施例

[0035] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

### [0036] A. 評価方法

ポリアミドの特性は以下の方法によっておこなった。

#### (1) 組成

得られたペレットや粉末について、高分解能核磁気共鳴装置（日本電子社製ECA-500NMR）を用いて、 $^1\text{H}$ -NMR分析することにより、それぞれの共重合成分のピーク強度から、樹脂組成を求めた（分解能：500MHz、溶媒：重水素化トリフルオロ酢酸と重水素化クロロホルムとの容量比が4/5の混合溶媒、温度：23℃）。

#### [0037] (2) 融点

得られたペレットや粉末から数mg採り、示差走査熱量計DSC-7型（パーキンエルマー社製）を用いて、昇温速度20℃/分で350℃まで昇温した後、350℃で5分間保持し、降温速度20℃/分で25℃まで降温し、さらに25℃で5分間保持後、再び昇温速度20℃/分で昇温測定した際の吸熱ピークのトップを融点とした。

融点の測定値から、下記の基準で、耐熱性を評価した。

S：300℃以上

A：270℃以上、300℃未満

B：240℃以上、270℃未満

C：240℃未満

#### [0038] (3) メルトフローレート（MFR）

得られたペレットや粉末を用いて、JIS K 7210に従い、340℃、1.2kgfの荷重で測定した。

#### [0039] (4) 引張強度、引張弾性率、引張破断伸度

得られたペレットや粉末を十分に乾燥した後、射出成形機を用いて、シリ

ンダー温度 340℃、金型温度 80℃の条件にて成形し、ISO 準拠の一般物性測定用試験片（ダンベル片）を作製した。得られた試験片を用いて、ISO 178 に準拠して、引張強度、引張弾性率、引張破断伸度を測定した。

引張破断伸度の測定値から、下記の基準で、柔軟性を評価した。

S : 150%以上

A : 100%以上、150%未満

B : 30%以上、100%未満

C : 30%未満

また、引張弾性率の測定値から、下記の基準で、柔軟性を評価した。

S : 400MPa 以下

A : 400MPa を超えて 1200MPa 以下

B : 1200MPa を超えて 1800MPa 以下

C : 1800MPa を超える

#### [0040] (5) ショアーD 硬度

上記(4)で得られた試験片を用い、ASTM D 2240 に準拠して測定した。

ショアーD の測定値から、下記の基準で、柔軟性を評価した。

S : 60 以下

A : 60 を超えて 70 以下

B : 70 を超えて 80 以下

C : 80 を超える

#### [0041] B. 原料

ダイマー酸、ダイマージアミンとして、以下のものを使用した。

・ダイマー酸：クローダ社製 プリポール 1009

・ダイマージアミン：クローダ社製 プリアミン 1075

#### [0042] 実施例 1

加熱機構、攪拌機構を備えた反応容器に、ダイマー酸 26.7 質量部、ダイマージアミン 25.3 質量部、テレフタル酸 23.5 質量部、1, 10-

デカンジアミン 24.4 質量部、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.1 質量部を投入した。

その後、攪拌しながら 260℃まで加熱し、縮合水を系外に除去しながら、窒素気流下、常圧、260℃で、5時間重合をおこなった。重合中、系は懸濁状態であった。

重合終了後、払い出し、これを切断し、乾燥してポリアミドのペレットを得た。

[0043] 実施例 2～12、14、比較例 2

反応容器に投入するモノマーを表 1、2 のように変更する以外は、実施例 1 と同様の操作をおこなって、ポリアミドのペレットを得た。

[0044] 実施例 13

加熱機構、攪拌機構を備えた反応容器に、ダイマー酸 25.5 質量部、ダイマージアミン 24.1 質量部、アジピン酸 28.0 質量部、1,6-ヘキサンジアミン 22.3 質量部、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.1 質量部を投入した。その後、密閉下、攪拌しながら 270℃まで加熱し、270℃で 3 時間重合をおこなった、その後、常圧まで徐々に圧力を下げ、さらに 1 時間重合をおこなった。重合中、系は懸濁状態であった。

重合終了後、払い出し、これを切断し、乾燥してポリアミドのペレットを得た。

[0045] 比較例 1

加熱機構を備えた粉末攪拌装置に、テレフタル酸 49.0 質量部、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.1 質量部を投入した。170℃加熱下、攪拌しながら、1,10-デカンジアミン 50.9 質量部を 3 時間かけて少量ずつ加え、ナイロン塩を得た。その後、攪拌しながら前記ナイロン塩を 250℃まで加熱し、縮合水を系外に除去しながら、窒素気流下、常圧、250℃で 7 時間重合をおこなった。重合中、系は粉末の状態であった。

重合終了後、払い出し、ポリアミドの粉末を得た。

[0046] 比較例 3

加熱機構、攪拌機構を備えた反応容器に、ダイマー酸 51.3 質量部、ダイマージアミン 48.6 質量部、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.1 質量部を投入した。

その後、攪拌しながら、260℃まで加熱し、縮合水を系外に除去しながら、窒素気流下、常圧、260℃で、5時間重合をおこなった。重合中、系は均一な熔融状態であった。

重合終了後、払い出し、これを切断し、乾燥してポリアミドのペレットを得た。

#### [0047] 比較例 4

両末端の水酸基に代えてアミノ基を有する数平均分子量 1000 のポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG 1000) 51.0 質量部、テレフタル酸 28.3 質量部、1,10-デカンジアミン 20.6 質量部を、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0.1 質量部を、加熱機構、攪拌機構を備えた反応容器に入れ、攪拌しながら 250℃まで加熱し、発生する水蒸気を放出しながら、窒素気流下、常圧、250℃で、5時間重合をおこなった。重合中、系は懸濁溶液の状態であった。

重合終了後、払い出し、これを切断し、乾燥したが、重合品は脆く、実用には適さないものであった。

[0048] 表 1、2 にポリアミドの仕込組成を、また表 3、4 に得られたポリアミドの特性を示した。

[0049]

[表1]

|            |                      | 実施例                                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------------|----------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|            |                      | 1                                    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |      |
| ジカルボン酸     | 炭素数18以上<br>脂族 (A1)   | ダイマー酸                                | 26.7 | 5.4  | 16.3 | 31.6 | 44.0 | 49.8 | —    | —    | 34.5 |
|            | 炭素数12以下<br>(A2)      | 1,18-オクタデカンジカルボン酸<br>テレフタル酸<br>アジピン酸 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 20.5 | —    |
| ジアミン       | 炭素数18以上<br>脂族 (B1)   | ダイマージアミン                             | 25.3 | 5.1  | 15.4 | 29.9 | 41.7 | —    | 50.1 | 32.1 | —    |
|            | 炭素数12以下<br>(B2)      | 1,18-オクタデカンジアミン                      | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 17.3 |
|            |                      | 1,10-デカンジアミン                         | 24.4 | 45.6 | 34.8 | 19.6 | 7.3  | 33.0 | 17.5 | 24.1 | 24.5 |
|            |                      | 1,12-ドデカンジアミン                        | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
|            |                      | 1,6-ヘキサジアミン                          | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
|            | 両末端にアミノ基を有するPTMG1000 | —                                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |      |
| 触媒         | 次亜リン酸Na-水和物          | 0.1                                  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |      |
| 仕込組成 (質量部) |                      |                                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| ポリアミドの製造条件 |                      |                                      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

[0050] [表2]

|            |           |                      | 実施例               |                   |      |      |      |      | 比較例  |      |     |     |      |     |     |     |      |
|------------|-----------|----------------------|-------------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|
|            |           |                      | 10                | 11                | 12   | 13   | 14   | 1    | 2    | 3    | 4   |     |      |     |     |     |      |
| ポリアミドの製造条件 | 仕込組成（質量部） | ジカルボン酸               | 炭素数18以上<br>脂族（A1） | ダイマー酸             |      |      |      |      |      |      |     |     |      |     |     |     |      |
|            |           |                      | 炭素数12以下<br>（A2）   | 1,18-オクタデカンジカルボン酸 |      |      |      |      |      |      |     |     |      |     |     |     |      |
|            | ジアミン      |                      | 炭素数18以上<br>脂族（B1） | ダイマージアミン          | 25.9 | 27.5 | —    | 24.1 | —    | —    | —   | 4.2 | 48.6 | —   | —   | —   |      |
|            |           |                      |                   | 1,18-オクタデカンジアミン   | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —   | —   | —    | —   | —   | —   |      |
|            |           | 炭素数12以下<br>（B2）      | 1,10-デカンジアミン      | —                 | —    | —    | —    | —    | 50.9 | 46.6 | —   | —   | 20.6 | —   | —   | —   |      |
|            |           |                      | 1,12-ドデカンジアミン     | 27.0              | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —   | —   | —    | —   | —   | —   | —    |
|            |           |                      | 1,6-ヘキサジアミン       | —                 | 17.9 | 27.0 | 22.3 | 33.5 | —    | —    | —   | —   | —    | —   | —   | —   | —    |
|            |           | 両末端にアミノ基を有するPTMG1000 |                   | —                 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —   | —   | —    | —   | —   | —   | 51.0 |
|            |           |                      | 触媒                |                   | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1 | 0.1 | 0.1  | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1  |



[0052] [表4]

| ポリアミドの特性      |        |                           | 実施例                                                               |         |         |         |         |          |          |         | 比較例   |      |  |  |
|---------------|--------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|-------|------|--|--|
|               |        |                           | 10                                                                | 11      | 12      | 13      | 14      | 1        | 2        | 3       | 4     |      |  |  |
| 最終組成（各単位の質量％） | ジカルボン酸 | 炭素数18以上<br>脂肪族 (A1)       | ダイマー酸                                                             | 27.2    | 30.2    | 50.7    | 26.2    | 35.1     | —        | 4.6     | 49.9  | —    |  |  |
|               |        | 炭素数12以下<br>(A2)           | テレフタル酸<br>イソフタル酸<br>アジピン酸                                         | 18.2    | 21.7    | 20.8    | —       | —        | 43.7     | 39.7    | —     | 24.0 |  |  |
|               | ジアミン   | 炭素数18以上<br>脂肪族 (B1)       | ダイマージアミン                                                          | 27.3    | 29.3    | —       | 26.3    | —        | —        | 4.6     | 50.1  | —    |  |  |
|               |        | 炭素数12以下<br>(B2)           | 1,18-オクタデカンジアミン<br>1,10-デカンジアミン<br>1,12-ドデカンジアミン<br>1,6-ヘキサレンジアミン | —       | —       | —       | —       | —        | 56.3     | 51.1    | —     | 21.7 |  |  |
| 評価            |        | 両末端にアミノ基を有するPTMG1000      | —                                                                 | —       | —       | —       | —       | —        | —        | —       | —     | 54.3 |  |  |
|               |        | (A1)からなる単位と<br>(B1)からなる単位 | 含有量の合計（質量％）                                                       | 54.5    | 59.5    | 50.7    | 52.5    | 35.1     | 0.0      | 9.2     | 100.0 | 54.3 |  |  |
|               |        | 含有量の質量比 ((A1)/(B1))       | 50/50                                                             | 51/49   | 100/0   | 50/50   | 100/0   | 0/0      | 50/50    | 50/50   | 0/0   |      |  |  |
|               |        | 融点（℃）                     | 282 (A)                                                           | 319 (S) | 295 (A) | 241 (B) | 250 (B) | 315 (S)  | 313 (S)  | —       | —     |      |  |  |
|               |        | MFR (g/分)                 | 13.1                                                              | 17.5    | 28.3    | 36.7    | 10.6    | 10.0     | 10.2     | 59.4    | —     |      |  |  |
|               |        | 引張強度 (MPa)                | 31                                                                | 98      | 50      | 45      | 66      | 84       | 80       | 16      | —     |      |  |  |
|               |        | 引張弾性率 (MPa)               | 295 (S)                                                           | 587 (A) | 650 (A) | 303 (S) | 760 (A) | 2500 (C) | 2010 (C) | 103 (S) | —     |      |  |  |
|               |        | 引張破断伸び度 (%)               | 295 (S)                                                           | 136 (A) | 80 (B)  | 228 (S) | 262 (S) | 7 (C)    | 23 (C)   | 454 (S) | —     |      |  |  |
|               |        | ショアード硬度                   | 56 (S)                                                            | 63 (A)  | 68 (A)  | 58 (S)  | 69 (A)  | 83 (C)   | 81 (C)   | 33 (S)  | —     |      |  |  |

[0053] 実施例のポリアミドは、炭素数18以上の脂肪族ジカルボン酸（A1）からなる単位の含有量と炭素数18以上の脂肪族ジアミン（B1）からなる単位の含有量の合計が10～90質量%であるため、いずれも、柔軟性に優れ、また融点が240℃以上であり、耐熱性に優れるものであった。

[0054] 比較例1のポリアミドは、（A1）からなる単位も（B1）からなる単位も含有せず、ソフトセグメントを有していなかったため、また、比較例2のポリアミドは、（A1）からなる単位の含有量と（B1）からなる単位の含有量の合計が10質量%未満であったため、いずれも、柔軟性に劣るものであった。

比較例3のポリアミドは、（A1）からなる単位の含有量と（B1）からなる単位の含有量の合計が90質量%を超えていたため、融点がなく、耐熱性が低いものであった。

## 請求の範囲

- [請求項1] 炭素数 18 以上の脂肪族ジカルボン酸 (A1) からなる単位および／または炭素数 18 以上の脂肪族ジアミン (B1) からなる単位を含むポリアミドであって、  
ポリアミドにおける、炭素数 18 以上の脂肪族ジカルボン酸 (A1) からなる単位の含有量と炭素数 18 以上の脂肪族ジアミン (B1) からなる単位の含有量の合計が 10～90 質量％であり、  
融点が 240℃ 以上であることを特徴とする柔軟性ポリアミド。
- [請求項2] 引張破断伸度が 30％以上であることを特徴とする請求項 1 記載の柔軟性ポリアミド。
- [請求項3] 炭素数 18 以上の脂肪族ジカルボン酸 (A1) がダイマー酸であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の柔軟性ポリアミド。
- [請求項4] 炭素数 18 以上の脂肪族ジアミン (B1) がダイマージアミンであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の柔軟性ポリアミド。
- [請求項5] 炭素数 12 以下のジカルボン酸 (A2) からなる単位を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の柔軟性ポリアミド。
- [請求項6] 炭素数 12 以下のジアミン (B2) からなる単位を含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の柔軟性ポリアミド。
- [請求項7] 炭素数 12 以下のジカルボン酸 (A2) がテレフタル酸であることを特徴とする請求項 5 記載の柔軟性ポリアミド。
- [請求項8] 炭素数 12 以下のジアミン (B2) が 1, 10-デカンジアミンであることを特徴とする請求項 6 記載の柔軟性ポリアミド。
- [請求項9] ポリエーテルまたはポリエステルからなるセグメントを含まないことを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の柔軟性ポリアミド。
- [請求項10] 請求項 1～9 のいずれかに記載の柔軟性ポリアミドを成形してなる成形体。
- [請求項11] 請求項 1～9 のいずれかに記載の柔軟性ポリアミドを製造するため

の方法であって、ポリアミドの融点以下の温度で重合することを特徴とする柔軟性ポリアミドの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/041465

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 69/26 (2006.01) i

FI: C08G69/26

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)

C08G69/00-60/50

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 2014-506614 A (DSM IP ASSETS B.V.) 17.03.2014 (2014-03-17) claims, paragraphs [0012]-[0013], [0017], examples                                                                                                                                    | 1-11                  |
| X         | JP 2017-530218 A (DSM IP ASSETS B.V.) 12.10.2017 (2017-10-12) claims, paragraphs [0025]-[0027], examples                                                                                                                                            | 1-11                  |
| X<br>A    | JP 2006-509878 A (EMS-CHEMIE AG) 23.03.2006 (2006-03-23) claims, paragraph [0011], examples                                                                                                                                                         | 1-3, 5-11<br>4        |
| X<br>A    | JP 61-225213 A (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) 07.10.1986 (1986-10-07) claims, page 8, lower right column, line 11 to page 9, upper left column, line 4, page 12, lower left column, line 6 to page 13, upper right column, line 2, fig. 3, 7 | 1-8, 10-11<br>9       |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 January 2020 (06.01.2020)

Date of mailing of the international search report

21 January 2020 (21.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/041465

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                            | Relevant to claim No.  |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| X<br>A    | JP 63-23927 A (RHONE-POULENC CHIM) 01.02.1988 (01-02-1988) claims, page 6, upper right column, line 12 to lower left column, line 2, examples | 1-3, 5-7, 9-11<br>4, 8 |
| A         | WO 2016/001949 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 07.01.2016 (2016-01-07) claims, paragraphs [0029], [0041], examples                        | 1-11                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/041465

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Publication Date |
|-----------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| JP 2014-506614 A                        | 17 Mar. 2014     | US 2014/0316062 A1<br>claims, paragraphs<br>[0012]-[0013],<br>[0017],<br>examples<br>WO 2012/110413 A1<br>TW 201237066 A<br>CN 103370358 A<br>KR 10-2014-0007834 A                                                                                                                                                      |                  |
| JP 2017-530218 A                        | 12 Oct. 2017     | US 2017/0298181 A1<br>claims, paragraphs<br>[0023]-[0025],<br>examples<br>WO 2016/050910 A1<br>CN 106795280 A<br>KR 10-2017-0066378 A                                                                                                                                                                                   |                  |
| JP 2006-509878 A                        | 23 Mar. 2006     | US 2006/0235190 A1<br>claims, paragraph<br>[0010], examples<br>WO 2004/055084 A2<br>EP 2123694 A1<br>DE 10259048 A<br>KR 10-2005-0085470 A<br>CN 1745124 A<br>AU 2003296660 A<br>KR 10-0972088 B                                                                                                                        |                  |
| JP 61-225213 A                          | 07 Oct. 1986     | US 4740582 A<br>claims, column 4,<br>lines 51-65,<br>column 9, line 45<br>to column 10,<br>line 32,<br>examples 3, 7<br>EP 201434 A1<br>FR 2579601 A1<br>PT 82295 A<br>ES 550095 A<br>FI 861249 A<br>BR 8601350 A<br>CA 1267449 A<br>DK 141186 A<br>AT 60342 T<br>GR 860153 A<br>KR 10-1989-0004334 B1<br>CN 86100176 A |                  |
| JP 63-23927 A                           | 01 Feb. 1988     | US 4826951 A<br>claims, column 5,<br>lines 48-58, examples<br>US 5001218 A<br>EP 252860 A1<br>DE 3774012 A<br>FR 2601376 A1<br>PT 85286 A<br>FI 873013 A                                                                                                                                                                |                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/041465

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|-----------------------------------------------|------------------|---------------|------------------|
|-----------------------------------------------|------------------|---------------|------------------|

|                   |              |  |  |
|-------------------|--------------|--|--|
| WO 2016/001949 A1 | 07 Jan. 2016 |  |  |
|-------------------|--------------|--|--|

|                      |  |
|----------------------|--|
| BR 8703434 A         |  |
| CA 1295080 A         |  |
| DK 349187 A          |  |
| CN 87104650 A        |  |
| US 2017/0158817 A1   |  |
| claims,              |  |
| paragraphs           |  |
| [0093], [0109],      |  |
| examples             |  |
| EP 3165554 A1        |  |
| KR 10-2017-0029527 A |  |
| CN 106661222 A       |  |
| CN 110343241 A       |  |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>C08G 69/26(2006.01)i<br>FI: C08G69/26                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>C08G69/00-69/50<br>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<br><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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                      |                                                                       | 日本国実用新案公報    | 1922-1996年                                                      | 日本国公開実用新案公報                    | 1971-2020年                                      | 日本国実用新案登録公報                            | 1996-2020年                                                          | 日本国登録実用新案公報                                                   | 1994-2020年        |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1922-1996年                                                                                                                           |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1971-2020年                                                                                                                           |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1996-2020年                                                                                                                           |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1994-2020年                                                                                                                           |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                        |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2014-506614 A（ディーエスエム アイピー アセツツ ビー、ブイ。）17.03.2014<br>(2014 - 03 - 17)<br>特許請求の範囲、段落 [0012] - [0013]、[0017]、実施例                    | 1-11                                                                  |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2017-530218 A（ディーエスエム アイピー アセツツ ビー、ブイ。）12.10.2017<br>(2017 - 10 - 12)<br>特許請求の範囲、段落 [0025] - [0027]、実施例                           | 1-11                                                                  |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 2006-509878 A（エムス ヒュミー アーゲー）23.03.2006 (2006 - 03 - 23)<br>特許請求の範囲、段落 [0011]、実施例                                                  | 1-3, 5-11<br>4                                                        |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | JP 61-225213 A（ローヌ - プーラン・スペシアリテ・シミック）07.10.1986 (1986 - 10 - 07)<br>特許請求の範囲、第8頁右下欄第11行 - 第9頁左上欄第4行、第12頁左下欄<br>第6行 - 第13頁右上欄第2行、例3、7 | 1-8, 10-11<br>9                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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></td> </tr> </table> |                                                                                                                                      |                                                                       | * 引用文献のカテゴリー | “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 | “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | “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 | “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 | “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 | “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） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “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 |  |
| * 引用文献のカテゴリー                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | “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                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | “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                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | “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                                                                  |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | “&” 同一パテントファミリー文献                                                                                                                    |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査を完了した日<br>06.01.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                      | 国際調査報告の発送日<br>21.01.2020                                              |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br><br>中根 知大 4J 4047<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |

| C. 関連すると認められる文献 |                                                                                                        |                        |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号         |
| X<br>A          | JP 63-23927 A (ローヌーパーラン・シミ) 01.02.1988 (1988 - 02 - 01)<br>特許請求の範囲、第 6 頁右上欄第 1 2 行-左下欄第 2 行、実施例        | 1-3, 5-7, 9-11<br>4, 8 |
| A               | WO 2016/001949 A1 (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 07.01.2016<br>(2016 - 01 - 07)<br>請求の範囲、段落 [0029]、[0041]、実施例 | 1-11                   |

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/JP2019/041465

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献           | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|-----------------------|-----|
| JP   | 2014-506614 | A | 17.03.2014 | US 2014/0316062 A1    |     |
|      |             |   |            | 請求の範囲、段落 [ 0 0 1      |     |
|      |             |   |            | 2 ] - [ 0 0 1 3 ]、[ 0 |     |
|      |             |   |            | 0 1 7 ]、例             |     |
|      |             |   |            | WO 2012/110413 A1     |     |
|      |             |   |            | TW 201237066 A        |     |
| JP   | 2017-530218 | A | 12.10.2017 | CN 103370358 A        |     |
|      |             |   |            | KR 10-2014-0007834 A  |     |
|      |             |   |            | US 2017/0298181 A1    |     |
|      |             |   |            | 請求の範囲、段落 [ 0 0 2      |     |
|      |             |   |            | 3 ] - [ 0 0 2 5 ]、例   |     |
|      |             |   |            | WO 2016/050910 A1     |     |
| JP   | 2006-509878 | A | 23.03.2006 | CN 106795280 A        |     |
|      |             |   |            | KR 10-2017-0066378 A  |     |
|      |             |   |            | US 2006/0235190 A1    |     |
|      |             |   |            | 請求の範囲、段落 [ 0 0 1      |     |
|      |             |   |            | 0 ]、例                 |     |
|      |             |   |            | WO 2004/055084 A2     |     |
| JP   | 61-225213   | A | 07.10.1986 | EP 2123694 A1         |     |
|      |             |   |            | DE 10259048 A         |     |
|      |             |   |            | KR 10-2005-0085470 A  |     |
|      |             |   |            | CN 1745124 A          |     |
|      |             |   |            | AU 2003296660 A       |     |
|      |             |   |            | KR 10-0972088 B       |     |
| JP   | 63-23927    | A | 01.02.1988 | US 4740582 A          |     |
|      |             |   |            | 請求の範囲、第 4 欄第 5 1      |     |
|      |             |   |            | - 6 5 行、第 9 欄第 4 5    |     |
|      |             |   |            | 行-第 1 0 欄第 3 2 行、例    |     |
|      |             |   |            | 3、7                   |     |
|      |             |   |            | EP 201434 A1          |     |
| JP   | 63-23927    | A | 01.02.1988 | FR 2579601 A1         |     |
|      |             |   |            | PT 82295 A            |     |
|      |             |   |            | ES 550095 A           |     |
|      |             |   |            | FI 861249 A           |     |
|      |             |   |            | BR 8601350 A          |     |
|      |             |   |            | CA 1267449 A          |     |
| JP   | 63-23927    | A | 01.02.1988 | DK 141186 A           |     |
|      |             |   |            | AT 60342 T            |     |
|      |             |   |            | GR 860153 A           |     |
|      |             |   |            | KR 10-1989-0004334 B1 |     |
|      |             |   |            | CN 86100176 A         |     |
|      |             |   |            | US 4826951 A          |     |
| JP   | 63-23927    | A | 01.02.1988 | 請求の範囲、第 5 欄第 4 8      |     |
|      |             |   |            | - 5 8 行、実施例           |     |
|      |             |   |            | US 5001218 A          |     |
|      |             |   |            | EP 252860 A1          |     |
|      |             |   |            | DE 3774012 A          |     |
|      |             |   |            | FR 2601376 A1         |     |
| JP   | 63-23927    | A | 01.02.1988 | PT 85286 A            |     |
|      |             |   |            | FI 873013 A           |     |
|      |             |   |            | BR 8703434 A          |     |
|      |             |   |            | CA 1295080 A          |     |
|      |             |   |            |                       |     |
|      |             |   |            |                       |     |

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/JP2019/041465

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献           | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-----------------------|-----|
|      |             |    |            | DK 349187 A           |     |
|      |             |    |            | CN 87104650 A         |     |
| WO   | 2016/001949 | A1 | 07.01.2016 | US 2017/0158817 A1    |     |
|      |             |    |            | 請求の範囲、段落 [ 0 0 9      |     |
|      |             |    |            | 3 ] 、 [ 0 1 0 9 ] 、実施 |     |
|      |             |    |            | 例                     |     |
|      |             |    |            | EP 3165554 A1         |     |
|      |             |    |            | KR 10-2017-0029527 A  |     |
|      |             |    |            | CN 106661222 A        |     |
|      |             |    |            | CN 110343241 A        |     |