(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/208170 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 1/00 (2006.01) *C08K 5/11* (2006.01)
C07C 69/40 (2006.01) *C08K 5/12* (2006.01)
C07C 69/44 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059575

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 31 日(31.03.2014)

(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 2013-133260 2013 年 6 月 26 日(26.06.2013) JP

(71) 出願人: 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原田　昌史(**HARADA Masashi**); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP). 山崎　有司(**YAMAZAKI Yuji**); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP). 上村　聡(**KAMIMURA Satoshi**); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP). 田中　友基(**TANAKA Yuki**); 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 本多　一郎(**HONDA Ichiro**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１４番１号　郵政福祉琴平ビル６階　本多国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

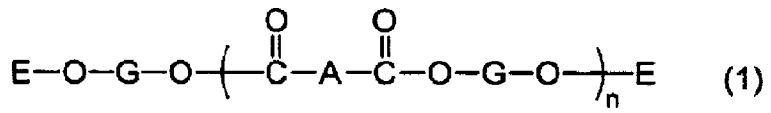
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYESTER PLASTICIZER AND CELLULOSE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : ポリエステル系可塑剤およびセルロース系樹脂組成物



(1)

(57) **Abstract**: Provided is a cellulose resin composition in which roll contamination during processing and reduction in productivity caused thereby are suppressed. A polyester plasticizer which is represented by general formula (1) and comprises less than 5 mass% of a component that has a degree of polymerization of 1. (In formula (1), n is an average degree of polymerization and $1.95<n\leq 6$, A is a straight or branched chain alkylene group having 1 to 18 carbon atoms, a cycloalkylene group having 5 to 12 carbon atoms, or an aromatic group having 6 to 18 carbon atoms, G is a straight or branched chain alkylene group having 2 to 12 carbon atoms, a straight or branched chain alkylene group having an ether linkage and 4 to 12 carbon atoms, or a cycloalkylene group having 5 to 12 carbon atoms, and E is a hydrogen atom or an aliphatic acyl group having 2 to 10 carbon atoms or an aromatic acyl group having 7 to 13 carbon atoms.)

(57) 要約: 加工時のロール汚れ、およびそれによる生産性の低下が抑えられたセルロース系樹脂組成物を提供する。 下記一般式（１）で表され、かつ、重合度が１である成分が５質量%未満であることを特徴とするポリエステル系可塑剤。 （式（１）中、ｎは平均重合度を表し、１．９５＜ｎ≦６であり、Ａは直鎖又は分岐鎖の炭素数１～１８のアルキレン基、炭素数５～１２のシクロアルキレン基、または炭素数６～１８の芳香族基を、Ｇは直鎖又は分岐鎖の炭素数２～１２のアルキレン基、直鎖又は分岐鎖の炭素数４～１２のエーテル結合を有するアルキレン基、炭素数５～１２のシクロアルキレン基を、Ｅは水素原子または炭素数２～１０の脂肪族アシル基または炭素数７～１３の芳香族アシル基を表す。）

WO 2014/208170 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ポリエステル系可塑剤およびセルロース系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明はポリエステル系可塑剤および該ポリエステル系可塑剤を含有するセルロース系樹脂組成物に関し、詳しくは、加工時の加工機の汚染、生産性の低下を抑制することが可能なポリエステル系可塑剤およびそれを含むセルロース系樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] セルロース系樹脂は環境負荷の小さい樹脂として近年注目されている。一般に他の合成樹脂に比較して強靭であり、透明性、艶、光沢に優れ、また、表面が滑らかで感触が良いという大きな特徴を有している。この為、セルロース系樹脂の用途は、例えば、シート、フィルム、電線被覆、玩具、医療用機器あるいは食品包装材等非常に多岐にわたっている。

[0003] しかしながら、セルロース系樹脂は熱可塑性を有せず、加工成形に際しては高温をかけて溶融するか溶剤に溶解させなければならないが、高温をかけて溶融するとき同時に熱分解を起こし、着色するという問題がある。これを避けるために適当な可塑剤を配合してその軟化点を下げる必要がある。

[0004] 上記の目的のため、従来から、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トルエンスルホンアミド、トリアセチン又はペンタエリスリトールテトラアセテート等が使用されてきた。

[0005] しかしながら、上記の可塑剤は、セルロース系樹脂との相溶性、可塑化効率、非揮発性、熱及び光に対する安定性、非移行性、非抽出性、耐水性等の広範な性能を満足させ得るものはなく、セルロース系樹脂組成物の一層の用

途拡大の妨げとなっているのが現状である。このため、特許文献１～４には、種々のポリエステル系可塑剤を配合して得られるセルロース系樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００９－１７３７４０号公報

特許文献2：特開２００９－１７３７４１号公報

特許文献3：特開２００９－１７３７４２号公報

特許文献4：特開２００９－１９１２１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

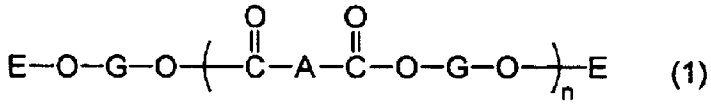
[0007] しかしながら、上記特許文献記載のセルロース系樹脂組成物は、含有成分の加工時の揮散による加工機の汚染、および、それによる製品の歩留まりの低下といった点において未だ改善の余地があった。

[0008] そこで本発明の目的は、加工時の加工機の汚染、およびそれによる生産性の低下を抑えることができるポリエステル系可塑剤及び、当該ポリエステル系可塑剤を添加することにより得られるセルロース系樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定のポリエステル系可塑剤が上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明のポリエステル系可塑剤は、下記一般式（１）で表され、かつ、重合度が１である成分が５質量％未満であることを特徴とするものである。



（式（１）中、ｎは平均重合度を表し、１．９５＜ｎ≦６であり、Ａは直鎖又は分岐鎖の炭素数１～１８のアルキレン基、炭素数５～１２のシクロアルキレン基、または炭素数６～１８の芳香族基を、Ｇは直鎖又は分岐鎖の炭素数２～１２のアルキレン基、直鎖又は分岐鎖の炭素数４～１２のエーテル結合を有するアルキレン基、炭素数５～１２のシクロアルキレン基を、Ｅは水素原子または炭素数２～１０の脂肪族アシル基または炭素数７～１３の芳香族アシル基を表す。）

[0011] 本発明のポリエステル系可塑剤は、前記一般式（１）中、Ａが、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数２～５のアルキレン基、フェニレン基およびナフチレン基からなる群より選ばれる１種以上であることが好ましい。

[0012] 本発明のポリエステル系可塑剤は、前記一般式（１）中、Ｇが、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジオール、および、シクロヘキサンジメタノールからなる群より選ばれる１種以上から２つのヒドロキシル基を除いた基であることが好ましい。また、本発明のポリエステル系可塑剤は、薄膜蒸留によって、重合度が１である成分を５質量％未満としたものであることが好ましい。

[0013] 本発明のセルロース系樹脂組成物は、前記セルロース系樹脂１００質量部に対し、上記いずれかのポリエステル系可塑剤を１～５０質量部含有することを特徴とするものである。

[0014] 本発明のセルロース系樹脂組成物は、前記セルロース系樹脂が、セルロースアシレートであることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明により、加工時の加工機の汚染、およびそれによる生産性の低下が抑制されたポリエステル系可塑剤及び当該ポリエステル系可塑剤を添加することにより得られるセルロース系樹脂組成物を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明のポリエステル系可塑剤について詳細に説明する。

本発明のポリエステル系可塑剤は、上記一般式（１）で表され、かつ、重合度が１である成分が５質量％未満であることを特徴とするものである。重合度が１である成分とは、上記一般式（１）においてｎが１である化合物である。これにより、揮散成分による加工時の加工機の汚染、およびそれによる生産性の低下が起こることを抑制することが可能となる。本発明のポリエステル系可塑剤は、通常、上記一般式（１）で表される化合物の混合物として用いられる。

[0017] 前記一般式（１）中、Ａがとりうる直鎖又は分岐鎖の炭素数１～１８のアルキレン基としては、例えば、下記の炭素数１～１８のアルキル基からいずれか１つの水素原子を除いた基が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、１，２－ジメチルプロピル基、ｎ－ヘキシル基、１，２－ジメチルブチル基、１－イソプロピルプロピル基、１，３－ジメチルブチル基、ｎ－ヘプチル基、２－ヘプチル基、１，４－ジメチルペンチル基、ｔｅｒｔ－ヘプチル基、２－メチル－１－イソプロピルプロピル基、１－エチル－３－メチルブチル基、ｎ－オクチル基、ｔｅｒｔ－オクチル基、２－メチルヘキシル基、２－エチルヘキシル基、２－プロピルヘキシル基、ｎ－ノニル基、イソノニル基、ｎ－デシル基、イソデシル基、ｎ－ウンデシル基、イソウンデシル基、ｎ－ドデシル基、イソドデシル基、ｎ－トリデシル基、イソトリデシル基、ｎ－テトラデシル基、イソテトラデシル基、ｎ－ペンタデシル基、イソペンタデシル基、ｎ－ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ｎ－ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、ｎ－オクタデシル基、イソオクタデシル基等が挙げられる。中でも、炭素数２～５のアルキレン基が好ましい。

[0018] 前記一般式（１）中、Ａがとりうる炭素数５～１２のシクロアルキレン基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、４－メチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基

からいずれか一つの水素原子を除いた基が挙げられる。

[0019] 前記一般式（１）中、Ａがとりうる炭素数６～１８の芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセン－１－イル基、フェナントレン－１－イル基等が挙げられる。中でもフェニル基、ナフチル基が好ましい。

[0020] 本発明のポリエステル系可塑剤は、一般式（１）においてＡが異なる化合物の混合物として用いることもできる。

[0021] 前記一般式（１）中、Ｇがとりうる直鎖又は分岐鎖の炭素数２～１２のアルキレン基又は直鎖又は分岐鎖の炭素数４～１２のエーテル結合を有するアルキレン基としては、例えば、下記のグリコールから二つのヒドロキシル基を除いた基が挙げられる。グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールなどが挙げられる。この他、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール等の３価以上の多価アルコールから２つのヒドロキシル基を除いた基であってもよい。

[0022] 上記グリコールから２つのヒドロキシル基を除いた基の中でも、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジオール、および、シクロヘキサンジメタノールからなる群より選ばれる１種以上から２つのヒドロキシル基を除いた基が好ましく、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、および１，４－ブタンジオールからなる群より選ばれる１種以上から２つのヒド

ロキシル基を除いた基がより好ましい。

[0023] 前記一般式（１）中、Ｇがとりうる炭素数５～１２のシクロアルキレン基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、４－メチルシクロヘキシル基等のいずれか一つの水素原子を除いた基が挙げられる。

[0024] 本発明のポリエステル系可塑剤は、一般式（１）においてＧが異なる化合物の混合物として用いることもできる。

[0025] 前記一般式（１）中、Ｅがとりうる炭素数２～１０の脂肪族アシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナノイル基、デカノイル基が挙げられる。

[0026] 前記一般式（１）中、Ｅがとりうる炭素数７～１３の芳香族アシル基としては、置換基を有していてもよいベンゾイル基、置換基を有していてもよいシンナモイル基等が挙げられる。

[0027] 本発明のポリエステル系可塑剤は、一般式（１）においてＥが異なる化合物の混合物として用いることもできる。

[0028] 本発明のポリエステル系可塑剤の酸価（Ａ．Ｖ）は１以下であることが好ましい。

[0029] 本発明のポリエステル系可塑剤は、公知の方法により重縮合を行なった後、公知の方法にて重合度が１である成分を５質量％未満まで除去することにより製造することができる。例えば、多価アルコールと多価カルボン酸を酸触媒やチタン化合物、スズ化合物などのエステル化触媒でエステル化させてもよく、多価カルボン酸に対応する酸クロライドと多価アルコールを反応させてエステル化させてもよく、多価カルボン酸エステルと多価アルコールをエステル交換触媒の存在下にエステル交換反応させたものでもよく、原料及び製造方法は特に限定されない。また、必要に応じて種々の方法により精製処理することが好ましい。

[0030] 一般式（１）においてｎが６より大きい化合物は、粘度が高く、樹脂への

相溶性が悪く、成形品のブリードや、透明製品を成形した場合に製品が白濁するといった問題が発生することがある。よって、重合度が１である成分が５質量％未満であることに加えて、一般式（１）において１．９５＜ｎ≦６とすることで、加工機の汚染が少なく、耐揮散性及び相溶性にも優れるポリエステル系可塑剤とすることができる。なお、ｎ＝１．９５は、重合度が１である成分の割合が５質量％であり、重合度が２である成分が９５質量％の場合である。

[0031] 重合度が１である成分を除去する方法として、蒸留（単蒸留、薄膜蒸留、フラッシュ蒸留など）、抽出、カラム、ろ過、膜透過などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。中でも、重合度が１である成分を効果的に除去できることから薄膜蒸留が好ましい。即ち、本発明のポリエステル系可塑剤は、薄膜蒸留により、重合度が１である成分を５質量％未満にしたものであることが好ましい。薄膜蒸留は、真空度が７０Ｐａ以下であることが好ましく、５０Ｐａ以下であることがより好ましく、１～５０Ｐａであることがさらに好ましい。外套温度は、３００℃以下が好ましく、２７０℃以下がより好ましく、１８０～２７０℃がさらに好ましい。単蒸留などでは、製造中に熱履歴がかかり、着色や熱分解による酸価（Ａ．Ｖ）の上昇などの懸念がある。

[0032] ここで、重合度が１である成分の含有量は、ガスクロマトグラフ分析（ＧＣ）を用いることによって容易に測定する事が可能である。また、１．９５＜ｎ≦６である組成についての分析方法は、例えば、合成したポリエステル系可塑剤を加水分解し、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２の化学製品の酸価（Ａ．Ｖ）及び水酸基価（ＯＨ．Ｖ）の試験方法に則りモル比を算出した値から求め、もしくは、ＧＰＣカラムを用いた高速液体クロマトグラフ分析（ＨＰＬＣ）を用いることによって容易に測定する事が可能である。

[0033] 平均重合度ｎについての分析方法は上記の方法に限定されず、カラムや温度、流速等に関し、適宜最適な方法を使用することができる。

[0034] 本発明における上記ポリエステル系可塑剤の添加量は、セルロース系樹脂

１００質量部に対して１～５０質量部、好ましくは５～３０質量部である。上記添加量が１質量部未満では可塑性及び柔軟性付与効果が得られないおそれがあり、５０質量部を超えて使用した場合にはブリードを生じるおそれがあるため好ましくない。

[0035] 以下、本発明のセルロース系樹脂組成物について詳細に説明する。

セルロース系樹脂は、特に制限されず、公知の種々のセルロース誘導体を用いることができる。例えば、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）、ジアセチルセルロース（ＤＡＣ）、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）、セルロースアセテートブチレート（ＣＡＢ）、セルロースアセテートフタレート、セルロースアセテートトリメリテート、硝酸セルロース等のセルロースエステル類等、セルロースフェニルカーバメート等のセルロースカーバメート類等、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、シアノエチルセルロースなどのセルロースエーテル類等が挙げられるが、好ましくはセルロースエステル類である。

[0036] セルロースエステル類としては、例えば、綿花リンター、木材パルプ、ケナフ等を原料として合成されたセルロースエステルを単独であるいは混合して用いることができる。特に綿花リンター（以下、単にリンターということがある）から合成されたセルロースエステルを単独あるいは混合して用いることが好ましい。上記セルロース系樹脂中に存在する無置換の水酸基の数も特に限定されない。

[0037] セルロースエステルの中でも、セルロースの低級脂肪酸エステル（セルロースアシレート）であることが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは、炭素原子数が６以下の脂肪酸を意味する。セルロースの低級脂肪酸エステルとしては、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等や、特開平１０－４５８０４号公報、特開平８－２３１７６１号公報、米国特許第２，３１９，０５２号明細書等に記載されているようなセルロースアセテートプロピオネート、

セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルを挙げることができる。上記記載のセルロースの低級脂肪酸エステルの中でも、特に好ましく用いられるセルロースの低級脂肪酸エステルは、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネートである。

[0038] セルロース系樹脂としてセルローストリアセテートを用いる場合は、製品強度の観点から、重合度２５０～４００、平均酢化度（結合酢酸量）５４．０～６２．５モル％のものが好ましく、平均酢化度５８．０～６２．５モル％のものが更に好ましい。

[0039] 特に好ましいセルロースの低級脂肪酸エステルは、炭素原子数２～４のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をＸとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をＹとした時、下記式（Ｉ）及び（ＩＩ）を同時に満たすセルロースエステルを含むセルロースエステルである。

式（Ｉ） ２．６≦Ｘ＋Ｙ≦３．０

式（ＩＩ） ０≦Ｘ≦２．５

[0040] 上記セルロースエステルとして、セルロースアセテートプロピオネートを用いる場合、上記式（Ｉ）、（ＩＩ）において１．９≦Ｘ≦２．５であり、０．１≦Ｙ≦０．９であることが好ましい。アシル基で置換されていない部分は通常水酸基として存在している。これ等は公知の方法で合成することができる。但し、上記セルロース系樹脂に限定されるわけではなく、他のセルロース系樹脂を使用することも可能である。

[0041] セルロース系樹脂は、単独で用いてもよく、２種以上組み合わせてもよい。セルロース系樹脂の分子量や分子量分布については、用途や成形方法に応じて適宜選択できる。

[0042] また、本発明のセルロース系樹脂組成物には、さらに各種の添加剤、例えば、リン系、フェノール系または硫黄系抗酸化剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤などを配合することもできる。

[0043] 上記リン系抗酸化剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニ

ル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノ、ジ混合ノニルフェニル）ホスファイト、ビス（２－第三ブチル－４，６－ジメチルフェニル）・エチルホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、２，２’－メチレンビス（４，６－ジ第三ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス（２－エチルヘキシル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス（ネオペンチルグリコール）・１，４－シクロヘキサンジメチルジホスファイト、ビス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジ第三ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、フェニル－４，４’－イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（Ｃ１２－１５混合アルキル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス［２，２’－メチレンビス（４，６－ジアミルフェニル）］・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、水素化－４，４’－イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス（オクチルフェニル）・ビス［４，４’－ｎ－ブチリデンビス（２－第三ブチル－５－メチルフェノール）］・１，６－ヘキサンジオール・ジホスファイト、テトラトリデシル・４，４’－ブチリデンビス（２－第三ブチル－５－メチルフェノール）ジホスファイト、ヘキサ（トリデシル）・１，１，３－トリス（２－メチル－５－第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）ブタン・トリホスホナイト、９，１０－ジハイドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイド、２－ブチル－２－エチルプロパンジオール・２，４，６－トリ第三ブチルフェノールモノホスファイト、テトラキス（２，４－ジ第三ブチルフェニル）ビフェニルホスホナイトなどが挙げられる。

[0044] 上記フェノール系抗酸化剤としては、例えば、２，６－ジ第三ブチル－ｐ

－クレゾール、２，６－ジフェニル－４－オクタデシロキシフェノール、ステアリル（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、ジステアリル（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ホスホネート、トリデシル・３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス［（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、４，４’－チオビス（６－第三ブチル－ｍ－クレゾール）、２－オクチルチオ－４，６－ジ（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェノキシ）－ｓ－トリアジン、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－第三ブチルフェノール）、ビス［３，３－ビス（４－ヒドロキシ－３－第三ブチルフェニル）ブチリックアシッド］グリコールエステル、４，４’－ブチリデンビス（４，６－ジ第三ブチルフェノール）、２，２’－エチリデンビス（４，６－ジ第三ブチルフェノール）、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－第三ブチルフェニル）ブタン、ビス［２－第三ブチル－４－メチル－６－（２－ヒドロキシ－３－第三ブチル－５－メチルベンジル）フェニル］テレフタレート、１，３，５－トリス（２，６－ジメチル－３－ヒドロキシ－４－第三ブチルベンジル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２，４，６－トリメチルベンゼン、１，３，５－トリス［（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシエチル］イソシアヌレート、テトラキス［メチレン－３－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、２－第三ブチル－４－メチル－６－（２－アクリロイルオキシ－３－第三ブチル－５－メチルベンジル）フェノール、３，９－ビス［２－｛３－（３－第三ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロパノイルオキシ｝－１，１－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン、トリエチレングリコールビス［β－（３－第三ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート］などが挙げられる。

[0045] 上記硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルステアリル、ジステアリルエステルなどのジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ（β－ドデシルメルカプトプロピオネート）などのポリオールのβ－アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類などが挙げられる。

[0046] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－オクトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－第三ブチル－４’－（２－メタクリロイルオキシエトキシエトキシ）ベンゾフェノン、５，５’－メチレンビス（２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン）などの２－ヒドロキシベンゾフェノン類；２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－第三オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ第三ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３－第三ブチル－５－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３－ドデシル－５－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３－第三ブチル－５－Ｃ７～９混合アルコキシカルボニルエチルフェニル）トリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３、５－ジクミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２，２’－メチレンビス（４－第三オクチル－６－ベンゾトリアゾリルフェノール）、２－（２－ヒドロキシ－３－第三ブチル－５－カルボキシフェニル）ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステルなどの２－（２－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール類；２－（２－ヒドロキシ－４－ヘキシロキシフェニル）－４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン、２－（２－ヒドロキシ－４－メトキシフェニル）－４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン、２－（２－ヒドロキシ－４－オクトキシフェニル）－４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン、２－（２－ヒドロキシ－４－アクリロイルオキシエトキシフェニル）－４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニ

ル）－１，３，５－トリアジンなどの２－（２－ヒドロキシフェニル）－１，３，５－トリアジン類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、２，４－ジ第三ブチルフェニル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート、２，４－ジ第三アミルフェニル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル－３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類；２－エチル－２’－エトキシオキザニリド、２－エトキシ－４’－ドデシルオキザニリドなどの置換オキザニリド類；エチル－α－シアノ－β，β－ジフェニルアクリレート、メチル－２－シアノ－３－メチル－３－（ｐ－メトキシフェニル）アクリレートなどのシアノアクリレート類、２－（２－ヒドロキシ－４－（２－（２－エチルヘキサノイルオキシ）エチルオキシ）－４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス（２－ヒドロキシ－４－オクチルオキシフェニル）－１，３，５－トリアジン、２，４，６－トリス（２－ヒドロキシ－３－メチル－４－（２－オクタノイルオキシエチル）フェニル）－１，３，５－トリアジン、テトラキス（α－シアノ－β，β－ジフェニルアクリロイルオキシメチル）メタンなどが挙げられる。

[0047] 上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルステアレート、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルステアレート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルベンゾエート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）・ビス（トリデシル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－

４－ピペリジル）・ビス（トリデシル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－２－ブチル－２－（３，５－ジ第三ブチル－４－ヒドロキシベンジル）マロネート、１－（２－ヒドロキシエチル）－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジノール／コハク酸ジエチル重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／ジブロモエタン重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／２，４－ジクロロ－６－モルホリノ－ｓ－トリアジン重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／２，４－ジクロロ－６－第三オクチルアミノ－ｓ－トリアジン重縮合物、１，５，８，１２－テトラキス［２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イル］－１，５，８，１２－テトラアザドデカン、１，５，８，１２－テトラキス［２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イル］－１，５，８，１２－テトラアザドデカン、１，６，１１－トリス［２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）アミノ－ｓ－トリアジン－６－イルアミノ］ウンデカン、１，６，１１－トリス［２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ－ｓ－トリアジン－６－イルアミノ］ウンデカン、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－｛トリス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルオキシカルボニル）ブチルカルボニルオキシ｝エチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－｛トリス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルオキシカルボニル）ブチルカルボニルオキシ｝エチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン、ビス（１－ウンデシルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）カーボネートなどが挙げられる。

[0048] その他、本発明の組成物には、必要に応じて、その他添加剤、例えば、充填剤、着色剤、架橋剤、帯電防止剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、蛍光剤、防黴剤、殺菌剤、金属不活性化剤、離型剤、顔料、加工助剤、酸化防止剤、光安定剤、発泡剤等を配合することができる。

[0049] 本発明のセルロース系樹脂組成物は、公知の加工法により加工し、種々用途に用いることができる。

[0050] 本発明のポリエステル系可塑剤を添加して得られるセルロース系樹脂組成物は、加工方法には限定されずに使用することが可能であり、例えば、ロール加工、押出し成形加工、溶融圧延法、溶融流延法、溶液流延法、射出成形加工、加圧成形加工、粉体成型加工等に好適に使用することができる。

実施例

[0051] 以下製造例及び実施例を示して本発明のセルロース系樹脂組成物を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下に示した配合にてポリエステル系可塑剤（化合物Ｎｏ．１～Ｎｏ．８）を製造した。混合物の（　）内はモル比を示す。

[0052] ≪実施例化合物≫

化合物Ｎｏ．１：多価カルボン酸成分Ａとして、コハク酸（５０）及びテレフタル酸（５０）、多価アルコール成分Ｇとして、エチレングリコール（５０）及び１，２－プロピレングリコール（５０）と、末端Ｅがアセチル基からなるｎ＝２のポリエステル化合物。

化合物Ｎｏ．２：多価カルボン酸成分Ａとして、コハク酸（５０）及びテレフタル酸（５０）、多価アルコール成分Ｇとして、エチレングリコール（５０）及び１，２－プロピレングリコール（５０）と、末端Ｅがアセチル基からなるｎ＝３．１のポリエステル化合物。

化合物Ｎｏ．３：多価カルボン酸成分Ａとして、アジピン酸（１００）、多価アルコール成分Ｇとして、エチレングリコール（１００）と、末端Ｅがアセチル基からなるｎ＝２．３のポリエステル化合物。

化合物Ｎｏ．４：多価カルボン酸成分Ａとして、アジピン酸（１００）、

多価アルコール成分Ｇとして、エチレングリコール（１００）と、末端Ｅがアセチル基からなるｎ＝５．６のポリエステル化合物。

化合物Ｎｏ．５：多価カルボン酸成分Ａとして、コハク酸（５０）及びテレフタル酸（５０）、多価アルコール成分Ｇとして、エチレングリコール（５０）及び１，２－プロピレングリコール（５０）と、末端Ｅがベンゾイル基からなるｎ＝４．１のポリエステル化合物。

[0053] ≪比較例化合物≫

化合物Ｎｏ．６：多価カルボン酸成分Ａとして、コハク酸（５０）及びテレフタル酸（５０）、多価アルコール成分Ｇとして、エチレングリコール（５０）及び１，２－プロピレングリコール（５０）と、末端Ｅがアセチル基からなるｎ＝０．５のポリエステル化合物。

化合物Ｎｏ．７：多価カルボン酸成分Ａとして、コハク酸（５０）及びテレフタル酸（５０）、多価アルコール成分Ｇとして、エチレングリコール（５０）及び１，２－プロピレングリコール（５０）と、末端Ｅがアセチル基からなるｎ＝８．３のポリエステル化合物。

化合物Ｎｏ．８：多価カルボン酸成分Ａとして、コハク酸（５０）及びテレフタル酸（５０）、多価アルコール成分Ｇとして、エチレングリコール（５０）及び１，２－プロピレングリコール（５０）と、末端Ｅがアセチル基からなるｎ＝３．１のポリエステル化合物。

[0054] 製造方法は、多価カルボン酸と多価アルコール、ストッパーを反応容器に仕込み、触媒としてテトライソプロピルチタネートを加え、必要な場合は溶剤を添加し、攪拌しながら昇温した。副生する水は常圧及び減圧で除去し、最終的に２２０～２３０℃まで温度を上げ脱水縮合反応を完結させた。なお一括合成が難しい場合は、多価カルボン酸・多価アルコールの反応とストッパーとの反応を別々とした。得られたポリエステル系可塑剤について、薄膜蒸留装置を用い、化合物Ｎｏ．１～５およびＮｏ．７については、圧力４Ｐａ／外套温度２５０℃で、化合物Ｎｏ．６については圧力８０Ｐａ／外套温度２５０℃で薄膜蒸留を行い、化合物Ｎｏ．８については薄膜蒸留を行わな

かった。

[0055] ＜重合度が１である成分の測定＞

ガスクロマトグラフ分析（ＧＣ）を、カラムはジーエルサイエンス社製ＰＥＧ－ＨＴを使用し、キャリアとして窒素（５０ｍｌ／ｍｉｎ）、温度はインジェクタ、ディテクタ共に３００℃、温度プログラムは１５０℃～３００℃、５℃／ｍｉｎとし、３００℃で１５分間保持して行った。内部標準としてテレフタル酸ジメチルを用いて、予め合成したｎ＝１の化合物（単一のグリコールと単一の二塩基酸からなる）の検量線から、重合度が１である成分の含有量を測定した（質量％）。

[0056] 混合物となる、化合物Ｎｏ．１、Ｎｏ．２、Ｎｏ．５、Ｎｏ．６、Ｎｏ．７、Ｎｏ．８については、単一のグリコールと単一の二塩基酸からなる化合物のピークと、単一の酸に対してエチレングリコール及びプロピレングリコールが反応した化合物の各々のリテンションタイムが異なることから、それらの各々の面積比を基準として作成した検量線から、各成分の含有量を算出した。

[0057] ＜平均重合度の測定＞

ポリエステル系可塑剤の平均重合度ｎ及び分子量（Ｍ．ｗ）は、合成したポリエステル系可塑剤を加水分解し、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２の化学製品の酸価（Ａ．Ｖ）及び水酸基価（ＯＨ．Ｖ）の試験方法に則りモル比を算出した値から求め、測定結果を表１に記した

[0058]

[表1]

		重合度が１である成分(質量%)	平均重合度(n)	A.V	OH.V	Mw
実施例	No.1	1.3	2.0	0.2	0.3	500
	No.2	1.0	3.1	0.2	0.3	700
	No.3	0.5	2.3	0.5	0.1	540
	No.4	0.5	5.6	0.5	0.1	1100
	No.5	0.7	4.1	0.8	8	1000
比較例	No.6	3.2	1.8	0.2	0.3	470
	No.7	0.6	8.3	0.2	0.3	1600
	No.8	15	3.1	0.2	0.3	600

[0059] ＜裁断性＞

フィルム用途の場合は加工時に裁断工程を必要とするため、裁断性の評価を行なった。アセチルセルロース（酢化度６１．５モル%、重合度２６０）をメチレンクロライド９０質量部とメチルアルコール１０質量部とからなる混合溶剤に攪拌しながら溶解し、濃度１５質量%の溶液とした。これに表１に示す可塑剤をそれぞれアセチルセルロースに対して表２～表６に示す添加量（質量部）を混合し、溶液をシャーレ上に流延し約０．１ｍｍの厚さに製膜しフィルムを作成した。フィルムをハサミを用いて裁断した場合の裁断箇所を目視により判定し、以下の評価とした。

○：裁断性が良好

×：裁断箇所から割れが生じる

[0060] ＜相溶性＞

上記の方法でフィルムを作成し、フィルムの白濁の有無により相溶性を判定し、以下の評価とした。

○：白濁なし

×：白濁あり

[0061] ＜加工機汚染＞

アセチルセルロース（酢化度６１．５モル%、重合度２６０）をメチレン

クロライド９０質量部とメチルアルコール１０質量部とからなる混合溶剤に攪拌しながら溶解し、濃度１５質量％の溶液とした。これに表１に示す可塑剤をそれぞれアセチルセルロースに対して表２～表６に示す添加量（質量部）を混合し、溶液を金属支持体上に流延し約０．１ｍｍの厚さに製膜しフィルムを作成した。フィルムを金属支持体から剥離後、金属支持体の汚れを目視により判定し、以下の評価とした。

◎：汚れなし

○：ほとんど汚れなし

△：汚れあり

×：汚れ激しい

[0062] [表2]

可塑剤	実施例					
	1	2	3	4	5	6
化合物 No.1	1	10	50	—	—	—
化合物 No.2	—	—	—	1	10	50
裁断性	○	○	○	○	○	○
相溶性	○	○	○	○	○	○
加工機汚染	◎	◎	○	◎	◎	○

[0063] [表3]

可塑剤	実施例					
	7	8	9	10	11	12
化合物 No.3	1	10	50	—	—	—
化合物 No.4	—	—	—	1	10	50
裁断性	○	○	○	○	○	○
相溶性	○	○	○	○	○	○
加工機汚染	◎	◎	○	◎	◎	○

[0064]

[表4]

可塑剤	実施例		
	13	14	15
化合物 No.5	1	10	50
裁断性	○	○	○
相溶性	○	○	○
加工機汚染	◎	◎	○

[0065] [表5]

可塑剤	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
化合物 No.1	0.1	60	—	—	—	—	—	—
化合物 No.2	—	—	0.1	60	—	—	—	—
化合物 No.3	—	—	—	—	0.1	60	—	—
化合物 No.4	—	—	—	—	—	—	0.1	60
裁断性	×	○	×	○	×	○	×	○
相溶性	○	×	○	×	○	×	○	×
加工機汚染	◎	△	◎	△	◎	△	◎	△

[0066] [表6]

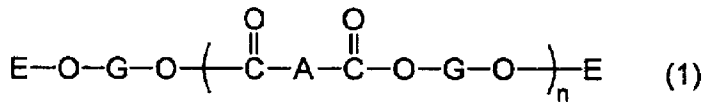
可塑剤	比較例				
	9	10	11	12	13
化合物 No.5	0.1	60	—	—	—
化合物 No.6	—	—	10	—	—
化合物 No.7	—	—	—	10	—
化合物 No.8	—	—	—	—	10
裁断性	×	○	○	○	○
相溶性	○	×	○	×	○
加工機汚染	◎	△	×	◎	×

[0067] 上記、表２～６より比較例１１～１３では加工機汚染及び相溶性が悪いことが明らかである。一方、実施例１～１５では、加工機汚染がほとんどみら

れないことから、生産効率を落とすことなく、広範な加工に使用可能なポリエステル可塑剤化を提供することができた。また、フィルム用途として使用した場合にも裁断性および相溶性が優れることが明らかである。よって、本発明における特定のポリエステル系可塑剤は、加工機汚染低減、裁断性、相溶性に優れることが明らかであり、所定量配合することにより、その性能を有する樹脂組成物を提供することが可能となった。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表され、かつ、重合度が１である成分が５質量％未満であることを特徴とするポリエステル系可塑剤。



（式（１）中、ｎは平均重合度を表し、１．９５＜ｎ≦６であり、Ａは直鎖又は分岐鎖の炭素数１～１８のアルキレン基、炭素数５～１２のシクロアルキレン基、または炭素数６～１８の芳香族基を、Ｇは直鎖又は分岐鎖の炭素数２～１２のアルキレン基、直鎖又は分岐鎖の炭素数４～１２のエーテル結合を有するアルキレン基、炭素数５～１２のシクロアルキレン基を、Ｅは水素原子または炭素数２～１０の脂肪族アシル基または炭素数７～１３の芳香族アシル基を表す。）

[請求項2] 前記一般式（１）中、Ａが、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数２～５のアルキレン基、フェニレン基およびナフチレン基からなる群より選ばれる１種以上である請求項１記載のポリエステル系可塑剤。

[請求項3] 前記一般式（１）中、Ｇが、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジオール、および、シクロヘキサンジメタノールからなる群より選ばれる１種以上から２つのヒドロキシル基を除いた基である請求項１記載のポリエステル系可塑剤。

[請求項4] 薄膜蒸留によって、重合度が１である成分を５質量％未満とした請求項１記載のポリエステル系可塑剤。

[請求項5] セルロース系樹脂１００質量部に対して、請求項１～４のいずれか一項記載のポリエステル系可塑剤を１～５０質量部含有することを特徴とするセルロース系樹脂組成物。

[請求項6] 前記セルロース系樹脂が、セルロースアシレートである請求項５記載のセルロース系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L1/00(2006.01)i, *C07C69/40*(2006.01)i, *C07C69/44*(2006.01)i, *C07C69/82*(2006.01)i, *C08K5/11*(2006.01)i, *C08K5/12*(2006.01)i, *C08L67/02*(2006.01)i

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)
C08L1/00, C07C69/40, C07C69/44, C07C69/82, C08K5/11, C08K5/12, C08L67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2009-155455 A (Fujifilm Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 2009-155454 A (Fujifilm Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraph [0001]; examples & US 2009/0169775 A1	1-6 1-6
X Y	JP 2009-299014 A (Fujifilm Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-6 1-6

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 April, 2014 (10.04.14)	10 June, 2014 (10.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059575

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-209482 A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), claims; paragraph [0021]; examples (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 2013-001042 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 07 January 2013 (07.01.2013), claims; paragraph [0068]; examples (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 3-066727 A (Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), 22 March 1991 (22.03.1991), claims; examples (Family: none)	1-4 1-6
X Y	JP 3-140323 A (Unichema Chemie B.V.), 14 June 1991 (14.06.1991), claims; page 3, lower right column, lines 5 to 10; examples & US 5786442 A & EP 425201 A1	1-4 1-6
P,X	WO 2013/168713 A1 (ADEKA Corp.), 14 November 2013 (14.11.2013), claims; paragraph [0031]; examples (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５９５７５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L1/00(2006.01)i, C07C69/40(2006.01)i, C07C69/44(2006.01)i, C07C69/82(2006.01)i, C08K5/11(2006.01)i, C08K5/12(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C08L1/00, C07C69/40, C07C69/44, C07C69/82, C08K5/11, C08K5/12, C08L67/02

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2009-155455 A（富士フイルム株式会社）2009.07.16, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 （ファミリーなし）	１－６ １－６
X Y	JP 2009-155454 A（富士フイルム株式会社）2009.07.16, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 & US 2009/0169775 A1	１－６ １－６

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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 １０．０４．２０１４	国際調査報告の発送日 １０．０６．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３４４５ 安田　周史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　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 Y	JP 2009-299014 A（富士フイルム株式会社）2009.12.24, 特許請求の範囲、【0001】、実施例 （ファミリーなし）	１－６ １－６
X Y	JP 11-209482 A（王子製紙株式会社）1999.08.03, 特許請求の範囲、【0021】、実施例 （ファミリーなし）	１－６ １－６
X Y	JP 2013-001042 A （コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社）2013.01.07, 特許請求の範囲、【0068】、実施例 （ファミリーなし）	１－６ １－６
X Y	JP 3-066727 A（アデカ・アーガス化学株式会社）1991.03.22, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	１－４ １－６
X Y	JP 3-140323 A（ユニケマ・ケミー・ベー・ヴエー）1991.06.14, 特許請求の範囲、第３頁右下欄第５行～第１０行、実施例 & US 5786442 A & EP 425201 A1	１－４ １－６
Ｐ，Ｘ	WO 2013/168713 A1（株式会社ＡＤＥＫＡ）2013.11.14, 特許請求の範囲、[0031]、実施例 （ファミリーなし）	１－６