

(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7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137622 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 24/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048937

(22) 国際出願日: 2019年12月13日(13.12.2019)

(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 2018-246651 2018年12月28日(28.12.2018) JP

(71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石井 梓 (ISHII, Azusa); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 三輪 貴志 (MIWA, Takashi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産セ

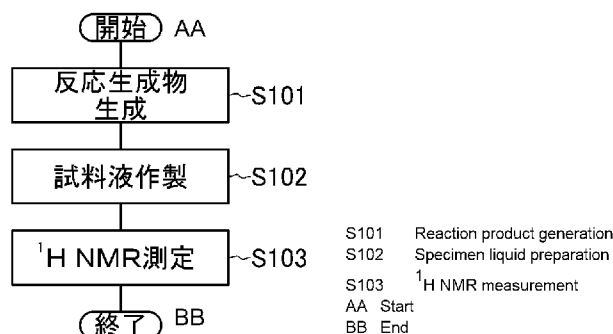
ンタ内 Tokyo (JP). 渡辺 正満 (WATANABE, Masamitsu); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 岡 宗一 (OKA, Soichi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山川 茂樹, 外 (YAMAKAWA, Shigeki et al.); 〒1006104 東京都千代田区永田町2丁目11番1号 山王パークタワー4階 山川国際特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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: METHOD FOR MEASURING ACID ANHYDRIDE CONTENT

(54) 発明の名称: 酸無水物含有量測定方法



(57) Abstract: In the present invention, in a first step S101, a specimen composed of a polyester or a polyester degradation product is dissolved in a pre-processing liquid containing 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol and an organic base to produce a reaction product of the specimen. In a second step S102, the reaction product obtained is mixed with a solvent (measuring solvent) containing deuterated chloroform and deuterated 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol to produce a specimen liquid. Subsequently, in a third step S103, NMR for hydrogen atoms is used to quantify the reaction product in the specimen liquid to determine the amount of acid anhydride structure in the specimen.

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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 第1工程S101で、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールおよび有機塩基を含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物を生成し、第2工程S102で、得られた反応生成物を、重水素化クロロホルムおよび重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを含む溶媒(測定溶媒)に混合した試料液を作製する。次に、第3工程S103で、水素原子を対象としたNMRにより試料液中の反応生成物の量を測定することで、試料中の酸無水物構造の量を求める。

明 細 書

発明の名称：酸無水物含有量測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸無水物含有量測定方法に関し、より詳しくは、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量を測定する方法に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性を有するポリエステル（熱可塑性ポリエステル）は、強度と柔軟性の両方を有し、エンジニアリングプラスチックとして様々な用途に利用されている。例えば、熱可塑性ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate：PET）は、フィルム、繊維、飲料用ボトル等で利用されており、その一部はリサイクルも実施されている。

[0003] 熱可塑性ポリエステルは、熱や光により劣化が進行するが、この劣化の状態を把握することは、工業上重要となる。光や熱により劣化した熱可塑性ポリエステルには、酸無水物構造が含まれる状態となる（非特許文献1）。この酸無水物構造が加水分解されると、分子鎖切断によって材料の強度低下を招くことから、酸無水物構造の含有量は、熱可塑性ポリエステルの劣化を評価する上で重要な指標といえる。

[0004] しかしながら、高分子の分子構造の定量測定に有効な赤外分光測定（IR測定）、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法（¹H NMR測定）のいずれを用いても、既存の方法では、熱可塑性ポリエステルにおける酸無水物構造の含有量を測定するのは困難である。

[0005] IR測定は、劣化した熱可塑性ポリエステルに含まれる酸無水物構造を検出可能である（非特許文献1）。ただし、IR測定で得られる赤外吸収スペクトルのピーク強度を濃度に換算するには、測定対象の分子構造の濃度が既知である標準試料を測定して検量線を得る必要がある（非特許文献2、68、69頁）。熱可塑性ポリエステルの劣化による生成物である酸無水物構造を、任意の濃度で含む熱可塑性ポリエステルの標準試料は、入手することが

困難であることから、IR測定による酸無水物構造の含有量の定量は難しい。

[0006] 一方、 ^1H NMR測定は、プロトンスペクトルの積分値の比から濃度の算出が可能であり、定量測定のための標準試料を必要としない。しかしながら、劣化した熱可塑性ポリエステル中に含まれる酸無水物構造を、 ^1H NMRで測定した報告例がない。熱可塑性ポリエステルの一般的な測定条件として、試料となる熱可塑性ポリエステルの溶解させる溶媒に、重水素化クロロホルム (CDCl_3) と、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール-2-d (HFIP-2-d) の混合溶媒、あるいは、重水素化クロロホルム (CDCl_3) とトリフルオロ酢酸-d (TFA-d) の混合溶媒が用いられている（非特許文献2, 86, 87頁）。1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール-2-d (HFIP-2-d) は、重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールである。

[0007] しかしながら、これらの溶媒を用いた測定では、酸無水物構造に由来するピークが、溶媒の成分に由来する他のピークと重なってしまい、酸無水物構造に由来するピークが検出できない。

[0008] また、熱可塑性ポリエステルの芳香族カルボン酸末端を定量測定する方法として、重水素化クロロホルム (CDCl_3) と1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール-2-d (HFIP-2-d) との混合溶媒に試料となる熱可塑性ポリエステルの溶解させ、この混合溶液にアミンを添加し、アミンを添加した混合溶液を加温して、熱可塑性ポリエステルの芳香族カルボン酸末端を定量測定に供する方法も知られている。この測定では、酸無水物構造は分解してしまい、この分解生成物に由来するピークを他の成分のピークと区別して検出して定量することは困難である。

先行技術文献

非特許文献

[0009] 非特許文献1: T. Grossetete et al., "Photochemical degradation of poly (ethylene terephthalate)-modified copolymer", Polymer, vol. 41, pp. 3

541-3554, 2000.

非特許文献2：日本分析化学会 編、原口 紘、石田 英之、大谷 肇、鈴木 孝治、関 宏子、渡會 仁編集委員、大谷 肇、佐藤 信之、高山 森、松田 裕生、後藤 幸孝 著、「日本分析化学会 応用分析4」、2013年発行。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 以上に説明したように、従来の測定方法では、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量が測定できないという問題があった。

[0011] 本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量が測定できるようにすることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係る酸無水物含有量測定方法は、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールおよび有機塩基を含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物を得る第1工程と、反応生成物を、重水素化クロロホルムおよび重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを含む溶媒に混合した試料液を作製する第2工程と、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法により試料液中の反応生成物の量を測定することで試料の中の酸無水物構造の量を求める第3工程とを備える。

[0013] 上記酸無水物含有量測定方法の一構成例において、有機塩基は、3級アミンおよび複素環式アミンの少なくとも1つである。

[0014] 上記酸無水物含有量測定方法の一構成例において、第1工程は、反応生成物を得た後で、反応生成物が溶解している前処理液を濃縮し、第2工程は、反応生成物が溶解している濃縮した前処理液を溶媒に混合して試料液を作製し、濃縮した前処理液の質量Wは、試料の質量wに対し、 $0.1 \leq w/W \leq 0.5$ の関係が成立している。

[0015] 上記酸無水物含有量測定方法の一構成例において、水素原子を対象とした

核磁気共鳴分光法による試料液中の反応生成物の量の測定は、試料液の温度を30℃以上、50℃以下として実施する。

発明の効果

[0016] 以上説明したように、本発明によれば、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールおよび有機塩基を含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物を得るようにしたので、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量が測定できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明の実施の形態に係る酸無水物含有量測定方法を説明するためのフローチャートである。

発明を実施するための形態

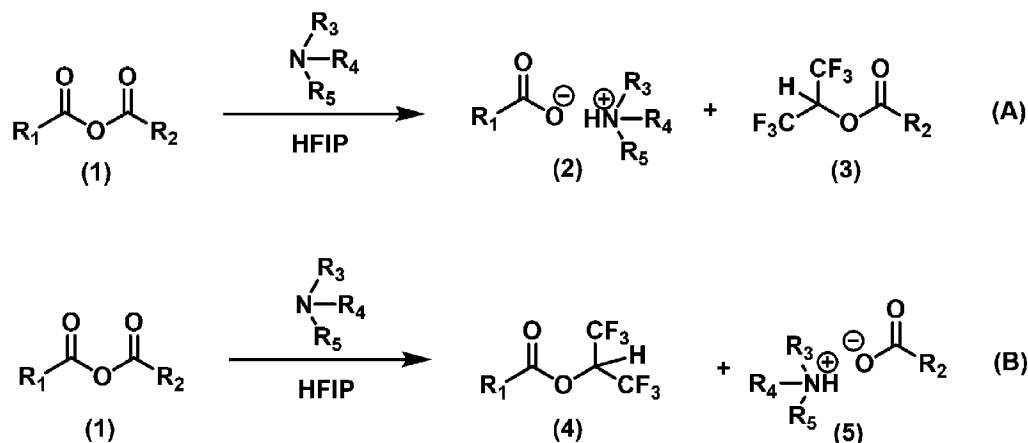
[0018] 以下、本発明の実施の形態に係る酸無水物含有量測定方法について図1を参照して説明する。

[0019] まず、第1工程S101で、ポリエステル（熱可塑性ポリエステル）またはポリエステル分解物からなる試料を、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールおよび有機塩基を含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物（酸無水物構造の分解生成物）を生成する（得る）。有機塩基は、3級アミンまたは複素環式アミンを用いることができる。なお、後述では、第1工程の処理を「前処理」と称する。

[0020] 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）へ有機塩基を添加した溶液を前処理液とし、この前処理液に、酸無水物構造を含有する熱可塑性ポリエステルの試料を溶解させることにより、以下に示す反応（A）あるいは反応（B）によって、酸無水物構造（1）を選択的に化学変換させ、酸無水物構造の反応生成物（分解生成物）である化合物（2）、（3）、（4）、（5）を得ることができる。なお、R1は、芳香環、R2は、脂肪族系炭化水素である。

[0021]

[化1]



[0022] 次に、第2工程S102で、得られた反応生成物を、重水素化クロロホルムおよび重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを含む溶媒（測定溶媒）に混合した試料液を作製する。この工程では、生成した反応生成物が溶解している前処理液を濃縮し、この濃縮した前処理液を測定溶媒に混合して試料液を作製する。ここで、上述した濃縮は、前処理液がある程度残り、全ての反応生成物が固化せずに前処理液に溶解している状態が維持された範囲で実施する。この濃縮の詳細については、後述する。

[0023] 次に、第3工程S103で、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法（NMR）により、試料液の中の反応生成物（分解生成物）の量を測定することで試料の中の酸無水物構造の量を求める。第3工程S103では、前述した酸無水物構造の分解生成物の量を、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法で計測することで、試料液中の酸無水物構造の量を求める。求めた酸無水物構造の量（総量）を元に、測定対象の試料（ポリエステル）の劣化を判断する。例えば、劣化判断の対象とする試料の酸無水物構造の測定結果が基準値以上に増加していれば、対象となる試料は劣化しているものと判断できる。

[0024] [実施例]

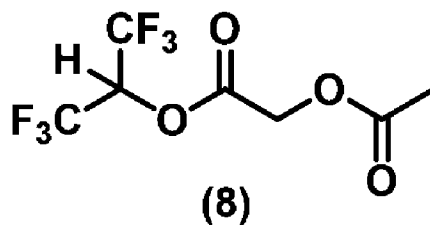
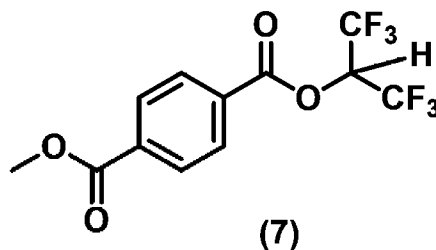
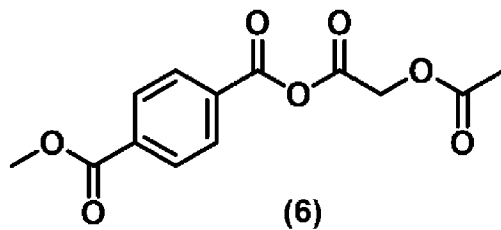
以下、実施例を用いてより詳細に説明する。

[0025] [試料]

・試料1：ポリエチレンテレフタレート、約2.7mg。

- ・ 試料 2 : 以下の化学式 (6) で表される酸無水物構造の低分子化合物、約 3 m g。
- ・ 試料 3 : 以下の化学式 (7) で表される、HFIP による化学式 (6) の分解生成物、約 3 m g。
- ・ 試料 4 : 以下の化学式 (8) で表される、HFIP による化学式 (6) の分解生成物、約 3 m g。
- ・ 試料 5 : 酸無水物構造を含むポリエチレンテレフタレート (ポリエステル分解物)、約 3 m g。

[0026] [化2]

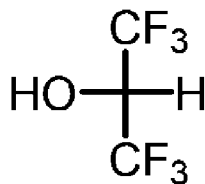


[0027] [前処理液]

以下の化学式で示される、重水素化されていない 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) に、トリエチルアミン (3 級アミン)、またはピリジン (複素環式アミン) を添加して、前処理液とした。

[0028]

[化3]



[0029] [試料液を作製するための測定溶媒]

・測定溶媒1：Me₄Siを0.03%（v/v）含有した重水素化クロロホルム（CDCl₃）と、重水素化されている1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール-2-d（HFIP-2-d）とを、体積比1：1で混合した溶液。

・測定溶媒2：Me₄Siを0.03%（v/v）含有したCDCl₃と、重水素化されているトリフルオロ酢酸-d（TFA-d）とを、体積比10：1で混合した溶液。

・測定溶媒3：Me₄Siを0.03%（v/v）含有したCDCl₃とHFIP-2-dとを、体積比1：1で混合した溶液1.0mLに、約3mgのイソプロピルアミンを添加した溶液。

[0030] [NMR測定]

Varian社の核磁気共鳴装置Oxfordにより、作製した各試料の¹H NMR（300MHz）を測定した。各試料は、各測定溶媒（約0.9mL）に溶解させ、T℃で測定した。ケミカルシフトδはppm単位で表し、Me₄Siのピークを0ppmとした。

[0031] [測定するピーク]

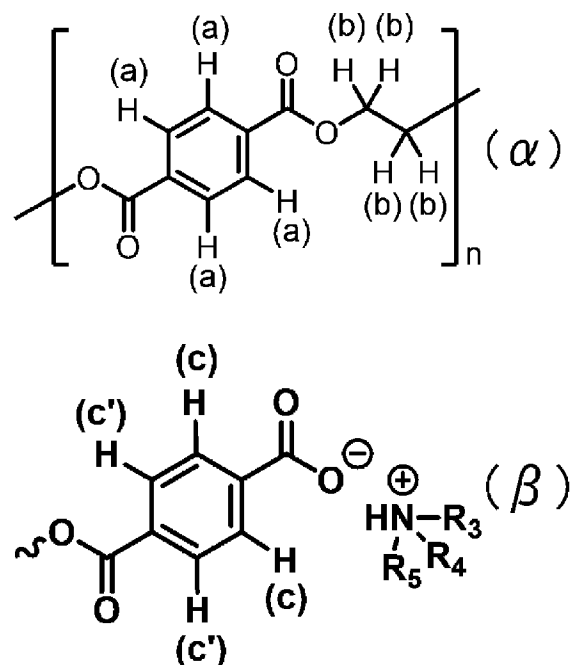
・以下の化学式（α）で示されるポリエステル繰り返し構造における芳香環のプロトン（a）。

・化学式（α）で示されるポリエステルの繰り返し構造におけるエステル結合α位のメチレン基のプロトン（b）。

・以下の化学式（β）で示されるポリエステルのカルボン酸末端のアミン誘導体のプロトン（c），（c'）。

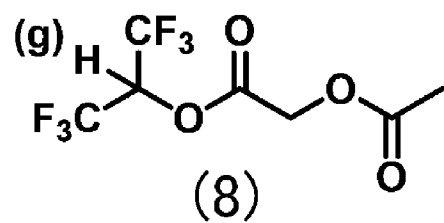
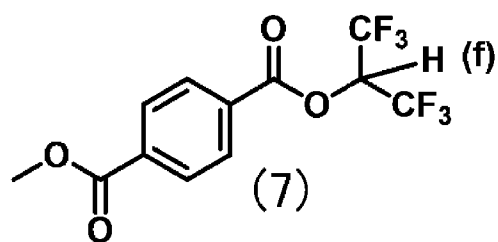
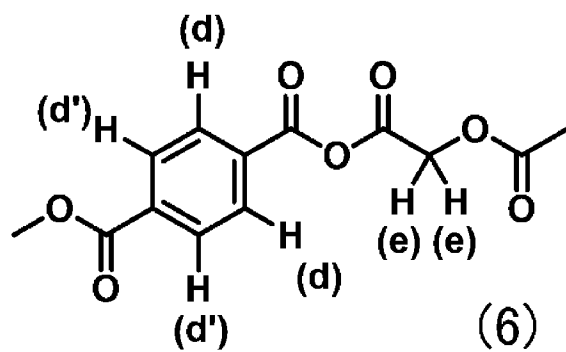
- ・以下の化学式（６）で示される酸無水物構造の芳香環のプロトン（ｄ），（ｄ'）。
- ・化学式（６）で示される酸無水物構造の α 位のメチレン基のプロトン（ｅ）。
- ・以下の化学式（７）で示されるHFIP由来のプロトン（ｆ）。
- ・以下の化学式（８）で示されるHFIP由来のプロトン（ｇ）。
- ・以下の化学式（９）で示されるポリエステル中の酸無水物構造の分解生成物におけるHFIP由来のプロトン（ｈ）。
- ・化学式（９）で示されるポリエステル中の酸無水物構造の分解生成物における芳香環のプロトン（ｉ），（ｉ'）。
- ・以下の化学式（１０）で示されるポリエステル中の酸無水物構造の分解生成物のHFIP由来のプロトン（ｊ）。

[0032] [化4]

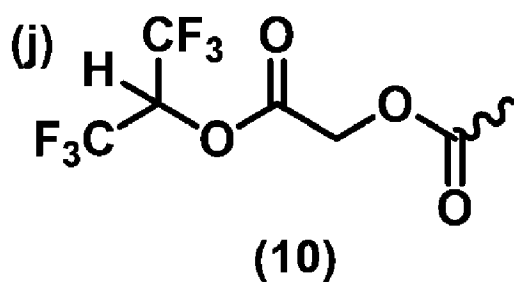
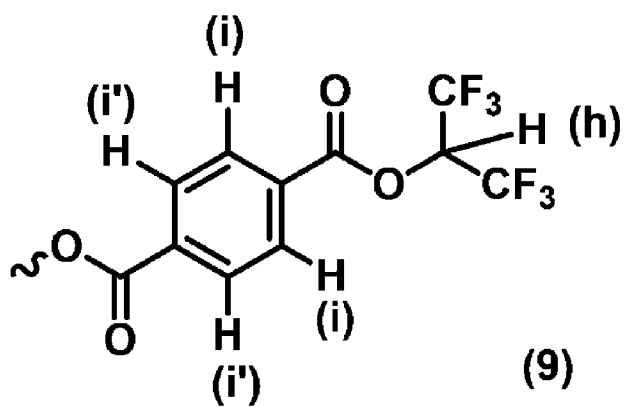


[0033]

[化5]



[0034] [化6]



[0035] [検討 1]

次に、酸無水物構造の分解生成物を測定するためのピーク検出位置について検討する。この検討では、既存のNMR測定方法における酸無水物構造由来のプロトンのピーク検出位置と、熱可塑性ポリエステル由来のプロトンのピーク検出位置とを比較する。

[0036] 試料 1 および試料 2 を、それぞれ測定溶媒 1, 測定溶媒 2, 測定溶媒 3 に溶解させる。測定溶媒 1 および測定溶媒 3 に溶解させた試料は、 $T = 50^{\circ}\text{C}$ で、測定溶媒 2 に溶解させた試料は、 $T = 25^{\circ}\text{C}$ で、 ^1H NMR の測定を行った。この測定により得られた酸無水物構造由来のプロトンのピーク検出位置と、熱可塑性ポリエステル由来のプロトンのピーク検出位置を比較した結果を表 1 に示す。

[0037] 測定溶媒 1, 測定溶媒 2 を用いた場合は、酸無水物構造のプロトンのピークは、いずれも熱可塑性ポリエステルのプロトンのピークと同位置に検出された。また、測定溶媒 3 を用いて試料 2 を測定した場合は、芳香環のプロトンのピークが複数確認され、酸無水物構造が分解しており、その分解物のピークの多くは熱可塑性ポリエステルのピークと同位置に検出された。これにより、既存のNMR測定条件では、熱可塑性ポリエステル中に含まれる酸無水物構造を検出することは困難であることが分かった。

[0038] [表1]

表 1 既存のNMR測定方法における酸無水物構造の低分子モデル化合物由来のプロトンと熱可塑性ポリエステル由来のプロトンのピーク検出位置の比較

測定条件	(試料2)の(d),(d')	(試料2)の(e)
(測定溶媒1) $T=50^{\circ}\text{C}$	$\delta 8.10$: (試料1)の(a)と同位置	$\delta 4.71$: (試料1)の(b)と同位置
(測定溶媒2) $T=25^{\circ}\text{C}$	$\delta 8.09$: (試料1)の(a)と同位置	$\delta 4.70$: (試料1)の(b)と同位置
(測定溶媒3) $T=50^{\circ}\text{C}$	$\delta 8.15$: (試料1)の(a)と同位置 $\delta 7.93$: (試料1)の(c)と同位置 $\delta 7.74$: (試料-1)のピークとは重ならない	$\delta 4.70$: (試料1)の(e)と同位置

[0039] [酸無水物構造の定量法]

上述した検討 1 による検討および考察の結果、各試料中の全テレフタル酸

構造に対する酸無水物構造のmol濃度C [mol%]は、分解生成物を対象としたNMR測定で得られた上述のいずれかのプロトンのピークの積分値を用い、「 $C = 4 \times \{ (h) + (j) \} / \{ (a) + (c) + (c') + (i) + (i') \} \times 100 \cdots$ (濃度算出式)」で算出した。

[0040] [検討2] (酸無水物構造の低分子モデル化合物の前処理方法の検討)

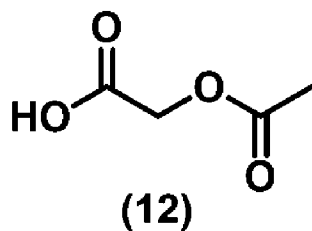
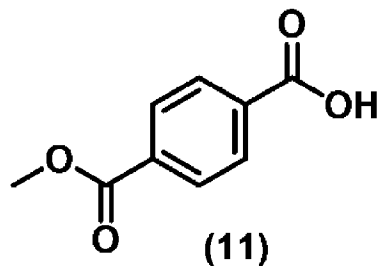
次に、第2工程で作製する試料液の検討結果について説明する。発明者らは、前処理によって酸無水物構造を¹H NMRの測定で検出可能な化合物へ変換することを検討した。¹H NMRの測定で検出可能とするには、熱可塑性ポリエステルおよび測定溶媒のピークとは明瞭に区別できるピークを有する化合物に変換する必要がある。また、上述した変換の過程で、熱可塑性ポリエステルの繰り返し単位に含まれるエステル基、および熱可塑性ポリエステルの末端官能基であるカルボキシル基、水酸基が、酸無水物構造を変換した後の化合物と同じ化合物に変換されてはならない。

[0041] 発明者らは、上述した要件を満たす化学変換について鋭意検討を重ね、酸無水物構造を反応(A)、反応(B)によって化合物(3)、化合物(4)に変換し、化合物(3)、化合物(4)のHFIP由来のプロトンを検出する方法を検討するに至り、実験で検証することとした。HFIPは、一般的に化学修飾で用いられることはなく、また、化合物(3)、化合物(4)の安定性は高くないと予想されることから、この方法は容易に類推されるものではない。

[0042] HFIPにトリエチルアミンを添加した溶液に3mgの試料2(化合物6)を溶解させて5分間攪拌し、この溶液を揮発させて除き、約3mgの固体を得た。得られた個体を重水素化クロロホルムに溶解させ、T=25℃で、¹H NMRの測定を行ったところ、目的の化合物(7)、化合物(8)は得られておらず、以下に示す化合物(11)および化合物(12)のピークが検出された。化合物(11)、化合物(12)のピークはいずれも、熱可塑性ポリエステルのピークとの区別が困難であり、この方法では酸無水物構造由来のピークの検出は不可能であることが分かった。上記方法により化合物(

7), 化合物(8)が得られなかった原因は、酸無水物構造が、反応(A), 反応(B)によって化合物(7), 化合物(8)になった後、溶媒を揮発させる過程でHFIPが脱離したためと考えられる。

[0043] [化7]



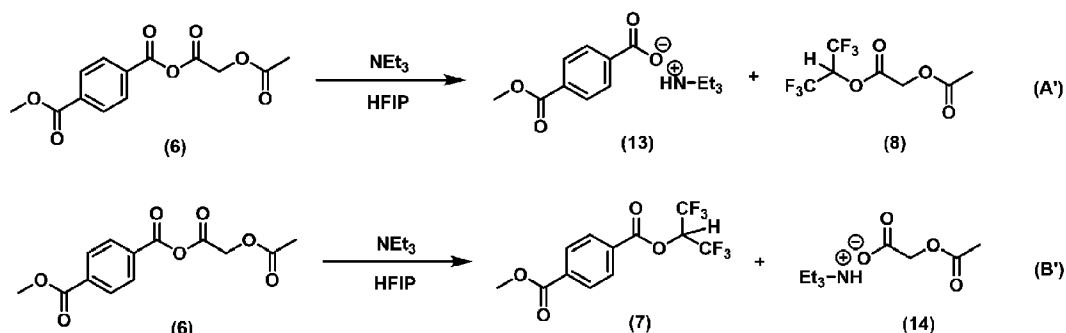
[0044] [検討3]

検討2では、酸無水物構造を分解した後、HFIPをほぼ完全に揮発させたが、この過程で、化合物(7)、化合物(8)のHFIP由来の部分が脱離してしまったと考えられるため、HFIPを少量残すようにして溶液を濃縮することを検討した。一般的に、前処理で官能基の化学変換を行った場合、前処理における反応試薬および溶媒は除去してから目的の測定を行うことから、HFIPを少量残した状態で目的の測定を実施する本方法は、容易に類推できるものではない。

[0045] HFIPにトリエチルアミンを添加した溶液に3mgの試料2を溶解させ、5分間攪拌し、この溶液を揮発させて約12mgの溶液に濃縮した。これを重水素化クロロホルムに溶解させ、 $T = 25^{\circ}\text{C}$ で、 ^1H NMR測定を行ったところ、HFIPおよび化合物(7)、化合物(8)、化合物(13)、化合物(14)のピークが検出され、以下に示す反応(A')および反応(B')が定量的に進行したことが確認できた。また、化合物(7)、化合物(8)のHFIP部分のプロトンピーク(f)、プロトンピーク(g)は、い

ずれも 5.96 ppm 付近に検出され、熱可塑性ポリエステルや溶媒由来のピークとは区別できることが確認できた。なお、化合物 (7)、化合物 (8) のピークは、試料 3 および試料 4 を、それぞれ重水素化クロロホルムを溶媒として用いて測定して確認した。

[0046] [化8]



[0047] 以上の検討の結果より、第 1 工程は、反応生成物を得た後で、反応生成物が溶解している前処理液を濃縮し、第 2 工程は、反応生成物が溶解している濃縮した前処理液を溶媒に混合して試料液を作製する。

[0048] 次に、実験の結果を用いて説明する。

[0049] [実験 1]

3 mg の試料 5 を、HFIP に有機塩基としてトリエチルアミンを添加した前処理液に溶解させ、5 分間攪拌した。これにより、前処理液の中には、試料 5 の反応生成物が得られる。次に、試料 5 を溶解して 5 分間攪拌した前処理液の溶媒を揮発させ、12 mg に濃縮した。この濃縮液を測定溶媒 3 に溶解させて試料液を作製し、試料液の温度 $T = 50^\circ\text{C}$ で ^1H NMR の測定を行ったところ、(h) および (j) のピークが確認された。

[0050] (h), (j) : δ 6.00 ppm

[0051] ピーク積分値を濃度算出式に代入すると、「 $C = 4 \times \{h + j\} / \{a + c + c' + i + i'\} \times 100 = 4 \times 0.32 / 43.28 \times 100 = 3.0$ 」となり、全芳香環に対する酸無水物構造の mol 濃度は、約 3.0 mol % であると算出された。

[0052] なお、実験 1 では、熱可塑性ポリエステルとして、ポリエチレンテレフタ

レートを試料としたが、上述した測定方法は、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリネオペンチルテレフタレート（PNT）、ポリネオペンチルイソフタレートや、これらの共重合体においても適用可能な方法であることは容易に類推できる。

[0053] [実験2：実験1の有機塩基をピリジンに変更]

3 mgの試料5をHFIPに有機塩基としてピリジンを添加した前処理液に溶解させ、5分間攪拌した。これにより、前処理液の中には、試料5の反応生成物が得られる。次に、試料5を溶解して5分間攪拌した前処理液の溶媒を揮発させ、12 mgに濃縮した。この濃縮液を測定溶媒3に溶解させて試料液を作製し、試料液の温度 $T = 50^{\circ}\text{C}$ で ^1H NMRの測定を行った。実験1と同様の測定結果が得られた。

[0054] 有機塩基としては、トリエチルアミンに代表される3級アミンおよびピリジンに代表される複素環式アミンが利用でき、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-エチルジイソプロピルアミン、ピロール、イミダゾール、トリアゾールなども利用可能であることは容易に類推できる。

[0055] [実験3：実験1の試料の質量 w と、濃縮した前処理液の質量 W の関係 w/W を変更]

実験1の w/W の値を変更して測定を実施し、酸無水物濃度を算出した結果を表2に示す。 $w/W > 0.5$ の場合は、 $w/W \leq 0.5$ の場合と比べて $m \circ l$ 濃度 C の算出結果が小さかった。これは、(h)、(j)のピーク積分値が小さかったためであり、 $w/W > 0.5$ では、検討2で説明したように、化合物(8)、化合物(9)のHFIP部分が脱離してしまったと考えられる。また、 $w/W < 0.1$ の場合、(h)、(j)のピークは検出されたが、スペクトル全体のベースラインにゆがみがみられた。これは、重水素化されていないHFIPを測定溶液中に多量に含むことで、HFIPのプロトンの強いシグナルが観測されたことが影響したと考えられる。これらの結果より、酸無水物含有量測定方法の適用範囲としては、 $0.1 \leq w/W \leq 0.5$ が望ましいといえる。

[0056] [表2]

表2 $\text{CDCl}_3/\text{HFIP}-2\text{d}$ 混合溶媒での ^1H NMR測定結果

w/W	(h),(j)の検出	cの算出結果	前処理として 使用可否
1	trace	-	×
0.6	○	1	×
0.5	○	3	○
0.3	○	3	○
0.2	○	3	○
0.1	○	3	○
0.05	○ 但し、ベースライン不良	4	×
0.02	○ 但し、ベースライン不良	2	×

[0057] [実験4：実験1の測定における試料液の温度 T °Cの値を変更]

試料液の温度 T の値を変更して測定を実施し、NMR測定チャートのベースラインの安定性を確認した結果を表3に示す。 $T=20^\circ\text{C}$ ではベースラインが安定しなかった。これは、HFIPとクロロホルムの混和が、 $T=20$ では不十分であったためと考えられる。また、 $T=55$ でもベースラインが安定しなかった。これは、HFIPの沸点は 58°C であり、 55°C でNMR測定を実施すると、試料液を収容する測定用のサンプルチューブ内でHFIPが少量気化してしまい、クロロホルムとの混合比が一定にならないためと考えられる。

[0058] 本発明に係る酸無水物含有量測定方法は、ポリエステルにおける酸無水物の含有量の測定（定量）を目的としているため、NMR測定において積算を重ねる必要があり、積算を重ねる間にベースラインがずれてしまうと測定の正確さが低下する。表3に示した結果より、測定における試料液の温度 T は、 $30 \leq T \leq 50$ が好適に用いられるといえる。

[0059]

[表3]

表3 NMR測定における試料液の温度T (°C) とベースライン良否

T	ベースライン良否
20	×
30	○
40	○
50	○
55	×

[0060] 以上に説明したように、本発明では、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールおよび有機塩基を含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物を得るようにしたので、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量が測定できるようになる。

[0061] 既存の測定方法では、熱可塑性ポリエステルに含まれる酸無水物構造の含有量を測定することは困難であった。直接測定が困難な分子構造を検出するには、検出対象としていた分子構造を、検出可能な分子構造に変換することが考えられるが、この変換反応の選択は重要である。これは、熱可塑性ポリエステルは、酸無水物構造以外にも化学変換されうる官能基（置換基）として、カルボン酸、水酸基を含んでいるためである。

[0062] 発明者らは、ポリエステルにおける酸無水物構造を選択的に化学変換できる試薬として1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）に着目した。HFIPは、一般的に化学修飾で用いられる薬品ではなく、HFIPを用いた酸無水物構造の化学変換は、前処理方法として新しいものである。

[0063] ところで、HFIPを用いた化学変換を試行したところ、一般的な前処理作業で行われるように、前処理で用いた反応溶液を全て除去してしまうと、目的の化合物が得られないことが明らかになった。発明者らは、この原因は

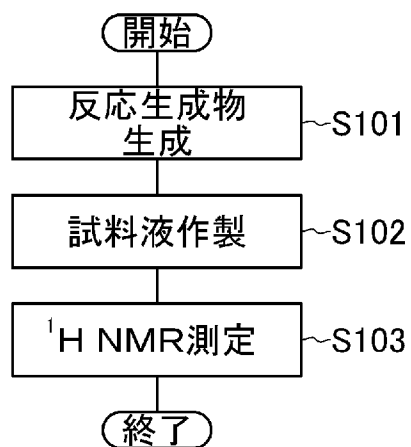
、反応溶液を全て除去すると化学変換後の化合物が分解してしまうためと考察した。この考察を元に、前処理条件について鋭意検討した結果、酸無水物構造の化学変換を実施した反応溶液を少量残した状態でNMR測定を実施することで、酸無水物構造を化学変換した化合物を検出でき、酸無水物構造の含有量が定量できることが明らかになった。

[0064] なお、本発明は以上に説明した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想内で、当分野において通常の知識を有する者により、多くの変形および組み合わせが実施可能であることは明白である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールおよび有機塩基を含む前処理液に溶解し、前記試料の反応生成物を得る第1工程と、
 前記反応生成物を、重水素化クロロホルムおよび重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを含む溶媒に混合した試料液を作製する第2工程と、
 水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法により前記試料液の中の前記反応生成物の量を測定することで前記試料の中の酸無水物構造の量を求める第3工程と
 を備える酸無水物含有量測定方法。
- [請求項2] 請求項1記載の酸無水物含有量測定方法において、
 前記有機塩基は、3級アミンおよび複素環式アミンの少なくとも1つであることを特徴とする酸無水物含有量測定方法。
- [請求項3] 請求項1または2記載の酸無水物含有量測定方法において、
 前記第1工程は、前記反応生成物を得た後で、前記反応生成物が溶解している前記前処理液を濃縮し、
 前記第2工程は、前記反応生成物が溶解している濃縮した前記前処理液を前記溶媒に混合して前記試料液を作製し、
 濃縮した前記前処理液の質量 W は、前記試料の質量 w に対し、 $0.1 \leq w/W \leq 0.5$ の関係が成立している
 ことを特徴とする酸無水物含有量測定方法。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の酸無水物含有量測定方法において、
 水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法による前記試料液の中の前記反応生成物の量の測定は、前記試料液の温度を30℃以上、50℃以下として実施することを特徴とする酸無水物含有量測定方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 24/08 (2006.01) i

FI: G01N24/08 510P

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)

G01N24/00-24/12

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-219519 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 14.12.2017 (2017-12-14) entire text	1-4
A	JP 2017-219517 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 14.12.2017 (2017-12-14) entire text	1-4
A	JP 2001-201471 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 27.07.2001 (2001-07-27) entire text	1-4
A	JP 2011-1637g7 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 25.08.2011 (2011-08-25) entire text	1-4
A	US 2003/0157722 A1 (GARDELLA, Joseph A.) 21.08.2003 (2003-08-21) entire text	1-4
A	STAMATAKIS, Georgios, "Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy", Anal Bioanal Chem, 2010, vol. 398, pp. 3203-3214 entire text	1-4



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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 March 2020 (02.03.2020)

Date of mailing of the international search report

17 March 2020 (17.03.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048937

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-219519 A	14 Dec. 2017	(Family: none)	
JP 2017-219517 A	14 Dec. 2017	(Family: none)	
JP 2001-201471 A	27 Jul. 2001	(Family: none)	
JP 201-163797 A	25 Aug. 2011	(Family: none)	
US 2003/0157722 A1	21 Aug. 2003	WO 2001/025784 A1 entire text	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 24/08(2006.01)i FI: G01N24/08 510P														
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）） G01N24/00-24/12 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			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 カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2017-219519 A（日本電信電話株式会社）14.12.2017（2017 - 12 - 14） 全文	1-4												
A	JP 2017-219517 A（日本電信電話株式会社）14.12.2017（2017 - 12 - 14） 全文	1-4												
A	JP 2001-201471 A（ポリプラスチックス株式会社）27.07.2001（2001 - 07 - 27） 全文	1-4												
A	JP 2011-163797 A（住友化学株式会社）25.08.2011（2011 - 08 - 25） 全文	1-4												
A	US 2003/0157722 A1（GARDELLA, Joseph A.）21.08.2003（2003 - 08 - 21） 全文	1-4												
A	STAMATAKIS, Georgios, Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy, Anal Bioanal Chem, 2010, Vol.398, pp.3203-3214 全文	1-4												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</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、一般的な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>“&” 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、一般的な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、一般的な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 02.03.2020	国際調査報告の発送日 17.03.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田中 洋介 2W 3009 電話番号 03-3581-1101 内線 3258													

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/JP2019/048937

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-219519	A	14.12.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-219517	A	14.12.2017	(ファミリーなし)	
JP	2001-201471	A	27.07.2001	(ファミリーなし)	
JP	2011-163797	A	25.08.2011	(ファミリーなし)	
US	2003/0157722	A1	21.08.2003	WO 2001/025784 A1 全文	