(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
2016 年 7 月 28 日(28.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/117473 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/82 (2006.01) *C08G 63/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051156

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 15 日(15.01.2016)

(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 2015-008009 2015 年 1 月 19 日(19.01.2015) JP

(71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高橋　栄治(TAKAHASHI, Eiji); 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸１２－５４　日本曹達株式会社千葉研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 菊間　忠之(KIKUMA, Tadayuki); 〒1080073 東京都港区三田二丁目１４番５号　フロイントゥ三田７１２　菊間川北特許事務所 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING POLYESTER

(54) 発明の名称 : ポリエステルの製造方法

(57) **Abstract**: To obtain a polyester by a method including: mixing a cyclic ester such as a lactide and an alkylaluminum compound such as trimethylaluminum or triethylaluminum; and then conducting ring-opening polymerization of the cyclic ester by mixing at least one selected from the group consisting of organic lithium-based ring-opening polymerization catalysts, organic sodium-based ring-opening polymerization catalysts, organic potassium-based ring-opening polymerization catalysts, organic zinc-based ring-opening polymerization catalysts, organic magnesium-based ring-opening polymerization catalysts, organic tin-based ring-opening polymerization catalysts, organic calcium-based ring-opening catalysts, organic titanium-based ring-opening polymerization catalysts, and amine-based ring-opening polymerization catalysts with the resulting mixture.

(57) 要約: ラクチド類などの環状エステルとトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム化合物とを有機溶媒中で混ぜ合わせ、次いで　有機リチウム系開環重合触媒、有機ナトリウム系開環重合触媒、有機カリウム系開環重合触媒、有機亜鉛系開環重合触媒、有機マグネシウム系開環重合触媒、有機スズ系開環重合触媒、有機カルシウム系開環重合触媒、有機チタン系開環重合触媒、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つを前記混合物に混ぜ合わせて環状エステルを開環重合させることを含む方法によってポリエステルを得る。

WO 2016/117473 A1

明　細　書

発明の名称 ： ポリエステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステルの製造方法に関する。より詳細に、本発明は、環状エステルを開環重合してポリエステルを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエステルには化学合成で作られるもの（ポリラクトン類、ポリラクチド類、ラクトンラクチド共重合体などの脂肪族ポリエステル）と、微生物が作るバイオポリエステル（ポリヒドロキシカルボン酸など）とがある。バイオポリエステルや脂肪族ポリエステルは生分解性プラスチックとして知られている。

ポリラクトン類、ポリラクチド類、またはラクトンラクチド共重合体は、ヒドロキシカルボン酸の直接重縮合反応によって、ラクトン類またはラクチド類の開環重合反応によって、または細菌による生合成反応によって製造することができる。

[0003] 開環重合反応によるポリラクトン類、ポリラクチド類、ラクトンラクチド共重合体などの合成方法は、他の合成方法にくらべて高分子量のポリエステルを得やすく、分子設計の自由度が高いといわれている。

[0004] ポリラクトン類、ポリラクチド類などの環状エステルの開環重合方法が種々提案されている。例えば、特許文献１は、トリエチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム化合物を開環重合触媒として用いてラクチドを開環重合させることを有するポリ乳酸の製造方法を開示している。特許文献２は、Ｌ－ラクチドとトリエチルアルミニウムとを含む溶液に、アルミニウムイソプロポキシド、四塩化ケイ素、およびトリブチルホスフェートからなる縮合生成物を添加して開環重合反応させることを有するポリ乳酸の製造方法を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：ＷＯ２０１０／０８７４２２Ａ

特許文献2：特開平８－１９３１２７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ポリエステルを製造するための開環重合反応において、反応系に環状エステルの原料であるヒドロキシカルボン酸が存在すると、ポリマーの分子量が大きくなりにくくなる。このためラクチド類と反応して開環させてしまう水やヒドロキシカルボン酸は反応系からできるかぎり取り除くことが必要である。反応原料から水やヒドロキシカルボン酸を取り除くための方法として、吸着、蒸留、再結晶などによる方法が一般的に知られているが、それらの方法を行うための設備を設ける必要がある。また、ラクチドを分解しない状態で水を完全に取り除くことは困難である。

本発明の課題は、脱水用の設備を特に設けなくても、簡便に水やヒドロキシカルボン酸を重合に影響しないように不活性化し、環状エステルを安定的に開環重合させてポリエステルを製造することができる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

[0008] 〔１〕 環状エステルと式〔I〕で表されるアルキルアルミニウム化合物とを有機溶媒中で混ぜ合わせ、次いで

有機リチウム系開環重合触媒、有機ナトリウム系開環重合触媒、有機カリウム系開環重合触媒、有機亜鉛系開環重合触媒、有機マグネシウム系開環重合触媒、有機スズ系開環重合触媒、有機カルシウム系開環重合触媒、有機チタン系開環重合触媒、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つの開環重合触媒を前記混合物に混ぜ合わせて環状エステルを

開環重合させることを含む、ポリエステルの製造方法。

R_nAlX_{3-n} 〔I〕

（式〔I〕中、ｎは１～３の整数を示し、Ｒは、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキル基を示し、Ｘは、それぞれ独立に、ハロゲン原子または水素原子を示す。）

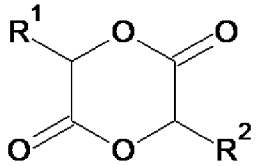
[0009] 〔２〕　環状エステルと前記アルキルアルミニウム化合物とを混ぜ合わせる際の温度が、７０℃以下である、〔１〕に記載のポリエステルの製造方法。

[0010] 〔３〕　前記アルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリｎ－ヘキシルアルミニウム、トリｎ－ブチルアルミニウム、トリｎ－オクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、およびジイソブチルアルミニウムハイドライドからなる群より選ばれる少なくとも一つである、〔１〕または〔２〕に記載のポリエステルの製造方法。

[0011] 〔４〕　環状エステルがラクチド類である、〔１〕～〔３〕のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。

〔５〕　環状エステルが１，４－ジオキサン－２，５－ジオン構造を有する化合物である、〔１〕～〔３〕のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。

〔６〕　環状エステルが式〔III〕で表される化合物である、〔１〕～〔３〕のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。



〔III〕

（式〔III〕中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のハロアルキル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルケニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルキニル基、炭素数４～６のシクロアルキル基、

炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキルカルボニル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のハロアルキルカルボニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルケニルカルボニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルキニルカルボニル基、炭素数４～６のシクロアルキルカルボニル基、２－（メチルチオ）エチル基、２－（メチルスルフィニル）エチル基、２－（メチルスルホニル）エチル基、ベンジル基、またはフェニル基で表される基を示す。）

[0012] 〔７〕　開環重合触媒が、有機リチウム系開環重合触媒、有機ナトリウム系開環重合触媒、有機カリウム系開環重合触媒、ジアルキル亜鉛、ビス（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル）亜鉛、アルキル亜鉛ハライド、置換アルキル亜鉛ハライド、シクロアルキル亜鉛ハライド、アリール亜鉛ハライド、２－ノルボルニル亜鉛ブロミド、ジアルキルマグネシウム、有機マグネシウムハライド、スズアルコキシド、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つである、〔１〕～〔６〕のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。

〔８〕　開環重合触媒が、ジアルキル亜鉛、ジアルキルマグネシウム、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つである、〔１〕～〔６〕のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。

[0013] 〔９〕　アルキルアルミニウム化合物の量が、環状エステル１モルに対して０．５モル～５モルである、〔１〕～〔８〕のいずれかひとつに記載のポリエステルの製造方法。

〔１０〕　開環重合触媒の量が、環状エステル１モルに対して０．０１モル～１０モルである、〔１〕～〔９〕のいずれかひとつに記載のポリエステルの製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の方法によれば、環状エステル中の重合に影響する不純物を除去する設備を特に設けなくとも、環状エステルを安定的に開環重合させてポリエステルを製造することができる。環状エステルなどの反応原料を吸着、蒸留

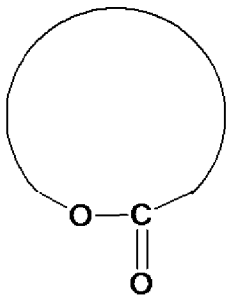
、再結晶などの公知の方法で脱水するとさらに安定的に開環重合させてポリエステルを製造することができる。

詳細は不明だが、このような効果は、アルキルアルミニウム化合物が、環状エステルを含む有機溶媒中に含まれていることがある水やヒドロキシカルボン酸と反応して、開環重合反応を阻害する水やヒドロキシカルボン酸を不活性化するからであると推測する。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明に係るポリエステルの製造方法は、環状エステルとアルキルアルミニウム化合物とを有機溶媒中で混ぜ合わせ、次いで開環重合触媒を前記混合物に混ぜ合わせて環状エステルを開環重合させることを含むものである。

[0016] 本発明に用いられる環状エステルは、式〔IIa〕に示すような、エステル結合を含む化合物である。式〔IIa〕に示す環状エステルは一つのエステル結合を含む化合物であるが、本発明に用いられる環状エステルは、２以上のエステル結合を含む化合物であってもよい。環状エステルは、一種を単独で若しくは二種以上を組み合わせて用いることができる。また、環状エステルは、吸着や蒸留などの公知の方法で脱水処理されたものであることが好ましい。



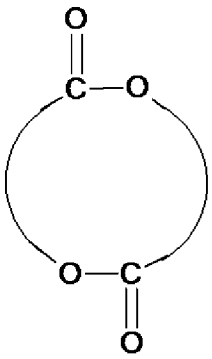
〔IIa〕

[0017] 本発明に用いられる環状エステルは、開環重合反応を阻害しないものであれば、任意の置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のハロアルキル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルケニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルキニル基、炭素数４～６のシクロアルキル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキルカルボニル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基、炭素数１～２０の直鎖また

は分岐のハロアルキルカルボニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルケニルカルボニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルキニルカルボニル基、炭素数４～６のシクロアルキルカルボニル基、２－（メチルチオ）エチル基、２－（メチルスルフィニル）エチル基、２－（メチルスルホニル）エチル基、ベンジル基、フェニル基などを挙げることができる。

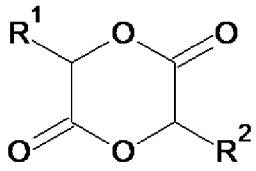
[0018] 環状エステルの具体例としては、β－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン、α，α－ジメチル－β－プロピオラクトン、β－メチル－δ－バレロラクトン、β－エチル－δ－バレロラクトン、α－メチル－ε－カプロラクトン、β－メチル－ε－カプロラクトン、γ－メチル－ε－カプロラクトン、３，３，５－トリメチル－ε－カプロラクトン、ω－ペンタデカラクトンなどのラクトン類；グリコリド、ジラクチド、３，６－ジエチル－１，４－ジオキサン－２，５－ジオン、１，４－ジオキセパン－２，５－ジオン、１，５－ジオキソカン－２，６－ジオン、１，５－ジオキソナン－２，６－ジオン、１，６－ジオキセカン－２，７－ジオン、３，６－ビス（２－（メチルチオ）エチル）－１，４－ジオキサン－２，５－ジオンなどのラクチド類を挙げることができる。

[0019] 本発明に好ましく用いられる環状エステルはラクチド類である。ラクチド類は、式〔IIb〕に示すような、二つのエステル結合を含む化合物である。



〔IIb〕

[0020] 本発明に用いられるラクチド類のうち、１，４－ジオキサン－２，５－ジオン構造を有する化合物が好ましく、式〔III〕で表される化合物がより好ましい。



〔III〕

式〔III〕中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のハロアルキル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルケニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルキニル基、炭素数４～６のシクロアルキル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキルカルボニル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のハロアルキルカルボニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルケニルカルボニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルキニルカルボニル基、炭素数４～６のシクロアルキルカルボニル基、２－（メチルチオ）エチル基、２－（メチルスルフィニル）エチル基、２－（メチルスルホニル）エチル基、ベンジル基、またはフェニル基を示す。

式〔III〕で表される化合物は、R^1とR^2とが同じであるものが好ましい。本発明において最も好ましく用いられる環状エステルは、ジラクチドまたは３，６－ビス（２－（メチルチオ）エチル）－１，４－ジオキサン－２，５－ジオンである。

[0021] 環状エステルは、不斉炭素原子を有することがある。よって、本発明に用いられる環状エステルは、いずれか一つの異性体または少なくとも二つの異性体からなる混合物であることができる。より具体的に、式〔III〕で表される化合物は、二つの不斉炭素原子を有する。よって、式〔III〕で表される化合物は、（Ｒ，Ｒ）体、（Ｓ，Ｓ）体、（Ｒ，Ｓ）体、またはそれら異性体のうちの少なくとも二つからなる混合物であることができる。

[0022] 本発明に用いられる環状エステルは、市販されているものであってもよいし、公知の方法で合成したものであってもよい。ラクトン類はヒドロキシカルボン酸の分子内脱水縮合によって得ることができる。ラクチド類は、ヒドロキシカルボン酸の分子間脱水縮合により得られるオリゴマーを解重合する

ことによって得ることができる。

１，４－ジオキサン－２，５－ジオン構造を有する化合物は、α－ヒドロキシカルボン酸の分子間脱水縮合により得られるオリゴマーを解重合することによって得ることができる。α－ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸、α－ヒドロキシ酪酸、α－ヒドロキシイソ酪酸、α－ヒドロキシ吉草酸、α－ヒドロキシカプロン酸、α－ヒドロキシイソカプロン酸、α－ヒドロキシヘプタン酸、α－ヒドロキシオクタン酸、α－ヒドロキシデカン酸、α－ヒドロキシミリスチン酸、α－ヒドロキシステアリン酸、２－ヒドロキシ－４－（メチルチオ）ブタン酸、２－ヒドロキシ－４－（メチルスルフィニル）ブタン酸、２－ヒドロキシ－４－（メチルスルホニル）ブタン酸などを挙げることができる。

[0023] 本発明に用いられるアルキルアルミニウム化合物は、アルミニウムにアルキル基が結合した構造を有する化合物である。本発明に用いられるアルキルアルミニウム化合物は、好ましくは式〔I〕で表される化合物である。本発明において、アルキルアルミニウム化合物は、一種を単独で若しくは二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0024] R_nAlX_{3-n} 〔I〕

式〔I〕中、Ｒは、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖または分岐状のアルキル基を示し、Ｘは、それぞれ独立に、ハロゲン原子または水素原子を示す。

式〔I〕中、ｎは１～３の整数を示す。本発明においては、式〔I〕中のｎが３であるアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられる。

[0025] 本発明に用いられるアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリｎ－ヘキシルアルミニウム、トリｎ－ブチルアルミニウム、トリｎ－オクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどを挙げることができる。

[0026] 本発明に用いられる有機溶媒は、開環重合反応を阻害しないものであれば特に限定されない。係る有機溶媒の具体例としては、ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒；トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、１，２－ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセタミド、Ｎ－メチルピロリドンなどのアミド系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒などを挙げることができる。有機溶媒は、一種を単独で若しくは二種以上を組み合わせて用いることができる。

これらのうち、エーテル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒が好ましく、エーテル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒がより好ましく、シクロペンチルメチルエーテル、トルエンがさらに好ましい。有機溶媒は、吸着や蒸留などの公知の方法で脱水処理されたものであることが好ましい。

[0027] 本発明に用いられる開環重合触媒は、有機リチウム系開環重合触媒、有機ナトリウム系開環重合触媒、有機カリウム系開環重合触媒、有機亜鉛系開環重合触媒、有機マグネシウム系開環重合触媒、有機スズ系開環重合触媒、有機カルシウム系開環重合触媒、有機チタン系開環重合触媒、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つであり、好ましくは有機リチウム系開環重合触媒、有機ナトリウム系開環重合触媒、有機カリウム系開環重合触媒、ジアルキル亜鉛、ビス（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル）亜鉛、アルキル亜鉛ハライド、置換アルキル亜鉛ハライド、シクロアルキル亜鉛ハライド、アリール亜鉛ハライド、２－ノルボルニル亜鉛ブロミド、ジアルキルマグネシウム、有機マグネシウムハライド、スズアルコキシド、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも

一つであり、より好ましくはジアルキル亜鉛、ジアルキルマグネシウム、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つである。本発明において、開環重合触媒は、一種を単独で若しくは二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0028] 有機リチウム系開環重合触媒としては、メチルリチウム、エチルリチウム、イソプロピルリチウム、イソブチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、ｎ－ヘキシルリチウム、２－エチルヘキシルリチウムなどのアルキルリチウム；フェニルリチウムなどのアリールリチウム；リチウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムジイソプロピルアミドなどのリチウムアミド；リチウムエトキシド、リチウムｔ－ブトキシドなどのリチウムアルコキシド、（トリメチルシリル）メチルリチウム；２－メトキシカルボニルイソプロピルリチウム；などを挙げることができる。

[0029] 有機ナトリウム系開環重合触媒としては、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミドなどのナトリウムアミド；ナトリウムエトキシド、ナトリウムｔ－ブトキシドなどのナトリウムアルコキシド；などを挙げることができる。

[0030] 有機カリウム系開環重合触媒としては、カリウムビス（トリメチルシリル）アミドなどのカリウムアミド；カリウムエトキシド、カリウムｔ－ブトキシドなどのカリウムアルコキシド；などを挙げることができる。

[0031] 有機亜鉛系開環重合触媒としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジシクロペンチル亜鉛、ジシクロヘキシル亜鉛などのジアルキル亜鉛；ビス（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル）亜鉛；メチル亜鉛クロリド、２－プロピル亜鉛ブロミド、ｎ－プロピル亜鉛ブロミド、ｎ－ブチル亜鉛ブロミド、イソブチル亜鉛ブロミド、ｓｅｃ－ブチル亜鉛ブロミド、ｔｅｒｔ－ブチル亜鉛ブロミド、１，１－ジメチルプロピル亜鉛ブロミド、１－エチルプロピル亜鉛ブロミド、１－メチルブチル亜鉛ブロミド、３－メチルブチル亜鉛ブロミド、ｎ－ペンチル亜鉛ブロミド、１－エチル

ブチル亜鉛ブロミド、２－エチルブチル亜鉛ブロミド、ｎ－ヘキシル亜鉛ブロミド、１－エチルペンチル亜鉛ブロミド、１－メチルヘキシル亜鉛ブロミド、１－プロピルブチル亜鉛ブロミド、ｎ－ヘプチル亜鉛ブロミド、２－エチルヘキシル亜鉛ブロミドなどのアルキル亜鉛ハライド；３－シアノプロピル亜鉛ブロミド、２－シアノエチル亜鉛ブロミド、（１，３－ジオキソラン－２－イル）メチル亜鉛ブロミド、４－クロロブチル亜鉛ブロミド、４－シアノブチル亜鉛ブロミド、３－メトキシ－２－メチル－３－オキソプロピル亜鉛ブロミド、２－（１，３－ジオキソラン－２－イル）エチル亜鉛ブロミド、３－エトキシ－３－オキソプロピル亜鉛ブロミド、５－クロロペンチル亜鉛ブロミド、４－アセトキシブチル亜鉛ブロミド、４－エトキシ－４－オキソブチル亜鉛ブロミド、４－ペンテニル亜鉛ブロミド、５－ヘキセニル亜鉛ブロミド、６－クロロヘキシル亜鉛ブロミド、６－シアノヘキシル亜鉛ブロミド、（シクロヘキシルメチル）亜鉛ブロミド、５－アセトキシペンチル亜鉛ブロミド、５－エトキシ－５－オキソペンチル亜鉛ブロミド、ベンジル亜鉛ブロミド、フェネチル亜鉛ブロミド、α－メチルベンジル亜鉛ブロミド、６－アセトキシヘキシル亜鉛ブロミド、６－エトキシ－６－オキソヘキシル亜鉛ブロミド、（２－ナフチルメチル）亜鉛ブロミドなどの置換アルキル亜鉛ハライド；シクロプロピル亜鉛ブロミド、シクロブチル亜鉛ブロミド、シクロペンチル亜鉛ブロミド、シクロヘキシル亜鉛ブロミドなどのシクロアルキル亜鉛ハライド；フェニル亜鉛ブロミドなどのアリール亜鉛ハライド；２－ノルボルニル亜鉛ブロミド；乳酸亜鉛などを挙げることができる。

[0032] 有機マグネシウム系開環触媒としては、ジエチルマグネシウム、ジ－ｎ－ブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム；マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジｔｅｒｔ－ブトキシドなどのマグネシウムアルコキシド；メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムヨージド、エチニルマグネシウムブロミド、エチニルマグネシウムクロリド、ビニルマグネシウムブロミド、ビニルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、１－プロピニ

ルマグネシウムブロミド、アリルマグネシウムブロミド、アリルマグネシウムクロリド、シクロプロピルマグネシウムブロミド、イソプロペニルマグネシウムブロミド、イソプロピルマグネシウムブロミド、イソプロピルマグネシウムクロリド、ｎ－プロピルマグネシウムクロリド、２－チエニルマグネシウムブロミド、３－チエニルマグネシウムブロミド、１－メチル－１－プロペニルマグネシウムブロミド、２－メチル－１－プロペニルマグネシウムブロミド、２－メチルアリルマグネシウムブロミド、２－メチルアリルマグネシウムクロリド、３－ブテニルマグネシウムブロミド、（１，３－ジオキソラン－２－イルメチル）マグネシウムブロミド、１－メチル－２－プロペニルマグネシウムクロリド、２－ブテニルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムブロミド、イソブチルマグネシウムクロリド、ｎ－ブチルマグネシウムクロリド、ｓｅｃ－ブチルマグネシウムクロリド、ｔｅｒｔ－ブチルマグネシウムクロリド、トリメチルシリルメチルマグネシウムクロリド、４－ペンテニルマグネシウムブロミド、シクロペンチルマグネシウムブロミド、シクロペンチルマグネシウムクロリド、２－ペンチルマグネシウムブロミド、３－ペンチルマグネシウムブロミド、イソペンチルマグネシウムブロミド、ｎ－ペンチルマグネシウムブロミド、ｎ－ペンチルマグネシウムクロリド、ペンタメチレンビス（マグネシウムブロミド）　、１，１－ジメチルプロピルマグネシウムクロリド、２，２－ジメチルプロピルマグネシウムクロリド、２，２－ジメチルプロピルマグネシウムクロリド、２－メチルブチルマグネシウムクロライド、（１，３－ジオキサン－２－イルエチル）マグネシウムブロミド、シクロヘキシルマグネシウムクロリド、ｎ－ヘキシルマグネシウムブロミド、ｎ－ヘキシルマグネシウムクロリド、２－エチルブチルマグネシウムクロライド、ベンジルマグネシウムクロリド、（シクロヘキシルメチル）マグネシウムブロミド、ｎ－ヘプチルマグネシウムブロミド、シクロヘプチルマグネシウムブロミド、フェネチルマグネシウムクロリド、（２－エチルヘキシル）マグネシウムブロミド、ｎ－オクチルマグネシウムブロミド、ｎ－オクチルマグネシウムクロリド、ｎ－ノニルマグネシウム

ブロミド、２－メチル－２－フェニルプロピルマグネシウムクロリド、３，７－ジメチルオクチルマグネシウムブロミド、ｎ－デシルマグネシウムブロミド、（２－ナフチルメチル）　マグネシウムブロミド、ｎ－ドデシルマグネシウムブロミド、ｎ－テトラデシルマグネシウムクロリド、ｎ－ペンタデシルマグネシウムブロミド、ｎ－オクタデシルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロライドなどの有機マグネシウムハライド；などを挙げることができる。

[0033] 有機スズ系開環重合触媒としては、ジメトキシスズ、ジエトキシスズ、ｔｅｒｔ－ブトキシスズ、ジイソプロポキシスズなどのスズアルコキシド；２－エチルヘキサン酸スズ（II）などを挙げることができる。

[0034] 有機カルシウム系開環重合触媒としては、カルシウムジメトキシド、カルシウムジエトキシド、カルシウムジイソプロポキシドなどのカルシウムアルコキシドなどを挙げることができる。

[0035] 有機チタン系開環重合触媒としては、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトライソブトキシチタンなどのアルコキシチタン；チタニウムシクロヘキシド；チタニウムフェノキシドなどを挙げることができる。

[0036] アミン系開環重合触媒としては、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］－５－ドデセン、Ｎ－メチル－１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］－５－ドデセン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、４－ジメチルアミノピリジンなどを挙げることができる。

[0037] 本発明のポリエステルの製造方法においては、先ず、環状エステルとアルキルアルミニウム化合物とを有機溶媒中で混ぜ合わせる。環状エステル、アルキルアルミニウム化合物および有機溶媒の混合順序は特に限定されない。例えば、有機溶媒に環状エステルを添加し次いでアルキルアルミニウム化合物を添加してもよいし、有機溶媒にアルキルアルミニウム化合物を添加し次いで環状エステルを添加してもよいし、有機溶媒に環状エステルとアルキルアルミニウム化合物とをほぼ同時に添加してもよい。

[0038] 本発明において、環状エステルと前記アルキルアルミニウム化合物とを混ぜ合わせる際の温度は、特に限定されないが、好ましくは７５℃以下、より好ましくは７０℃以下である。なお、環状エステルと前記アルキルアルミニウム化合物とを混ぜ合わせる際の温度の下限は、得られる混合物が液体状態になる温度であれば特に制限されない。

[0039] 混ぜ合わせられるアルキルアルミニウム化合物の量は、特に限定されないが、環状エステル１モルに対して、好ましくは０．５モル～５モル、より好ましくは１モル～３モルである。

[0040] 本発明のポリエステルの製造方法においては、次に、前記の開環重合触媒を前工程で得られた混合物に混ぜ合わせる。

本発明において、前記開環重合触媒と前記混合物との混ぜ合わせは、環状エステルと前記アルキルアルミニウム化合物との混ぜ合わせが完了した時から、好ましくは１５分間～１０時間経過した時、より好ましくは３０分間～３時間経過した時に行うことができる。

[0041] 混ぜ合わせられる開環重合触媒の量は、特に制限されないが、環状エステル１モルに対して、好ましくは０．０１モル～１０モル、より好ましくは０．１モル～５モルである。

[0042] 前記開環重合触媒と前記混合物との混ぜ合わせによって、環状エステルを開環重合させることができる。開環重合の際の温度は、特に制限されないが、開環重合触媒の活性の強さに応じて調整することが好ましい。開環重合の際の温度は、例えば、常温以上還流温度以下が好ましく、常温以上１００℃以下がより好ましく、常温以上７０℃以下がさらに好ましい。

[0043] 開環重合が完了した後、公知の方法によって反応生成物であるポリエステルを精製することができる。精製方法は特に制限されない。例えば、反応生成物の溶液を、水酸化ナトリウム，水酸化カリウム等のアルカリ水溶液，塩酸，硝酸，リン酸等の酸水溶液，水等で洗浄した後、静置分離，遠心分離等により分液しても良い。また、反応生成物の溶液を貧溶媒に接触させて反応生成物を析出させる方法、反応生成物の溶液を温水中に分散させ溶媒を留去

する方法、反応生成物の溶液を吸着カラム等に流通させる方法などが挙げられる。

[0044] 精製後の溶液中のポリエステルは、例えば、水、アルコールなどの貧溶媒によって析出させ、該析出物を温水、熱風、減圧などの手段で溶媒を留去することによって取り出すことができる。また、精製後の溶液を薄膜乾燥機、減圧乾燥機、ベント付押し出し機などを用いて該溶液から溶媒を除去してポリエステルを取り出すことができる。精製後の溶液中のポリエステルは、水、アルコールなどの貧溶媒によって析出させ、該析出物のスラリーを遠心分離器，濾過器等により固体として取り出すこともできる。

[0045] 溶液から取り出されたポリエステルは、ポリエステルの分解温度以下の温度で乾燥処理することができる。乾燥処理時に減圧して乾燥率を上げることができる。乾燥処理は、通常、残存溶媒が、好ましくは１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは３００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以下になるまで行うことができる。

[0046] 本発明の製造方法によれば、一つの環状エステルから得られるホモポリエステル、二つ以上の環状エステルから得られるコポリエステルを、所望に応じて得ることができる。

本発明の製造方法によれば、高分子量のポリエステルも得ることができる。本発明の製造方法によれば、例えば、重量平均分子量が好ましくは１０００～１０００００００のポリエステルを得ることができる。

また、本発明の製造方法によれば、狭い分子量分布のものから広い分子量分布のものまで得ることができる。本発明の製造方法によれば、例えば、数平均分子量に対する重量平均分子量の比（Ｍｗ／Ｍｎ）が、好ましくは１．０１～３．００、より好ましくは１．０１～２．５０のポリエステルを得ることができる。

なお、重量平均分子量および数平均分子量は、テトラヒドロフランを溶離液として用いたＧＰＣによる測定結果を標準ポリスチレンの分子量に換算して得られる値である。

[0047] 本発明によって得られるポリエステルは生分解性ポリマーとして利用することができる。本発明によって得られるポリエステルは、公知の方法によって加工して、繊維、紡糸、不織布、カプセル、容器、管、チューブ、フィルム、シートなどにすることができる。本発明によって得られるポリエステルは、薬剤徐放システム材料、医療用材料、農業資材、漁業資材、汎用樹脂代替品、塗料、コーティング剤、接着剤、結着剤などとして用いることができる。

[0048] 以下に実施例を示して本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更を加えて実施することが勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0049] 本実施例において、重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、テトラヒドロフランを溶離液として用いたＧＰＣによる測定結果を標準ポリスチレンの分子量に換算して得た値である。

[0050] 実施例１

２００ｍＬナスフラスコにジラクチド５．８１ｇ（４０．３ｍｍｏｌ）とトルエン２７．８３ｇを添加し、５０℃に加温した。これに、５０℃にて、１．０Ｍ　トリエチルアルミニウムヘキサン溶液（アルドリッチ社製、比重０．６９２）０．５５ｇを添加し、５０℃にて８０分間攪拌した。該溶液を分析した。ＧＰＣにて検出できるポリマーは生成していなかった。

[0051] この溶液に、５０℃にて、１．０Ｍ　ジブチルマグネシウムヘプタン溶液（アルドリッチ社製、比重０．７１３）０．２０ｇを添加し、５０℃にて５時間攪拌した。その後、室温まで放冷した。得られた溶液を分析した。重量平均分子量（Ｍｗ）２４４００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）１．７４であるポリエステルが検出された。

[0052] 実施例２

２００ｍＬナスフラスコにジラクチド５．９５ｇ（４１．３ｍｍｏｌ）とシクロペンチルメチルエーテル３８．９ｇを添加し、６０℃に加温した。こ

れに、６０℃にて、１．０Ｍ　トリエチルアルミニウムヘキサン溶液（アルドリッチ社製、比重０．６９２）０．３４ｇを添加し、６０℃で３０分間攪拌した。該溶液を分析した。ＧＰＣにて検出できるポリマーは生成していなかった。

[0053] この溶液に、６０℃にて、１．０Ｍ　ジエチル亜鉛ヘキサン溶液（アルドリッチ社製、比重０．７２６）０．２７ｇを添加し、６０℃にて３０時間攪拌した。その後、室温まで放冷した。得られた溶液を分析した。重量平均分子量（Ｍｗ）２７１００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）２．５０であるポリエステルが検出された。

[0054] 実施例３

２００ｍＬナスフラスコにジラクチド５．８２ｇ（４０．４ｍｍｏｌ）とトルエン２５．４６ｇとテトラヒドロフラン１５．１２ｇを添加し、６０℃に加温した。これに、６０℃にて、１．０Ｍ　トリエチルアルミニウムヘキサン溶液（アルドリッチ社製、比重０．６９２）０．５５ｇを添加し、６０℃で３０分間攪拌した。該溶液を分析した。ＧＰＣにて検出できるポリマーは生成していなかった。

[0055] この溶液に、６０℃にて、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］－５－ドデセン０．５１７質量部をテトラヒドロフラン９．６１質量部に溶解して成る溶液０．５６ｇを添加し、６０℃にて８時間攪拌した。その後、室温まで放冷した。得られた溶液を分析した。重量平均分子量（Ｍｗ）１３８００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）１．５４であるポリエステルが検出された。

[0056] 比較例１

２００ｍＬナスフラスコに３，６－ビス（２－（メチルチオ）エチル）－１，４－ジオキサン－２，５－ジオン１０．７１ｇ（４０．５ｍｍｏｌ）とトルエン４９．９６ｇを添加し、５０℃に加温した。これに、５０℃にて、１．０Ｍ　ジブチルマグネシウムヘプタン溶液（アルドリッチ社製、比重０．７１３）０．１１ｇを添加し、５０℃にて８時間攪拌した。その後、室温

まで放冷した。得られた溶液を分析した。ＧＰＣにて検出できるポリマーは生成していなかった。

３，６－ビス（２－（メチルチオ）エチル）－１，４－ジオキサン－２，５－ジオン１０．７１ｇ（４０．５ｍｍｏｌ）とトルエン４９．９６ｇとからなる溶液を得た。この溶液に含まれる水分量は１１０ｐｐｍであった。比較例１では、この水がジブチルマグネシウムを不活性化し、重合反応が阻害されて、ポリエステルを得ることができなかったものと思われる。

[0057] 実施例４

２００ｍＬナスフラスコに３，６－ビス（２－（メチルチオ）エチル）－１，４－ジオキサン－２，５－ジオン１０．７０ｇ（４０．５ｍｍｏｌ）とトルエン５０．０２ｇを添加し、５０℃に加温した。これに、５０℃にて、１．０Ｍ　トリエチルアルミニウムヘキサン溶液（アルドリッチ社製、比重０．６９２）０．１４ｇを添加し、５０℃で８時間攪拌した。該溶液を分析した。ＧＰＣにて検出できるポリマーは生成していなかった。

[0058] この溶液に、５０℃にて、１．０Ｍ　ジブチルマグネシウムヘプタン溶液（アルドリッチ社製、比重０．７１３）０．１１ｇを添加し、５０℃にて８時間攪拌した。その後、室温まで放冷した。得られた溶液を分析した。重量平均分子量（Ｍｗ）４６３００、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）１．６８である、ポリエステルが検出された。

３，６－ビス（２－（メチルチオ）エチル）－１，４－ジオキサン－２，５－ジオン１０．７０ｇ（４０．５ｍｍｏｌ）とトルエン５０．０２ｇとからなる溶液を得た。この溶液に含まれる水分量は１１０ｐｐｍであった。溶液中に含まれていたと思われる水がトリエチルアルミニウムによって捕捉され、重合反応が阻害されずに安定的に進んだからであると思われる。

[0059] 参考例１

２００ｍＬナスフラスコにジラクチド５．７８ｇ（４０．１０ｍｍｏｌ）とトルエン２５．７３ｇを添加し、７０℃に加温した。これに、７０℃にて、１．０Ｍ　トリエチルアルミニウムヘキサン溶液（アルドリッチ社製、比

重０．６９２）０．６６ｇを添加し、７０℃にて６時間攪拌した。該溶液を分析した。ＧＰＣにて検出できるポリマーは生成していなかった。

請求の範囲

[請求項1] 環状エステルと、

式〔I〕 :

R_nAlX_{3-n}

（式〔I〕中、ｎは１～３の整数を示し、Ｒは、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキル基を示し、Ｘは、それぞれ独立に、ハロゲン原子または水素原子を示す。）で表されるアルキルアルミニウム化合物とを、有機溶媒中で混ぜ合わせ、次いで

有機リチウム系開環重合触媒、有機ナトリウム系開環重合触媒、有機カリウム系開環重合触媒、有機亜鉛系開環重合触媒、有機マグネシウム系開環重合触媒、有機スズ系開環重合触媒、有機カルシウム系開環重合触媒、有機チタン系開環重合触媒、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つの開環重合触媒を前記混合物に混ぜ合わせて環状エステルを開環重合させることを含む、ポリエステルの製造方法。

[請求項2] 環状エステルと前記アルキルアルミニウム化合物とを混ぜ合わせる際の温度が、７０℃以下である、請求項１に記載のポリエステルの製造方法。

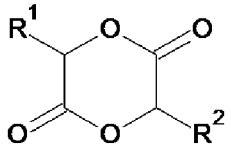
[請求項3] 前記アルキルアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリｎ－ヘキシルアルミニウム、トリｎ－ブチルアルミニウム、トリｎ－オクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、およびジイソブチルアルミニウムハイドライドからなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項１または２に記載のポリエステルの製造方法。

[請求項4] 環状エステルがラクチド類である、請求項１～３のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。

[請求項5] 環状エステルが１，４－ジオキサン－２，５－ジオン構造を有する

化合物である、請求項１～３のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。

[請求項6] 環状エステルが式〔III〕：



（式〔III〕中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のハロアルキル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルケニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルキニル基、炭素数４～６のシクロアルキル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルキルカルボニル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基、炭素数１～２０の直鎖または分岐のハロアルキルカルボニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルケニルカルボニル基、炭素数２～２０の直鎖または分岐のアルキニルカルボニル基、炭素数４～６のシクロアルキルカルボニル基、２－（メチルチオ）エチル基、２－（メチルスルフィニル）エチル基、２－（メチルスルホニル）エチル基、ベンジル基、またはフェニル基で表される基を示す。）で表される化合物である、請求項１～３のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。

[請求項7] 開環重合触媒が、有機リチウム系開環重合触媒、有機ナトリウム系開環重合触媒、有機カリウム系開環重合触媒、ジアルキル亜鉛、ビス（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル）亜鉛、アルキル亜鉛ハライド、置換アルキル亜鉛ハライド、シクロアルキル亜鉛ハライド、アリール亜鉛ハライド、２－ノルボルニル亜鉛ブロミド、ジアルキルマグネシウム、有機マグネシウムハライド、スズアルコキシド、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項１～６のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法

。

[請求項8] 開環重合触媒が、ジアルキル亜鉛、ジアルキルマグネシウム、およびアミン系開環重合触媒からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項１～６のいずれか一つに記載のポリエステルの製造方法。

[請求項9] アルキルアルミニウム化合物の量が、環状エステル１モルに対して、０．５モル～５モルである、請求項１～８のいずれかひとつに記載のポリエステルの製造方法。

[請求項10] 開環重合触媒の量は、環状エステル１モルに対して０．０１モル～１０モルである、請求項１～９のいずれかひとつに記載のポリエステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/051156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/82(2006.01)i, *C08G63/08*(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)
C08G63/00-64/42

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2010/087422 A1 (Daiso Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims 1 to 11; paragraphs [0033], [0039] to [0041] & US 2011/0313127 A1 claims 1 to 11; paragraphs [0043], [0051] to [0057] & CN 102300904 A	1-6,9-10 7-8
Y	JP 2010-185003 A (Daiso Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), claims; paragraph [0014] (Family: none)	7-8

☒ 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
25 February 2016 (25.02.16)	08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/051156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-111461 A (Daiso Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims; paragraph [0015] (Family: none)	7-8
A	JP 8-193127 A (Daiso Co., Ltd.), 30 July 1996 (30.07.1996), (Family: none)	1-10
A	JP 2008-069271 A (Teijin Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), (Family: none)	1-10
A	JP 2014-145007 A (Ricoh Co., Ltd.), 14 August 2014 (14.08.2014), & US 2015/0361214 A1 & EP 2948507 A1 & KR 10-2015-0114529 A & CN 105073890 A	1-10
A	JP 11-255870 A (Shimadzu Corp.), 21 September 1999 (21.09.1999), (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５１１５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/82(2006.01)i, C08G63/08(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.　C08G63/00-64/42

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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	WO 2010/087422 A1（ダイソー株式会社）2010.08.05, 請求項1-11,[0033],[0039]-[0041] & US 2011/0313127 A1,Claims 1-11, [0043],[0051]-[0057] & CN 102300904 A	1-6, 9-10 7-8
Y	JP 2010-185003 A（ダイソー株式会社）2010.08.26, 特許請求の範囲, [0014]（ファミリーなし）	7-8
Y	JP 2011-111461 A（ダイソー株式会社）2011.06.09, 特許請求の範囲,[0015]（ファミリーなし）	7-8

☑　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	国際調査報告の発送日
２５．０２．２０１６	０８．０３．２０１６

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　４０５０
井上　政志
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
A	JP 8-193127 A (ダイソー株式会社) 1996.07.30, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-069271 A (帝人株式会社) 2008.03.27, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2014-145007 A (株式会社リコー) 2014.08.14, & US 2015/0361214 A1 & EP 2948507 A1 & KR 10-2015-0114529 A & CN 105073890 A	1-10
A	JP 11-255870 A (株式会社島津製作所) 1999.09.21, (ファミリーなし)	1-10