

(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
2015 年 5 月 28 日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/076233 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080428
- (22) 国際出願日: 2014 年 11 月 18 日(18.11.2014)
- (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 2013-239244 2013 年 11 月 19 日(19.11.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁
目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 栗林隆宏(KURIBAYASHI, Takahiro); 〒
4558502 愛知県名古屋市港区大江町 9 番地の 1
東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 村田
良顕(MURATA, Yoshiaki); 〒4558502 愛知県名古屋
市港区大江町 9 番地の 1 東レ株式会社 名古屋
事業場内 Aichi (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: POLYAMIDE RESIN, POLYAMIDE RESIN PELLETS, AND METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDE RESIN

(54) 発明の名称: ポリアミド樹脂およびポリアミド樹脂ペレットならびにポリアミド樹脂の製造方法

(57) Abstract: A polyamide resin produced by the polycondensation of a dicarboxylic acid with 1,5-pentanediamine, wherein the content of acetamide in the 1,5-pentanediamine is 70 ppm by weight or less. A polyamide resin produced by the polycondensation of a dicarboxylic acid with 1,5-pentanediamine containing 70 ppm by weight or less of acetamide. A polyamide resin produced by the polycondensation of a dicarboxylic acid with 1,5-pentanediamine and having a uniform and excellent color hue can be produced.

(57) 要約: ジカルボン酸と 1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合してなり、前記 1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミドの含有量が 70 重量 ppm 以下であるポリアミド樹脂。ジカルボン酸と、酢酸アミドを 70 重量 ppm 以下含有する 1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合してなるポリアミド樹脂。ジカルボン酸と 1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合してなる、均一かつ優れた色調のポリアミド樹脂を得ることができる。



WO 2015/076233 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド樹脂およびポリアミド樹脂ペレットならびにポリアミド樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、1，5－ペンタンジアミンとジカルボン酸を重縮合してなるポリアミド樹脂およびポリアミド樹脂ペレットならびにポリアミド樹脂の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 環境問題への意識の高まりから、植物由来原料を用いた環境配慮型ポリマーの開発が近年盛んに進められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 例えば、モノマー成分に植物由来原料から得られた1，5－ペンタンジアミンを用いたポリペンタメチレンアジパミド樹脂を製造した例が特許文献1に開示されている。この方法では、従来の課題であった高重合度化が達成されている。

[0004] 特許文献2には、2，3，4，5－テトラヒドロピリジンおよび／またはトリ－n－ブチルアミンの含有量を規定した1，5－ペンタンジアミン（カダベリン）・ジカルボン酸を原料にした、耐熱性に優れたポリアミド樹脂について記載されている。

[0005] また、特許文献3には3官能基以上の有機物の含有量を規定したカダベリン塩を用いて、フィッシュアイが少なく表面外観に優れたポリアミド樹脂のフィルムが得られることが記載されている。

[0006] 1，5－ペンタンジアミンを原料としたポリアミド樹脂は、高分子材料としての期待が高まりつつある一方、ナイロン66やナイロン6のような汎用ナイロンと比較して着色しやすい課題があり、特許文献4には、重縮合時に

比較的低い加熱温度でポリペンタメチレンアジパミド樹脂を製造した例が開示されている。また、特許文献5には重縮合装置と重縮合時の圧力条件などを限定することで、前バッチから残存するポリマーの量とその着色を抑え、得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の色調を改善する方法が示されている。

特許文献1：特開2011-52034号公報

特許文献2：特許第4983861号公報

特許文献3：特開2008-189918号公報

特許文献4：特開2009-195202号公報

特許文献5：特許第4877433号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、1, 5-ペンタンジアミンを原料としたポリアミド樹脂は、原料である1, 5-ペンタンジアミン中に含まれる不純物の影響により、得られるポリアミド樹脂の色調バラツキが大きく、商品として必要である均一かつ優れた色調のポリアミド樹脂を製造するには更なる改善が必要であった。

[0008] 従って、本発明は均一かつ優れた色調のポリアミド樹脂を得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明のポリアミド樹脂は以下のいずれかの構成を有する。すなわち、

ジカルボン酸と1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合してなり、前記1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミドの含有量が70重量ppm以下であるポリアミド樹脂、

または、

ジカルボン酸と、酢酸アミドを70重量ppm以下含有する1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合してなるポリアミド樹脂、である。

また、上記課題を解決するため、本発明のポリアミド樹脂ペレットは以下のいずれかの構成を有する。すなわち、

前記ポリアミド樹脂のペレットであって、前記ジカルボン酸がアジピン酸であり、黄色度 Y I が 6.0 以下であるポリアミド樹脂ペレット、
または、

前記ポリアミド樹脂のペレットであって、前記ジカルボン酸がセバシン酸であり、黄色度 Y I が 0 以下であるポリアミド樹脂ペレット、である。

また、上記課題を解決するため、本発明のポリアミド樹脂の製造方法は以下の構成を有する。すなわち、

ジカルボン酸と、酢酸アミドを 70 重量 ppm 以下含有する 1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合するポリアミド樹脂の製造方法、である。

本発明のポリアミド樹脂は、前記 1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミドの含有量が 20 重量 ppm 以下であることが好ましい。

本発明のポリアミド樹脂は、前記ジカルボン酸がアジピン酸および／またはセバシン酸であることが好ましい。

本発明のポリアミド樹脂は、前記 1, 5-ペンタンジアミンがバイオマス由来であることが好ましい。

本発明のポリアミド樹脂の製造方法は、多段蒸留して酢酸アミドの含有量を 70 重量 ppm 以下とした 1, 5-ペンタンジアミンを用いることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明により、均一かつ優れた色調の 1, 5-ペンタンジアミンとジカルボン酸を原料にしたポリアミド樹脂を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明について、以下に詳述する。

[0012] 本発明は、酢酸アミドの含有量の少ない 1, 5-ペンタンジアミンとジカルボン酸を原料としたポリアミド樹脂に関する。

[0013] 1, 5-ペンタンジアミンは石油を出発原料としたものと植物等のバイオ

マスを出発原料としたものがあるが、本発明においては植物由来原料等のバイオマスから得られたものが好ましい。植物由来化合物等のバイオマスから得られた1, 5-ペンタンジアミンとは、でんぷんなどを原料としたグルコースやさとうきびなどを原料としたリジンなど、バイオマス由来の化合物から、酵素反応や、酵母反応、発酵反応などによって合成されるものである。これらの方法によれば、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンやピペリジンといった化合物の含有量が少なく、高純度の1, 5-ペンタンジアミンを調製できるため、溶融貯留安定性の高いポリアミド樹脂となるため好ましい。具体的には、特開2002-223771号公報、特開2004-000114号公報、特開2004-208646号公報、特開2004-290091号公報や、特開2004-298034号公報、特開2002-223770号公報、特開2004-222569号公報等の開示された製造方法により得られた1, 5-ペンタンジアミンを出発原料にすることができる。

[0014] また、1, 5-ペンタンジアミンがバイオマス由来であるかの測定方法として、例えば放射性炭素(C 14)含有量を測定する方法がある。測定方法の詳細は、世界各国(ASTM(米国材料試験協会)、CEN(ヨーロッパ標準化委員会)等)で規格化されており、米国ではバイオマス割合の測定規格としてASTM-D6866法が提示されている。

[0015] 該測定法は、もともと化石の年代を決定するための放射性炭素年代測定法を規格化したものであり、既に60年にわたり利用されているため、手法・技術としては確立されたものである。現在、JBPAやJORAの定めているバイオマス度の測定にもASTM-D6866が用いられている。

[0016] バイオマス由来の1, 5-ペンタンジアミンに含まれる不純物には、先に記載のとおり2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンやピペリジンといった化合物などの他に、原料であるリジンやその他、酵素反応や、酵母反応、発酵反応の際には種々の副生成物が生成する。また酢酸アミドも製造過程で生成する副生成物である。例えば、特開2008-189918号公報には、

1, 5-ペンタンジアミン（カダベリン）・アジピン酸塩中に多種のアミノ酸不純物が含まれていることが記されている。

[0017] 1, 5-ペンタンジアミン中の不純物を取り除く方法としては、公知の方法を組み合わせることで精製ができる。精製方法として、例えば、粗製の1, 5-ペンタンジアミンを蒸留する方法がある。

[0018] 本発明においては1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミドの含有量を70重量ppm以下になるよう精製し、それを用いて重縮合すれば色調に優れたポリアミド樹脂が得られることを見出した。

[0019] 蒸留方法としては、蒸留塔、棚段塔または充填塔等いずれを使用してもよい。蒸留における温度条件は、通常40℃以上200℃以下、好ましくは60℃以上150℃以下であり、より好ましくは70℃以上120℃以下である。圧力条件は通常0.2kPa以上1200kPa以下であり、好ましくは0.5kPa以上800kPa以下、より好ましくは1.0kPa以上500kPa以下である。また、還流比は1～100であり、好ましくは1～50、より好ましくは1～10である。

[0020] 本発明に用いる1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミドの含有量は70重量ppm以下であり、好ましくは50重量ppm以下、より好ましくは40重量ppm以下、さらに好ましくは20重量ppm以下である。酢酸アミドの含有量が70重量ppmを超えると、1, 5-ペンタンジアミンとジカルボン酸との縮合反応によって得られたポリアミド樹脂の色調が悪化し、商品価値が著しく低下する。

[0021] なお、酢酸アミドの含有量を0重量ppmに近づけるほど得られるポリアミド樹脂の色調はより優れたものとなるが、蒸留における1, 5-ペンタンジアミンの収率が低くなるため、精製に要するコストに対してポリアミド樹脂の色調改善効果が小さくなり経済的に不利である。したがって、回収量、コスト、色調改善効果のバランスを考慮すると酢酸アミドの含有量の下限としては5ppm程度にすることが、工業的に好ましい。

[0022] 酢酸アミドの含有量は上記蒸留を行うことで調節できる。1回でこの範囲

にならない場合、繰り返し蒸留操作をすればよい。蒸留は多段蒸留が好ましく、蒸留の好ましい理論段数は５段以上、より好ましくは１０段以上、さらに好ましくは２０段以上である。

[0023] 本発明で用いる１，５－ペンタンジアミンとジカルボン酸を原料としたポリアミド樹脂としては、本発明の効果を損なわない範囲において、１，５－ペンタンジアミン以外の他のジアミンを含んでも良い。ポリアミド樹脂を構成するジアミン成分の繰り返し単位の７０モル％以上が１，５－ペンタンジアミンで構成されるポリアミド樹脂であることが好ましく、さらに好ましくは８０モル％以上であり、９０モル％以上であることが最も好ましい。

[0024] その他のジアミンとして例えば、エチレンジアミン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１１－ジアミノウンデカン、１，１２－ジアミノドデカン、１，１３－ジアミノトリデカン、１，１４－ジアミノテトラデカン、１，１５－ジアミノペンタデカン、１，１６－ジアミノヘキサデカン、１，１７－ジアミノヘプタデカン、１，１８－ジアミノオクタデカン、１，１９－ジアミノノナデカン、１，２０－ジアミノエイコサン、２－メチル－１，５－ジアミノペンタンなどの脂肪族ジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス－（４－アミノヘキシル）メタンのような脂環式ジアミン、キシリレンジアミンのような芳香族ジアミンなどを含むことができる。

[0025] また、ジカルボン酸としては特に限定されないが、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシリン酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸のような脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられ、なかでもアジピン酸および／またはセバシン酸が工業的に入手し易く、また耐熱性等のポリマー特性が優れるため好適に用いられる。

- [0026] また本発明におけるポリアミド樹脂は、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタムから誘導される構造単位を含むことができる。
- [0027] 本発明のポリアミド樹脂の相対粘度は、サンプル濃度0.01 g/mLの9.8%硫酸溶液の25℃における相対粘度として、2.0以上であると好ましい。より好ましくは、2.05～7.0、さらに好ましくは2.1～6.5、特に好ましくは2.15～6.0である。相対粘度は2.0以上であればポリアミド樹脂の機械物性が十分に発現し、一方、上限については8.0以下であれば成形が困難とならず好ましい。
- [0028] 本発明のポリアミド樹脂には、さらに分子量調節のために公知の末端封止剤を添加することができる。末端封止剤としては、モノカルボン酸が好ましい。その他、無水フタル酸などの酸無水物、モノイソシアネート、モノカルボン酸ハロゲン化物、モノエステル類、モノアルコール類などを挙げることができる。末端封止剤として使用できるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸などを挙げることができる。本発明では、これらのモノカルボン酸を1種以上用いても良い。
- [0029] 本発明においてポリアミド樹脂の重縮合方法は特に限定されない。ポリアミド樹脂の重縮合方法には一般に連続重合法およびバッチ重合法があるが、バッチ重合法によるポリアミド樹脂の重縮合法をポリペンタメチレンアジパミドおよびポリペンタメチレンセバカミドを例にとり製造法の概略を示す。
- [0030] 1,5-ペンタンジアミンとジカルボン酸（アジピン酸またはセバシン酸

）の等モル塩の水溶液を調整し、耐圧容器で加熱による濃縮を行う（濃縮工程）。前記等モル塩水溶液の水分率はハンドリングや計量の都合を考慮して調整すればよいが、１０％以上６０％以下が好ましく、１０％以上５０％以下がさらに好ましく採用される。濃縮は、一旦重縮合装置とは別の装置で任意の水分率とすることもでき、この場合の濃縮後水分率は１０％以上、３０％以下が好ましく、１０％以上、２０％以下がさらに好ましい。

[0031] 濃縮後の等モル塩水溶液は、目標とする圧力となるまで密閉加熱を行う（昇圧工程）。容器内の圧力（絶対圧）の最大は、通常１．０ＭＰａ以上で実施し、１．３ＭＰａ以上が好ましい。さらに好ましくは１．７ＭＰａ以上である。１．０ＭＰａ以上であれば、モノマー成分である１，５－ペンタンジアミンの蒸発量が多くなりすぎず、モルバランスが崩れることなくポリアミド樹脂の重合度やアミノ基量が低くなりすぎることがない。上限は特にはないが、重縮合装置の耐圧などを考慮して、好ましくは３．０ＭＰａ以下、さらに好ましくは２．０ＭＰａ以下が採用される。

[0032] 上記圧力を維持しながら、内温が２４０～２６０℃となるまで水分を留去させた後（制圧工程）、さらに加熱を継続しながら内圧を徐々に０．１ＭＰａ（大気圧）まで放圧する（放圧工程）。放圧を開始する温度は、２４０℃以上であれば、放圧工程で内液が固化することなく重縮合ができ、また、２６０℃以下であれば、熱劣化によるポリマーの着色が抑制できる点で好ましい。

[0033] 放圧工程の後、耐圧の反応容器内を減圧し、重縮合を進めた後（減圧工程）、加圧し、重縮合したポリマーを吐出する。

[0034] 減圧工程終了後の内温は重縮合するポリアミド樹脂の種類によって好ましい温度が異なる。ポリペンタメチレンアジパミドの場合、２６０～２８５℃が好ましく、より好ましくは２６５～２８０℃である。２６０℃以上であれば、ポリマーの熔融粘度が上がりすぎることはなく容器内での流動性を良好に保つことができる。また、２８５℃以下であればポリマーの色調悪化も抑制できる。

- [0035] また、ポリペンタメチレンセバカミドの場合、減圧工程終了後の内温は245～275℃が好ましく、より好ましくは250～265℃である。245℃以上であれば、ポリマーの熔融粘度が上がりすぎることはなく容器内での流動性を良好に保つことができる。また、275℃以下であればポリマーの色調悪化も抑制できる。
- [0036] また、加熱重縮合後のポリアミド樹脂は、反応容器からストランド状に押し出し、カッティングして、ペレットとすることが好ましい。このペレットを固相重合することによって、分子量を上昇させることも可能である。固相重合は、100℃～融点の温度範囲で、真空中、あるいは不活性ガス中で加熱することにより進行し、加熱重縮合では分子量が不十分なポリアミド樹脂を高分子量化することができる。
- [0037] 本発明のポリアミド樹脂には、本発明の効果を阻害しない範囲で用途に応じてその他の添加剤を配合することができる。これら添加剤は、ポリアミド樹脂の重合時に添加、もしくはポリアミド樹脂と熔融混合することにより配合することができる。熔融混合する際には押出機を用いて熔融混合することもできる。さらにこれら添加剤を含むマスターチップをチップブレンドしたり、ポリアミド樹脂ペレットと物理的に混合したりした後、紡糸、押出成形、射出成形などの成形に供することにより配合することもできる。
- [0038] このような添加剤の例としては、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体、ハロゲン化銅、ヨウ素化合物等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤および滑剤（脂肪族アルコール、脂肪族アミド、脂肪族ビスアミド、ビス尿素およびポリエチレンワックス等）、顔料（酸化チタン、硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン、アニリンブラック等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホン酸アミド等）、帯電防止剤（4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオ

キシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキシド、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組合せ等）、充填剤（グラファイト、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、硫化亜鉛、亜鉛、鉛、ニッケル、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ベントナイト、モンモリロナイト、合成雲母等の粒子状、繊維状、針状、板状充填剤等）、他の重合体（他のポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン等）を挙げることができる。

[0039] かくして得られる本発明のポリアミド樹脂のペレットは、色調に優れるので、ポリアミド樹脂ペレットの黄色度 Y_I を低減させることができる。好ましい態様においては、ポリペンタメチレンアジパミド樹脂の黄色度 Y_I は6.0以下であり、より好ましい態様においては、3.3以下である。さらに好ましくは2.0以下であり、下限値としては-1.5程度である。

[0040] また、ポリペンタメチレンセバカミド樹脂のペレットの黄色度 Y_I は、0以下であることが好ましく、より好ましい態様においては、-0.7以下である。さらに好ましくは-1.0以下であり、下限値としては-2.0程度である。

[0041] なお、ここでいう Y_I 値は後述する方法により測定された値をいう。 Y_I が低いことは、着色の少ないことを表す。着色が大きいと用途範囲が限定され、また製品価値の低下につながるため、 Y_I は低いほうが好ましい。

実施例

[0042] 以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら

実施例の記載に限定されるものではない。

[0043] [酢酸アミド含有量]

下記に示す条件でGC-MS法により測定した。

GC-MS装置：GC-2010（（株）島津製作所製）

カラム：HP-5MS 長さ30m×内径0.25mm、膜厚0.25μm

オープン昇温条件：50℃→（8℃/min）→280℃

Injection Temp.：280℃

Injection Mode：Splitless

Injection Volume：1.0μL

Detector Temp.：280℃

[0044] [相対粘度（ η_r ）]

試料0.25gを濃度98重量%の硫酸100mLに対してサンプル濃度0.01g/mLになるように溶解し、オストワルド型粘度計を用いて25℃での流下時間（ T_1 ）を測定した。引き続き、濃度98重量%の硫酸のみの流下時間（ T_2 ）を測定した。 T_2 に対する T_1 の比、すなわち T_1/T_2 を硫酸相対粘度（ η_r ）とした。

[0045] [アミノ基量]

試料1gを50mLのフェノール／エタノール混合溶液（体積比；フェノール／エタノール＝80／20）に、30℃で振とう溶解させて溶液とし、この溶液を0.02Nの塩酸で中和滴定し、要した0.02N塩酸の量を求めた。また、上記フェノール／エタノール混合溶媒（上記と同量）のみを0.02N塩酸で中和滴定し要した0.02N塩酸の量を求める。そしてその差から試料1gあたりのアミノ基量を求めた。

[0046] [融点（ T_m ）]

パーキンエルマー社製示差走査型熱量計DSC-7型を用い、試料10mgを完全に溶融させて3分保持した。その後15℃/分で30℃まで降温し、3分保持した後、昇温速度15℃/分にて測定して得た示差熱量曲線にお

いて吸熱側に極値を示すピークを融解ピークと判断し、極値を与える温度を融点 T_m (°C) とした。

[0047] [黄色度 (Y I)]

スガ試験機 (株) 製のカラーコンピューターを用いてペレットの Y I 値を測定した。該測定方法は J I S K 7105 (プラスチックの光学的特性試験方法) に従って測定した。

[0048] 参考例 1 (リジン脱炭酸酵素発現株の培養)

リジン脱炭酸酵素 (C a d A) を高発現するプラスミド p c a d A 2 2 0 は、特開 2 0 0 8 - 1 9 3 8 9 8 号公報に記載の方法で構築した。p c a d A 2 2 0 は、改変型の E n t e r o b a c t e r 属の酸性フォスファターゼ遺伝子の構成発現型プロモーター及びリボソーム結合部位の下流に、E. c o l i 由来リジン脱炭酸酵素遺伝子 (C a d A) を連結し、C a d A を構成的に高発現するプラスミドである。このプラスミドで、E. c o l i J M 1 0 9 株 (宝酒造 (株) 製) を形質転換し、得られた形質転換株を E. c o l i c a d A 2 2 0 と命名した。この菌株を L B 培地で前培養した後、2 6 m L の培養液を 2 6 L のシード培地 (2 5 g / L グルコース、1 g / L M g S O ₄ · 7 H ₂ O、2 g / L K H ₂ P O ₄、5 g / L (N H ₄) ₂ S O ₄、大豆塩酸加水分解物 無機窒素換算 0. 4 5 g / L、2 0 m g / L F e S O ₄ · 7 H ₂ O、2 0 m g / L M n S O ₄ · 5 H ₂ O、T h i a m i n e H C l、0. 1 m L / L 消泡剤、p H 5. 0) に接種し、2 8 °C、2 5 0 r p m、p H 7、通気量 2 6 L / 分で通気攪拌培養を行った。培養 p H の調整はアンモニアで行った。2 2 時間後、シード培養液 1. 3 L を 2 6 L のメイン培地 (培地組成はシード培地と同じ) に接種し、通気量 2 6 L / 分、3 0 °C、2 5 0 r p m、p H 7、通気量 2 6 L / 分で 1 2 時間通気攪拌培養を行った。培地 p H の調整はアンモニアで行い、メイン培養培地中の糖が消費されたことを確認して培養を終了し、E. c o l i c a d A 2 2 0 培養液を得た。

[0049] 反応に供する前に、この E. c o l i c a d A 2 2 0 培養液を、硫酸で

pHを6.5に調整し、55℃で1時間加熱処理を実施した。加熱後の活性を測定したところ、730 U/mLであった。なお、リジン脱炭酸酵素活性の測定を定法に従って行った（左右田健次、味園春雄著、日本生化学会編、生化学実験講座第11巻上、179-191頁（1976）東京化学同人）。

[0050] 参考例2（1, 5-ペンタンジアミンの製造）

原料のリジンは、LLB50（50%（W/V）リジンベース溶液、ヨーロッパ味の素社製）を用いた。終濃度200 g/L リジンベース、26.5 mg/L ピリドキサルリン酸（和光純薬工業（株）製）、380 U/mL リジン脱炭酸酵素（参考例1で調製）となるように650 Lの反応液を調製した。なお、反応液は硫酸でpHを7に調整し、酵素溶液を添加することで反応開始とし、硫酸でpHを7に維持しながら、37℃で10時間反応させ、リジンが完全に消費されたことを確認して反応を終了した。反応終了後、反応液のpHを硫酸で5まで下げ、80℃、30分加熱することで殺菌し、1, 5-ペンタンジアミン硫酸塩を含む反応液を調製した。この溶液に活性炭を1, 5-ペンタンジアミンに対して10 wt%添加し、1時間攪拌後、フィルタープレス分離機により、活性炭と菌体を1, 5-ペンタンジアミン溶液から分離した。得られた濾過液に、1, 5-ペンタンジアミン硫酸塩と2倍モル以上の水酸化カルシウムを添加することによって、1, 5-ペンタンジアミン硫酸塩を1, 5-ペンタンジアミンに変換し、沈殿物として生成した硫酸カルシウムを遠心分離した。得られた上清を約45 wt%になるまで濃縮し、蒸留することにより、1, 5-ペンタンジアミンを得た。得られた1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミドの含有量は131重量ppmであった。

[0051] 参考例3（1, 5-ペンタンジアミンの精製方法）

参考例2で得られた1, 5-ペンタンジアミン1 LをヘリパックNo. 4を充填した蒸留塔（理論段数15段および27段）の塔底に仕込み、塔底温度105℃、塔頂温度85℃、圧力1.8 kPa、還流比2にて蒸留を実施

した。蒸留後に得られた 1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミド含有量は 47 重量 ppm (理論段数 15 段) および 20 重量 ppm (理論段数 27 段) であった。

[0052] また、上記蒸留 (理論段数 27 段) で得られた 1, 5-ペンタンジアミンを再度同条件で蒸留した際の酢酸アミド含有量は 5 重量 ppm であった。

[0053] 参考例 2 で得られた 1, 5-ペンタンジアミンを 80℃、1.0 kPa にて単蒸留を実施した際の酢酸アミド含有量は 79 重量 ppm であった。

[0054] かくして、表 1 および表 2 に記載している酢酸アミド含有量の 1, 5-ペンタンジアミンを得た。

[0055] 参考例 4 (1, 5-ペンタンジアミン・アジピン酸塩の 50 重量%水溶液の調製)

参考例 3 で製造したそれぞれの 1, 5-ペンタンジアミン 576.4 g を、イオン交換水 1400 g 中に溶解した水溶液を、氷浴に浸して攪拌しているところに、823.6 g のアジピン酸 (東京化成工業 (株) 製) を少量ずつ添加していき、中和点近傍では 40℃ のウォーターバスで加温して内温を 33℃ とし、pH が 8.32 の 1, 5-ペンタンジアミン・アジピン酸塩の 50 重量%水溶液 2800 g を調製した。

[0056] 参考例 5 (1, 5-ペンタンジアミン・セバシン酸塩の 40 重量%水溶液の調製)

参考例 3 で製造したそれぞれの 1, 5-ペンタンジアミン 469.9 g を、イオン交換水 2100 g 中に溶解した水溶液を、氷浴に浸して攪拌しているところに、930.1 g のセバシン酸 ((株) カーク製) を少量ずつ添加していき、中和点近傍では 40℃ のウォーターバスで加温して内温を 33℃ とし、pH が 7.80 の 1, 5-ペンタンジアミン・セバシン酸塩の 40 重量%水溶液 3500 g を調整した。

[0057] (実施例 1)

参考例 4 で得た 1, 5-ペンタンジアミン・アジピン酸塩の 50 重量%水溶液に、螺旋帯攪拌翼をもった攪拌機と熱媒ジャケットを装備した内容積 5

Ｌのバッチ式重合缶に仕込んだ（原料調整工程）。なお、使用した１，５－ペンタンジアミン中に含まれる酢酸アミドの含有量は２０重量ｐｐｍであった。

[0058] 次に重合缶内を密閉化し、充分に窒素置換した後に熱媒を加熱して水溶液を濃縮した（濃縮工程）。このとき缶内温度を２００℃、缶内圧力（ゲージ圧）を０．２ＭＰａに制圧しながら、水溶液中の原料の濃度が８５重量％となるまで濃縮した。缶内の水溶液の濃度は留出水量から判断した。

[0059] そして濃縮が終了して熱媒温度を２９０℃まで上昇させ、缶内圧力（ゲージ圧）１．７ＭＰａに到達するまで昇圧した（昇圧工程）。その後缶内圧力（ゲージ圧）を１．７ＭＰａで制圧し、缶内温度が２５５℃となるまで維持した（制圧工程）。さらに熱媒温度を２８５℃に変更し、５０分間かけて大気圧まで放圧した（放圧工程）。減圧終了時の内温が２７２℃となるよう加熱温度を調節し、さらに缶内圧力（ゲージ圧）を－１３ｋＰａまで減じ３０分間維持して重縮合反応を停止した（減圧工程）。その後缶内に０．５ＭＰａ（絶対圧）の窒素圧をかけ、重縮合により得られたポリアミド樹脂を直径約３ｍｍのストランド状に押し出し、長さ約４ｍｍにカッティングし、ペレットを得た（吐出工程）。得られたポリアミド樹脂の硫酸相対粘度は２．７０、アミノ末端基量は $5.63 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、 T_m は２５４℃であった。

[0060] （実施例２～３）

参考例４で得た酢酸アミド含有量の異なる１，５－ペンタンジアミンを用いた以外は、実施例１と同様の方法でポリアミド樹脂ペレットを得た。１，５－ペンタンジアミン中の酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表１に示す。

[0061] （実施例４）

参考例４で得た１，５－ペンタンジアミン・アジピン酸塩水溶液と、ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩の５０重量％水溶液を、９：１の重量比で混合した。その後、得られた原料を実施例１と同様の方法で重縮合し、ポ

リアミド樹脂ペレットを得た。1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表1に示す。

[0062] (実施例5)

参考例4で得た1, 5-ペンタンジアミン・アジピン酸塩水溶液と参考例5で得た1, 5-ペンタンジアミン・セバシン酸塩水溶液を、7.2:1の重量比で混合し、混合液中のアジピン酸とセバシン酸の重量比が9:1となるように調整した。その後、得られた原料を、実施例1と同様の方法で重縮合し、ポリアミド樹脂ペレットを得た。1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表1に示す。

[0063] (実施例6)

参考例4で得た1, 5-ペンタンジアミン・アジピン酸塩水溶液を用いて、1, 5-ペンタンジアミン・アジピン酸塩と ϵ -カプロラクタムが9:1の重量比となるように ϵ -カプロラクタムの粉末を添加し、混合した。その後、得られた原料を実施例1と同様の方法で重縮合し、ポリアミド樹脂ペレットを得た。酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表1に示す。

[0064] (実施例7)

参考例5で得た1, 5-ペンタンジアミン・セバシン酸塩の40重量%水溶液に、螺旋帯攪拌翼をもった攪拌機と熱媒ジャケットを装備した内容積5Lのバッチ式重合缶に仕込んだ(原料調整工程)。なお、使用した1, 5-ペンタンジアミン中に含まれる酢酸アミドの含有量は20重量ppmであった。

[0065] 次に重合缶内を密閉化し、十分に窒素置換した後に熱媒を加熱して水溶液を濃縮した(濃縮工程)。このとき缶内温度を200℃、缶内圧力(ゲージ圧)を0.2MPaに制圧しながら、水溶液中の原料の濃度が85重量%となるまで濃縮した。缶内の水溶液の濃度は留出水量から判断した。

[0066] そして濃縮が終了して熱媒温度を280℃まで上昇させ、缶内圧力(ゲージ圧)1.7MPaに到達するまで昇圧した(昇圧工程)。この後缶内圧力

(ゲージ圧)を1.7 MPaで制圧し、缶内温度が255℃となるまで維持した(制圧工程)。さらに熱媒温度を275℃に変更し、50分間かけて大気圧まで放圧した(放圧工程)。減圧終了時の内温が256℃となるよう加熱温度を調節し、さらに缶内圧力(ゲージ圧)を-29 kPaまで減じ30分間維持して重縮合反応を停止した(減圧工程)。その後缶内に0.5 MPa(絶対圧)の窒素圧をかけ、重縮合により得られたポリアミド樹脂を直径約3 mmのストランド状に押し出し、長さ約4 mmにカッティングし、ペレットを得た(吐出工程)。得られたポリアミド樹脂の硫酸相対粘度は2.57、アミノ末端基量は $4.50 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、 T_m は214℃であった。

[0067] (実施例8～9)

酢酸アミド含有量の異なる1,5-ペンタンジアミンを用いた以外は、実施例7と同様の方法でポリアミド樹脂ペレットを得た。酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表2に示す。

[0068] (実施例10)

参考例5で得た1,5-ペンタンジアミン・セバシン酸塩水溶液と、ヘキサメチレンジアミン・セバシン酸塩の40重量%水溶液を、9:1の重量比で混合した。その後、得られた原料を実施例8と同様の方法で重縮合し、ポリアミド樹脂ペレットを得た。酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表2に示す。

[0069] (実施例11)

参考例5で得た1,5-ペンタンジアミン・セバシン酸塩水溶液と、参考例4で得た1,5-ペンタンジアミン・アジピン酸塩水溶液を11.25:1の重量比で混合し、混合液中のセバシン酸とアジピン酸の重量比が9:1となるように調整した。その後、得られた原料を、実施例7と同様の方法で重縮合し、ポリアミド樹脂ペレットを得た。酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表2に示す。

[0070] (実施例12)

参考例 5 で得た 1, 5-ペンタンジアミン・セバシン酸塩水溶液を用いて、1, 5-ペンタンジアミン・セバシン酸塩と ϵ -カプロラクタムが 9 : 1 の重量比となるように ϵ -カプロラクタムの粉末を添加し、混合した。その後、得られた原料を、実施例 7 と同様の方法で重縮合し、ポリアミド樹脂ペレットを得た。酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表 2 に示す。

[0071] (比較例 1 ~ 2)

酢酸アミド含有量の異なる 1, 5-ペンタンジアミンを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でポリアミド樹脂を得た。酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表 1 に示す。

[0072] (比較例 3 ~ 4)

酢酸アミド含有量の異なる 1, 5-ペンタンジアミンを用いた以外は、実施例 7 と同様の方法でポリアミド樹脂を得た。酢酸アミド含有量と得られたポリアミド樹脂の結果を表 2 に示す。

[0073]

[表1]

【表1】

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
1, 5-ペンタンジアミン中の 酢酸アミド含有量		20	47	5	20	20	20	79	131
ジアミン	1, 5-ペンタン ジアミン	100	100	100	90	100	100	100	100
	ヘキサメチレン ジアミン	—	—	—	10	—	—	—	—
ジカルボン酸	アジピン酸	100	100	100	100	90	100	100	100
	セバシン酸	—	—	—	—	10	—	—	—
ε -カプロラクタム		—	—	—	—	—	10	—	—
ポリマ特性	相対粘度 η_r	2.70	2.71	2.69	2.68	2.66	2.66	2.65	2.67
	アミノ基量	5.63	5.65	5.65	5.63	5.31	5.56	6.79	5.62
	融点	254	253	253	252	248	249	254	252
	ペレット黄色度 [YI]	1.6	3.3	1.2	1.8	1.6	2.0	6.3	11.6

[0074]

[表2]

【表 2】

		実施例							比較例	
		7	8	9	10	11	12	3	4	
1, 5-ペンタンジアミン中の 酢酸アミド含有量		20	47	5	20	20	20	79	131	
ジアミン	1, 5-ペンタン ジアミン	100	100	100	90	100	100	100	100	
	ヘキサメチレン ジアミン	—	—	—	10	—	—	—	—	
	アジピン酸	—	—	—	—	10	—	—	—	
ジカルボン酸	セバシン酸	100	100	100	100	90	100	100	100	
	ϵ -カプロラクタム	—	—	—	—	—	10	—	—	
ポリマ特性	相対粘度 η_r	2.57	2.57	2.60	2.59	2.61	2.57	2.59	2.57	
	アミノ基量 [$\times 10^{-5}$ mol/g]	4.50	4.68	4.56	4.68	4.61	4.65	4.58	4.61	
	融点	214	215	215	215	214	213	214	215	
	ペレット黄色度 [YI]	-1.2	-0.7	-1.1	-0.9	-0.7	-0.6	0.8	6.0	

請求の範囲

- [請求項1] ジカルボン酸と1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合してなり、前記1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミドの含有量が70重量ppm以下であるポリアミド樹脂。
- [請求項2] ジカルボン酸と、酢酸アミドを70重量ppm以下含有する1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合してなるポリアミド樹脂。
- [請求項3] 前記1, 5-ペンタンジアミン中の酢酸アミドの含有量が20重量ppm以下である請求項1または2に記載のポリアミド樹脂。
- [請求項4] 前記ジカルボン酸がアジピン酸および／またはセバシン酸である請求項1～3のいずれかに記載のポリアミド樹脂。
- [請求項5] 前記1, 5-ペンタンジアミンがバイオマス由来である請求項1～4のいずれかに記載のポリアミド樹脂。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のポリアミド樹脂のペレットであって、前記ジカルボン酸がアジピン酸であり、黄色度YIが6.0以下であるポリアミド樹脂ペレット。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載のポリアミド樹脂のペレットであって、前記ジカルボン酸がセバシン酸であり、黄色度YIが0以下であるポリアミド樹脂ペレット。
- [請求項8] ジカルボン酸と、酢酸アミドを70重量ppm以下含有する1, 5-ペンタンジアミンとを重縮合するポリアミド樹脂の製造方法。
- [請求項9] 多段蒸留して酢酸アミドの含有量を70重量ppm以下とした1, 5-ペンタンジアミンを用いることを特徴とする請求項8記載のポリアミド樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/26(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08L77/06(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)

C08G69/00-69/50, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/002000 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraphs [0005] to [0007], [0013] to [0015], [0021], [0044], [0056] to [0103]; table 3 & JP 2010-275516 A & CN 102056889 A	1-9
A	JP 2012-031393 A (Toray Industries, Inc.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text (Family: none)	1-9
A	WO 2009/119302 A1 (Toray Industries, Inc.), 01 October 2009 (01.10.2009), entire text & US 2011/0020628 A1 & EP 2256237 A1	1-9

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 January 2015 (29.01.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

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/JP2014/080428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-179899 A (Toray Industries, Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2012-184293 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 27 September 2012 (27.09.2012), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/26(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08L77/06(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（I P C））

Int.Cl. C08G69/00-69/50, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2010/002000 A1（三菱化学株式会社）2010.01.07, 請求の範囲, 段落 [0005] - [0007], [0013] - [0015], [0021], [0044], [0056] - [0103], [表3] & JP 2010-275516 A & CN 102056889 A	1-9

☒ 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

2 9 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

藤井 勲

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

5 5 7 9

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 2012-031393 A (東レ株式会社) 2012.02.16, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2009/119302 A1 (東レ株式会社) 2009.10.01, 全文 & US 2011/0020628 A1 & EP 2256237 A1	1-9
A	JP 2009-179899 A (東レ株式会社) 2009.08.13, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-184293 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2012.09.27, 全文 (ファミリーなし)	1-9