(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7480925号
(P7480925)

(45)発行日　令和6年5月10日(2024.5.10)

(24)登録日　令和6年4月30日(2024.4.30)

(51)国際特許分類		FI		
C07C 31/20 (2006.01)		C07C	31/20	Z
C07C 31/22 (2006.01)		C07C	31/22	
C07C 31/24 (2006.01)		C07C	31/24	
C09D 167/02 (2006.01)		C09D	167/02	
C08G 63/181 (2006.01)		C08G	63/181	

請求項の数　8　（全24頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-563853(P2023-563853)
(86)(22)出願日　令和5年7月13日(2023.7.13)
(86)国際出願番号　PCT/JP2023/025827
審査請求日　令和5年10月17日(2023.10.17)
(31)優先権主張番号　特願2022-117127(P2022-117127)
(32)優先日　令和4年7月22日(2022.7.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100149445
弁理士　大野 孝幸
(74)代理人　100163290
弁理士　岩本 明洋
(74)代理人　100214673
弁理士　菅谷 英史
(74)代理人　100186646
弁理士　丹羽 雅裕
(72)発明者　堤 大士
大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内
(72)発明者　佐藤 浩司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　１，６－ヘキサンジオール組成物、ポリマー、硬化性樹脂組成物及び塗料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

１，６－ヘキサンジオール及びアルカリ金属元素を含有する１，６－ヘキサンジオール組成物であって、

前記組成物の総量に対する前記アルカリ金属元素の合計含有量が１～５，０００質量ｐｐｍの範囲であり、

三価又は四価のアルコールをさらに含有し、前記１，６－ヘキサンジオール組成物の総量に対する前記アルコールの含有量が０．１～２，０００質量ｐｐｍの範囲である１，６－ヘキサンジオール組成物。

【請求項２】

前記アルコールが三価の脂肪族アルコールである請求項１記載の１，６－ヘキサンジオール組成物。

【請求項３】

前記アルコールがグリセリンである請求項２記載の１，６－ヘキサンジオール組成物。

【請求項４】

微生物を用いてバイオマス資源から請求項１又は２に記載の１，６－ヘキサンジオール組成物を生産する方法。

【請求項５】

請求項１又は２記載の１，６－ヘキサンジオール組成物を反応原料とするポリマー。

【請求項６】

前記ポリマーがポリエステルである請求項５記載のポリマー。
【請求項７】
請求項５記載のポリマーを含有する硬化性樹脂組成物。
【請求項８】
請求項７記載の硬化性樹脂組成物を含有する塗料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、１，６－ヘキサンジオール組成物、ポリマー、硬化性樹脂組成物及び塗料に関する。
【背景技術】
【０００２】
１，６－ヘキサンジオール（１，６－ＨＤ）組成物は、ポリエステル、ポリウレタン等のポリマーの製造のために有用な中間生成物である。１，６－ヘキサンジオール組成物は一般的に、（１）アジピン酸若しくはアジピン酸含有フィード流の水素化によって、（２）ヒドロキシカプロン酸若しくはそのエステルの水素化によって、又は（３）カプロラクトンの水素化によって製造可能である。
【０００３】
１，６－ヘキサンジオール組成物を反応させて得られるポリマーの用途としては、塗料、接着剤等が挙げられる（例えば特許文献１）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】特開２０２０－１９６９００号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、熱硬化性樹脂組成物としたときに、硬化不良を起こすことなくポットライフを延長できる１，６－ヘキサンジオール組成物、ポリマー、硬化性樹脂組成物及び塗料を提供することを目的とする。また本発明は、酸化重合型硬化性樹脂組成物としたときに、硬化促進助剤を配合しなくとも、又は、配合量を減らしても、硬化（乾燥）時間を遅延させることなく維持できる１，６－ヘキサンジオール組成物、ポリマー、硬化性樹脂組成物及び塗料を提供することを目的とする。
なお本明細書において、ポットライフとは、混合物の可使時間を意味し、例えば、熱硬化性樹脂組成物の５０℃条件下におけるゲル化までの時間等を指す。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者らは、鋭意検討した結果、アルカリ金属元素を特定量含有する１，６－ヘキサンジオール組成物を反応原料とするポリエステル等のポリマーを含有する熱硬化性樹脂組成物においては、硬化不良を起こすことなくポットライフを延長できることを見出し、本発明を完成した。また前記ポリマーを含有する、酸化重合型硬化性樹脂組成物においては、硬化促進助剤を配合しなくとも、又は、配合量を減らしても、硬化（乾燥）時間を遅延させることなく維持できることを見出し、本発明を完成した。
さらに、本発明者らは、本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物中の三価又は四価のアルコールが、熱硬化性樹脂組成物のポットライフに影響することや、場合によってはポリエステル等のポリマーの合成に影響することも見出した。
【０００７】
即ち、本発明は以下の発明を提供するものである。
［１］１，６－ヘキサンジオール及び１，６－ヘキサンジオール誘導体のいずれか一方又は両方、及びアルカリ金属元素を含有する１，６－ヘキサンジオール組成物であって、

前記組成物の総量に対する前記アルカリ金属元素の合計含有量が１～５，０００質量ｐｐｍの範囲である１，６－ヘキサンジオール組成物。
【０００８】
［２］三価又は四価のアルコールをさらに含有し、前記１，６－ヘキサンジオール組成物の総量に対する前記アルコールの含有量が０．１～２，０００質量ｐｐｍの範囲である［１］の１，６－ヘキサンジオール組成物。
【０００９】
［３］前記アルコールが三価の脂肪族アルコールである［２］の１，６－ヘキサンジオール組成物。
【００１０】
［４］前記アルコールがグリセリンである［３］の１，６－ヘキサンジオール組成物。
【００１１】
［５］１，６－ヘキサンジオール組成物がバイオマス資源から誘導されたことを特徴とする［１］～［４］のいずれかの１，６－ヘキサンジオール組成物。
【００１２】
［６］［１］～［５］のいずれかの１，６－ヘキサンジオール組成物を反応原料とするポリマー。
【００１３】
［７］前記ポリマーがポリエステルである［５］のポリマー。
【００１４】
［８］［５］または［６］のポリマーを含有する硬化性樹脂組成物。
【００１５】
［９］［８］記載の硬化性樹脂組成物を含有する塗料。
【発明の効果】
【００１６】
本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物は、アルカリ金属元素の合計含有量が１～５，０００質量ｐｐｍであるため、該１，６－ヘキサンジオール組成物を反応させて得られるポリエステル等のポリマーを含有する熱硬化性樹脂組成物においては、硬化不良を起こすことなくポットライフを延長でき、前記ポリマーを含有する酸化重合型硬化性樹脂組成物においては、硬化促進助剤を配合しなくとも、又は、配合量を減らしても、硬化（乾燥）時間を遅延させることなく維持できる。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
＜１，６－ヘキサンジオール組成物＞
本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物（以下、単に組成物ということがある）は、１，６－ヘキサンジオール及び１，６－ヘキサンジオール誘導体のいずれか一方又は両方、及びアルカリ金属元素を含有し、組成物の総量に対する前記アルカリ金属元素の合計含有量が１～５，０００質量ｐｐｍの範囲である。
【００１８】
＜＜１，６－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール誘導体＞＞
本発明の組成物に含まれる１，６－ヘキサンジオールは、未変性の１，６－ヘキサンジオールであることが好ましいが、１，６－ヘキサンジオール誘導体であってもよい。即ち本発明の組成物は、１，６－ヘキサンジオールおよび１，６－ヘキサンジオール誘導体のいずれか一方を少なくとも含有する。
【００１９】
本発明の組成物に含まれる１，６－ヘキサンジオール誘導体は、本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物に含まれる１，６－ヘキサンジオールが有する二つの水酸基のうちの一方又は両方を変性させた化合物である。ここで、１，６－ヘキサンジオールが有する水酸基を変性する方法としては、水酸基を変性する公知の方法が使用でき、例えばエーテル化反応、エステル化反応、（メタ）アクリル酸による変性等が挙げられる。

【００２０】
前記１，６－ヘキサンジオール誘導体としては、例えば、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、６－ヒドロキシヘキシルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有１，６－ヘキサンジオール誘導体；１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル、１，６－ヘキサンジオールモノアクリレートモノメタクリレート等の（メタ）アクリロイル基含有１，６－ヘキサンジオール誘導体；１，６－ヘキサンジオールジビニルエーテル、１，６－ヘキサンジオールモノビニルエーテル等のビニルエーテル基含有１，６－ヘキサンジオール誘導体；６－プロピルオキシ－１－ヘキサノール、１，６－ジプロポキシ－ヘキサン、１，６－ヘキサンジオールメチルエーテル、１，６－ジメトキシヘキサン等の脂肪族アルキルエーテル基含有１，６－ヘキサンジオール誘導体；プロピル６－ヒドロキシヘキサノエート、ジ－ｎ－プロピルアジペート、メチル６－ヒドロキシカプロエート、ジメチルアジペート等の脂肪酸エステル基含有１，６－ヘキサンジオール誘導体；等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。
【００２１】
本明細書において、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基、メタクリロイル基の一方又は両方を意味し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート、メタクリレートの一方又は両方を意味する。
【００２２】
本発明の組成物において、１，６－ヘキサンジオールおよび１，６－ヘキサンジオール誘導体のいずれか一方または両方の合計含有量は、好ましくは９５．００～９９．９９質量％、より好ましくは９６．００～９９．９９質量％、 更に好ましくは９９．００～９９．９９質量％である。アルカリ金属元素の合計含有量、必要に応じて三価又は四価のアルコールの含有量を上記範囲内としつつ、１，６－ヘキサンジオール組成物の純度を上記範囲内とすることにより、本発明の効果がより好適に得られる傾向がある。
本明細書において、１，６－ヘキサンジオールおよび１，６－ヘキサンジオール誘導体のいずれか一方または両方の合計含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析（ＧＣ－ＭＳ）法により測定される値である。
【００２３】
＜＜アルカリ金属元素＞＞
本発明の組成物に含まれるアルカリ金属元素は特に限定されず、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。なかでも、ナトリウム、カリウムが好ましい。
【００２４】
本発明の組成物に含まれるアルカリ金属元素の存在状態は特に限定されず、アルカリ金属単体、アルカリ金属化合物、アルカリ金属イオン等でも良い。
アルカリ金属化合物の具体例として、上記のアルカリ金属元素と酢酸、リン酸、硝酸等の酸の金属塩等が挙げられる。
【００２５】
本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物において、アルカリ金属元素の合計含有量（好ましくはナトリウム金属元素およびカリウム金属元素のいずれか一方又は両方の合計含有量）は、上限は好ましくは５，０００質量ｐｐｍ以下である。前記合計含有量の下限は特に限定されず、好ましくは１質量ｐｐｍ以上、より好ましくは１００質量ｐｐｍ以上、更に好ましくは５００質量ｐｐｍ以上、特に好ましくは８００質量ｐｐｍ以上である。これらの上限と下限はいずれの組み合わせでも用いることができる。
本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物において、アルカリ金属元素の合計含有量（好ましくはナトリウム金属元素、カリウム金属元素の合計含有量）は、１～５，０００質量ｐｐｍであるが、好ましくは１００～５，０００質量ｐｐｍ、より好ましくは５００～５，０００質量ｐｐｍ、さらに好ましくは８００～５，０００質量ｐｐｍである。アルカリ金属の合計含有量が上記範囲内であれば、前記効果が発揮されると共に、１，６－ヘキ

サンジオール組成物を反応させて得られたポリエステル等のポリマーを使用した硬化性樹脂組成物において、硬化（乾燥）性が良好である。

本明細書において、アルカリ金属の合計含有量は、誘導結合プラズマ質量分析（ＩＣＰ－ＭＳ）法により測定される値である。

【００２６】

＜＜三価又は四価のアルコール＞＞

本発明の組成物は三価又は四価のアルコールをさらに含有しても良い。三価又は四価のアルコールとして、具体的には、ペンタエリスリトール、ヘキサンテトロール、２，－ビス（ヒドロキシメチル）－１，３－プロパンジオール（ペンタエリスリトール）、ベンゼントリオール、３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール、１，２，４－ブタントリオール、１，２，５－ペンタントリオール、グリセリン、２－メチルプロパントリオール、２－メチル－１，２，４－ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、１，２，３－ブタントリオール、１，２，４－ブタントリオール、２－ヒドロキシメチル－２－メチル－１，３－プロパンジオール（トリメチロールエタン）、２－エチル－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール（トリメチロールプロタン）、３－ヒドロキシエチル－３－メチル－１，５－ペンタンジオール（トリエチロールエタン）、３－エチル－３－ヒドロキシエチル－１，５－ペンタンジオール（トリエチロールプロパン）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。

上述した中でも、三価の脂肪族アルコールがより好ましく、炭素数３～１０の三価の脂肪族アルコールがさらに好ましく、炭素数３～８の三価の脂肪族アルコールが特に好ましく、グリセリンが最も好ましい。本発明の組成物がこれらアルコールを含有することで、本発明の組成物を原料とするポリマーを含有する熱硬化性樹脂組成物とした場合に、硬化不良を起こすことなくポットライフを延長できる。また本発明の組成物を原料とするポリマーを含有する酸化重合型硬化性樹脂組成物とした場合に、硬化促進助剤を配合しなくとも、又は、配合量を減らしても、硬化（乾燥）時間を遅延させることなく維持できる。

【００２７】

本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物において、三価又は四価のアルコールの含有量は、上限は好ましくは２，０００質量ｐｐｍ以下である。前記含有量の下限は特に限定されず、好ましくは０．１質量ｐｐｍ以上、より好ましくは１０質量ｐｐｍ以上、更に好ましくは１００質量ｐｐｍ以上、特に好ましくは５００質量ｐｐｍ以上である。これらの上限と下限はいずれの組み合わせでも用いることができる。つまり、三価又は四価のアルコールの含有量は、好ましくは０．１～２，０００質量ｐｐｍ、より好ましくは１０～２，０００質量ｐｐｍ、更に好ましくは１００～２，０００質量ｐｐｍ、特に好ましくは５００～２，０００質量ｐｐｍである。

三価又は四価のアルコールの含有量が上記範囲内であれば、１，６－ヘキサンジオール組成物を反応させてポリエステル等のポリマーを合成する際に、三価又は四価のアルコールによるポリマー鎖の分岐構造の量を調節でき本発明の効果を得ながらゲル化を好適に抑制できる。

本明細書において、三価又は四価のアルコールの含有量は、ガスクロマトグラフィー質量分析（ＧＣ－ＭＳ）法により測定される値である。

【００２８】

本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物は、アルカリ金属元素の合計含有量が上記範囲内となるように製造すればよい。例えば、市販品の１，６－ヘキサンジオール組成物は、アルカリ金属の合計含有量が１質量ｐｐｍ未満であるため、市販品の１，６－ヘキサンジオール組成物に、例えば酢酸、リン酸、硝酸などの酸とアルカリ金属の金属塩を添加し、アルカリ金属の合計含有量が上記範囲内となるようにすればよい。

同様に、市販品の１，６－ヘキサンジオール組成物は、三価又は四価のアルコールの含有量が０．１質量ｐｐｍ未満であるため、市販品の１，６－ヘキサンジオール組成物に三価又は四価のアルコールを添加し、三価又は四価のアルコールの含有量が上記範囲内となるようにすればよい。

【００２９】
本発明の組成物に含まれるアルカリ金属元素の含有量を前記範囲とすることで、該１，６－ヘキサンジオール組成物を反応させて得られるポリエステル等のポリマー、該ポリマーを含有する硬化性樹脂組成物（特に、熱硬化性樹脂組成物または酸化重合型硬化性樹脂組成物）において、前記効果が発揮される理由は明らかではないが、以下のように推測される。
【００３０】
熱硬化性樹脂組成物は、ポリエステル等のポリマーを含有する主剤、および硬化剤を少なくとも含有し、スルホン酸系などの酸硬化触媒を任意でさらに含有する。熱硬化性樹脂組成物中に（原料である１，６－ヘキサンジオール組成物由来の）アルカリ金属元素が適正量含まれることで、酸硬化触媒が適度に中和され、硬化不良を起こすことなく、ポットライフ延長が可能となる。
【００３１】
また、三価又は四価のアルコールの含有量を０．１～２，０００質量ｐｐｍとすることでポリエステル等のポリマーの分岐度の増大を抑制でき、更なるポットライフ延長が可能となる。
【００３２】
酸化重合型硬化性樹脂組成物では、硬化促進用のコバルト、マンガン、鉄といったドライヤーが使用されるが、硬化促進助剤、いわゆる補助ドライヤーも併用される。硬化促進助剤としてはカリウム、ナトリウム等のアルカリ金属；カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属；ジルコニウム、鉛等の重金属；からなる群より選択される少なくとも１種の金属と、種々のカルボン酸との金属塩（金属石鹸）が挙げられる。
一方、１，６－ヘキサンジオール組成物中にアルカリ金属が含まれることで、該１，６－ヘキサンジオール組成物を反応させて得られるポリエステル等のポリマー、該ポリマーを含有する酸化重合型硬化性樹脂組成物でもアルカリ金属が含まれることとなる。したがって、硬化促進助剤を配合しなくとも、又は、配合量を減らしても、硬化（酸化重合）反応が促進され、乾燥時間を遅延させることなく維持できることとなる。
【００３３】
＜バイオマス資源から誘導された１，６－ヘキサンジオール組成物＞
近年、環境意識が高まっており、地球温暖化に影響を及ぼす石油由来原料ではなく、植物等のバイオマス資源由来の原料が望まれている。バイオマス資源とは、動植物から生まれた、再利用可能な有機性の資源であり、好ましい資源としては、木材、稲わら、籾殻、米ぬか、古米、トウモロコシ、サトウキビ、キャッサバ、大豆、おから、バガス、植物油、油脂、古紙、製紙残渣などの植物資源である。これらのバイオマス資源は、一般に、窒素元素、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの多くのアルカリ金属、アルカリ土類金属を含有する。またバイオマス資源からコリネ菌、大腸菌などの微生物を利用してバイオマス資源由来の原料を得る方法も開示されており、本発明においても、例えば、特開２０２０－１１４２２７号公報に記載の製造方法により得られたバイオマス資源由来の１，６－ヘキサンジオール組成物等のバイオマス資源から誘導された１，６－ヘキサンジオール組成物を好適に使用できる。微生物による発酵を利用する場合には、発酵を効率的に進めるために、通常、発酵液の水素イオン濃度（ｐＨ）を中和剤により調整する。中和剤や培養液中に多くのアルカリ金属、アルカリ土類金属を含有する。また、特開２０２０－１１４２２７号公報に記載の製造方法により得られたバイオマス資源由来の１，６－ヘキサンジオールには、不純物として三価又は四価のアルコールが混入することが本発明者らの鋭意検討の結果判明した。これら不純物は不必要なものとしてコストの許す限り、精製方法を駆使して取り除かれる。しかしながら、アルカリ金属は、１，６－ヘキサンジオールと共存させる成分として不必要なものでなく、特定量の共存はむしろ、１，６－ヘキサンジオール組成物を反応させて得られたポリエステル等のポリマーを硬化性樹脂組成物に用いた場合の前記効果を発揮させる必須の成分であることが本発明者らの鋭意研究の結果判明した。また、三価又は四価のアルコールについても、前記の通り、１，６

－ヘキサンジオール組成物を反応させて得られたポリエステル等のポリマーを硬化性樹脂組成物に用いた場合に、不純物として取り除かなくてもある特定の範囲であれば、ポットライフに影響が出ない、短くならないことが本発明者らの鋭意研究の結果判明した。公知の精製方法の組み合わせにより、アルカリ金属の合計含有量、三価又は四価のアルコールの含有量が上記範囲内の１，６－ヘキサンジオール組成物を得ることができる。

【００３４】

＜ポリマー＞

本発明のポリマーは、本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物を反応させて得られる。前記ポリマーは、本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物由来の構造単位を有する重合体であれば特に限定されず、オリゴマーも含む。ポリマーとして、例えば、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、前記エポキシ基含有１，６－ヘキサンジオール誘導体を原料とするエポキシ系ポリマー、前記（メタ）アクリロイル基含有１，６－ヘキサンジオール誘導体を原料とするアクリル系ポリマー等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。

なかでも、前記効果がより好適に発揮されやすいという理由から、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテルが好ましく、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテルがより好ましく、ポリエステル、ポリウレタンが更に好ましく、ポリエステルが特に好ましい。

なお、本発明のポリマーは、少なくとも本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物由来の構造単位を有すると共に、１，６－ヘキサンジオール組成物由来のアルカリ金属を含有し、更に、必要に応じて三価又は四価のアルコール由来の構造単位を有する。ここで、１，６－ヘキサンジオール組成物に必要に応じて含まれる三価又は四価のアルコールは、重合中にポリマー骨格に取り込まれる。

【００３５】

本発明のポリマー１００質量％中の本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物由来の構造単位の含有量は、好ましくは１０～１００質量％、より好ましくは２０～１００質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。

本明細書において、ポリマー中の各構造単位の含有量は、ＮＭＲにより測定される。

【００３６】

本発明のポリマーにおいて、アルカリ金属の合計含有量（好ましくはナトリウム金属元素およびカリウム金属元素のいずれか一方又は両方合計含有量）は、好ましくは０．１～５，０００質量ｐｐｍ、より好ましくは０．２～５，０００質量ｐｐｍである。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。

【００３７】

本発明のポリマー１００質量％中の三価又は四価のアルコール由来の構造単位の含有量は、好ましくは０．０１～２，０００質量ｐｐｍ、より好ましくは０．０２～２，０００質量ｐｐｍである。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。

【００３８】

前記ポリマーは、変性されていてもよい。変性としては、特に限定されず、例えば、１，６－ヘキサンジオール誘導体において説明した変性等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。なかでも、（メタ）アクリル酸による変性が好ましい。特に、前記ポリマーがポリエステルの場合、（メタ）アクリル酸による変性が施されていることが好ましい。

【００３９】

本発明のポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、２，０００～１，０００，０００であることが好ましく、３，０００～５０，０００であることがより好ましい。なお、本明細書において、ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される値である。なお、ポリマーがポリエステルの場合は、重量平均分子量（Ｍｗ）は後述する条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される値である。

【００４０】
以下においては、前記ポリマーのうち、ポリエステルについて詳細を説明するが、前記ポリマーは、ポリエステルに限定されるものではない。
【００４１】
＜＜ポリエステル＞＞
本発明のポリエステルは、本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物を反応させて得られる。
具体的には、本発明のポリエステルは、カルボン酸とアルコールとを、脱水縮合してエステル結合を形成させることによって合成された重縮合体であり、アルコールとして、少なくとも本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物が用いられる。従って、本発明のポリエステルは、カルボン酸とアルコールとの重縮合反応により得られる反応生成物（重縮合物）であり、本発明のポリエステルは、少なくとも本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物由来の構造単位を有すると共に、１，６－ヘキサンジオール組成物由来のアルカリ金属を含有し、更に、必要に応じて三価又は四価のアルコール由来の構造単位を有する。
【００４２】
本発明のポリエステルは、ポリエステルポリオールであることが好ましい。
ポリエステルポリオールとしては、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール等が挙げられる。縮合系ポリエステルポリオールは、例えば、低分子多価アルコール（エチレングリコール（ＥＧ）、ジエチレングリコール、プロピレングリコール（ＰＧ）、ジプロピレングリコール、（１，３－又は１，４－）ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、１，１，１－トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、１，２，５－ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の低分子ポリオール、ソルビトール等の糖類等）と、多価塩基性カルボン酸（グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、ピロメリット酸、オリゴマー酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、１，４－シクロヘクサンジカルボン酸等）との反応生成物である。ラクトン系ポリエステルポリオールは、例えば、ε－カプロラクトン、α－メチル－ε－カプロラクトン、ε－メチル－ε－カプロラクトン等のラクトンを開環重合して得られるポリカプロラクトンポリオールである。
【００４３】
前記カルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族多価カルボン酸；１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、１，４－シクロヘクサンジカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸；オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－ｐ，ｐ’－ジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族多価カルボン酸；酢酸、プロピオン酸、２－エチルヘキサン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；安息香酸、ｐ－ター―シャリーブチル安息香酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸等の芳香族モノカルボン酸；大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸、リノール酸、エイコサペンタエン酸等、各種動植物油由来脂肪酸；及び、これらの無水物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。なかでも、芳香族多価カルボン酸やその無水物、動植物油由来脂肪酸が好ましく、無水フタル酸、大豆油脂肪酸がより好ましい。
【００４４】
本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物以外に使用できるアルコールは、水酸基（アルコール性水酸基又はフェノール性水酸基）を有する化合物であれば特に限定されない。
前記アルコールとしては、エタノール、ブタノール、２－エチルヘキサノール等の脂肪族モノアルコール；エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパ

ン等の脂肪族ポリオール；フェノール、クレゾール、ビスフェノール－Ａ等の芳香族モノ／多価フェノール；及び、これらのエチレンオキサイド伸長物、水添化脂環族等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。なかでも、脂肪族ポリオールが好ましく、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンがより好ましい。

【００４５】

前記アルコール１００質量％中の本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物の含有量は、好ましくは１～１００質量％、より好ましくは１０～１００質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。

【００４６】

本発明のポリエステルは、公知のポリエステルの製造方法により得ることができる。具体的には、反応温度１５０～２８０℃で、生成する水を系外へ取り除きながら、前記カルボン酸と前記アルコールを反応させる製造方法にて合成できる。また、合成時に反応触媒、酸化防止剤等を併用しても構わない。

【００４７】

本発明のポリエステル１００質量％中の本発明の１，６－ヘキサンジオール組成物由来の構造単位の含有量は、好ましくは１０～７０質量％、より好ましくは２０～７０質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。

本明細書において、ポリエステル中の各構造単位の含有量は、ＮＭＲにより測定される。

【００４８】

本発明のポリエステルにおいて、アルカリ金属元素の合計含有量（好ましくはナトリウム金属元素およびカリウム金属元素のいずれか一方または両方の合計含有量）は、好ましくは０．１～３，５００質量ｐｐｍ、より好ましくは０．２～３，５００質量ｐｐｍである。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。

【００４９】

本発明のポリエステル１００質量％中の三価又は四価のアルコール由来の構造単位の含有量は、好ましくは０．０１～１，４００質量ｐｐｍ、より好ましくは０．０２～１，４００質量ｐｐｍである。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。

【００５０】

本発明のポリエステルの重量平均分子量（Ｍｗ）は、２，０００～１２０，０００であることが好ましく、３，０００～５０，０００であることがより好ましい。

【００５１】

本発明のポリマーは、様々な用途に使用できる。具体的には、塗料、インキ、接着剤等のコーティング用途、不織布、繊維、紙等のバインダー用途、自動車部品、電化製品などの筐体、スポーツ用品等のプラスチック構造材用途、防振材、制振材等のゴム用途など、広範囲な用途に使用できる。

【００５２】

本発明のポリエステルは、様々な用途に使用できる。具体的には、塗料、インキ、接着剤等のコーティング用途、不織布、繊維、紙等のバインダー用途、自動車部品、電化製品などの筐体、スポーツ用品等のプラスチック構造材用途、防振材、制振材等のゴム用途など、広範囲な用途に使用できる。

【００５３】

＜硬化性樹脂組成物＞

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明のポリマー（好ましくは本発明のポリエステル）を含有する。本明細書において、硬化性樹脂組成物は、本発明のポリマー（好ましくは本発明のポリエステル）を含有し、硬化可能な組成物であれば限定されない。硬化方式としても、特に限定されず、本発明の硬化性樹脂組成物としては、例えば、熱により硬化する熱硬化性樹脂組成物、エネルギー線により硬化するエネルギー線硬化性樹脂組成物、酸化重合により硬化する酸化重合型硬化性樹脂組成物、水分と化学反応して硬化する湿気硬化性樹脂組成物等が挙げられる。なかでも、熱硬化性樹脂組成物、酸化重合型硬化性樹脂組成物が好ましい。

【００５４】
本発明の硬化性樹脂組成物において、組成物１００質量％中の本発明のポリマー（好ましくは本発明のポリエステル）の含有量は、好ましくは２０～９９．９９質量％、より好ましくは５０～９９．９質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。
ここで、本発明のポリマーの含有量は、複数の本発明のポリマーを含有する場合は合計含有量を意味する。他の成分の含有量も同様である。
【００５５】
本発明の硬化性樹脂組成物において、アルカリ金属の合計含有量（好ましくはナトリウム金属及びカリウム金属のいずれか一方または両方の合計含有量）は、好ましくは０．０２～３，４９６．５質量ｐｐｍ、より好ましくは０．１～３，４９６．５質量ｐｐｍである。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。
【００５６】
以下においては、前記硬化性樹脂組成物のうち、熱硬化性樹脂組成物、酸化重合型硬化性樹脂組成物について詳細を説明するが、前記硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物、酸化重合型硬化性樹脂組成物に限定されるものではない。
【００５７】
＜＜熱硬化性樹脂組成物＞＞
本発明の熱硬化性樹脂組成物の一例としては、本発明のポリマー（好ましくはポリエステル）を含有する主剤と、硬化剤とを含む組成物が挙げられる。この組成物は、熱硬化性の硬化物全般に用いられ、焼付硬化の塗料、印刷インキ、成形品等の用途に適用できる。
【００５８】
前記主剤は本発明のポリマー（好ましくはポリエステル）以外のその他樹脂を含有してもよい。その他の樹脂としては、本発明のポリマー以外のその他のポリオール樹脂等が挙げられる。これらその他の樹脂を用いる場合には、主剤が含有する樹脂成分１００質量％中、前記本発明のポリマー（好ましくはポリエステル）を２０質量％以上用いることが好ましく、５０質量％以上用いることがより好ましい。
【００５９】
熱硬化性樹脂組成物において、組成物１００質量％中の主剤の含有量は、好ましくは２０～９９．９質量％、より好ましくは５０～９０質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。
【００６０】
熱硬化性樹脂組成物において、組成物１００質量％中の本発明のポリマー（好ましくは本発明のポリエステル）の含有量は、好ましくは２０～９９．９質量％、より好ましくは５０～９０質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。
【００６１】
前記硬化剤は、前記本発明のポリマー（好ましくはポリエステル）と硬化反応を生じ得る成分を含有していればよく、このような成分としては、例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート樹脂、レゾール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。硬化剤の成分は硬化性樹脂組成物の用途や使用環境、所望の硬化物物性等に応じて適宜選択されるが、主剤として本発明のポリマー（好ましくは本発明のポリエステル）を用いる限り、いずれの硬化剤を用いた場合であっても、本発明の効果は充分に発揮される。なかでも、アミノ樹脂が好ましい。
【００６２】
前記アミノ樹脂の具体例としては、例えば、メラミン、尿素及びベンゾグアナミンのうち少なくとも１種とホルムアルデヒド類とから合成されるメチロール化アミノ樹脂；前記メチロール化アミノ樹脂のメチロール基の一部又は全部をメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等の低級一価アルコールによって、アルキルエーテル化したもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。なかでも、メラミンが好ましく、ブチル化メラミンがより好ましい。

【００６３】
熱硬化性樹脂組成物において、組成物１００質量％中の硬化剤の含有量は、好ましくは０．１～８０質量％、より好ましくは１～５０質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。
【００６４】
熱硬化性樹脂組成物は、硬化触媒（酸硬化触媒）を含有してもよい。
前記硬化触媒としては、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、燐酸、モノアルキル燐酸、ジアルキル燐酸、モノアルキル亜燐酸、ジアルキル亜燐酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸化合物や、これらの中和塩などの誘導体が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。なかでも、ドデシルベンゼンスルホン酸が好ましい。
【００６５】
熱硬化性樹脂組成物において、組成物１００質量％中の硬化触媒の含有量は、好ましくは０．００１～１０質量％、より好ましくは０．０１～５質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。
【００６６】
＜＜酸化重合型硬化性樹脂組成物＞＞
本発明の酸化重合型硬化性樹脂組成物の一例としては、本発明のポリマー（好ましくはポリエステル）と、硬化促進剤とを含む組成物が挙げられる。この組成物は、酸化重合型の硬化物全般に用いられ、酸化重合性の塗料、印刷インキ、成形品等の用途に適用できる。
【００６７】
酸化重合型硬化性樹脂組成物において、組成物１００質量％中の本発明のポリマー（好ましくはポリエステル）の含有量は、好ましくは２０～９９．９９質量％、より好ましくは５０～９９．９質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。
【００６８】
前記硬化促進剤（ドライヤー）としては、コバルト、マンガン、鉄等の複数の価数を取り得る重金属と２－エチルヘキサン酸（オクチル酸）、ネオデカン酸などの種々のカルボン酸との金属塩（金属石鹸）が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。なかでも、コバルト塩が好ましく、２－エチルヘキサン酸コバルトがより好ましい。
【００６９】
酸化重合型硬化性樹脂組成物において、組成物１００質量％中の硬化促進剤の含有量は、好ましくは０．００１～１０質量％、より好ましくは０．０１～５質量％である。これにより、効果がより好適に得られる傾向がある。
【００７０】
酸化重合型硬化性樹脂組成物は、硬化促進助剤（補助ドライヤー）を含有してもよい。
硬化促進助剤（補助ドライヤー）としては、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属；カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属；及びジルコニウム、鉛等の重金属；からなる群より選択される少なくとも１種の金属と、２－エチルヘキサン酸（オクチル酸）、ネオデカン酸等の種々のカルボン酸との金属塩（金属石鹸）が挙げられる。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。
【００７１】
本発明では、硬化促進助剤の含有量を低減しても乾燥時間を遅延させることなく維持できる。酸化重合型硬化性樹脂組成物において、組成物１００質量％中の硬化促進助剤の含有量は、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、更に好ましくは１質量％以下、特に好ましくは０．５質量％以下、最も好ましくは０．１質量％以下である。
【００７２】
本発明の硬化性樹脂組成物は、前記成分に加えて、顔料、顔料分散剤、マッティング剤、レベリング剤、乾燥抑制剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、有機溶剤等を含有してもよい。これらは単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。これら各成

分の配合割合や、配合物の種類は硬化性樹脂組成物の用途や所望の性能によって適宜調整される。本発明の硬化性樹脂組成物は、一液型であってもよいし、二液型であってもよい。本発明の硬化性樹脂組成物が二液型である場合、前記各種の添加剤は、主剤又は硬化剤のどちらか一方又は両方に添加することができる。

【００７３】

＜塗料＞

本発明の塗料は、本発明の硬化性樹脂組成物を少なくとも含有し、顔料等のその他任意成分を適宜含有してもよい。本発明の硬化性樹脂組成物の中でも、上述の熱硬化性樹脂組成物は、焼付塗料等として使用でき、上述の酸化重合型硬化性樹脂組成物は、酸化重合型塗料等として使用できる。

本発明の塗料を製造する方法は、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物及びその他任意成分をホモディスパー等の各種のミキサーで混合する方法が挙げられる。

【００７４】

本発明の塗料は常法により被塗物に塗布、乾燥・硬化させることにより塗膜を得ることができる。ここで、本発明の塗料を塗工することが可能な基材（被塗物）としては、例えば、鉄鋼、プラスチック、木材、コンクリート等が挙げられる。本発明の塗装（塗膜）は、例えば、家電や自動車部品、建材等の各種金属、プラスチック部品、金属成型品用のプレコートメタルや、製缶用途、家具などの木工品、床、壁などのコンクリート材等、幅広い用途に用いることができる。

【００７５】

なお、本明細書において「～」の表記は、「～」という記載の前の値以上、「～」という記載の後の値以下を意味する。また、本明細書において、ある特性などについて、複数の数値範囲が「～」の表記により開示されている場合、各数値範囲の上限と下限はいずれの組み合わせでも用いることができる。例えば、ある化合物の含有量について、０．００１～５００質量ｐｐｍ、０．０５～２５０質量ｐｐｍの２つの数値範囲が開示されている場合、０．００１～５００質量ｐｐｍ、０．０５～２５０質量ｐｐｍ以外にも、０．００１～２５０質量ｐｐｍ、０．０５～５００質量ｐｐｍの数値範囲も開示されていることを意味する。

【実施例】

【００７６】

以下、実施例と比較例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【００７７】

（実施例１：１，６－ヘキサンジオール組成物１（１，６－ＨＤ組成物１）の調製）

ＩＣＰ－ＭＳ分析でアルカリ金属元素量がナトリウム０．０２質量ｐｐｍであった宇部興産株式会社製の１，６－ヘキサンジオールを８０℃で加温溶融し、カリウムが５００質量ｐｐｍになるように酢酸カリウムを添加し、更にグリセリン８００質量ｐｐｍを添加、混合したものを冷却し、１，６－ヘキサンジオール組成物１を得た。

【００７８】

（実施例２：１，６－ヘキサンジオール組成物２（１，６－ＨＤ組成物２）の調製）

ＩＣＰ－ＭＳ分析でアルカリ金属元素量がナトリウム０．０２質量ｐｐｍであった宇部興産株式会社製の１，６－ヘキサンジオールを８０℃で加温溶融し、ナトリウムが９９５質量ｐｐｍになるように酢酸ナトリウムを添加し、更にグリセリン３００質量ｐｐｍを添加、混合したものを冷却し、１，６－ヘキサンジオール組成物２を得た。

【００７９】

（実施例３：１，６－ヘキサンジオール組成物３（１，６－ＨＤ組成物３）の調製）

ＩＣＰ－ＭＳ分析でアルカリ金属元素量がナトリウム０．０２質量ｐｐｍであった宇部興産株式会社製の１，６－ヘキサンジオールを８０℃で加温溶融し、カリウムが９９８質量ｐｐｍになるように酢酸カリウムを添加し、更にグリセリン１，９００質量ｐｐｍを添加、混合したものを冷却し、１，６－ヘキサンジオール組成物３を得た。

【００８０】
（実施例４：１，６－ヘキサンジオール組成物４（１，６－ＨＤ組成物４）の調製）
ＩＣＰ－ＭＳ分析でアルカリ金属元素量がナトリウム０．０２質量ｐｐｍであった宇部興産株式会社製の１，６－ヘキサンジオールを８０℃で加温溶融し、カリウムが９９８質量ｐｐｍになるように酢酸カリウムを添加し、更に３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール１，９００質量ｐｐｍを添加、混合したものを冷却し、１，６－ヘキサンジオール組成物４を得た。
【００８１】
（実施例５：１，６－ヘキサンジオール組成物５（１，６－ＨＤ組成物５）の調製）
ＩＣＰ－ＭＳ分析でアルカリ金属元素量がナトリウム０．０２質量ｐｐｍであった宇部興産株式会社製の１，６－ヘキサンジオールを８０℃で加温溶融し、カリウムが９９８質量ｐｐｍになるように酢酸カリウムを添加し、更にペンタエリスリトール１，９００質量ｐｐｍを添加、混合したものを冷却し、１，６－ヘキサンジオール組成物５を得た。
【００８２】
（製造例１）（遺伝子組み換え大腸菌の作成）
シトロバクター・フレウンディ（Ｃｉｔｒｏｂａｃｔｅｒ ｆｒｅｕｎｄｉｉ）由来のグリセロールデヒドラターゼα、β、γサブユニット遺伝子、及びデヒドラターゼ再活性因子遺伝子をｐＡＣＹＣ１８４（ニッポンジーン社）のＢａｍＨＩ、ＨｉｎｄＩＩＩ制限酵素切断サイト間に導入したプラスミドＡを作成した。
４，６－ジヒドロキシ－２－オキソ－ヘキサン酸アルドラーゼとしてエシェリヒア・コリ由来のＨｐａＩ遺伝子、４，６－ジヒドロキシ－２－オキソ－ヘキサン酸４－デヒドラターゼとしてエシェリヒア・コリ由来のＨｐｃＧ遺伝子、６－ヒドロキシ－３，４－デヒドロ－２－オキソヘキサン酸３－レダクターゼとしてシロイヌナズナ（アラビドプシス・タリアナ）由来のＮＡＤＰＨ－ｄｅｐｅｎｄｅｎｔ ｏｘｉｄｏｒｅｄｕｃｔａｓｅ ２－ａｌｋｅｎａｌ ｒｅｄｕｃｔａｓｅ（ＧｅｎＢａｎｋ：ＣＡＣ０１７１０．１）遺伝子、６－ヒドロキシ－２－オキソヘキサン酸２－レダクターゼとしてラクトコッカス・ラクティスのＰａｎＥ遺伝子、２，６－ジヒドロキシ－ヘキサン酸ＣｏＡ－トランスフェラーゼかつ６－ヒドロキシヘキサノイル－ＣｏＡ－トランスフェラーゼとしてクロストリジウム・ディフィシル由来のＨａｄＡ遺伝子をｐＵＣ１９（ニッポンジーン社）のマルチクローニングサイト（ＭＣＳ）のＢａｍＨＩ、ＥｃｏＲＩ制限酵素切断サイト間に導入したプラスミドＢを作成した。
２－ヒドロキシイソカプロイル－ＣｏＡデヒドラターゼのα、βサブユニット遺伝子としてクロストリジウム・ディフィシル由来のＨａｄＢ、ＨａｄＣ遺伝子、２－ヒドロキシイソカプロイル－ＣｏＡデヒドラターゼ活性化酵素としてクロストリジウム・ディフィシル由来のＨａｄＩ遺伝子、６－ヒドロキシ－２，３－デヒドロ－ヘキサノイル－ＣｏＡ２，３－レダクターゼとしてトレポネーマ・デンティコラ由来のｔｒａｎｓ－２－ｅｎｏｙｌ－ＣｏＡ ｒｅｄｕｃｔａｓｅ（ＧｅｎＢａｎｋ： ＡＥ０１７２４８）遺伝子、６－ヒドロキシヘキサン酸１－レダクターゼとしてノカルジア・イオウェンシス由来のカルボン酸還元酵素（ＧｅｎＢａｎｋ：ＡＡＲ９１６８１．１）遺伝子、６－ヒドロキシヘキサナール１－レダクターゼとしてロドコッカス属由来の６－ヒドロキシヘキサン酸デヒドロゲナーゼ（ＧｅｎＢａｎｋ：ＡＡＮ３７４８９．１）遺伝子をｐＣＯＬＡＤｕｅｔ－１（Ｎｏｖａｇｅｎ社）にＨａｄＢ、ＨａｄＣ、ＨａｄＩ遺伝子をＭＣＳ１にそれ以外の遺伝子をＭＣＳ２に導入したプラスミドＣを作成した。
本項における遺伝子とは各酵素をコードする終止コドンを含んだオープンリーディングフレームを指し、各遺伝子はその上流にＴ７プロモーターとリボソーム結合サイトを含んだ配列を、下流にＴ７ターミネーターを含んだ配列が存在するような様態でそれぞれプラスミドに導入される。各遺伝子は適切な発現誘導によってＴ７ＲＮＡポリメーラーゼが発現するようなホスト株のエシェリヒア・コリ内で大量発現されることができる。
プラスミドＡ， Ｂ， Ｃを順次ケミカルコンピテントセル化したＢＬ２１ Ｓｔａｒ（ＤＥ３）（Ｉｎｖｉｔｒｏｇｅｎ社）にヒートショック法によって形質転換させ、適当な抗

生物質を含んだＬＢプレート上で選抜した。その結果、プラスミドＡ，　Ｂ，　Ｃを全て含んだＢＬ２１　Ｓｔａｒ（ＤＥ３）株を取得した。
これにより、４，６－ジヒドロキシ－２－オキソ－ヘキサン酸アルドラーゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の２Ａ）、４，６－ジヒドロキシ－２－オキソ－ヘキサン酸４－デヒドラターゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の２Ｂ）、６－ヒドロキシ－３，４－デヒドロ－２－オキソヘキサン酸３－レダクターゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の２Ｃ）、６－ヒドロキシ－２－オキソヘキサン酸２－レダクターゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の２Ｄ）、２，６－ジヒドロキシ－ヘキサン酸ＣｏＡ－トランスフェラーゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の２Ｅ）、２，６－ジヒドロキシ－ヘキサノイル－ＣｏＡ２－デヒドラターゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の２Ｆ）、６－ヒドロキシ－２，３－デヒドロ－ヘキサノイル－ＣｏＡ２，３－レダクターゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の２Ｇ）、６－ヒドロキシヘキサノイル－ＣｏＡ－トランスフェラーゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の４Ｆ３）、６－ヒドロキシヘキサン酸１－レダクターゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の５Ｒ）、及び６－ヒドロキシヘキサナール１－レダクターゼ（特許６６８０６７１号公報の図中の５Ｓ）からなる１，６－ヘキサンジオール経路の１０酵素をコードする遺伝子を有するエシェリヒア・コリを作成した。

【００８３】

（実施例６：１，６－ヘキサンジオール組成物６（１，６－ＨＤ組成物６）の調製）

オートクレーブ滅菌した培地（炭素源：グルコース、グリセリン、窒素源：酵素抽出物、無機塩類：リン酸カリウム、水酸化カリウム、ビタミンＢ１２、抗生物質：カルベニシリン、カナマイシン、クロラムフェニコール、ｐＨ：７．０、前記成分の中で、グルコース、グリセリンがバイオマス資源由来の原料である）に前記エシェリヒア・コリを植菌し、３０℃で２～３時間、好気性条件下で培養を行った。その後、エシェリヒア・コリの６００ｎｍにおける光学密度が０．３～０．６となったところでイソプロピル－β－チオガラクトピラノシドを終濃度０．５ｍＭ、硫酸鉄（ＩＩ）を終濃度１０μＭとなるように加え、更に３０℃で３時間培養を行い、１，６－ＨＤ経路の酵素を発現させた。発現後、炭素源（グルコース、グリセリン）を適当量加え、培養器内を窒素雰囲気下とすることで嫌気性条件下とした。この条件下で３０℃、４８時間培養を行い、１，６－ヘキサンジオールを生産させた。培養液を、４℃、２０分間遠心を行い、上清を回収後、適当なポアサイズが０．２～０．４μｍのメンブレンフィルターを用いてろ過を行い、ろ液として１，６－ヘキサンジオール組成物を得た。

【００８４】

〔１，６－ヘキサンジオール組成物の精製〕

＜工程（ａ）：陽イオンを除去するイオン交換＞

１，６－ヘキサンジオール組成物に含まれる陽イオンを除去した。工程（ａ）はバッチ式にて陽イオン交換を行った。陽イオン交換樹脂と接触させる温度は４０℃に設定し、１，６－ヘキサンジオール組成物中に、陽イオン交換樹脂として三菱ケミカル社製ＤＩＡＩＯＮ　ＳＫ１ＢＨを加え、１時間撹拌させた。撹拌後、濾過を行い、ろ液として１，６－ヘキサンジオール組成物Ａを得た。

＜工程（ｂ）：陰イオンを除去するイオン交換＞

１，６－ヘキサンジオール組成物Ａ中に含まれる陰イオンを除去した。工程（ｂ）はバッチ式にて陰イオン交換を行った。陰イオン交換樹脂と接触させる温度は４０℃に設定し、１，６－ヘキサンジオール組成物中に、陰イオン交換樹脂として三菱ケミカル社製ＤＩＡＩＯＮ　ＳＡ１０ＡＯＨを加え、３時間撹拌させた。撹拌後、濾過を行い、ろ液として１，６－ヘキサンジオール組成物Ｂを得た。

【００８５】

＜工程（ｃ）：水を除去する工程＞

１，６－ヘキサンジオール組成物に含まれる水を除去した。工程（ｃ）の装置として、薄膜式蒸留器を使用した。ジャケット温度を７０℃に設定し、１，６－ヘキサンジオール含有組成物を連続的に導入し、頂部から水分を留出させた。水分の留出と同時に、底部か

ら脱水された１，６－ヘキサンジオール組成物Ｃを缶出液として連続的に抜き出した。この１，６－ヘキサンジオール組成物Ｃ中の水分濃度は０．０２０質量％（２００質量ｐｐｍ）であった。

【００８６】

＜工程（ｄ）：低沸点成分の蒸留分離＞

１，６－ヘキサンジオール組成物Ｃに含まれる１，６－ヘキサンジオールよりも低沸点の成分を連続蒸留塔で除去した。工程（ｄ）の蒸留塔として、オルダーショウ蒸留塔を使用した。工程（ｃ）で得られた１，６－ヘキサンジオール組成物Ｃを蒸留塔に連続的に供給して、塔頂温度を２４０℃の一定の温度に制御した。塔頂部から連続留出を行い、塔底から連続抜き出しを行い、１，６－ヘキサンジオール組成物Ｃ中の低沸点成分の除去を行い、塔底から１，６－ヘキサンジオールよりも低沸点の成分を除去した１，６－ヘキサンジオール組成物Ｄを取り出した。

【００８７】

＜工程（ｅ）：高沸点成分の蒸留分離＞

１，６－ヘキサンジオール組成物Ｄ中に含まれる１，６－ヘキサンジオールよりも高沸点の成分を連続蒸留塔で除去した。工程（ｅ）の蒸留塔として、オルダーショウ蒸留塔を使用した。工程（ｄ）で得られた１，６－ヘキサンジオール組成物Ｄを蒸留塔に連続的に供給して、塔底温度を２６０℃で一定となるように制御した。塔底から連続抜き出しを行い、１，６－ヘキサンジオール組成物Ｄ中の高沸点成分の除去を行った。塔頂から１，６－ヘキサンジオールよりも高沸点の成分を除去した１，６－ヘキサンジオール組成物Ｅ（１，６－ＨＤ組成物　６）を得た（塔頂留出液）。

【００８８】

得られた１，６－ＨＤ組成物　６の分析結果を以下に示した。なお、グリセリンの含有量はＧＣ分析、カリウム金属元素及びナトリウム金属元素の含有量はＩＣＰ－ＭＳ分析にて測定した。

グリセリン：８００質量ｐｐｍ
カリウム金属元素：３，０８０質量ｐｐｍ
ナトリウム金属元素：１，８９０質量ｐｐｍ

ＧＣ分析詳細

・装置：Ａｇｉｌｅｎｔ　社製ＧＣ－ＭＳ　（ＧＣ７８９０Ｂ／ＭＳＤ５９７７Ｂ）
・カラム：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｊ＆Ｗ　ＧＣ　Ｃｏｌｕｍｎ－ＤＢ－１
・キャリアガス：Ｈｅ
・流速：　０．９６６ｍＬ／ｍｉｎ
・線速度：　９９．５ｃｍ／ｓｅｃ
・注入量：　１μＬ
・スプリット比：　５０
・カラム温度：　７５℃（ｈｏｌｄ：　２ｍｉｎ）－１０℃／ｍｉｎ（昇温速度、２２．５ｍｉｎ）　－３００℃（Ｈｏｌｄ：　５．５ｍｉｎ）
・検出器：ＦＩＤ

【００８９】

（比較例１：１，６－ヘキサンジオール組成物７（１，６－ＨＤ組成物７）の調製）

ＩＣＰ－ＭＳ分析でアルカリ金属元素量がナトリウム０．０２質量ｐｐｍであった宇部興産株式会社製の１，６－ヘキサンジオールそのものを、１，６－ヘキサンジオール組成物７とした。

【００９０】

（比較例２：１，６－ヘキサンジオール組成物８（１，６－ＨＤ組成物８）の調製）

ＩＣＰ－ＭＳ分析でアルカリ金属元素量がナトリウム０．０２質量ｐｐｍであった宇部興産株式会社製の１，６－ヘキサンジオールを８０℃で加温溶融し、グリセリン８００質量ｐｐｍを添加、混合したものを冷却し、１，６－ヘキサンジオール組成物８を得た。

【００９１】

（比較例３：１，６－ヘキサンジオール組成物９（１，６－ＨＤ組成物９）の調製）
ＩＣＰ－ＭＳ分析でアルカリ金属元素量がナトリウム０．０２質量ｐｐｍであった宇部興産株式会社製の１，６－ヘキサンジオールを８０℃で加温溶融し、ナトリウム元素が３，５００質量ｐｐｍになるように酢酸ナトリウムを添加、更にカリウム元素が３，５００質量ｐｐｍになるように酢酸カリウムを添加、更にグリセリン８００質量ｐｐｍを添加、混合したものを冷却し、１，６－ヘキサンジオール組成物９を得た。
【００９２】
前記実施例、比較例により得られた１，６－ヘキサンジオール組成物の分析結果を表１および２に示した。
また、表１および２において、カリウム金属元素、ナトリウム金属元素の検出限界はそれぞれ０．００３質量ｐｐｍ、三価又は四価のアルコールの検出限界は１質量ｐｐｍであった。表１および２において、１，６－ヘキサンジオール組成物中に酢酸カリウムを添加したものを○、添加していないものを－とした。酢酸ナトリウム、グリセリン、３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール、ペンタエリスリトールについても同様である。また、表中「アルコール」とあるのは三価又は四価のアルコールを指し、本実施例ではグリセリン、３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール又はペンタエリスリトールの含有量を記載する。
【００９３】

【表１】

例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
サンプル	1,6-HD組成物1	1,6-HD組成物2	1,6-HD組成物3	1,6-HD組成物4	1,6-HD組成物5	1,6-HD組成物6
製造法	石油化学品	石油化学品	石油化学品	石油化学品	石油化学品	バイオ
酢酸カリウム	○	―	○	○	○	―
酢酸ナトリウム	―	○	―	―	―	―
グリセリン	○	○	○			―
３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール	―	―	―	○	○	―
ペンタエリスリトール	―	―	―	―	○	―
カリウム金属元素（質量ppm）	500	<0.003（検出限界以下）	998	998	998	3,080
ナトリウム金属元素（質量ppm）	0.02	995	0.02	0.02	0.02	1,890
アルカリ金属元素の合計含有量（質量ppm）	500.02	995	998.02	998.02	998.02	4,970
アルコール（質量ppm）	800	300	1,900	1,900	1,900	800

【００９４】

【表２】

例	比較例1	比較例2	比較例3
サンプル	1,6-HD組成物 7	1,6-HD組成物 8	1,6-HD組成物 9
製造法	石油化学品	石油化学品	石油化学品
酢酸カリウム	—	—	○
酢酸ナトリウム	—	—	○
グリセリン	—	○	○
３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール	—	—	—
ペンタエリスリトール	—	—	—
カリウム金属元素（質量ppm）	<0.003（検出限界以下）	<0.003（検出限界以下）	3,500
ナトリウム金属元素（質量ppm）	0.02	0.02	3,500
アルカリ金属元素の合計含有量（質量ppm）	0.02	0.02	7,000
アルコール（質量ppm）	＜ 1(検出限界以下)	800	800

【００９５】

＜ポリエステル合成例＞

（ポリエステル樹脂（Ａ－１）の合成）

攪拌棒、温度センサー、精留管を有するフラスコに、１，６－ＨＤ組成物　１　２７６．９質量部、ネオペンチルグリコール６７．２質量部、トリメチロールプロパン１２４．５質量部、無水フタル酸５００．４質量部、大豆油脂肪酸４１５．４質量部を仕込み、乾燥窒素をフラスコ内にフローさせ撹拌しながら２１０～２３０℃に加熱し、脱水縮合反応を行った。酸価が８．０ｍｇＫＯＨ／ｇとなったところで反応を停止し、１５０℃まで冷却後、キシレンを滴下して固形分６０質量％に希釈して、ポリエステル樹脂Ａ－１溶液を得た。得られたポリエステル樹脂Ａ－１の重量平均分子量（Ｍｗ）は１９，３００、水酸基価は３０ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価は８．０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

（ポリエステル樹脂Ａ－２～９の合成）

１，６－ＨＤ組成物　２～９に関しても同様の手法でポリエステル樹脂Ａ－２～９を合成した。

【００９６】

前記実施例、比較例により得られたポリエステルの分析結果を表３及び表４に示した。

なお、ポリエステルの酸価、水酸基価はＪＩＳ　Ｋ　００７０－１９９２に準拠して測定した。

【００９７】

【表３】

例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリエステルサンプル	ポリエステルA-1	ポリエステルA-2	ポリエステルA-3	ポリエステルA-4	ポリエステルA-5	ポリエステルA-6
1,6-HD組成物サンプル	1,6-HD組成物 1	1,6-HD組成物 2	1,6-HD組成物 3	1,6-HD組成物 4	1,6-HD組成物 5	1,6-HD組成物 6
固形分（質量%）	60	60	60	60	60	60
水酸基価（mgKOH/g）	30	31	30	30	30	30
酸価（mgKOH/g）	8.0	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9
重量平均分子量（Mw）	19,300	18,900	20,100	20,100	20,100	19,100

【００９８】

【表４】

例	比較例1	比較例2	比較例3
ポリエステルサンプル	ポリエステルA-7	ポリエステルA-8	ポリエステルA-9
1,6-HD組成物サンプル	1,6-HD組成物 7	1,6-HD組成物 8	1,6-HD組成物 9
固形分（質量%）	60	60	60
水酸基価（mgKOH/g）	31	29	29
酸価（mgKOH/g）	8.1	7.9	8.1
重量平均分子量（Mw）	19,400	19,500	19,000

【００９９】

＜焼付（アミノ樹脂硬化）塗料の作成と物性評価＞

前記ポリエステルＡ－１　３００質量部、硬化剤のアミノ樹脂としてブチル化メラミンＡＭＩＤＩＲ　Ｌ－１１７－６０　７５質量部、硬化触媒としてＮＡＣＵＲＥ　５２２５（ドデシルベンゼンスルホン酸）　０．７５質量部を配合し、焼付塗料Ａ－１サンプルを調製した。前記ポリエステルをＡ－２～Ａ－９に変更した以外は同様にして、焼付塗料Ａ－２～Ａ－９サンプルを調製した。

各焼付塗料サンプルに関して、５０℃でのゲル化までの時間（ポットライフ）を測定、

また、ＳＰＣＣ鋼板上にバーコーターで塗装、１５０℃×２０分で硬化を行い、塗膜の鉛筆硬度をＪＩＳ　Ｋ５６００－５－４－１９９９に準じて測定した。評価結果を表５及び表６に示した。

【０１００】

【表５】

例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
焼付塗料サンプル	焼付塗料A-1	焼付塗料A-2	焼付塗料A-3	焼付塗料A-4	焼付塗料A-5	焼付塗料A-6
使用ポリエステル	ポリエステルA-1	ポリエステルA-2	ポリエステルA-3	ポリエステルA-4	ポリエステルA-5	ポリエステルA-6
ポットライフ（時間）	141	148	150	150	150	156
塗膜　鉛筆硬度	2B	2B	2B	2B	2B	2B

【０１０１】

【表６】

例	比較例1	比較例2	比較例3
焼付塗料サンプル	焼付塗料A-7	焼付塗料A-8	焼付塗料A-9
使用ポリエステル	ポリエステルA-7	ポリエステルA-8	ポリエステルA-9
ポットライフ（時間）	96	112	247
塗膜　鉛筆硬度	2B	2B	6B以下

【０１０２】

表５及び表６より、アルカリ金属の合計含有量が５，０００質量ｐｐｍを超える１，６－ヘキサンジオール組成物を用いたポリエステルを使用した比較例３では、塗膜の硬度が６Ｂ以下と硬化しなかった。また、アルカリ金属元素の合計含有量が１質量ｐｐｍ未満の１，６－ヘキサンジオール組成物を用いたポリエステルを使用した比較例１、２では、ポットライフを充分に延長できなかった。一方、アルカリ金属元素の合計含有量が１～５，０００質量ｐｐｍである１，６－ヘキサンジオール組成物を用いたポリエステルを使用した実施例では、硬化不良を起こすことなくポットライフを延長できることが分かった。

【０１０３】

＜酸化重合型（ドライヤー硬化）塗料の作成と物性評価＞

上記ポリエステルＡ－１　３００質量部にコバルトドライヤー（ＤＩＣＮＡＴＥ　Ｃｏ－ＯＣＴＯＡＴＥ　１２％）を下記表にある質量部配合し、酸化重合型塗料Ａ－１サンプルを調製した。前記ポリエステルＡ－１をＡ－２～Ａ－８に変更した以外は同様にして、酸化重合型塗料Ａ－２～Ａ－７サンプルを調製した。

比較例１の酸化重合型塗料サンプルＡ－７－１に対して、硬化促進助剤（補助ドライヤー）として、カリウムドライヤー（ＤＩＣＮＡＴＥ　Ｋ－ＯＣＴＯＡＴＥ　１７％）を配合したもの（比較例１－２）も用意した。

調製した塗料用組成物に関して、ＳＰＣＣ鋼板上にバーコーターで塗装し、乾燥時間（

タックフリーとなるまでの時間）、室温１日乾燥後の塗膜の鉛筆硬度をＪＩＳ　Ｋ５６００－５－４－１９９９に準じて測定した。評価結果を表７及び表８に示した。

【０１０４】

【表７】

例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
酸化重合型塗料サンプル	酸化重合型塗料A-1	酸化重合型塗料A-2	酸化重合型塗料A-3	酸化重合型塗料A-4	酸化重合型塗料A-5	酸化重合型塗料A-6
使用ポリエステル	ポリエステルA-1	ポリエステルA-2	ポリエステルA-3	ポリエステルA-4	ポリエステルA-5	ポリエステルA-6
ポリエステル配合量(質量部)	300	300	300	300	300	300
Co-OCTOATE 12%配合量(質量部)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
K-OCTOATE 17%配合量(質量部)	－	－	－	－	－	－
乾燥時間(時間)	2.5	2.4	2.1	2.1	2.1	2.1
塗膜 鉛筆硬度	3B	3B	3B	3B	3B	3B

【０１０５】

【表８】

例	比較例1	比較例1-2	比較例2
酸化重合型塗料サンプル	酸化重合型塗料A-7-1	酸化重合型塗料A-7-2	酸化重合型塗料A-8
使用ポリエステル	ポリエステルA-7	ポリエステルA-7	ポリエステルA-8
ポリエステル配合量（質量部）	300	300	300
Co-OCTOATE 12%配合量(質量部)	0.9	0.9	0.9
K-OCTOATE 17%配合量(質量部)	－	2	－
乾燥時間（時間）	3.6	2.5	4
塗膜　鉛筆硬度	5B	3B	4B

【０１０６】

表７及び表８より、アルカリ金属元素の合計含有量が１～５，０００質量ｐｐｍである１，６－ヘキサンジオール組成物を用いたポリエステルを使用した実施例では、硬化促進助剤（補助ドライヤー）を配合しなくとも、硬化促進助剤（補助ドライヤー）を配合した石油化学品の１，６－ＨＤ組成物を用いた系（比較例１－２）と同様に短時間で硬化（乾燥時間（タックフリー）２時間程度、硬化後の鉛筆硬度３Ｂ程度）できることが分かった。

一方、アルカリ金属元素の合計含有量が１質量ｐｐｍ未満の１，６－ヘキサンジオール組成物を用いたポリエステルを使用した比較例１および２では、硬化促進助剤（補助ドライヤー）を配合した石油化学品の１，６－ＨＤ組成物を用いた系（比較例１－２）や、ア

ルカリ金属の合計含有量が１～５，０００質量ｐｐｍである１，６－ヘキサンジオール組成物を用いたポリエステルを使用した実施例よりも硬化（乾燥）時間が長くなった。

【０１０７】

本明細書の実施例において、ポリエステルの重量平均分子量（Ｍｗ）は下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される値である。

測定装置；東ソー株式会社製ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ

カラム；東ソー株式会社製ＴＳＫｇｅｌ４０００ＨＸＬ、ＴＳＫｇｅｌ３０００ＨＸＬ、ＴＳＫｇｅｌ２０００ＨＸＬ、ＴＳＫｇｅｌ１０００ＨＸＬを直列に接続して使用した。

検出器；ＲＩ（示差屈折計）

データ処理；東ソー株式会社製マルチステーションＧＰＣ－８０２０ｍｏｄｅｌＩＩ

測定条件；カラム温度４０℃

溶媒　テトラヒドロフラン

流速　０．１ｍｌ／分

標準；単分散ポリスチレン

試料；樹脂固形分換算で０．２％のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（１００μｌ）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５００」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－１０００」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－２５００」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５０００」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－８０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１２８」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２８８」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－５５０」

【要約】
本発明は、熱硬化性樹脂組成物においては、硬化不良を起こすことなくポットライフを延長でき、酸化重合型硬化性樹脂組成物においては、硬化促進助剤を配合しなくとも、又は、配合量を減らしても、硬化（乾燥）時間を遅延させることなく維持できる１，６－ヘキサンジオール組成物、これを用いたポリマー、硬化性樹脂組成物及び塗料を提供することを目的とする。また本発明は、　１，６－ヘキサンジオール及び１，６－ヘキサンジオール誘導体のいずれか一方又は両方、及びアルカリ金属元素を含有し、組成物の総量に対する前記アルカリ金属元素の合計含有量が１～５，０００質量ｐｐｍの範囲である１，６－ヘキサンジオール組成物に関する。

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｃ１２Ｐ　7/18 (2006.01)　　Ｃ１２Ｐ　7/18

大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内
(72)発明者　宮本 正紀
千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内
(72)発明者　重廣 龍矢
千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内
(72)発明者　北田 満
大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内

審査官　土橋 敬介

(56)参考文献　特開平０３－００９９２３（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１０４３１２４１７（ＣＮ，Ａ）
中国特許出願公開第１０３０５９３１０（ＣＮ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ
Ｃ０９Ｄ
Ｃ０８Ｇ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）