

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年10月2日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/157140 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 319/12 (2006.01) C08G 63/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058187
- (22) 国際出願日: 2014年3月25日(25.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-063841 2013年3月26日(26.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齊藤嘉子(SAITO Yoshiko); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 三枝なな子(SAIGUSA Nana-ko); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木賢輔(SUZUKI Kensuke); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 野村康秀, 外(NOMURA Yasuhide et al.); 〒1160014 東京都荒川区東日暮里三丁目4番3号 ビジュアル・シティー401号 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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GLYCOLIDE

(54) 発明の名称: グリコリドの製造方法



(57) Abstract: A method for producing glycolide (GL) by heating a glycolic acid oligomer (GAO) to depolymerize the GAO. The method comprises: a step (1) of heating a mixture comprising GAO having a terminal COOH concentration of 400 eq/t or less and a polar organic solvent to a GAO depolymerization temperature under ambient pressure or a reduced pressure; a step (2) of continuing the heating at the aforementioned temperature to perform the depolymerization of GAO and then codistilling GL produced by the depolymerization and the solvent away from the depolymerization reaction system; and a step (3) of obtaining GL from a resultant codistillation product. In the method, it is preferred that the aforementioned GAO is prepared by a GAO production method which comprises a step of condensing glycolic acid (GA) and a dehydration step of continuing the heating together with the polar organic solvent or the depolymerization reaction solution to allow the GA condensation reaction to continue.

(57) 要約: グリコール酸オリゴマー(GAO)を加熱して解重合させるグリコリド(GL)の製造方法において、末端COOH濃度400eq/t以下のGAOと極性有機溶媒を含有する混合物を、常圧または減圧下、GAOの解重合温度に加熱する工程1; 前記温度で加熱を継続し、GAOの解重合を行い、生成したGLと前記溶媒を解重合反応系から反応系外に共留出させる工程2; 及び、共留出物からGLを取得する工程3; を含むGLの製造方法; 好ましくは、前記のGAOが、グリコール酸(GA)の縮合工程、及び、極性有機溶媒または解重合反応液とともに加熱を継続してGAの縮合反応を継続させる脱水工程を含むGAOの製造方法により調製される前記のGLの製造方法。

WO 2014/157140 A1

## 明 細 書

発明の名称：グリコリドの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、グリコール酸オリゴマーの解重合によって、効率的かつ経済的に、高純度のグリコリドを長期間安定して製造する方法に関する。

[0002] ポリグリコール酸は、生分解性や加水分解性、ガスバリア性、強度などに優れた樹脂材料であり、縫合糸や人工皮膚などの医療用高分子材料；ボトル、フィルムなどの包装材料；射出成形品、繊維、蒸着フィルム、釣糸などの各種工業製品の樹脂材料；坑井掘削用の樹脂材料；などとして、広範な技術分野で用いられている。

[0003] ポリグリコール酸は、グリコール酸の脱水重縮合により形成される構造の繰り返し単位を有するポリマーである。しかし、グリコール酸を出発原料として脱水重縮合させる方法では、低重合度のポリグリコール酸が得られるだけである。低重合度ポリグリコール酸は、強度、熔融加工性、ガスバリア性などが不十分であり、また、自然環境下や生体内での分解速度が速すぎて、多くの用途に適用した場合、耐久性の要求を満足させることができない。

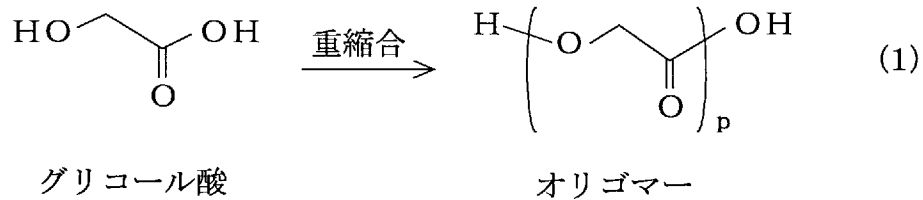
[0004] さらに、出発原料としてグリコール酸を脱水重縮合する方法では、ポリグリコール酸の重合度を制御することは困難であり、特に、高重合度のポリグリコール酸を合成することは、現在の技術水準では極めて困難である。また、出発原料としてグリコール酸アルキルエステルを使用して、脱アルコールによる重縮合を行っても、高重合度ポリグリコール酸を合成することは困難である。

[0005] グリコール酸の環状二量体であるグリコリドを出発原料として、グリコリドを開環重合する方法によれば、ポリグリコール酸の重合度の制御が容易であり、かつ、高重合度ポリグリコール酸を合成することができる。グリコリドは、2分子のグリコール酸から2分子の水が脱離した環状二量体構造を有する環状エステル化合物である。しかし、グリコール酸を脱水反応させても、グリコリドを合成することはできず、低重合度のグリコール酸オリゴマー

が得られるだけである。

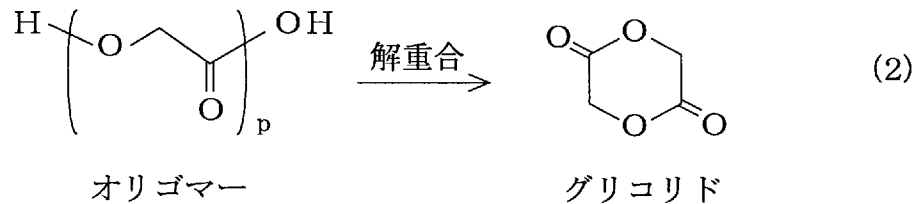
[0006] そこで、グリコリドの製造方法として、グリコール酸オリゴマーの解重合法が知られている。具体的には、下記反応式 1

[0007] [化1]



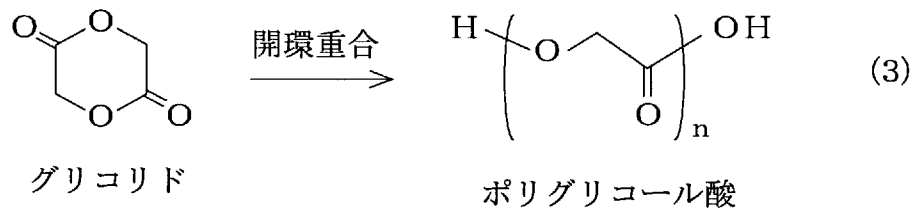
[0008] に従って、グリコール酸を重縮合させて、低重合度のグリコール酸オリゴマーを合成する。次いで、下記反応式 2

[0009] [化2]



[0010] に従って、グリコール酸オリゴマーを解重合させて、グリコリドを合成する。グリコリドを開環重合させると、下記反応式 3

[0011] [化3]



[0012] に従って、ポリグリコール酸を製造することができる。

[0013] グリコール酸オリゴマーの解重合によりグリコリドを合成する方法について、様々な提案がされている。グリコリドの量産化に適した方法として、溶液相解重合法が提案されている。溶液相解重合法とは、グリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒を含有する混合物を加熱して、グリコール酸オリゴマー

の溶液相を形成し、その状態で加熱を継続して、解重合を行う方法である。極性有機溶媒に対するグリコール酸オリゴマーの溶解度を高める必要がある場合には、該混合物中に可溶化剤を含有させる。

[0014] 特許文献 1 には、グリコール酸オリゴマー等の  $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒中で加熱して溶解させ、その状態で加熱を継続して解重合を行い、生成した環状二量体エステルを極性有機溶媒と共に留出させ、留出物からグリコリド等の環状二量体エステルを回収する環状二量体エステルの製造方法が開示されている。

[0015] 特許文献 2 には、低分子量ポリグリコール酸等の脂肪族ポリエステルと特定のポリアルキレングリコールエーテルを含有する混合物を、該脂肪族ポリエステルが解重合が起こる温度に加熱して、均一な溶液相とした状態で該脂肪族ポリエステルの解重合を行い、解重合により生成した環状エステルを該ポリアルキレングリコールエーテルと共に留出させて、留出物からグリコリド等の環状エステルを回収する環状エステルの製造方法が開示されている。

[0016] 特許文献 3 には、グリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒を含有する解重合反応系に、連続的または間欠的にグリコール酸オリゴマーまたはグリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒との混合物を投入しかつ、アルコール性水酸基を持つ化合物の量を制御して、連続的に解重合反応を行うグリコリドの製造方法が開示されている。

[0017] 特許文献 1～3 に開示されている方法によれば、グリコリドの量産化が可能であることに加えて、解重合反応を安定的に実施することができる。特に、特許文献 3 に開示されている方法によれば、同じ反応容器内で解重合反応を連続的または繰り返し行っても、解重合反応系内に蓄積する不純物に起因するグリコリドの生成速度の低下や重質物の生成を抑制することができる。

[0018] 特許文献 1～3 に開示されている溶液相解重合法を利用して、グリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒とを含有する解重合反応系に、連続的または間欠的にグリコール酸オリゴマーを投入しながら、同一の装置で連続的に解重合反応を実施すると、比較的長期間にわたって連続運転することができる。

しかし、この方法により例えば数ヶ月間以上の長期間連続運転を行うと、配管や熱交換器などのラインに閉塞の生じることが分かった。

[0019] 解重合反応では、反応槽内のグリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒を含有する混合物を加熱して解重合を行い、生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に共留出させる。共留出物は、配管や熱交換器などのラインを通して解重合反応系外に導かれる。解重合反応は、通常、減圧下を実施される。共留出物は、熱交換器によって冷却されて液状化される。液状の共留出物からグリコリドが回収される。共留出物に含まれる極性有機溶媒は、解重合反応系内に還流される。解重合により消費されたグリコール酸オリゴマーを補充するために、新たなグリコール酸オリゴマーを解重合反応系内に追加する。

[0020] この方法によれば、比較的長期間の連続運転が可能であるが、連続運転期間を延長すると、解重合反応系内に含まれている不純物が重合開始剤として作用し、生成グリコリドの一部がオリゴマー化してラインを閉塞させることが分かった。ラインが閉塞すると、所定の減圧度を保持することができなくなり、やがて運転の続行が不可能となる。そのため、一定期間経過後に運転を停止して、配管や熱交換器などのラインを含む装置全体をクリーニングする必要がある。装置の規模と構造にもよるが、クリーニングには、2～3週間程度の期間が必要となる。頻繁な運転の停止とクリーニング処理は、グリコリドの生産コスト高に直結する。

[0021] グリコール酸オリゴマーの解重合によって得られた従来のグリコリドは、純度が十分に高くなく、粗グリコリドと呼ばれている。開環重合用モノマーとして用いられるグリコリドには、純度99.9%以上の高純度であることが求められている。そのため、解重合により得られた粗グリコリドは、再結晶化や洗浄などの精製処理によって高純度化されている。粗グリコリドの純度が低いと、精製コストを低減することができないことに加えて、精製工程でラインの閉塞を引き起こすことがある。

[0022] 解重合反応におけるライン閉塞の主要な原因は、解重合反応系から留出する留分中に含まれる不純物が重合開始剤として作用し、解重合により生成し

留出したグリコリドがラインの途中でオリゴマー化し、このオリゴマーが装置各部の表面に付着することにあると推定される。実際、解重合により得られた粗グリコリドには、様々な不純物が含まれている。

[0023] これらの不純物は、グリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒を含有する解重合反応系内でも生成グリコリドと反応して不純物量を増大させるだけではなく、ラインの途中でグリコリドの開環重合を引き起こし、長期間にわたる連続運転中にライン閉塞の原因になると推定された。不純物の低減法として、原料のグリコール酸を高度に精製する方法、グリコール酸オリゴマーを精製する方法、これらを組み合わせた方法が考えられるが、いずれの方法もコストが嵩む。

[0024] 特許文献4には、グリコール酸オリゴマー及び高沸点極性有機溶媒を含有する混合物を全還流処理した後、グリコール酸オリゴマーの解重合を行う方法を採用することによって、高純度グリコリドを得ることが開示されている。すなわち、グリコール酸オリゴマー及び230～450℃の範囲内の沸点を持つ高沸点極性有機溶媒を含有する混合物を、常圧下または減圧下で加熱して還流させ、その際、該混合物を含有する還流系から留出する留出物の実質的に全量を該還流系内に還流させる条件下に、0.1～20時間の範囲内の還流時間で、全還流処理を行う工程を含むグリコリドの製造方法であることによって、解重合反応系から留出する留出物中の不純物量が低減し、不純物に起因するグリコリドのオリゴマー化によるラインの閉塞が抑制され、解重合によって高純度グリコリドが得られるというものである。

[0025] 全還流処理とは、還流処理中に留出した全留分を冷却して、留出物の実質的に全量を元の混合物からなる還流系内に戻すことを意味する。したがって、全還流処理中は、極性有機溶媒などの留出物を還流系外に排出しない。

[0026] 全還流処理によれば、グリコール酸オリゴマー及び極性有機溶媒を含有する混合物を加熱して留出させ、次いで留出した全留分を冷却して、留出物の実質的に全量を元の混合物からなる還流系内に戻す操作を継続することから、グリコール酸オリゴマー及び極性有機溶媒に新たな熱履歴が加わる懸念が

あり、また、留出のために熱エネルギーの消費量が増加するという課題があった。

[0027] そこで、全還流処理のような新たな熱履歴を要せず、省エネルギーに寄与しながら、解重合反応系から留出する留出物中の不純物量が低減し、不純物に起因するグリコリドのオリゴマー化によるラインの閉塞が抑制され、解重合によって高純度グリコリドが得られるグリコリドの製造方法が望まれていた。

[0028] なお、特許文献5として、還元粘度 $0.1 \text{ dl/g}$ 以上で、かつカルボキシル基濃度が $200 \text{ 当量}/10^6 \text{ g}$ 以下（「 $200 \text{ eq/t}$ 以下」と同じである。）のポリ（ $\alpha$ -オキシ酸）の前駆体ポリマーを製造した後、該前駆体ポリマーを加熱解重合して得られる環状二量体（ラクチド類）を開環重合する脂肪族ポリエステル製造方法が開示されているが、ポリ（ $\alpha$ -オキシ酸）の前駆体ポリマーから、環状二量体であるラクチドまたはグリコリドを得るための解重合方法としては、温度 $210^\circ\text{C}$ または $230^\circ\text{C}$ 、圧力 $0.05 \text{ mmHg}$ （ $0.0067 \text{ kPa}$ に相当する。）という高真空条件を要し、実用的ではなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0029] 特許文献1：特開平9-328481号（米国特許第5,830,991号対応）

特許文献2：国際公開第2002/014303号（米国特許出願公開第2003/0191326号対応）

特許文献3：特表2004-523596号（米国特許出願公開第2004/0122240号対応）

特許文献4：国際公開第2010/073512号（米国特許出願公開第2011/0263875号対応）

特許文献5：特開平5-287056号

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0030] 本発明の課題は、全還流処理のような新たな熱履歴を要せず、省エネルギーに寄与しながら、解重合反応系から留出する留出物中の不純物量が低減し、不純物に起因するグリコリドのオリゴマー化によるラインの閉塞が抑制され、解重合によって高純度グリコリドが得られるグリコリドの製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0031] 本発明者らは、前記目的を解決すべく研究するなかで、グリコール酸オリゴマーを解重合してグリコリドを製造する方法において、解重合の原料となるグリコール酸オリゴマーを製造するときに、得られるグリコール酸オリゴマーの末端カルボキシル基濃度を低下させることによって、高純度グリコリドを連続的に得ることができることを見だし、本発明を完成した。

[0032] すなわち、本発明によれば、グリコール酸オリゴマーを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法において、

Ⅰ. 末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のグリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱する工程 1 ;

ⅠⅠ. 前記温度で更に加熱を継続して、グリコール酸オリゴマーの解重合を行うとともに、該混合物を含有する解重合反応系から解重合により生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程 2 ; 並びに

ⅠⅠⅠ. 共留出物からグリコリドを取得する工程 3 ;

の各工程を含むことを特徴とするグリコリドの製造方法が提供される。

[0033] また、本発明によれば、実施態様として、以下 (1) ~ (8) のグリコリドの製造方法が提供される。

(1) グリコール酸オリゴマーは、末端カルボキシル基濃度が  $250 \text{ eq/t}$  以下のグリコール酸オリゴマーである前記のグリコリドの製造方法。

(2) 末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のグリコール酸オリゴ

マーが、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、極性有機溶媒とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含むグリコール酸オリゴマーの製造方法により調製されたものである前記のグリコリドの製造方法。

(3) 末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のグリコール酸オリゴマーが、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、解重合反応系から取得される解重合反応液とともに、所望により更に極性有機溶媒とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含むグリコール酸オリゴマーの製造方法により調製されたものである前記のグリコリドの製造方法。

(4) 脱水工程が、可溶化剤の存在下で実施される前記のグリコリドの製造方法。

(5) 工程 1 における混合物が、可溶化剤を含有する前記のグリコリドの製造方法。

(6) 脱水工程が、触媒の存在下で実施される前記のグリコリドの製造方法。

(7) 極性有機溶媒が、分子量  $150 \sim 450$  のポリアルキレングリコールジエーテルである前記のグリコリドの製造方法。

(8) 可溶化剤が、沸点が  $180^\circ\text{C}$  以上のポリアルキレングリコールモノエーテルである前記のグリコリドの製造方法。

## 発明の効果

[0034] 本発明によれば、グリコール酸オリゴマーを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法において、

I. 末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のグリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱する工程 1 ;

II. 前記温度で更に加熱を継続して、グリコール酸オリゴマーの解重合を行うとともに、該混合物を含有する解重合反応系から解重合により生成した

グリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程 2 ; 並びに

111. 共留出物からグリコリドを取得する工程 3 ;

の各工程を含むことを特徴とするグリコリドの製造方法であることによって、全還流処理による新たな熱履歴を要せず、省エネルギーに寄与しながら、解重合反応系から留出する留出物中の不純物量が低減し、不純物に起因するグリコリドのオリゴマー化によるラインの閉塞が抑制され、解重合によって高純度グリコリドが得られるグリコリドの製造方法を提供できるという効果が奏される。

### 発明を実施するための形態

[0035] 1. 末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のグリコール酸オリゴマー

本発明のグリコリドの製造方法は、グリコール酸オリゴマーを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法であり、グリコール酸オリゴマーが、末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のグリコール酸オリゴマーである点に特徴を有する。

[0036] 本発明のグリコリドの製造方法において出発原料となるグリコール酸オリゴマー（以下、「GAO」ということがある。）は、重量平均分子量が 3000 以上、好ましくは 5000 以上、より好ましくは 7000 以上であるグリコール酸の（共）重合体である。GAO の重量平均分子量の上限は、通常 20000 程度、多くの場合 15000 程度である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）を用いて測定した値である。GAO は、グリコール酸（そのエステルまたは塩でもよい。）を、縮合反応させて得ることができる。縮合反応の終了後、生成した GAO は、グリコリドを製造する原料として、そのまま使用することもできるし、ベンゼンやトルエンなどの非溶解性溶媒で洗浄して、未反応物や低重合物または触媒などを除去してから使用することもできる。GAO は、解重合反応の際のグリコリドの収率の点から、その融点（ $T_m$ ）が通常  $140^\circ\text{C}$  以上、好ましくは

160℃以上、より好ましくは180℃以上のものであることが望ましい。融点とは、示差走査熱量計（DSC）を用いて検出される温度である。GAOの融点の上限値は、220℃程度である。

[0037] [末端カルボキシル基濃度]

本発明で使用するGAOは、末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOである。GAOの末端カルボキシル基濃度は、以下の方法により測定する。すなわち、GAO 0.1gを、特級ジメチルスルホキシド10mlに温度150℃のオイルバス中で約3分間かけて完全に溶解させる。その溶液に指示薬（0.1質量%のプロモチモールブルー／アルコール溶液）を2滴加えた後、0.05規定のジアザビスクロウンデセン／ジメチルスルホキシド溶液を加えていき、目視で溶液の色が黄色から青色に変わった点を終点とする。その時の指示薬の滴下量から、GAO 1t（トン）あたりの当量（eq）として、GAOの末端カルボキシル基濃度を算出する。また、GAOと極性有機溶媒を含有する混合物に含有されるGAOの末端カルボキシル基濃度は、以下の方法により測定する。すなわち、該混合物 0.1gを、特級ジメチルスルホキシド10mlに温度150℃のオイルバス中で約3分間かけて完全に溶解させる。その溶液に前記指示薬を2滴加えた後、0.009規定のジアザビスクロウンデセン／ジメチルスルホキシド溶液を加えていき、目視で溶液の色が黄色から青色に変わった点を終点とする。その時の指示薬の滴下量から、混合物1t（トン）あたりの当量（eq）をまず算出し、次いで混合物におけるGAOの質量比で割ることで、GAO 1t（トン）あたりの当量（eq）として、GAOの末端カルボキシル基濃度を算出する。GAOの末端カルボキシル基濃度は、好ましくは360 eq/t以下、より好ましくは250 eq/t以下、更に好ましくは245 eq/t以下である。後に説明するように、脱水工程を、更に触媒の存在下で実施すると、GAOの末端カルボキシル基濃度を160 eq/t以下、更には150 eq/t以下、所望により140 eq/t以下とすることができる。GAOの末端カルボキシル基濃度の下限は、特にないが、通常50 eq/t程度であり、

多くの場合  $70 \text{ eq/t}$  程度である。GAOの末端カルボキシル基濃度が大きすぎると、GAOを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法において、高純度のグリコリドを得ることができず、また、グリコリドの製造ラインの閉塞により長期間の連続運転が困難となることがある。

[0038] 〔末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のグリコール酸オリゴマーの調製〕

末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のGAOは、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、極性有機溶媒とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含むグリコール酸オリゴマーの製造方法により調製することができる。

[0039] 具体的には、まず、グリコール酸（そのエステルまたは塩でもよい。）を、水溶液（市販品として70%水溶液が入手できる。）として、常圧下または減圧下で攪拌しながら、通常  $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $140 \sim 230^\circ\text{C}$  の温度で、30分間～15時間、好ましくは1～10時間加熱して、水などを留出させながら縮合反応させる縮合工程を行う。縮合工程は、縮合触媒またはエステル交換触媒を使用しなくてもよいが、錫化合物、アンチモン化合物等の触媒の存在下に縮合反応させてもよい。縮合工程は、常圧下または減圧下、具体的には  $0.1 \sim 90 \text{ kPa}$ 、好ましくは  $1 \sim 60 \text{ kPa}$  の減圧下で行うことができるが、常圧下で行うことが好ましい。

[0040] 縮合工程に続いて、極性有機溶媒とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を行うことによって、末端カルボキシル基濃度が  $400 \text{ eq/t}$  以下のGAOを調製することができる。

[0041] 〔極性有機溶媒〕

脱水工程において使用する極性有機溶媒としては、GAOの解重合反応の溶媒として使用されているものを使用することができる。具体的には、常圧下の沸点が  $230 \sim 450^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $255 \sim 430^\circ\text{C}$ 、より好ましく

は280～420℃の範囲内である極性有機溶媒を用いることができる。また、極性有機溶媒の分子量は、好ましくは150～450、より好ましくは180～420、更に好ましくは200～400の範囲内である。脱水工程における極性有機溶媒の使用量は、グリコール酸100質量部に対して、通常10～100質量部、好ましくは15～80質量部、より好ましくは18～60質量部である。脱水工程を極性有機溶媒の存在下で行うことにより、グリコール酸の縮合反応や脱水反応が効率的に進行する。

[0042] 極性有機溶媒としては、例えば、芳香族ジカルボン酸ジエステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族ジカルボン酸ジエステル、ポリアルキレングリコールジエーテル、芳香族ジカルボン酸ジアルコキシアルキルエステル、脂肪族ジカルボン酸ジアルコキシアルキルエステル、ポリアルキレングリコールジエステル、芳香族リン酸エステルなどが挙げられる。

[0043] これらの極性有機溶媒の中でも、芳香族ジカルボン酸ジエステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族ジカルボン酸ジエステル、及びポリアルキレングリコールジエーテルが好ましく、熱劣化を起こし難い点で、ポリアルキレングリコールジエーテルがより好ましく、分子量150～450のポリアルキレングリコールジエーテルが特に好ましい。

[0044] 芳香族ジカルボン酸ジエステルとしては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジベンジルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のフタル酸エステルが挙げられる。芳香族カルボン酸エステルとしては、例えば、ベンジルベンゾエート等の安息香酸エステルが挙げられる。脂肪族ジカルボン酸ジエステルとしては、ジオクチルアジペート等のアジピン酸エステル、ジブチルセバケート等のセバシン酸エステルが挙げられる。

[0045] 特に好ましく使用される分子量150～450のポリアルキレングリコールジエーテルとしては、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジオクチルエーテル、ジエチレングリコールブチル2-クロロフェニルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテ

ル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジヘキシルエーテル、トリエチレングリコールジオクチルエーテル、トリエチレングリコールブチルオクチルエーテル、トリエチレングリコールブチルデシルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジプロピルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールジオクチルエーテル、ジエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルオクチルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルオクチルエーテル、トリエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールヘキシルオクチルエーテル、テトラエチレングリコールブチルヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールブチルオクチルエーテル、テトラエチレングリコールヘキシルオクチルエーテル等のポリエチレングリコールジアルキルエーテル；該ポリエチレングリコールジアルキルエーテルにおいて、エチレンオキシ基に代えて、プロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を含むポリプロピレングリコールジアルキルエーテルまたはポリブチレングリコールジアルキルエーテル等のポリアルキレングリコールジアルキルエーテル；ジエチレングリコールブチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、ジエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、トリエチレングリコールブチルフェニルエーテル、トリエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、トリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールブチルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールヘキシルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールオクチルフェニルエーテルまたはこれらの化合物のフェニル基の水素がアルキル、アルコキシ、ハロゲン等で置換されたポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル；該ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテルにおいて、エチレンオキシ基に代えて、プロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を含むポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテルまたはポリブチレングリコールアルキルアリールエーテル等のポ

リアルキレングリコールアルキルアリアルエーテル；ジエチレングリコールジフェニルエーテル、トリエチレングリコールジフェニルエーテル、テトラエチレングリコールジフェニルエーテルまたはこれらの化合物のフェニル基がアルキル、アルコキシ、ハロゲン等で置換された化合物等のポリエチレングリコールジアリアルエーテル；該ポリエチレングリコールジアリアルエーテルにおいて、エチレンオキシ基に代えて、プロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基を含むポリプロピレングリコールジアリアルエーテルまたはポリブチレングリコールジアリアルエーテル等のポリアルキレングリコールジアリアルエーテル；などが挙げられる。

[0046] 〔可溶化剤〕

脱水工程においては、極性有機溶媒を単独で使うことができるが、解重合によって得られるグリコリドの純度が更に向上することから、脱水工程が、可溶化剤の存在下で実施することが好ましい。可溶化剤は、次の要件のいずれか1つ以上を満たす化合物であることが好ましい。

[0047] (1) 非塩基性化合物であること。アミン、ピリジン、キノリンなどの塩基性化合物は、脂肪族ポリエステルや生成する環状エステルと反応するおそれがあるため、好ましくない。

(2) ポリアルキレングリコールジエーテルなどの極性有機溶媒に相溶性または可溶性の化合物であること。極性有機溶媒に相溶性または可溶性の化合物であれば、常温で液体でも固体でもよい。

(3) 沸点が180℃以上、好ましくは200℃以上、より好ましくは230℃以上、特に好ましくは250℃以上の化合物であること。

(4) 例えば、OH基、COOH基、CONH基などの官能基を有する化合物であること。

(5) 極性有機溶媒よりもグリコール酸オリゴマーとの親和性が高いこと。

[0048] 可溶化剤としては、一価アルコール及び多価アルコールは、特に効果的である。一価または多価アルコールとしては、沸点が180℃以上、好ましくは200℃以上、より好ましくは230℃以上、特に好ましくは250℃以

上の一価または多価アルコールを用いることができる。

[0049] 一価または多価アルコールとしては、デカノール、トリデカノール、デカンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族アルコール；クレゾール、クロロフェノール、ナフチルアルコール等の芳香族アルコール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールモノエーテルなどが挙げられる。沸点が180℃以上のポリアルキレングリコールモノエーテルが特に好ましい。

[0050] 前記のポリアルキレングリコールモノエーテルの具体例としては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテルなどのポリエチレングリコールモノエーテル；該ポリエチレングリコールモノエーテルにおいて、エチレンオキシ基をプロピレンオキシ基またはブチレンオキシ基に代えたポリプロピレングリコールモノエーテルやポリブチレングリコールモノエーテルなどのポリアルキレングリコールモノエーテル；などが挙げられる。

[0051] ポリアルキレングリコールモノエーテルは、そのエーテル基として炭素数1～18のアルキル基を有するものがより好ましく、炭素数6～18のアルキル基を有するものが更に好ましい。これらは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。ポリアルキレングリコールモノエーテルの中でも、トリエチレングリコールモノオクチルエーテル（オクチルトリエチレングリコール）などのポリエチレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

[0052] 脱水工程を可溶化剤の存在下で実施する場合、可溶化剤の使用量は、グリコール酸100質量部に対して、通常10～100質量部、好ましくは15

～80質量部、より好ましくは18～60質量部である。また、脱水工程においては、縮合触媒またはエステル交換触媒を使用しなくてもよいが、塩化錫等の錫化合物やアンチモン化合物などの触媒の存在下に実施してもよい。触媒の使用量は、グリコール酸100質量部に対して、通常10～100mg、好ましくは15～80mg、より好ましくは18～60mgである。

[0053] 脱水工程は、グリコール酸及び極性有機溶媒、更に必要に応じて可溶化剤を含有する混合物を、常圧下または減圧下、好ましくは0.1～90kPa、より好ましくは1～60kPa、更に好ましくは1.5～40kPa、特に好ましくは2～30kPaの減圧下で、加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させて行う。脱水工程を行う温度は、縮合反応が継続する温度であり、通常100～250℃、好ましくは120～230℃、より好ましくは130～224℃、更に好ましくは140～221℃の温度であって、極性有機溶媒の沸点より低く、かつ、水や未反応原料等の低沸点成分が沸騰して排出される温度とする。脱水工程を行う時間としては、得られるGAOの末端カルボキシル基濃度が400eq/t以下、好ましくは250eq/t以下となるまで継続すればよく、通常30分間～12時間、好ましくは1～10時間、より好ましくは2～9時間である。

[0054] また、脱水工程は、前記の極性有機溶媒に加えて、または、極性有機溶媒に代えて、後に詳述する解重合反応液を使用して実施することができる。すなわち、末端カルボキシル基濃度が400eq/t以下のGAOが、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、解重合反応系から取得される解重合反応液とともに、所望により更に極性有機溶媒とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含むGAOの製造方法により調製されたものとする。脱水工程は、具体的には、グリコール酸を含む縮合工程後の反応液及び解重合反応液、更に必要に応じて極性有機溶媒及び／または可溶化剤を含有する混合物を、常圧下または減圧下で、加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させて行う。解重合反応液の使用量、極性有機溶媒

及び／または可溶化剤の種類や使用量等は、極性有機溶媒を使用する場合と同様である。解重合反応液を使用する脱水工程を含む末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOの調製方法によれば、脱水工程において使用する前記の極性有機溶媒が不要となるか、その使用量を減らすことができるので、経済的に有利である。また、脱水工程において使用する解重合反応液中には通常GAOが含有されていること、及び、解重合反応液は通常温度200℃を超える高温状態にあることから、末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOの調製を経済的に行うことができるとともに、エネルギー消費の面でも効率的である。

[0055] 2. グリコール酸オリゴマーを加熱して解重合させるグリコリドの製造

本発明は、GAOを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法において、

Ⅰ. 末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOと極性有機溶媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、GAOが解重合する温度に加熱する工程1；

Ⅱ. 前記温度で更に加熱を継続して、GAOの解重合を行うとともに、該混合物を含有する解重合反応系から解重合により生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程2；並びに

Ⅲ. 共留出物からグリコリドを取得する工程3；

の各工程を含むことを特徴とするグリコリドの製造方法である。

[0056] [工程1]

本発明のGAOを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法は、末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOと極性有機溶媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、該GAOが解重合する温度に加熱する工程1を含む。末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOは先に説明したとおりのものであり、また、極性有機溶媒としては、先に脱水工程について挙げた溶媒を使用することができる。極性有機溶媒は、GAO100質量部に対して、通常30～5000質量部、好ましくは50～200

0質量部の割合で使用する。極性有機溶媒の割合が小さすぎると、GAOの解重合温度条件下で、GAOと極性有機溶媒とを含有する混合物中での該GAOの溶液相の比率が低下し（GAOの融液相の比率が増大し）、GAOの解重合反応性が低下する。極性有機溶媒の割合が大きくなりすぎると、解重合反応における熱効率が低下し、解重合反応によるグリコリドの生産性が低下する。なお、極性有機溶媒の使用量は、解重合させるGAOに前記した脱水工程で使用した極性有機溶媒が残存している場合、残存している極性有機溶媒との合計量を意味する。

[0057] 工程1における混合物は、更に可溶化剤を含有するものであってもよい。可溶化剤としては、先に脱水工程について挙げた可溶化剤を使用することができる。可溶化剤を含有する場合は、GAO100質量部に対して、可溶化剤を、通常0.1～500質量部、好ましくは1～300質量部の割合で使用する。GAOと可溶化剤とのモル比（GAO／可溶化剤）を、好ましくは1～99、より好ましくは3～70、更に好ましくは5～50の範囲内に調節すると、より高純度のグリコリドを得ることができる。また、工程1における混合物が、更に触媒を含有するものであってもよい。触媒としては、塩化錫等の錫化合物やアンチモン化合物などを使用することができる。

[0058] 工程1においては、上記のGAOと極性有機溶媒と、更に必要に応じて、可溶化剤及び／または触媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、該GAOが解重合する温度に加熱する。GAOが解重合する温度は、減圧度や極性有機溶媒の種類などにより異なるが、一般に200℃以上の温度であり、したがって、加熱温度は、通常200～350℃、好ましくは210～310℃、より好ましくは222～300℃、特に好ましくは226～290℃の範囲内である。

[0059] GAOが解重合する温度に加熱する工程1において、GAOの溶液相を形成することが好ましく、GAOの融液相の残存率が0.5以下、更に好ましくは0.3以下、特に好ましくはゼロとなる条件で解重合反応を実施することが望ましい。すなわち、解重合反応を、GAOの融液相の残存率が実質的

にゼロであって、実質的に均一な溶液相の状態を実施することが、高純度のグリコリドを効率良く得る上で特に好ましい。

[0060] [工程2]

本発明のG A Oを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法は、工程1の加熱温度で更に加熱を継続して、G A Oの解重合を行うとともに、該混合物を含有する解重合反応系から解重合により生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程2を含む。すなわち、工程2においては、生成したグリコリド（大気圧下での沸点=240~241℃）が極性有機溶媒と共に留出することにより、留出ラインの内壁にグリコリドが析出して付着することによりラインが閉塞することがなくなり、解重合反応の長時間の継続が可能となる。G A Oの解重合反応は可逆反応であるため、グリコリドを解重合反応系から留出させて、解重合反応系外に排出させると、G A Oの解重合反応が効率的に進行する。

[0061] 工程2における加熱は、常圧下または減圧下に行うが、低い温度で解重合反応を行うことができることから、0.1~90kPa（0.75~675mmHg）の減圧下に行うことが好ましく、より好ましくは1~60kPa（7.5~450mmHg）、更に好ましくは1.5~40kPa（11.3~300mmHg）、特に好ましくは2~30kPa（15~225mmHg）である。また、入熱量を調整することによって、極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出するグリコリド量を調整することができる。

[0062] [工程3]

本発明のG A Oを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法は、グリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程2に続いて、共留出物からグリコリドを取得する工程3を含む。具体的には、共留出物を熱交換器（冷却器）により冷却して液状化し、グリコリドと極性有機溶媒を液状で相分離させる。共留出物を相分離させると、下層にグリコリド相（グリコリド層）が形成され、上層は、極性有機溶媒相（極性有機溶媒を含む層）となる。下層のグリコリドを液状のまま分離開回収して、グリコリドを取

得することができる。なお、先に説明したように、入熱量を調整することによって、取得されるグリコリド量を調整することができる。液状でグリコリドと極性有機溶媒を相分離させるには、冷却温度を、通常70～180℃、好ましくは75～150℃、より好ましくは80～120℃の範囲内に制御する。冷却温度が高すぎると、分離回収操作の間にグリコリド相において開環反応などの副反応が起こりやすくなる。冷却温度が低すぎると、液状で相分離させることが困難になる。

[0063] 熱交換器により共留出物の温度制御を行いながら解重合反応を継続すると、極性有機溶媒と共に共留出したグリコリドが、共留出物上層の溶媒相を液滴となって通過し、下層のグリコリド相へと凝縮する。共留出物からグリコリドを除去した残りの極性有機溶媒相は、解重合反応系外に排出して再利用することができる。極性有機溶媒は、活性炭に吸着させて精製したり、あるいは蒸留によって精製してから再利用してもよい。極性有機溶媒として、熱安定性に優れたポリアルキレングリコールジエーテルを用いると、共留出物から回収したほぼ全量を、精製することなく再利用することができる。

[0064] [解重合反応液]

工程2において、解重合により生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させた後に、解重合反応系に残る解重合反応液には、極性有機溶媒や必要に応じて含有する可溶化剤のほかに、GAOや、種々の副生成物（不純物）などが含有されている。先に説明したように、この解重合反応系から取得される解重合反応液を、脱水工程において使用することによって、末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOを調製することができる。脱水工程において使用する解重合反応液としては、工程2を含むグリコリドの製造方法を1回または複数回実施した後の解重合反応系から取得される解重合反応液を使用することができるが、別の解重合反応系から取得される解重合反応液を使用することもできる。

[0065] 本発明のグリコリドの製造方法によれば、新たな熱履歴を加える全還流処理を行うことなく、高純度のグリコリドを取得することができる。取得され

たグリコリドは、特に所望する場合は、更に再結晶や洗浄などを行って精製してもよいが、高純度のグリコリドが得られていることから、精製のために大量の溶媒を使用する必要がなく、溶媒とグリコリドとの分離操作が簡単になる。一方、グリコリドを除いた母液（極性有機溶媒を含有する留分）は、ほぼ全量を精製等の工程を経ることなく再利用することができる。極性有機溶媒を含有する留分を活性炭に吸着させて精製したり、蒸留して精製してから再利用してもよい。

[0066] 本発明のグリコリドの製造方法によって得られるグリコリド（以下、「粗グリコリド」ということがある。）は、解重合反応の初期段階から、純度が85%以上であり、例えば末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のグリコール酸オリゴマーを原料として使用すること等によれば、好ましくは90%以上、より好ましくは91%以上の高純度のグリコリドである。また、グリコリドの生成速度が低下がなく、留出ラインの閉塞が生じることもないので、長時間のグリコリドの製造の連続運転が可能となる。

### 実施例

[0067] 以下に、参考例、実施例、比較例及び対照例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。GAOまたはグリコリドの物性の測定方法は、以下のとおりである。

[0068] [グリコール酸オリゴマーの融点]

GAOの融点は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、不活性ガス雰囲気下、10°C/分の速さで昇温加熱して測定した。GAOを含有する混合物についても同様である。

[0069] [グリコール酸オリゴマーの末端カルボキシル基濃度]

GAOの末端カルボキシル基濃度は、以下の方法によって測定、算出した。すなわち、GAO試料0.1gを、特級ジメチルスルホキシド10mlに150°Cのオイルバス中で約3分間かけて完全に溶解させ溶液とした。その溶液に指示薬（0.1質量%のプロモチモールブルー／アルコール溶液）を2滴加えた後、0.05規定のジアザビスクロウンデセン／ジメチルスルホ

キシド溶液を加えていき、目視で溶液の色が黄色から青色に変わった点を終点とした。その時の指示薬の滴下量から、GAO 1 t (トン)あたりの当量 (eq) として末端カルボキシル基濃度を算出した。また、GAOと極性有機溶媒を含有する混合物に含有されるGAOの末端カルボキシル基濃度は、以下の方法により測定した。すなわち、該混合物 0.1 gを、特級ジメチルスルホキシド 10 mlに温度 150°Cのオイルバス中で約3分間かけて完全に溶解させ溶液とした。その溶液に前記指示薬を2滴加えた後、0.009規定のジアザビスクロウンデセン/ジメチルスルホキシド溶液を加えていき、目視で溶液の色が黄色から青色に変わった点を終点とした。その時の指示薬の滴下量から、混合物 1 t (トン)あたりの当量 (eq) をまず算出し、次いで混合物におけるGAOの質量比で割ることで、GAO 1 t (トン)あたりの当量 (eq) として、GAOの末端カルボキシル基濃度を算出した。

[0070] [グリコリドの純度]

解重合反応により生成したグリコリドの純度は、ガスクロマトグラフィー (GC) により測定した。具体的には、グリコリドの試料 200 mg 及び内部標準物質のp-クロロベンゾフェノン (東京化成工業株式会社製) 40 mg を、アセトン 10 ml に溶解させ、その 2 µl を採取し、ガスクロマトグラフィー装置に注入して、以下の条件でグリコリド量の測定を行い、あらかじめ、グリコリドと標準物質のp-クロロベンゾフェノンとを用いて作成した検量線を用いて、グリコリドの純度を求めた。

<GC条件>

測定装置： 株式会社島津製作所製「GC-2010」

カラム： キャピラリーカラムTC-17、0.25 mm φ × 30 mm

カラム温度： 280°C

インジェクション温度： 150°C

[0071] [参考例1] GAOの製造方法 (本発明)

グリコール酸 70%水溶液 (デュポン社製) 400 gを、容積 500 ml のフラスコに注入し、常圧で攪拌しながら室温から温度 210°Cまで4時間か

けて昇温加熱し、水を留出させながら縮合反応を行ってGAOを生成させた（縮合工程）。次いで、極性有機溶媒としてテトラエチレングリコールジブチルエーテル60g及び可溶化剤としてオクチルトリエチレングリコール60gを加えた後、温度210℃を維持したまま、圧力を常圧から3kPa（22.5mmHg）まで1時間かけてゆっくり減圧した。更に8時間縮合反応を続けて、水及び未反応原料等の低沸分を留去させて、GAO192gを含むGAOと極性有機溶媒を含有する混合物312gを調製した（脱水工程）。得られた混合物に含有されるGAOは、末端カルボキシル基濃度が240eq/tであり、融点（混合物について測定した。以下同様である。）は206℃であった。

[0072] [参考例2] GAOの製造方法（本発明）

グリコール酸70%水溶液（デュポン社製）400gを、容積500mlのフラスコに注入し、常圧で攪拌しながら室温から温度215℃まで4時間かけて昇温加熱し、水を留出させながら縮合反応を行ってGAOを生成させた（縮合工程）。次いで、テトラエチレングリコールジブチルエーテル60g及びオクチルトリエチレングリコール60gを加えた後、温度215℃を維持したまま、圧力を常圧から3kPaまで1時間かけてゆっくり減圧した。更に6時間縮合反応を続けて、水及び未反応原料等の低沸分を留去させて、GAO192gを含むGAOと極性有機溶媒を含有する混合物312gを調製した（脱水工程）。得られた混合物に含有されるGAOは、末端カルボキシル基濃度が213eq/tであり、融点は212℃であった。

[0073] [参考例3] GAOの製造方法（本発明）

グリコール酸70%水溶液（デュポン社製）400gを、容積500mlのフラスコに注入し、常圧で攪拌しながら室温から温度220℃まで4時間かけて昇温加熱し、水を留出させながら縮合反応を行ってGAOを生成させた（縮合工程）。次いで、テトラエチレングリコールジブチルエーテル60g及びオクチルトリエチレングリコール60gを加えた後、温度220℃を維持したまま、圧力を常圧から3kPaまで1時間かけてゆっくり減圧した。

更に6時間縮合反応を続けて、水及び未反応原料等の低沸分を留去させて、GAO 192 gを含むGAOと極性有機溶媒を含有する混合物312 gを調製した(脱水工程)。得られた混合物に含有されるGAOは、末端カルボキシル基濃度が187 eq/tであり、融点は210℃であった。

[0074] [参考例4] GAOの製造方法(本発明)

グリコール酸70%水溶液(デュポン社製)400gを、容積500mlのフラスコに注入し、常圧で攪拌しながら室温から温度220℃まで4時間かけて昇温加熱し、水を留出させながら縮合反応を行ってGAOを生成させた(縮合工程)。次いで、テトラエチレングリコールジブチルエーテル60g、オクチルトリエチレングリコール60g、及び触媒として塩化錫64.5mgを加えた後、温度220℃を維持したまま、圧力を常圧から3kPaまで1時間かけてゆっくり減圧した。更に6時間縮合反応を続けて、水及び未反応原料等の低沸分を留去させて、GAO 192 gを含むGAOと極性有機溶媒を含有する混合物312 gを調製した(脱水工程)。得られた混合物に含有されるGAOは、末端カルボキシル基濃度が114 eq/tであり、融点は213℃であった。

[0075] [参考例5] GAOの製造方法(比較例)

グリコール酸70%水溶液(デュポン社製)400gを、容積500mlのフラスコに注入し、常圧で攪拌しながら室温から温度220℃まで4時間かけて昇温加熱し、水を留出させながら縮合反応を行ってGAOを生成させた。次いで、温度220℃を維持したまま、圧力を常圧から3kPaまで1時間かけてゆっくり減圧した。更に3時間縮合反応を続けて、水及び未反応原料等の低沸分を留去させて、GAO 192 gを調製した。得られたGAOの末端カルボキシル基濃度は、527 eq/tであり、融点は217℃であった。

[0076] [実施例1]

容積500mlのフラスコに、参考例1で調製したGAOと極性有機溶媒を含有する混合物の150g、極性有機溶媒としてテトラエチレングリコー

ルジブチルエーテル40g及び可溶化剤としてオクチルトリエチレングリコール40gを注入し、常圧下で温度235℃まで加熱して、反応系を均一な溶液にした(工程1)。この溶液を、温度235℃を維持したまま圧力4.5kPa(33.8mmHg)に減圧し、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドとを共留出させた。解重合反応を入熱量を調整しながら1時間継続(工程2)したところ、ラインの閉塞はみられなかった。共留出物からグリコリド12.8gを取得した(工程3)。グリコリドの純度は91.5%であった。

[0077] [実施例2]

参考例1で調製したGAOに代えて、参考例2で調製したGAOと極性有機溶媒を含有する混合物の150gを使用したことを除いて、実施例1と同様にして、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドを共留出させ、共留出物からグリコリド12.8gを取得した。ラインの閉塞はみられず、グリコリドの純度は92.4%であった。

[0078] [実施例3]

参考例1で調製したGAOに代えて、参考例3で調製したGAOと極性有機溶媒を含有する混合物の150gを使用したことを除いて、実施例1と同様にして、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドを共留出させ、共留出物からグリコリド13.1gを取得した。ラインの閉塞はみられず、グリコリドの純度は93.3%であった。

[0079] [実施例4]

参考例1で調製したGAOに代えて、参考例4で調製したGAOと極性有機溶媒を含有する混合物の150gを使用したことを除いて、実施例1と同様にして、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドを共留出させ、共留出物からグリコリド17.4gを取得した。ラインの閉塞はみられず、グリコリドの純度は96.2%であった。

[0080] [比較例1]

容積500mlのフラスコに、参考例5で調製したGAOの160g、テ

トラエチレングリコールジブチルエーテル100g、及びオクチルトリエチレングリコール89gを注入し、常圧下で温度230℃まで加熱して、反応系を均一な溶液にした（工程1）。この溶液を、温度230℃を維持したまま圧力4.5kPa（33.8mmHg）に減圧し、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドを共留出させた。反応を1時間継続（工程2）したところ、ラインの閉塞がやや見受けられた。共留出物からグリコリド12.5gを取得した（工程3）。グリコリドの純度は81.2%であった。

[0081] [対照例1]（全還流処理）

容積500mlのフラスコに、参考例5で調製したGAOの160g、テトラエチレングリコールジブチルエーテル100g、及びオクチルトリエチレングリコール89gを注入し、常圧下で温度225℃まで加熱して、反応系を均一な溶液にした。この溶液を、温度225℃を維持したまま圧力3kPaまで1時間かけてゆっくり減圧し、5時間全還流処理を行って、GAO158gを含むGAOと極性有機溶媒を含有する混合物347gを調製した。この混合物に含有されるGAOは、末端カルボキシル基濃度が170eq/tであり、融点は211℃であった。

[0082] 参考例1で調製したGAOと極性有機溶媒を含有する混合物に代えて、参考例5で調製したGAOに対して上記の全還流処理を行って調製したGAOと極性有機溶媒を含有する混合物150gを使用したことを除いて、実施例1と同様にして、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドを共留出させ、共留出物からグリコリド13.0gを取得した。ラインの閉塞はみられず、グリコリドの純度は93.9%であった。

[0083] 実施例1～4、比較例1及び対照例1について、解重合に用いたGAOの末端カルボキシル基濃度（以下、「末端COOH」ということがある。）及び融点、GAOの製造方法、全還流処理の有無、並びに、解重合条件及び得られたグリコリド（以下、「GL」ということがある。）の収量と純度を、表1に示す。

[0084] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	対照例1	
GAO	末端COOH (eq/t)	240	187	114	527	527	
	融点 (°C)	206	210	213	217	217	
GAOの製造	製造方法						
	縮合工程	温度 (°C)	210	220	220	220	220
		圧力 (kPa)	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧
		昇温時間 (時間)	4	4	4	4	4
	脱水工程	極性有機溶媒	有	有	有	—	—
		温度 (°C)	210	215	220	220	220
		圧力 (kPa)	3	3	3	3	3
		反応時間 (時間)	8	6	6	3	3
		触媒の有無	—	—	有	—	—
	全還流処理	温度 (°C)	—	—	—	—	225
圧力 (kPa)		—	—	—	—	3	
処理時間 (時間)		(全還流なし)	(全還流なし)	(全還流なし)	(全還流なし)	5	
末端COOH (eq/t)		—	—	—	—	170	
融点 (°C)		—	—	—	—	211	
		235	235	235	235	235	
解重合	温度 (°C)	235	235	235	230	235	
	圧力 (kPa)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	
	解重合時間 (時間)	1	1	1	1	1	
	GL収量 (g)	12.8	12.8	13.1	17.4	130	
	GL純度 (%)	91.5	92.4	93.3	96.2	93.9	

[0085] 表1から、GAOを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法において

、  
I. 末端カルボキシル基濃度が $400\text{ eq/t}$ 以下のGAOと極性有機溶媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、GAOが解重合する温度に加熱する工程1；

II. 前記温度で更に加熱を継続して、GAOの解重合を行うとともに、該混合物を含有する解重合反応系から解重合により生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程2；並びに

III. 共留出物からグリコリドを取得する工程3；

の各工程を含む実施例1～4のグリコリドの製造方法によれば、全還流処理による新たな熱履歴を要せず、省エネルギーに寄与しながら、解重合反応系から留出する留出物中の不純物量が低減し、不純物に起因するグリコリドのオリゴマー化によるラインの閉塞が抑制され、解重合によって純度85%以上、好ましくは90%以上の高純度グリコリドを得ることができることが分かった。

[0086] また、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、極性有機溶媒とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含む参考例1～4のGAOの製造方法により、末端カルボキシル基濃度が $400\text{ eq/t}$ 以下、好ましくは $250\text{ eq/t}$ 以下のGAOを、効率よく調製できることが分かった。加えて、参考例1～4のGAOの製造方法により調製されたGAOは、一旦調製されたGAOに対して再度熱履歴をかける全還流処理を行わなくても、全還流処理を行ったGAOを加熱して解重合させて得たグリコリドと同程度またはそれ以上の純度を有する高純度グリコリドを高収率で得ることができることが確認された。

[0087] さらに、実施例4から、脱水工程を触媒の存在下で実施してGAOを調製することにより、これを解重合すると、極めて高純度のグリコリドをより高収量で得ることができることが分かった。

[0088] これに対して、末端カルボキシル基濃度が  $527 \text{ eq/t}$  である GAO を加熱して解重合させる比較例 1 のグリコリドの製造方法によれば、得られるグリコリドの純度が低いので、グリコリドの純度を高めるための精製操作を行う必要があるとともに、グリコリド以外の不純物の量が多いので、グリコリドのオリゴマー化によるラインの閉塞が生じやすく閉塞 GAO の解重合を長期間継続できない可能性があることが分かった。なお、対照例 1 のように、一旦調製された GAO に対して再度熱履歴（温度  $225^\circ\text{C}$  で 5 時間）をかける全還流処理を行った GAO を解重合するグリコリドの製造方法においては、その全還流処理を行う温度を高く設定する必要があることが分かった。

[0089] [参考例 6] GAO の製造方法（本発明）

グリコール酸 70% 水溶液（デュポン社製）300 g を、容積 500 ml のフラスコに注入し、常圧で攪拌しながら室温から温度  $220^\circ\text{C}$  まで 4 時間かけて昇温加熱し、水を留出させながら縮合反応を行って GAO を生成させた（縮合工程）。次いで、温度  $220^\circ\text{C}$  を維持したまま、圧力を常圧から  $10 \text{ kPa}$  まで減圧させた後、実施例 1 のグリコリドの製造方法における工程 2 を繰り返した後の解重合反応系から取得した解重合反応液 165 g を加え、その後更に  $3 \text{ kPa}$  まで 1 時間かけてゆっくり減圧した。更に 3 時間縮合反応を続けて、水及び未反応原料等の低沸分を留去させて、GAO 210 g を含む GAO と極性有機溶媒を含有する混合物 309 g を調製した（脱水工程）。得られた混合物に含有される GAO は、末端カルボキシル基濃度が  $390 \text{ eq/t}$  であった。

[0090] [参考例 7] GAO の製造方法（本発明）

脱水工程における縮合反応を 5 時間続けたことを除いて、参考例 6 と同様にして、GAO 210 g を含む GAO と極性有機溶媒を含有する混合物 309 g を調製した。得られた混合物に含有される GAO は、末端カルボキシル基濃度が  $352 \text{ eq/t}$  であった。

[0091] [参考例 8] GAO の製造方法（本発明）

脱水工程において、前記の解重合反応液 165 g と、テトラエチレングリ

コールジブチルエーテル 24 g 及びオクチルトリエチレングリコール 24 g とを加えたこと、並びに、縮合反応を 6 時間続けたことを除いて、参考例 6 と同様にして、GAO 210 g を含む GAO と極性有機溶媒を含有する混合物 357 g を調製した。得られた混合物に含有される GAO は、末端カルボキシル基濃度が 233 eq / t であった。

[0092] [参考例 9] GAO の製造方法 (本発明)

脱水工程において、前記の解重合反応液 165 g と、テトラエチレングリコールジブチルエーテル 24 g 及びオクチルトリエチレングリコール 24 g とに加えて、触媒として塩化錫 59.4 mg とを加えたこと、並びに、縮合反応を 6 時間続けたことを除いて、参考例 6 と同様にして、GAO 210 g を含む GAO と極性有機溶媒を含有する混合物 357 g を調製した。得られた混合物に含有される GAO は、末端カルボキシル基濃度が 150 eq / t であった。

[0093] [実施例 5]

容積 500 ml のフラスコに、参考例 6 で調製した GAO と極性有機溶媒を含有する混合物の 150 g、極性有機溶媒としてテトラエチレングリコールジブチルエーテル 60 g 及び可溶化剤としてオクチルトリエチレングリコール 60 g を注入し、常圧下で温度 235℃ まで加熱して、反応系を均一な溶液にした (工程 1)。この溶液を、温度 235℃ を維持したまま圧力 4.5 kPa (33.8 mmHg) に減圧し、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドとを共留出させた。解重合反応を入熱量を調整しながら 1 時間継続 (工程 2) したところ、ラインの閉塞はみられなかった。共留出物からグリコリド 12.6 g を取得した (工程 3)。グリコリドの純度は 86.6% であった。

[0094] [実施例 6]

参考例 6 で調製した GAO に代えて、参考例 7 で調製した GAO と極性有機溶媒を含有する混合物の 150 g を使用したことを除いて、実施例 5 と同様にして、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリ

ドとを共留出させ、共留出物からグリコリド 12.7 g を取得した。ラインの閉塞はみられず、グリコリドの純度は 90.1% であった。

[0095] [実施例 7]

参考例 6 で調製した GAO に代えて、参考例 8 で調製した GAO と極性有機溶媒を含有する混合物の 150 g を使用したこと、並びに、極性有機溶媒としてテトラエチレングリコールジブチルエーテル 55 g 及び可溶化剤としてオクチルトリエチレングリコール 55 g を注入したことを除いて、実施例 5 と同様にして、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドを共留出させ、共留出物からグリコリド 11.3 g を取得した。ラインの閉塞はみられず、グリコリドの純度は 90.5% であった。

[0096] [実施例 8]

参考例 8 で調製した GAO に代えて、参考例 9 で調製した GAO と極性有機溶媒を含有する混合物の 150 g を使用したことを除いて、実施例 7 と同様にして、テトラエチレングリコールジブチルエーテルと生成したグリコリドを共留出させ、共留出物からグリコリド 12.0 g を取得した。ラインの閉塞はみられず、グリコリドの純度は 93.0% であった。

[0097] 実施例 5～8 について、解重合に用いた GAO の末端 COOH、GAO の製造方法、全還流処理の有無、並びに、解重合条件及び得られたグリコリド (GL) の収量と純度を、表 2 に示す。

[0098]

[表2]

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	
GAO	末端COOH (eq/t)	390	352	233	150	
GAOの製造	製造方法		参考例6	参考例7	参考例8	参考例9
	縮合工程	温度 (°C)	220	220	220	220
		圧力 (kPa)	常圧	常圧	常圧	常圧
		昇温時間 (時間)	4	4	4	4
	脱水工程	解重合反応液	有	有	有	有
		極性有機溶媒	—	—	有	有
		温度 (°C)	220	220	220	220
		圧力 (kPa)	3	3	3	3
		反応時間 (時間)	3	5	6	6
		触媒の有無	—	—	—	有
全還流処理	温度 (°C)	—	—	—	—	
	圧力 (kPa)	—	—	—	—	
	処理時間 (時間)	(全還流なし)	(全還流なし)	(全還流なし)	(全還流なし)	
	GAO 末端COOH (eq/t)	—	—	—	—	
解重合	温度 (°C)	235	235	235	235	
	圧力 (kPa)	4.5	4.5	4.5	4.5	
	解重合時間 (時間)	1	1	1	1	
	GL収量 (g)	12.6	12.7	11.3	12.0	
	GL純度 (%)	86.6	90.1	90.5	93.0	

[0099] 表2から、GAOを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法において

Ⅰ．末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOと極性有機溶媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、GAOが解重合する温度に加熱する工程1；

ⅠⅠ．前記温度で更に加熱を継続して、GAOの解重合を行うとともに、該混合物を含有する解重合反応系から解重合により生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程2；並びに

ⅠⅠⅠ．共留出物からグリコリドを取得する工程3；

の各工程を含む実施例5～8のグリコリドの製造方法によれば、全還流処理

による熱履歴を要せず、省エネルギーに寄与しながら、解重合反応系から留出する留出物中の不純物量が低減し、不純物に起因するグリコリドのオリゴマー化によるラインの閉塞が抑制され、解重合によって純度85%以上の高純度グリコリドを得ることができることが分かった。

[0100] また、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、解重合反応系から取得される解重合反応液とともに、所望により更に極性有機溶媒とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含む参考例6～9のGAOの製造方法により、末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のGAOを、効率よく調製できていることが分かった。加えて、参考例6～9のGAOの製造方法により調製されたGAOは、一旦調製されたGAOに対して再度熱履歴をかける全還流処理を行わなくても、高純度グリコリドを高収率で得ることができていることが確認された。

[0101] さらに、実施例8から、脱水工程を触媒の存在下で実施してGAOを調製することにより、これを解重合すると、より高純度のグリコリドを高収量で得ることができていることが分かった。

### 産業上の利用可能性

[0102] 本発明は、グリコール酸オリゴマーを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法において、

Ⅰ. 末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のグリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱する工程1；

Ⅱ. 前記温度で更に加熱を継続して、グリコール酸オリゴマーの解重合を行うとともに、該混合物を含有する解重合反応系から解重合により生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程2；並びに

Ⅲ. 共留出物からグリコリドを取得する工程3；

の各工程を含むことを特徴とするグリコリドの製造方法であることによって

、全還流処理による新たな熱履歴を要せず、省エネルギーに寄与しながら、解重合反応系から留出する留出物中の不純物量が低減し、不純物に起因するグリコリドのオリゴマー化によるラインの閉塞が抑制され、解重合によって高純度グリコリドが得られるグリコリドの製造方法を提供することができるので、産業上の利用可能性が高い。

[0103] 特に本発明は、末端カルボキシル基濃度が $400 \text{ eq/t}$ 以下のグリコール酸オリゴマーが、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、極性有機溶媒または解重合反応液とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含むグリコール酸オリゴマーの製造方法により、効率よく調製でき、一旦調製されたGAOに対して再度熱履歴をかける全還流処理を行わなくても、高純度グリコリドを高収率で得ることができるグリコリドの製造方法を提供することができるので、産業上の利用可能性が高い。

## 請求の範囲

- [請求項1]       グリコール酸オリゴマーを加熱して解重合させるグリコリドの製造方法において、
1. 末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のグリコール酸オリゴマーと極性有機溶媒とを含有する混合物を、常圧下または減圧下に、グリコール酸オリゴマーが解重合する温度に加熱する工程1；
  11. 前記温度で更に加熱を継続して、グリコール酸オリゴマーの解重合を行うとともに、該混合物を含有する解重合反応系から解重合により生成したグリコリドを極性有機溶媒と共に解重合反応系外に共留出させる工程2；並びに
  111. 共留出物からグリコリドを取得する工程3；
- の各工程を含むことを特徴とするグリコリドの製造方法。
- [請求項2]       グリコール酸オリゴマーは、末端カルボキシル基濃度が250 eq/t以下のグリコール酸オリゴマーである請求項1記載のグリコリドの製造方法。
- [請求項3]       末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のグリコール酸オリゴマーが、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、極性有機溶媒とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含むグリコール酸オリゴマーの製造方法により調製されたものである請求項1または2記載のグリコリドの製造方法。
- [請求項4]       末端カルボキシル基濃度が400 eq/t以下のグリコール酸オリゴマーが、グリコール酸を常圧下または減圧下で加熱して縮合反応させる縮合工程、及び、解重合反応系から取得される解重合反応液とともに、常圧下または減圧下で加熱を継続してグリコール酸の縮合反応を継続させる脱水工程を含むグリコール酸オリゴマーの製造方法により調製されたものである請求項1乃至3のいずれか1項に記載のグリコリドの製造方法。

- [請求項5] 脱水工程が、可溶化剤の存在下で実施される請求項3または4記載のグリコリドの製造方法。
- [請求項6] 工程1における混合物が、可溶化剤を含有する請求項1乃至5のいずれか1項に記載のグリコリドの製造方法。
- [請求項7] 脱水工程が、触媒の存在下で実施される請求項3乃至6のいずれか1項に記載のグリコリドの製造方法。
- [請求項8] 極性有機溶媒が、分子量150～450のポリアルキレングリコールジエーテルである請求項1乃至7のいずれか1項に記載のグリコリドの製造方法。
- [請求項9] 可溶化剤が、沸点が180℃以上のポリアルキレングリコールモノエーテルである請求項5乃至8のいずれか1項に記載のグリコリドの製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/058187

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C07D319/12(2006.01) i, C08G63/06(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)  
C07D319/12, C08G63/06

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

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/014303 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 21 February 2002 (21.02.2002), claims; page 11, lines 2 to 12; examples & CN 1446209 A & EP 1310496 A1 & JP 2011-246479 A & JP 4842497 B2 & US 2003/0191326 A1	1-9
Y	WO 2010/073512 A1 (Kureha Corp.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; examples & EP 2377858 A1 & US 2011/0263875 A1	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 June, 2014 (03.06.14)	Date of mailing of the international search report 24 June, 2014 (24.06.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058187

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 7-309862 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 November 1995 (28.11.1995), claims; paragraphs [0001] to [0004], [0014] & CN 1103872 A & CN 1254714 A & CN 1480458 A & US 5618911 A & US 5714618 A	1-9
Y	JP 5-287056 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 November 1993 (02.11.1993), claims; paragraphs [0004], [0006] & JP 3139565 B2	1-9
Y	JP 6-287278 A (Toyobo Co., Ltd.), 11 October 1994 (11.10.1994), claims; paragraphs [0005], [0007] & JP 3248597 B2	1-9
A	JP 9-328481 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 22 December 1997 (22.12.1997), claims; paragraphs [0011], [0014], [0022]; examples & EP 789023 A2 & JP 2008-297307 A & KR 10-0218850 B1 & US 5830991 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D319/12(2006.01)i, C08G63/06(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 (IPC)) Int.Cl. C07D319/12, C08G63/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) REGISTRY (STN) CAplus (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
Y	WO 2002/014303 A1 (呉羽化学工業株式会社) 2002. 02. 21, 請求の範囲、第 11 頁第 2-12 行、実施例 & CN 1446209 A & EP 1310496 A1 & JP 2011-246479 A & JP 4842497 B2 & US 2003/0191326 A1	1-9
Y	WO 2010/073512 A1 (株式会社クレハ) 2010. 07. 01, 請求の範囲、実施例 & EP 2377858 A1 & US 2011/0263875 A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 03. 06. 2014	国際調査報告の発送日 24. 06. 2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 江間 正起 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P 4048

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
Y	JP 7-309862 A (東洋紡績株式会社) 1995. 11. 28, 特許請求の範囲、段落[0001]-[0004]、[0014] & CN 1103872 A & CN 1254714 A & CN 1480458 A & US 5618911 A & US 5714618 A	1-9
Y	JP 5-287056 A (東洋紡績株式会社) 1993. 11. 02, 特許請求の範囲、段落[0004]、[0006] & JP 3139565 B2	1-9
Y	JP 6-287278 A (東洋紡績株式会社) 1994. 10. 11, 特許請求の範囲、段落[0005]、[0007] & JP 3248597 B2	1-9
A	JP 9-328481 A (呉羽化学工業株式会社) 1997. 12. 22, 特許請求の範囲、段落[0011]、[0014]、[0022]、実施例 & EP 789023 A2 & JP 2008-297307 A & KR 10-0218850 B1 & US 5830991 A	1-9