

(43) 国際公開日
2007 年 8 月 2 日 (02.08.2007)

PCT

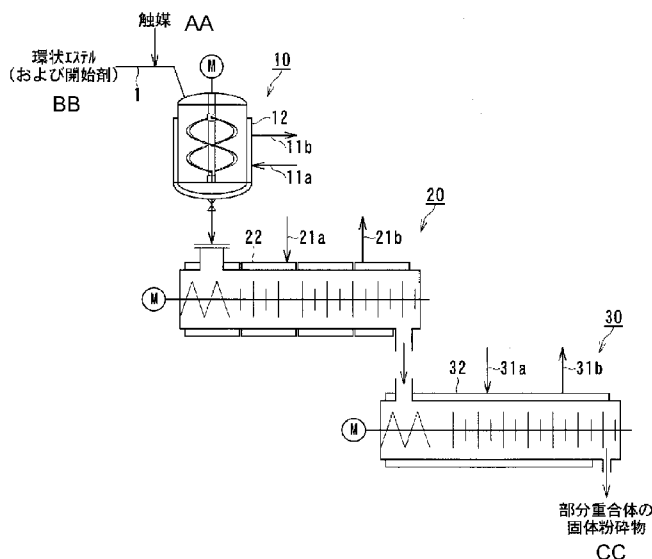
(10) 国際公開番号
WO 2007/086563 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/80 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051401
- (22) 国際出願日: 2007 年 1 月 29 日 (29.01.2007)
- (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2006-020404 2006 年 1 月 30 日 (30.01.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐藤 浩幸 (SATO, Hiroyuki). 鈴木 義紀 (SUZUKI, Yoshinori). 星 智広 (HOSHI, Tomohiro). 前田 史緒 (MAEDA, Fumio).
- (74) 代理人: 猿渡 章雄 (ENDO, Yukio); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号 宮田ビル 2 階 東京国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALIPHATIC POLYESTER

(54) 発明の名称: 脂肪族ポリエステル製造方法



AA CATALYST
BB CYCLIC ESTER (AND INITIATOR)
CC SOLID PULVERIZED PARTIAL POLYMER

(57) Abstract: A process for producing an aliphatic polyester by the ring-opening polymerization of a cyclic ester, characterized by comprising continuously introducing a melt of a partial polymer into a twin-screw mixer to continuously obtain a partial polymer in a solid pulverized state, subjecting the resultant polymer to solid-phase polymerization, subsequently melt-kneading the resultant polymer together with a heat stabilizer, and pelletizing the mixture. Thus, an aliphatic polyester having a high molecular weight and reduced in coloration is efficiently produced.

(57) 要約: 環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造するに際して、部分重合体の溶融物を二軸攪拌装置中に連続的に導入して固体粉碎状態の部分重合体を連続的に得、これを更に固相重合に付した後、生成した

[続葉有]

WO 2007/086563 A1



(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

脂肪族ポリエステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グリコリドなどの環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法の改良に関する。

背景技術

[0002] ポリグリコール酸やポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルは、土壌や海中などの自然界に存在する水、微生物または酵素により分解されるため、環境に対する負荷が小さい生分解性高分子材料として注目されている。

[0003] 脂肪族ポリエステルの中でも、ポリグリコール酸は、酸素ガスバリア性、炭酸ガスバリア性、水蒸気バリア性などのバリア性に優れ、耐熱性や機械的強度にも優れているので、包装材料などの分野において、単独で、あるいは他の樹脂材料などと複合化して用途展開が図られている。

[0004] 脂肪族ポリエステルは、例えば、グリコール酸や乳酸などの α -ヒドロキシカルボン酸の脱水重縮合により合成することができるが、この方法によっては、高分子量の脂肪族ポリエステルを製造することが困難である。これに対し、高分子量の脂肪族ポリエステルを効率よく製造するために、 α -ヒドロキシカルボン酸の二量体環状エステルを合成し、該環状エステルを開環重合する方法が採用されている。例えば、グリコール酸の二量体環状エステルであるグリコリドを開環重合すると、ポリグリコール酸が得られる。乳酸の二量体環状エステルであるラクチドを開環重合すると、ポリ乳酸が得られる。

[0005] 一般には、この環状エステルの開環重合による脂肪族ポリエステルの重合製造工程は全工程を生成脂肪族ポリエステルの融点以上で行う溶融重合の形態で行われるが、本発明者等は、この環状エステルの開環重合の後半工程を比較的細い管状反応器中で行うことにより、固相重合で行う方法を提案している(下記特許文献1)。しかし、この方法は、比較的細い管状反応器を用いる回分重合法であり、より量産の容易な方法が求められている。また、固体塊状で取り出された重合物は、成形原料等と

するために、粉碎等の粒状化工程を必要とする。

[0006] 乳酸の重縮合を、二軸スクルー攪拌装置中において行い、前半を熔融重合で行い、後半は固相重合で行うことにより、発生する水の除去効率を高めるとともに、生成乳酸ポリマーを粉碎状態で回収する方法も提案されている(下記特許文献2)。しかしながら、先にも述べたように、この方法のように乳酸等の α -ヒドロキシカルボン酸の重縮合によっては高分子量の脂肪族ポリエステルを得ることは困難である。また、この方法は本質的に回分法であり、全体として効率的な脂肪族ポリエステルの製造方法とは云い難い。

[0007] これに対し、環状エステルの開環重合を、高粘度重合物の反応に適した二軸押出機中で行う方法(下記特許文献3)および管型反応器中で行う方法(下記特許文献4)が、脂肪族ポリエステルの連続製造方法として提案されている。しかしながら、脂肪族ポリエステルは生分解性に優れる一方で、加熱下での熱分解性ならびに着色性が無視できず、これら方法では高分子量で、着色の少ない脂肪族ポリエステルを得ることは困難である。

特許文献1:WO03/006526A1公報

特許文献2:特開平11-279267号公報

特許文献3:特開平7-126358号公報

特許文献4:特開平10-60101号公報。

[0008] 発明の開示

従って、本発明は、高分子量で着色の少ない脂肪族ポリエステルの効率的な製造方法を提供することを主要な目的とする。

[0009] 本発明者らは、上述の目的で研究した結果、高分子量で着色の少ない脂肪族ポリエステルを製造するためには、環状エステルの開環重合を一貫して熔融状態で行うことは不適當であるとの結論に達した。従って、重合の後半は固相重合で行い、最終的には熱安定剤との熔融混練により成形原料として適したペレット状の脂肪族ポリエステルを製造すること、更には固相重合に先立って、部分重合体の固体粉碎物を得ておけば、固相重合後の熱安定剤との熔融混練も容易に達成し得るとの知見に至った。また、固相重合に先立つ部分重合体の固体粉碎物を得るには、二軸攪拌装置

が最適であるとの知見も得た。

- [0010] 本発明の脂肪族ポリエステルの製造方法は、上記知見に基づくものであり、より詳しくは、環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造するに際して、部分重合体の熔融物を二軸攪拌装置中に連続的に導入して固体粉碎状態の部分重合体を連続的に得、これを更に固相重合に付した後、生成した重合体を熱安定剤とともに熔融混練してペレット化することを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明法における部分重合工程を実施するのに好適な連続重合装置の一例の概略フローチャート。

[図2]本発明法における部分重合工程を実施するのに好適な連続重合装置の別の一例の概略フローチャート。

発明を実施するための最良の形態

- [0012] (環状エステル)

本発明で用いる環状エステルとしては、 α -ヒドロキシカルボン酸の二量体環状エステル及びラクトンが好ましい。二量体環状エステルを形成する α -ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、L-及び/またはD-乳酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 α -ヒドロキシヘプタン酸、 α -ヒドロキシオクタン酸、 α -ヒドロキシデカン酸、 α -ヒドロキシミリスチン酸、 α -ヒドロキシステアリン酸、及びこれらのアルキル置換体などを挙げることができる。

- [0013] ラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。また環状エーテルエステルとしては、例えばジオキサノンなどが挙げられる。

- [0014] 環状エステルは、不斉炭素有する物は、D体、L体、及びラセミ体のいずれでもよい。これらの環状エステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。2種以上の環状エステルを使用すると、任意の脂肪族コポリエステルを得ることができる。環状エステルは、所望により、共重合可能なその他のモノ

マーと共重合させることができる。他のコモノマーとしては、例えば、トリメチレンカーボネート、1, 3-ジオキソランなどの環状モノマーなどが挙げられる。

[0015] 環状エステルの中でも、グリコール酸の二量体環状エステルであるグリコリド、L-及び/またはD-乳酸の二量体環状エステルであるL-及び/またはD-ラクチド、及びこれらの混合物が好ましく、グリコリドがより好ましい。グリコリドは、単独で 사용할ことができるが、他の環状モノマーと併用してポリグリコール酸共重合体(コポリエステル)を製造することもできる。ポリグリコール酸共重合体を製造する場合、生成コポリエステルの結晶性、ガスバリア性などの物性上の観点から、共重合体中のグリコリドの割合は、好ましくは70重量%、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上とすることが望ましい。また、グリコリドと共重合させる環状モノマーとしては、ラクチド、 ϵ -カプロラクトン、トリメチレンカーボネートが好ましい。

[0016] 環状エステルの製造方法は、特に限定されない。例えば、グリコリドは、グリコール酸オリゴマーを解重合する方法により得ることができる。グリコール酸オリゴマーの解重合法として、例えば、米国特許第2, 668, 162号明細書に記載の溶融解重合法、特開2000-119269号公報に記載の固相解重合法、特開平9-328481号公報や国際公開第02/14303A1公報に記載の溶液相解重合法等を採用することができる。K. ChujoらのDie Makromolekulare Chemie, 100(1967), 262-266に報告されているクロロ酢酸塩の環状縮合物として得られるグリコリドも用いることができる。

[0017] グリコリドを得るには、上記解重合法の中でも、溶液相解重合法が好ましい。溶液相解重合法では、(1)グリコール酸オリゴマーと230~450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、(2)該オリゴマーの融液相の残存率(容積比)が0.5以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、(3)同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、(4)生成した二量体環状エステル(すなわち、グリコリド)を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、(5)溜出物からグリコリドを回収する。

[0018] 高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ(2-メトキシエチル)フタレートなどのフ

タル酸ビス(アルコシアルキルエステル)、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレートなどの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル、ポリエチレンジアルキルエーテルなどのポリアルキレングリコールエーテル等を挙げることができ、該オリゴマーに対して、通常、0.3～50倍量(重量比)の割合で使用する。高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、該オリゴマーの可溶化剤として、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、230℃以上であり、好ましくは230～320℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、0.1～90.0kPa(1～900mbar)の減圧下に加熱して解重合させることが好ましい。

[0019] (部分重合)

本発明法においては、上記した環状エステルを出発原料として、その部分重合体の固体粉碎物を少なくとも二段の反応装置を用いて得ることを主要な特徴の一つとする。図1は、このような部分重合を3段階で実施するための連続重合装置の一例の概略フローチャートである。

[0020] 図1を参照して、温度制御セグメントを備えた第1～第3の装置10, 20および30を含むこの例の部分重合装置の第1装置10には、上述したような環状エステルモノマーと、開始剤、分子量調節剤および触媒を供給する。ここで、温度制御セグメントとは、熱媒油、スチーム、温水、冷水等を熱媒体とするジャケット型、電気ヒーター、赤外線ヒーター、空冷ファン等の非ジャケット型、またはこれらの組み合わせ型の温度制御セグメントを含むものである。

[0021] 開始剤(分子量調節剤)としては、水、ブタノール、ドデカノール(ラウリルアルコール)等の一価アルコール、好ましくは高級アルコール;ブタンジオール、ヘキサジオール、グリセリンなどの多価アルコール等が用いられる。

[0022] 触媒としては、各種環状エステルの開環重合触媒として使用されているものであればよく、特に限定されない。このような触媒の具体例としては、例えば、スズ(Sn)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)など金属化合物の酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコキシド

などが挙げられる。より具体的に、好ましい触媒としては、例えば、ハロゲン化スズ(例えば、二塩化スズ、四塩化スズなど)、有機カルボン酸スズ(例えば、2-エチルヘキサン酸スズなどのオクタン酸スズ)などのスズ系化合物;アルコキシチタネートなどのチタン系化合物;アルコシアルミニウムなどのアルミニウム系化合物;ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム系化合物;ハロゲン化アンチモンなどのアンチモン系化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0023] 触媒の使用量は、一般に、環状エステルに対して少量でよく、環状エステルを基準として、通常300ppm以下、好ましくは1~100ppm、より好ましくは10~60ppmである。

[0024] 攪拌槽型の第1反応装置10には、十分に乾燥した環状エステルモノマーを、ドライフィード装置を用いて直接に、あるいはその融点以上で一般に85~150℃に加熱して熔融状態で供給する。開始剤は、固体状態または液体状態で反応装置10に直接供給することも可能であるが、重合前にモノマー中に均一に分散させるために、モノマーの融解時に添加することが好ましく、熔融状態で供給されるモノマーの供給経路1の途中に供給することもできる。分散性をより向上させるために、供給後に、スタティックミキサー等の混合機を供給ライン中に装備することもできる。触媒は、固体状態で反応装置10に直接供給することも可能であるが、重合前にモノマー中に均一に分散させるために、ペースト状、熔融状または溶液状、より好ましくは溶液状で供給することが好ましく、特に生成ポリマー中における溶媒の残存を防止するためにジエチルエーテルなどのエーテル類、アセトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのカルボン酸エステル類等の重合温度で揮散し得る低沸点溶媒を用い、0.1g/ml以下、より好ましくは0.05g/ml以下、更に好ましくは0.001~0.02g/mlに希釈して、熔融状態で供給されるモノマーの供給経路1の途中に供給することが好ましい。定量的に供給できる濃度であれば、これに限らない。供給される触媒溶液は、窒素等の不活性ガス雰囲気中に保持されていることが好ましい。一般的には、開始剤は、触媒より前にモノマーに添加され、あるいはモノマーの供給系路上で触媒と同時に添加される。

[0025] 第1反応装置10においては、配管11aおよび11bを通してジャケット12(必要に応じて二以上に分割される)に出入りする熱媒により制御される重合温度を100~240

℃、好ましくは120～220℃として内容物の熔融状態を維持しつつ、好ましくは5～50%、より好ましくは5～40%、更に好ましくは15～40%の反応率とすることが好ましく、その反応率が得られるよう、1～30分、好ましくは3～15分の範囲内の滞留時間を設定する。第2段以降の重合進行を考慮して、できる限り反応率を高めることが望まれるわけであるが、過度に高い反応率とすると、部分重合体の着色が増加するとともに第1反応装置での攪拌の負荷を増大するので制約がある。

[0026] 攪拌装置としては、低反応率であれば多段パドル翼、タービン翼あるいはアンカー翼を用いることも可能であるが、より高反応率として高粘性内容物の攪拌のためにはヘリカルリボン翼、ヘリカルスクリュー翼などのヘリカル翼、あるいは特許文献2に示されるような縦型あるいは横型の二軸スクリュー式攪拌装置が好ましく用いられる。

[0027] 図1に示すような、上部に空間を残す縦型の攪拌槽10の代わりに、攪拌層内の液レベルの変動に伴う攪拌槽の空間部の槽壁等への付着を防止する意味で、図2に示すような満液型の攪拌槽10A(この例では二軸攪拌装置を備える)を用いることもできる。(なお、図2の装置形は、第1反応装置10Aまでの構成が、図1のものと異なるのみで、第2反応装置20以降の構成は、装置寸法は別として、図1の装置系におけるものと同様である。)

第2反応装置20には、第1反応装置10(または10A)からの部分重合体が熔融状態で導入され、配管21aおよび21bを通してジャケット22(必要に応じて二以上に分割される)に出入りする熱媒により制御される、120～240℃、好ましくは140～220℃の温度で、好ましくは50～90%、より好ましくは60～87%まで重合率を高める。必要な滞留時間、たとえば5～20分、を与えつつ、このような高粘性内容物を処理するため第2反応装置20の攪拌装置としては縦型あるいは横型の二軸攪拌装置が好ましく用いられる。滞留時間は、攪拌装置の設置角度の傾斜あるいは攪拌装置の排出部口径によっても調節可能である。この段階での反応率も高いほうが望ましいが、重合率を高めることには、得られる部分重合体の着色も増加傾向を示すという制約がある。

[0028] 二軸攪拌装置である第3(反応)装置においては、第2反応装置20からの部分重合体が熔融状態で導入され、少なくともその後段においては、二軸攪拌装置の持つ固

体粉碎力を利用して、粉碎状態で連続的に排出する。このためには、第3装置30の出口において部分重合体温度を、生成脂肪族ポリエステル融点以下にする必要があり、配管31aおよび31bを通してジャケット32(必要に応じて二以上に分割される)に出入りする熱媒体温度を、通常は当該融点以下に、調整することになる。部分重合体の反応率により、その融点、熔融状態からの結晶化温度が変化する。一般的には、反応率が高いほど融点、結晶化温度は高くなる。熱媒体温度が部分重合体の融点に近づくほど、第3(反応)装置から排出される部分重合体は、融着して大きい粒状物となりやすくなる。熱媒体温度が部分重合体の結晶化温度に対して低すぎるほど、第3(反応)装置から排出される部分重合体は、急冷によって結晶化しきれずに非晶状態となり粘着しやすくなる。そのため、第3(反応)装置の熱媒体温度は、供給される部分重合体の反応率によって適宜決定される。すなわち、この第3(反応)装置の主たる機能は、部分重合体の固化ならびに粉碎であり、部分重合体の更なる重合は、第2反応装置から導入される部分重合体の熱容量および融液から固化するときの変化に伴う熱容量と、許容される第3装置内の滞留時間(例えば、1~10分)に依存した、従たる機能となる。したがって、第2段反応装置の出口反応率にもよるが、この第3装置における反応率は、5%以下、特に0~3%程度となるのが通常であり、排出される固体部分重合体の着色を抑制するためにも、最終反応率としては、好ましくは50~95%、特に60~90%とすることが好ましい。二軸攪拌装置30としては、異方向あるいは同方向の縦型または横型の二軸攪拌装置が用いられるが、部分重合体の搬送性の良い同方向二軸攪拌装置が好ましく、また同様の理由により横型二軸攪拌装置がより好ましい。粉碎物としては、微粉を含む30mmを超える粒径までの粒状体を得られるが、操作性の点で、その平均粒径としては、1~20mm程度が好ましい。その後の固相重合工程における重合度の均一性を得るため、できるだけ均一な粒径とすることが好ましい。

[0029] 本発明に従い、二軸攪拌装置を用いて部分重合体の連続固化粉碎を行うことの主要な利点は以下のとおりである。(イ)窒素等の不活性ガス雰囲気との密閉系とすることが容易な二軸攪拌装置内で固化粉碎が行われるため、環状エステルの蒸発、昇華による損失を防止して反応率を制御することが可能である。(ロ)固化粉碎中の環状

エステル吸湿を防止可能であり、引き続き固相重合工程における解重合、加水分解を防止して生成脂肪族ポリエステル分子量低下を防止できる。(ハ)部分重合体について各種安定剤を添加した状態で熔融混練によるペレット化をする場合と異なり、引き続き固相重合工程において不純物による重合阻害が少ない。(ニ)搬送性およびセルフクリーニング性を有する密閉が容易な二軸攪拌装置中で、冷却、固化(結晶化)しながら連続的に粉砕するので、一般的な回分あるいは連続粉砕装置による塊状物の粉砕に比べて、その粉砕された粒子の大きさが比較的揃い、また粉砕負荷が少なく、更に鉄粉などの異物の混入を防止できる。(ホ)引き続き固相重合工程後に、熱安定剤(等の添加剤)とともに熔融混練によるペレット化を行うわけであるが、固化粉砕による粉粒体の状態にあるので、一旦ペレット化した重合体と熱安定剤を混合する場合、あるいは熔融状態で直接熱安定剤と熔融混練する場合に比べて、熱安定剤との粉体混合に引き続き熔融混練において、均質な熔融混練効果が得られる。(ヘ)部分重合体と安定剤の直接熔融混練によるペレット化に比べて、環状エステルの蒸発、昇華による損失が少ない。

[0030] (部分重合の変形)

上記においては、図1を参照して、本発明法における部分重合の好ましい態様の一例について説明したが、本発明の範囲内で部分重合は変形可能である。例えば、図1の例では、部分重合を3段の反応装置で行うが、2段または4段以上で実施することも可能である。すなわち、図1の例における第1反応装置10と第2反応装置20の機能を一つの反応装置で、あるいは三つ以上の反応装置で代替することもできる。一つの反応装置で代替する場合には、環状エステルモノマーとともに、脂肪族ポリエステル重合体あるいはその部分重合体と混合して装置内の粘度をある程度均一に高粘度化することが好ましく、いずれにしても、高粘性液の処理に適した二軸攪拌装置を用いることが好ましい。三以上の反応装置を用いる場合には、少なくとも最終反応装置として二軸攪拌装置を用いることが好ましい。

[0031] また図1においては、二軸攪拌装置20および30として、押出機あるいはニーダー型の横型装置を示しているが、例えば特許文献2に開示されるような縦型の二軸攪拌装置を用いることもできる。

[0032] いずれにしても、部分重合を実施するための少なくとも2段の反応装置(10, 20, 30等)は、連結工程を含めて密閉系とすることが好ましく、特に、このように密閉系として、生成部分重合体の吸湿を防止することで、引き続く固相重合工程における、解重合、加水分解の防止等の効率化が達成される。

[0033] (固相重合)

本発明に従い、上記のようにして得られた部分重合体の固体粉碎物を、その融点以下、好ましくは融点 -100°C ～ -20°C の範囲内の温度に所定時間保持して、98%以上、好ましくは99～100%の反応率を達成する。その装置としては、上記反応率を達成するために必要な所定時間だけ、例えば0.5～10時間、部分重合体を所定温度、且つ窒素等の不活性ガス雰囲気中に保持できる、逆円錐型伝導伝熱装置、ドラム型装置、溝型伝導伝熱装置、流動層乾燥機、気流乾燥機、コンベア等の、任意の回分または連続移送型の装置が用いられる。連続移送型の装置を用いる場合、その後段を減圧雰囲気として生成ポリマー中の残留環状エステル量を更に低減することもできる。

[0034] (ペレット化)

本発明に従い、上記のようにして得られた粉碎状態の重合体、すなわち脂肪族ポリエステルを、熱安定剤とともに熔融混練してペレット化する。

[0035] 熱安定剤の好ましい例としては、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)ホスファイト等のペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル;モノ-またはジ-ステアリルアシッドホスフェートあるいはこれらの混合物等の、炭素数が好ましくは8～24のアルキル基を有するリン酸アルキルエステルまたは亜リン酸アルキルエステル;炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム等の炭酸金属塩;更には一般に重合触媒不活性剤として知られる、ビス[2-(2-ヒドロキシベンゾイル)ヒドラジン]ドデカン酸、N, N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジンなどの $-\text{CONHNH}-\text{CO}-$ 単位を有するヒドラジン系化合物;3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール系

化合物、更には、トリアジン系化合物などが挙げられる。これら熱安定剤の構造は、必要であれば、WO2003/037956A1公報に示されている。これら熱安定剤は、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、好ましくは3重量部以下、より好ましくは0.003～1重量部、最も好ましくは0.01～0.05重量部の割合で用いられる。

[0036] 更に、熱安定剤に加えて、カルボキシル基封止剤を加えることにより、得られるペレット状脂肪族ポリエステルの耐水性(耐加水分解性)を向上することもできる。

[0037] カルボキシル基封止剤としては、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルの耐水性向上剤として知られているものを一般に用いることができ、例えば、N, N-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドなどのモノカルボジイミドおよびポリカルボジイミド化合物を含むカルボジイミド化合物、2, 2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2-フェニル-2-オキサゾリン、スチレン・イソプロペニル-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン化合物; 2-メトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジンなどのオキサジン化合物; N-グリシジルフタルイミド、シクロヘキセンオキシド、トリグリシジルイソシアヌレートなどのエポキシ化合物などが挙げられる。なかでもカルボジイミド化合物やエポキシ化合物が好ましい。これらカルボキシル基封止剤は、必要に応じて2種以上を併用することが可能であり、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、0.01～10重量部、更には0.1～2重量部、特に0.2～1重量部の割合で配合することが好ましい。

[0038] 本発明法に従い、上述した脂肪族ポリエステル粉砕物および熱安定剤、更には必要に応じて加えるカルボキシル基封止剤、を脂肪族ポリエステルの融点+5～+60℃、例えば脂肪族ポリエステルがポリグリコール酸(PGA)の場合、好ましくは230～280℃、より好ましくは、240～270℃の温度範囲に加熱して熔融(混合)する。熔融(混合)手段は基本的には任意であり、攪拌機、連続式混練機等も用いられるが、短時間処理が可能であり、その後の冷却工程への移行も円滑に行われる押出機(たとえば、同方向回転二軸混練押出機)中での加熱熔融(混合)が好ましい。例えばPGAの場合、熱熔融温度が230℃未満では、熱安定剤やカルボキシル基封止剤などの添加剤効果が不十分となりやすい。他方280℃を超えると、PGA樹脂組成物の着色が起こりやすい。押出機を用い、且つ熱安定剤に加えて、カルボキシル基封止剤

を添加する場合、脂肪族ポリエステルとともに熱安定剤を押出機入口ホッパーから供給し、カルボキシル基封止剤を押出機中段から供給することにより、添加剤効果を最大にすることができる。また、必要に応じて押出機の中段以降において熔融物に減圧を付与して、残留環状エステルの一層の低減を図ることもできる。

- [0039] 脂肪族ポリエステルに、機械的強度、その他の特性を付与するために、充填材を使用することが可能であり、その種類は特に限定されるものではないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填材を使用することができる。具体的には、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、キチン・キトサン、セルロース、綿などの天然繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機合成繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、ほう酸アルミニウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキーなどの繊維状あるいはウイスキー状充填材；マイカ、タルク、カオリン、シリカ、砂などの天然無機鉱物、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラステナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填材が挙げられる。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化に用いられるものなら特に限定はなく、たとえば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。また上記の充填材は2種以上を併用することもできる。上記の充填材は、その表面を公知のカップリング剤(たとえばシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など)、その他の表面処理剤で処理して用いることもできる。またガラス繊維は、エチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。充填材の添加量は、PGA樹脂100重量部に対して0.1～100重量部、特に好ましくは1～50重量部である。

実施例

- [0040] 以下、脂肪族ポリエステルとしてPGAを製造する実施例により、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載を含めて、本明細書中に記載した物性(値)は、以下の方

法による測定値に基づく。

[0041] (1)反応率:

反応混合物中のグリコリド含有量を測定し、グリコリドの転化率として算出した。またグリコリド含有量測定のためには、サンプル約100mgに、内部標準物質の4-クロロベンゾフェノン(関東化学(株)製)を0.2g/lの濃度で溶解した特級ジメチルスルホキシド(関東化学(株)製)2mlを加え、150℃で約5分間加熱して溶解させ、室温まで冷却した後、濾過を行った。その濾液を1 μ l採取し、ガスクロマトグラフィー(GC)装置に注入して測定した。

[0042] <GC条件>

装置:(株)島津製作所製「GC-2010」

カラム:「TC-17」、0.25mm ϕ $\times$ 30m

カラム温度:150℃5分間保持、20℃/minで270℃まで昇温、270℃3分間保持

インジェクション温度:180℃

検出器:FID(水素炎イオン化検出器)、温度:300℃。

[0043] (2)融点

サンプル10mgをアルミニウム製パンに採取し、シール後、窒素(10ml/分)を流しながら、示差走査熱量計(DSC)により、融解による吸熱ピークの極大点温度として融点(T_m)を測定した。

[0044] <DSC条件>

装置:メトラー社製「TC10A」

測定条件:温度範囲:0~280℃、昇温速度:20℃/分

(3)分子量:

サンプル10mgを特級ジメチルスルホキシド(関東化学(株)製)0.5mlに150℃で完全に溶解させる。その溶液を冷水で急冷し、そこに5mMのトリフルオロ酢酸ナトリウム(関東化学(株)製)を溶解させたヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP; DuPont製)で10mlにメスアップした。その溶液をPTFE製0.1 μ mメンブランフィルターで濾過後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置に注入して測定した。なお、溶解から注入までの時間は30分以内とした。測定された分子量分布に基づき、

重量平均分子量、数平均分子量を求め、これから更に多分散度(=重量平均分子量/数平均分子量)を求めた。

[0045] <GPC条件>

装置:昭和電工(株)製Shodex-104

カラム:HFIP-606M(2本)、プレカラム:HFIP-G(1本)を直列接続。カラム温度:40℃

溶離液:5mMトリフルオロ酢酸ナトリウム/HFIP溶液

流速:0.6ml/min

検出器:RI(示差屈折率検出器)

分子量決定基準物質:標準ポリメタクリル酸メチル(昭和電工(株)製、分子量195.0万、65.9万、21.8万、5.0万、2.1万、0.7万及び0.2万)。

[0046] (4)黄色度(YI):

サンプルを専用シャーレに敷き詰め、色差計で測定した。

[0047] <色差計条件>

装置:(有)東京電色製「カラーアナライザーTC-1800MKII」

測定条件:2度視野、標準光C、反射光測定、3回測定の平均値。

[0048] (実施例1)

概要を図1に示す装置系により、グリコリドの部分開環重合を行った。すなわち、窒素雰囲気中に保たれ、ジャケット温度(TjI)が200℃に設定されたヘリカル翼攪拌槽型反応機(装置10)にグリコリドとグリコリドに対して0.2モル%の1-ドデカノールから成る被重合物の融液を3kg/hで、また触媒として二塩化スズの酢酸エチル溶液(0.0015g/ml)を1ml/分でグリコリドに対して30ppmとなるように、連続的に供給した。

[0049] 攪拌しながら被重合物の供給を継続し、装置10中の平均滞留時間5分で反応機排出部より3kg/hで、180℃の内容物温度(TrI)を有する反応混合物の融液を抜き出し、長手方向に2分割されたジャケット22(分割領域のそれぞれに加熱オイルの入り口21aおよび出口21bが各1設けられている)によりジャケット温度(TjII)が190℃および210℃に2分割設定された同方向回転横型2軸反応機(装置20:(株)栗本鉄

工所製、連続式混練・反応装置)に連続的に供給した。

- [0050] 攪拌しながら被重合物の供給を継続し、装置20中の平均滞留時間10分で反応機排出部より3kg/hで、212℃の内容物温度(T_{rII})を有する反応混合物の融液を抜き出し、ジャケット温度(T_{jIII})が140℃に設定された同方向回転横型2軸反応機(装置30:(株)栗本鉄工所製、連続式混練・反応装置)に連続的に供給した。
- [0051] 攪拌しながら被重合物の供給を継続し、装置30中の平均滞留時間3分で排出部より3kg/hで粒状の反応混合物を抜き出した。
- [0052] 定常状態に到達した後、これら3つの工程から成る重合反応の連続運転を24時間続けた。
- [0053] 第1反応装置10における、2時間経過後の反応混合物の重合反応率は15%、融点(T_{mI})は158℃、重量平均分子量は9万、多分散度は1.4、色調YIは3、24時間経過後の反応混合物の重合反応率は14%、融点(T_{mI})は157℃、重量平均分子量は9万、多分散度は1.4、色調YIは3だった。
- [0054] 第2反応装置20における、2時間経過後の反応混合物の重合反応率は70%、融点(T_{mII})は202℃、重量平均分子量は18万、多分散度は1.8、色調YIは13だった。24時間経過後の反応混合物の重合反応率は71%、融点(T_{mII})は202℃、重量平均分子量は18万、多分散度は1.8、色調YIは12だった。24時間の連続運転後、装置バレル部を解体して2分割ジャケットのうち供給口と排出口の中間部に対応する位置で重合物をサンプリングした。その融点は179℃だった。
- [0055] 第3反応装置30における、2時間経過後の反応混合物の粒径は3.2mm程度が多く、重合反応率は72%、融点(T_{mIII})は203℃、重量平均分子量は18万、多分散度は1.8、色調YIは13、24時間経過後の反応混合物の粒径は3.0mm程度が多く、重合反応率は74%、融点(T_{mIII})は204℃、重量平均分子量は18万、多分散度は1.8、色調YIは13だった。
- [0056] 上記で得られたPGA部分重合体の粉碎物10kgを窒素雰囲気中に保ちながら、内温制御可能な20L耐圧オートクレーブに仕込んだ。内温170℃で3時間加熱を続け、固相重合を行ったところ、重合反応率は99%以上に達した。得られたPGAの融点は222℃、重量平均分子量は20万、多分散度は2.0、色調YIは15だった。

[0057] 得られた固相重合工程後の若干角のとれた粉粒状PGAの10kgに、熱安定剤としてモノおよびジステアリルアシッドホスフェートのほぼ等モル混合物(旭電化工業(株)製、商品名「アデカスタブAX-71」)3gおよびカルボキシル基封止剤としてN, N-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド(川口化学工業(株)製)50gを加えて、混合物をシリンダー温度を220~240℃とした二軸混練押出機((株)東洋精機製作所製「LT-20」)の入口ホッパーから2kg/hの速度で供給して、PGA組成物のペレット化を行った。得られたPGAペレットの長軸長さ平均径は、2.9mm、残留グリコリド量は0.2%、融点は222℃、重量平均分子量は20万、多分散度は2.0、色調YIは15だった。

[0058] (実施例2)

概要を図2に示す装置系により、グリコリドの部分開環重合を行った。すなわち、窒素雰囲気中に保たれ、ジャケット温度(T_{jI})が200℃に設定された、同方向に回転する二軸の多段パドル翼を備えた滴液攪拌槽型反応機(装置10A)の装置下部より、グリコリドの30kg/hで、また開始剤として1-ドデカノールをグリコリドに対して0.3モル%となるように、さらに触媒として二塩化スズの酢酸エチル溶液(0.015g/ml)を1ml/分でグリコリドに対して30ppmとなるように、それぞれグリコリドの移送配管1中に連続的に供給した。

[0059] 攪拌しながら被重合物の供給を継続し、装置10中の平均滞留時間5分で反応機排出部より3kg/hで、180℃の内容物温度(T_{rI})を有する反応混合物の融液を抜き出し、長手方向に4分割されたジャケット22(分割領域のそれぞれに加熱オイルの入り口21aおよび出口21bが各1設けられている)によりジャケット温度(T_{jII})が200℃、210℃、210℃および210℃に4分割設定され、また窒素雰囲気中に保たれた同方向回転横型2軸反応機(装置20:(株)栗本鉄工所製、連続式混練・反応装置)に連続的に供給した。

[0060] 攪拌しながら被重合物の供給を継続し、装置20中の平均滞留時間12分で反応機排出部より30kg/hで、215℃の内容物温度(T_{rII})を有する反応混合物の融液を抜き出し、ジャケット温度(T_{jIII})が80℃に設定された同方向回転横型2軸反応機(装置30:(株)栗本鉄工所製、連続式混練・反応装置)に連続的に供給した。

- [0061] 攪拌しながら被重合物の供給を継続し、装置30中の平均滞留時間2分で排出部より30kg/hで粒状の反応混合物を抜き出した。
- [0062] 定常状態に到達した後、これら3つの工程から成る重合反応の連続運転を5時間続けた。
- [0063] 第1反応装置10Aにおける、2時間経過後の反応混合物の重合反応率は28%、融点(T_{mI})は172℃、重量平均分子量は8万、多分散度は1.4、色調YIは3、5時間経過後の反応混合物の重合反応率は29%、融点(T_{mI})は173℃、重量平均分子量は8万、多分散度は1.4、色調YIは3だった。
- [0064] 第2反応装置20における、2時間経過後の反応混合物の重合反応率は71%、融点(T_{mII})は202℃、重量平均分子量は15万、多分散度は1.7、色調YIは10だった。5時間経過後の反応混合物の重合反応率は72%、融点(T_{mII})は203℃、重量平均分子量は15万、多分散度は1.7、色調YIは11だった。
- [0065] 第3反応装置30における、2時間経過後の反応混合物の粒径は3mm程度が多く、重合反応率は72%、融点(T_{mIII})は202℃、重量平均分子量は15万、多分散度は1.7、色調YIは10、5時間経過後の反応混合物の重合反応率は73%、融点(T_{mIII})は204℃、重量平均分子量は15万、多分散度は1.8、色調YIは11だった。
- [0066] 上記で得られたPGA部分重合体の粉碎物120kgを窒素雰囲気中に保ちながら、内温制御可能なジャケットを有する溝型伝導伝熱装置に仕込んだ。内温170℃で3時間加熱を続け、固相重合を行ったところ、重合反応率は99%以上に達した。得られたPGAの融点は222℃、重量平均分子量は19万、多分散度は2.0、色調YIは16だった。
- [0067] 得られた固相重合工程後の若干角のとれた粉粒状PGAの120kgに、熱安定剤としてモノおよびジステアリルアシッドホスフェートのほぼ等モル混合物(旭電化工業(株)製、商品名「アデカスタブAX-71」)36gおよびカルボキシル基封止剤としてN,N-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド(川口化学工業(株)製)600gを加えて、混合物をシリンダー温度を200~250℃とした二軸混練押出機(東芝機械(株)製「TEM41SS」)の入口ホッパーから80kg/hの速度で供給して、PGA組成物のペレット化を行った。得られたPGAペレットの長軸長さ平均径は、3mm、残留グリコリ

ド量は0.2%、融点は222℃、重量平均分子量は20万、多分散度は2.0、色調YIは18だった。

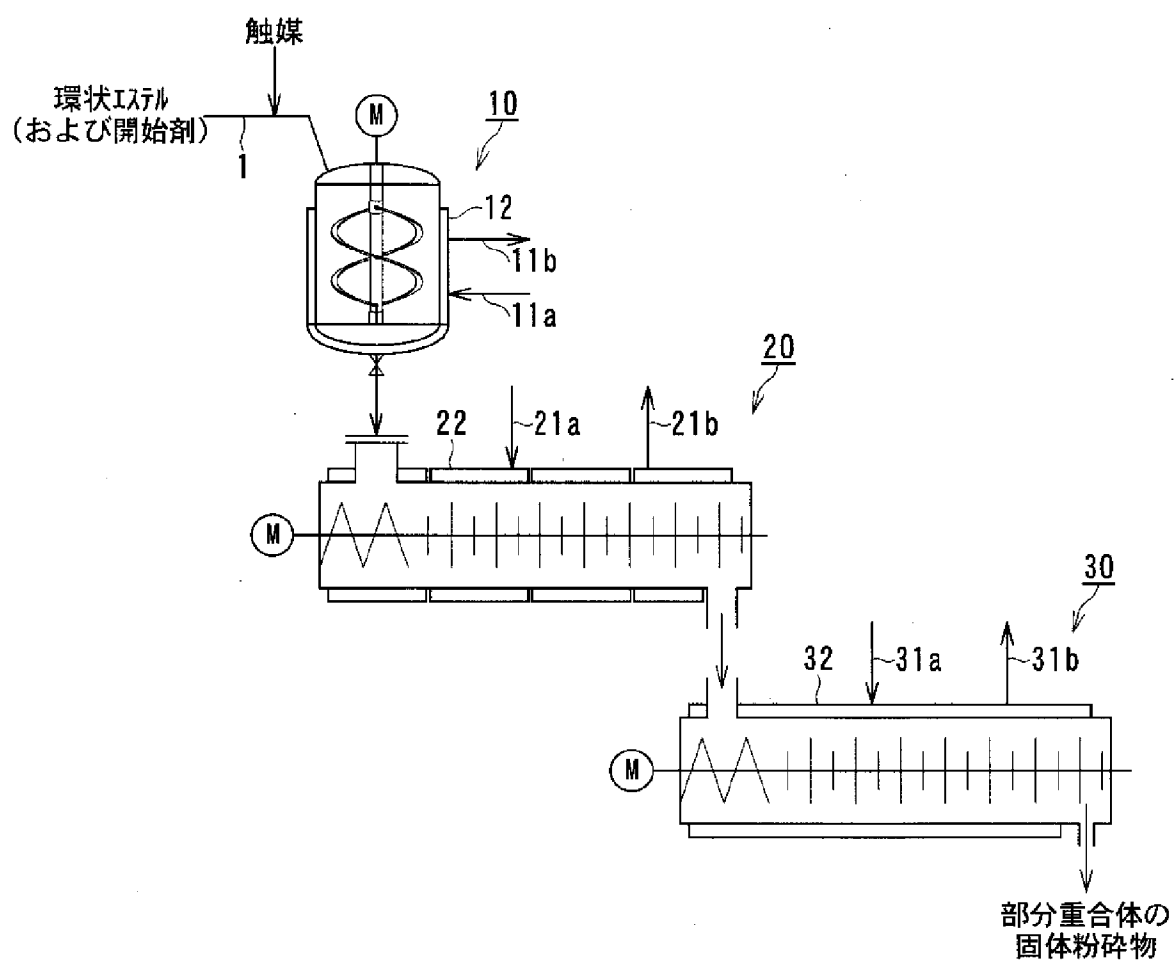
産業上の利用可能性

[0068] 上述したように、本発明によれば、高分子量で着色の少ない脂肪族ポリエステルが効率的に製造される。

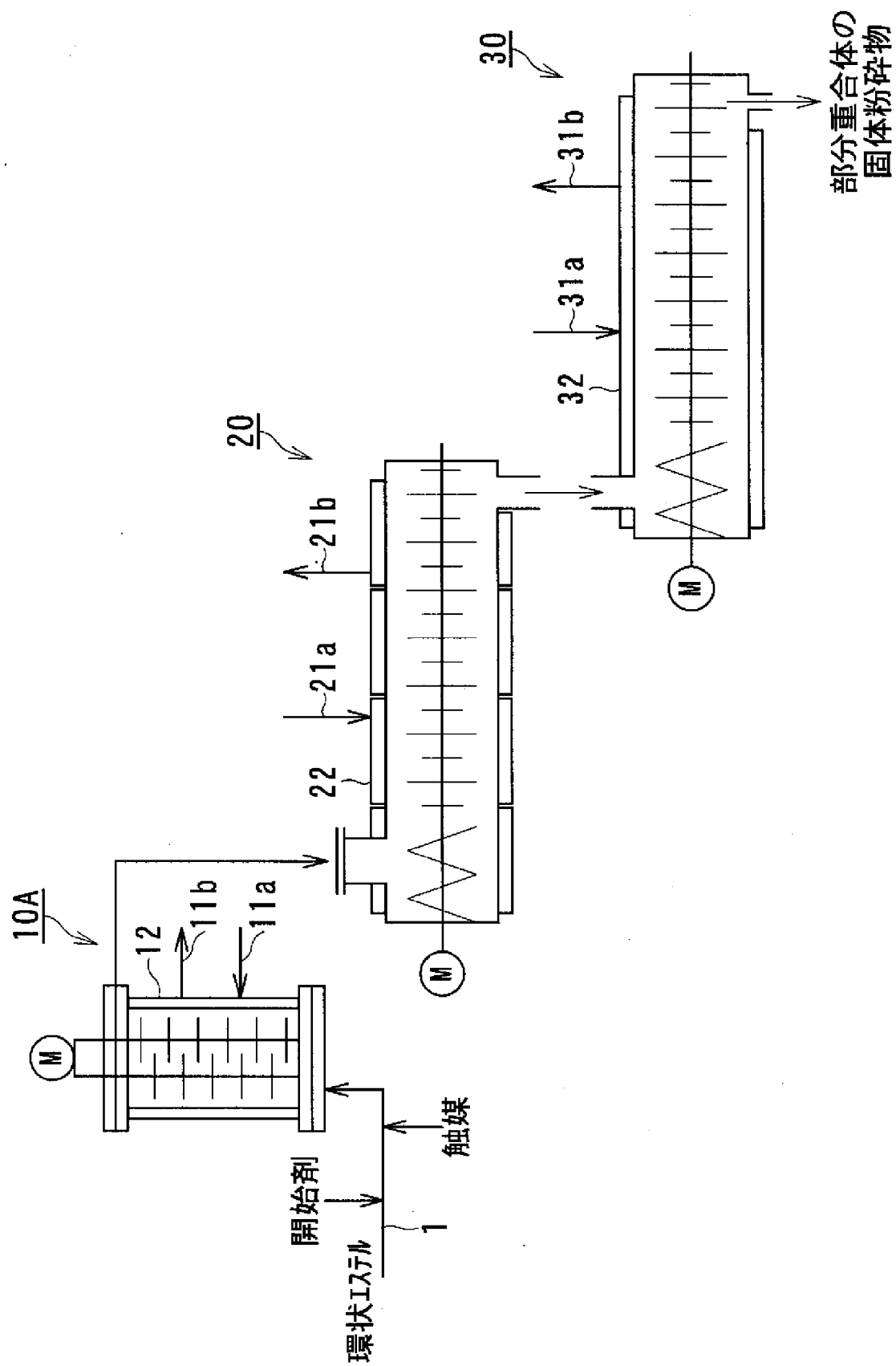
請求の範囲

- [1] 環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造するに際して、部分重合体の熔融物を二軸攪拌装置中に連続的に導入して固体粉碎状態の部分重合体を連続的に得、これを更に固相重合に付した後、生成した重合体を熱安定剤とともに熔融混練してペレット化することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法。
- [2] 部分重合体の熔融物を少なくとも二段の直列反応装置による環状エステルの開環重合により得る請求項1に記載の製造方法。
- [3] 部分重合体の熔融物を二段の直列反応装置による環状エステルの開環重合により得、第1段の反応装置における反応率が5～50%、第2段の反応装置における反応率が50～90%である請求項2に記載の製造方法。
- [4] 前記二段の直列反応装置が、攪拌槽型反応装置と二軸攪拌反応装置の組合せからなる請求項2または3に記載の製造方法。
- [5] 前記二段の直列反応装置が、いずれも二軸攪拌反応装置からなる請求項2または3に記載の製造方法。
- [6] 後段の二軸攪拌反応装置が独立に温度制御可能な少なくとも二段の温度制御セグメントを備えている請求項4に記載の製造方法。
- [7] 後段の二軸攪拌反応装置が独立に温度制御可能な少なくとも二段の温度制御セグメントを備えている請求項5に記載の製造方法。
- [8] 部分重合体の熔融物を導入して、固体粉碎状態の部分重合体を得るための二軸攪拌装置が熔融物の融点以下の温度に設定されている請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。
- [9] 二軸攪拌装置が独立に温度制御可能な少なくとも二段の温度制御セグメントを備えている請求項8に記載の製造方法。
- [10] 二軸攪拌装置が不活性ガス雰囲気を含む請求項8または9に記載の製造方法。
- [11] ペレット化工程において、脂肪族ポリエステルおよび熱安定剤とともに、カルボキシル基封止剤を添加して熔融混練する請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。
- [12] 脂肪族ポリエステルがポリグリコール酸である請求項1～11のいずれかに記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/80(2006.01)i, C08G63/08(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G63/80, C08G63/08, C08L101/16

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 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-220242 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 August, 2005 (18.08.05), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2005-220203 A (Hitachi, Ltd.), 18 August, 2005 (18.08.05), Full text & US 2005/169817 A1 & CN 1651481 A	1-12
A	WO 2004/033527 A1 (Kureha Corp.), 22 April, 2004 (22.04.04), Full text & AU 2003/271126 A1 & EP 1550682 A1 & US 2006/004183 A1	1-12



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

19 April, 2007 (19.04.07)

Date of mailing of the international search report

01 May, 2007 (01.05.07)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051401

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 11-349670 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 10-168171 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G63/80(2006.01)i, C08G63/08(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n			
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. C08G63/80, C08G63/08, C08L101/16			
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 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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） WPI/L			
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 請求の範囲の番号	
A	JP 2005-220242 A（三菱化学株式会社）2005.08.18, 全文（ファミリーなし）	1-12	
A	JP 2005-220203 A（株式会社日立製作所）2005.08.18, 全文 & US 2005/169817 A1 & CN 1651481 A	1-12	
A	WO 2004/033527 A1（株式会社クレハ）2004.04.22, 全文 & AU 2003/271126 A1 & EP 1550682 A1 & US 2006/004183 A1	1-12	
☒ 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 1 9 . 0 4 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 0 1 . 0 5 . 2 0 0 7	
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） 中島 芳人 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 3 2 3 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
A	JP 11-349670 A (ダイセル化学工業株式会社) 1999. 12. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-168171 A (ダイセル化学工業株式会社) 1998. 06. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-12