

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-504672

(P2012-504672A)

(43) 公表日 平成24年2月23日(2012.2.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 65/06 (2006.01)	C O 8 G 65/06	4 J 0 0 1
C O 8 G 69/40 (2006.01)	C O 8 G 69/40	4 J 0 0 5
C O 8 G 63/66 (2006.01)	C O 8 G 63/66	4 J 0 2 9
C O 8 G 18/48 (2006.01)	C O 8 G 18/48 Z	4 J 0 3 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2011-529609 (P2011-529609)	(71) 出願人	505005522
(86) (22) 出願日	平成21年10月6日 (2009.10.6)		アルケマ フランス
(85) 翻訳文提出日	平成22年11月25日 (2010.11.25)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/051900		・デスティエンヌ・ドルブ、420
(87) 国際公開番号	W02010/040944	(74) 代理人	100092277
(87) 国際公開日	平成22年4月15日 (2010.4.15)		弁理士 越場 隆
(31) 優先権主張番号	0856752	(74) 代理人	100155446
(32) 優先日	平成20年10月6日 (2008.10.6)		弁理士 越場 洋
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	マレ, フレデリック
			フランス国 76000 ルーアン リュ
			エル, ルカニユエ 77
		(72) 発明者	ル, ギヨーム
			フランス国 14460 コロンベル リ
			ュ ピエール エ マリ キュリー 23
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再生可能材料から得られるブロックコポリマーと、そのブロックコポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】再生可能材料から得られるブロックコポリマーと、このブロックコポリマーの製造方法。

【解決手段】¹⁴Cを含む少なくとも一つのテトラヒドロフランモノマーから得られるブロックコポリマーと、このブロックコポリマーの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

^{14}C を含む少なくとも一種のテトラヒドロフランモノマーから得られるブロックコポリマー。

【請求項 2】

少なくとも一部が ^{14}C を含むテトラヒドロフランから得られる少なくとも一つのポリエーテルブロックを含む請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】

下記(1)と(2)から成る請求項 1 または 2 に記載のブロックコポリマー：

(1) 少なくとも一部が ^{14}C を含むテトラヒドロフランから得られる少なくとも一つのポリエーテルのソフトブロック：1～99%、

(2) ポリアミドブロック、ポリウレタンブロック、ポリエステルブロックおよびこれらの混合物の中から選択される少なくとも一つのリジッドブロック：1～99%。

10

【請求項 4】

上記の少なくとも一つのポリエーテルのソフトブロックが、少なくとも一部が再生可能材料から得られる少なくとも一種のポリテトラメチレングリコール(P T M G)を含む請求項 3 に記載のブロックコポリマー。

【請求項 5】

上記の少なくとも一つのソフトブロックの質量比率がコポリマーの全質量の5～95%、好ましくは5～85%で、少なくとも一つのリジッドブロックの質量比率がコポリマーの全質量の5～95%、好ましくは15～95%である請求項 3 または 4 に記載のコポリマー。

20

【請求項 6】

少なくとも一つのリジッドブロックの少なくとも一部が再生可能材料から得られる請求項 3～5 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 7】

少なくとも一つのポリエーテルブロックおよび/または少なくとも一つのリジッドブロックの全部が再生可能材料から得られる請求項 3～6 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 8】

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体比が少なくとも 1.2×10^{-14} であることに相当する、バイオ炭素の含有量が少なくとも1%である請求項 1～7 のいずれか一項に記載のコポリマー。

30

【請求項 9】

バイオ炭素の含有量が5%以上、好ましくは10%以上、好ましくは25%以上、好ましくは50%以上、好ましくは75%以上、好ましくは90%以上、好ましくは95%以上、好ましくは98%以上、好ましくは99%以上、有利にはほぼ100%である請求項 1～8 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 10】

少なくとも一つのポリアミドブロックを含む請求項 1～9 のいずれか一項に記載のコポリマー。

40

【請求項 11】

ポリアミドがコポリアミドから成る請求項 10 に記載のコポリマー。

【請求項 12】

少なくとも一つのポリアミドブロックが下記の分子：アミノ-11-ウンデカン酸、n-ヘプチルアミノ-11-ウンデカン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ミリスチン酸、テトラデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、プタンジアミン、ペタンジアミン、デカメチレンジアミン、脂肪酸二酸、ダイマー化脂肪酸およびこれらの混成物の少なくとも一つを含む請求項 10 または 11 に記載のコポリマー。

【請求項 13】

50

少なくとも一つのポリアミドブロックが下記のポリアミドモノマー：11, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 10.4, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T およびこれらの混合物の中から選択される少なくとも一つのモノマーを含む請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 14】

コポリマーがポリエーテルブロックアミドである請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 15】

コポリマーが少なくとも一つのポリエステルブロックを含む請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 16】

ポリエステルがコポリエステルを含む請求項 15 に記載のコポリマー。

【請求項 17】

少なくとも一つのポリエステルブロックが下記の分子：エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 10 - デカンジオール、2, 5 - フランジカルボン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ミリスチン酸、テトラデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、脂肪酸二酸、ダイマー化脂肪酸の少なくとも一つを含む請求項 15 または 16 に記載のコポリマー。

【請求項 18】

コポリマーがポリエーテルエステルである請求項 15 ~ 17 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 19】

コポリマーが少なくとも一つのポリウレタンブロックを含む請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 20】

ポリウレタンがコポリウレタンを含む請求項 19 に記載のコポリマー。

【請求項 21】

少なくとも一つのポリウレタンブロックが下記のポリオール：デンプン由来のポリオール、エリトリール、ソルビール、マルチール、マンニール、糖類、ショ糖由来のポリオール、イソマルト、キシリール、トウモロコシ、大豆、綿、菜種、ヒマワリまたは落花生由来のポリオール、グリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコール、バイオディーゼル製造時の反応副生成物、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリ (1, 2 - プロピレングリコール) (PPG)、ポリ (1, 3 - プロピレングリコール) (PO3G)、ポリテトラメチレングリコール (PTMG) のの中から選択される、再生可能な材料起源の少なくとも一つのポリオールから製造される請求項 19 または 20 に記載のコポリマー。

【請求項 22】

コポリマーがポリエーテルウレタンである請求項 19 ~ 21 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 23】

少なくとも一つのポリエーテルブロックが、PTMG 以外のポリエーテル、例えば再生可能な材料起源または化石起源の PEG、PPG、PO3G、ポリ (3 - メチルテトラヒドロフラン) および / または化石起源の PTMG をさらに含む請求項 4 ~ 22 のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項 24】

コポリマーがコポリエーテルエステルアミド、コポリエーテルアミドウレタン、コポリエーテルエステルウレタンのの中から選択される 3 つの異なるブロックを含むトリブロックコポリマーで、ポリエーテルのソフトブロックの質量百分率がこのトリブロックコポリマ

10

20

30

40

50

ーの全質量の20%以上で、ポリアミドのリジッドブロックの質量百分率がトリブロックコポリマーの全質量の10%以上である請求項1～23のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項25】

請求項1～24のいずれか一項に記載のブロックコポリマーの製造方法であって、少なくとも一部が¹⁴Cを含むテトラヒドロフランから得られるポリエーテルを供給し、合成によってブロックコポリマーに変換する段階を含むことを特徴とする方法。

【請求項26】

ポリエーテルが、バイオ炭素含有量が少なくとも1%のポリテトラメチレングリコールから成る請求項25に記載の方法。

【請求項27】

バイオ炭素含有量が少なくとも1%のテトラヒドロフランからポリエーテルを製造する段階をさらに含む請求項25または26に記載の方法。

【請求項28】

テトラヒドロフランをフルフラールから製造する段階を含む請求項27に記載の方法。

【請求項29】

フルフラールを植物バイオマスから製造する段階を含む請求項28に記載の方法。

【請求項30】

フルフラールをペントサンの加水分解によって製造する請求項29に記載の方法。

【請求項31】

請求項1～24のいずれか一項に記載のブロックコポリマーの、自動車、テキスタイル、織布、不織布、衣類、靴、スポーツ用品、レジャー用品、電子機器、コンピュータ機器、健康器具、工業用添加剤、包装材料および/または家庭用品での使用。

【請求項32】

請求項1～24のいずれか一項に記載のブロックコポリマーの、計器パネル、エアバッグ、運動靴の底、ゴルフボール、医療用チューブ、カテーテル、血管形成術用バルーン、蠕動バンド、コンベヤーベルト、通気性レインウェア、帯電防止添加剤、外板および/または合成皮革での請求項31に記載の使用。

【請求項33】

上記のコポリマーが5～100質量%、好ましくは5～70質量%、好ましくは5～30質量%を占める、請求項1～24のいずれか一項に記載のブロックコポリマーの単独でまたは混合物としての請求項31または32に記載の使用。

【請求項34】

PEBAがPA11-PTMG、PA10.10-PTMG、PA10.12-PTMG、PA10.14-PTMG、PA6.10-PTMG、PA6.12-PTMGおよび/またはPA6.18-PTMG、好ましくはPA11-PTMGをベースにしたものである請求項14に記載のコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー(TPE)ポリマー、特に、種々の分野、例えばエレクトロニクス、自動車またはスポーツの分野で用いられる高付加価値のテクニカルポリマーに関するものである。

本発明は特に、再生可能な出発材料からの熱可塑性エラストマーポリマーに関するものである。

本発明はさらに、再生可能材料から上記熱可塑性エラストマーポリマーを製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来の熱可塑性エラストマー中には基本的に石油起源または合成起源の成分が含まれて

10

20

30

40

50

おり、それを得る製造方法は環境汚染源とみなされる。すなわち、これら成分の合成に使用される出発材料は石油留分のスチームクラッキングや接触分解で得られ、これらの材料を使用することは地球温室化効果を増大させる原因となる。また、石油埋蔵鉱量は世界的に減少しており、この出発材料資源は徐々に枯渇する。

【 0 0 0 3 】

バイオマスに由来する出発材料は再生可能な資源であり、生育環境への影響は少なく、石油製品の精製工程（高エネルギーを必要とする）は不必要であり、 CO_2 の発生量が減り、地球温暖化に対する影響は少ない。

【 0 0 0 4 】

従って、化石燃料起源の出発材料に依存しない、再生可能な材料を起源とする出発材料を使用した合成プロセスが必要である。今日ではTPEを使用するメーカーはエコの概念を採用するようになっており、植物起源の高付加価値のあるプラスチックを求めている。

10

【 0 0 0 5 】

スポーツまたは自動車産業のような競争の激しいマーケットではそのメーカーは技術上の性能と環境上の性能の両方を有するポリマー材料に対する消費者のニーズに応えなければならないが、これらの性能は出発材料と使用プロセスとに依存する。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、機械特性、耐薬品性、耐老化性の点で上記の各種条件を満たし、しかも、生態学的にも生物学的なニーズをも満足するTPEを提供することにある。

【 0 0 0 7 】

20

熱可塑性エラストマー（TPE、thermoplastic elastomer）とは、硬質またはリジッドなブロックまたはセグメント（熱可塑性の挙動を有する）と、軟質またはソフトなブロックまたはセグメント（エラストマー的な挙動を有する）とを交互に含むブロックコポリマーを意味する。ソフトなブロックは一般にポリ（エチレングリコール）（PEG）、ポリ（1，2 - プロピレングリコール）（PPG）、ポリ（1，3 - プロピレングリコール）（PO3G）、ポリ（テトラメチレングリコール）（PTMG）およびこれらのコポリマーまたは混合物の中から選択されるポリエーテル（PE）をベースにし、リジッドなブロックは一般にポリアミドブロック、ポリウレタンブロック、ポリエステルブロックおよびこれらの混合物をベースにしている。

【 0 0 0 8 】

30

リジッドなブロックとソフトなブロックとを含むコポリマーの例としては（a）ポリエステルブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマー（COPE、コポリエーテルエステル）、（b）ポリウレタンブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマー（熱可塑性ポリウレタンの略であるTPUともよばれる）および（c）ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマー（IUPACではPEBAともよばれる）が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

熱可塑性エラストマー、例えばTPUまたはCOPEの分野では、一部が再生可能な材料起源の原料から製造された製品が市販されている。その一つの例であるメルキンサ（Merquinsa）社からパールタン（Pearlthane、登録商標）ECO-D12T95の商品名で市販のTPUはASTM-D6866で定義する再生可能炭素の比率が38%である。デュポン（DuPont）社から商品名ユッテル（Hytrel、登録商標）RSで市販のCOPEシリーズも挙げられる。このCOPEは石油化学のポリオールではない再生可能資源に由来のPO3Gを含む。

40

【 0 0 1 0 】

PEBA（ポリエーテルブロックアミド）は主として化石起源の原料から得られ、ある種の用途で必要とされるコスト/パフォーマンスはこれでのみバランスできる。すなわち、例えばアルケマ社からペバックス（Pebax、登録商標）の商品名で市販のPEBAは、可塑剤を含まないテクニカルポリマーのクラスに属する熱可塑性エラストマーである。これは射出成形や押出成形によってフィルムや成形品に容易に加工でき、織布や不織布用のフィラメント、糸および繊維の形で使用できる。これは高付加価値の用途、特に下記の

50

用途で用いられている：

- (1) 高級スポーツ用途、特に短距離、サッカー、ラグビー、テニス、バスケットボール、ランニング、アルペンまたはノルディックスキー、ゴルフボール、その他の多くのスポーツ用品の靴底要素、
- (2) 工業用途、特にコンベヤーベルト、通気性レインウェア、帯電防止添加剤、
- (3) 医療分野、特にカテーテル、血管形成術用バルーン、蠕動バンド、
- (4) 自動車用途、特に合成皮革、外板、計器パネル、エアバッグ部品等。

【 0 0 1 1 】

P E B A は耐熱性または耐紫外線老化性に関する極めて優れた機械特性と低密度とを一つのポリマー中で組み合わせることができる。従って、軽量の部品を製造できる。特に、
10 硬度が同じ場合、他の材料より消散エネルギーが少なく、曲げまたは引張り時の動的応力に対する優れた耐久性が与えられ、例外的に優れた弾性反発特性を示す。

【 0 0 1 2 】

2 0 0 7 年以降で、熱可塑性エラストマー中の再生可能な材料起源の炭素比率が約 2 0 ~ 9 5 % (再生可能な材料起源のポリアミド中の含有量) である工学グレードの熱可塑性エラストマーはアルケマ (Arkema) 社から市販の「ペパックス (登録商標) R n e w」シリーズだけである。これに対して従来の P E B A はリジッドなブロックがポリアミド 1 2 (またはポリアミド 6) から作られ、ソフトなブロックが P T M G から作られる熱可塑性エラストマーで、これら 2 つのブロックは化石起源の材料から作られる。

【 0 0 1 3 】

リジッドなブロック用の再生可能原料を開発するという最初の動きは植物起源の原料から作られるポリアミド、例えばアミノ - 1 1 - ウンデカン酸を選択することであった。すなわち、アミノ - 1 1 - ウンデカン酸はヒマシ油を加工して得られる同じ名前の植物 (トウゴマ、ヒマ) のヒマの種子から抽出され、P E B A の製造で P A 1 2 の代わりにこのアミノ - 1 1 - ウンデカン酸を重縮合して得られる P A 1 1 を用いることで環境への影響が減るだけでなく、化石起源の材料より優れた特性を有する材料が得られている。特に、P A 1 1 をベースにして製造された P E B A は応力を受けた時の塑性閾値がなく、低温衝撃強度だけでなく、曲げ疲労強度も向上し、低温での剛性が向上し、耐熱性も向上する。
20

【 0 0 1 4 】

しかし、ポリエーテルのソフトブロックで現在の P T M G の代替りの使用できる再生可能代替物はデュポン (DuPont) 社からセレノル (Cerenol、登録商標) の商品名で最近発売された P O 3 G ポリエーテルか、ユニクマ (Uniqema) 社からプリプラスト (Priplast、登録商標) の商品名で市販のダイマー化脂肪酸をベースにした可撓性ポリエステルだけである。しかし、P E B A の製造でこの P O 3 G ポリエーテルブロックまたはプリプラスト (Priplast、登録商標) ポリエステルのみを用いても、密度、水吸収性および / または機械特性が P T M G ブロックを用いた場合と同じ性能にはならない。
30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

本発明の目的は、高い性能を有する再生可能な材料を起源とした新規な T P E を提供することにある。
40

本発明の他の目的は、化石起源の従来の T P E と少なくとも同じ性能を有する再生可能な材料起源の T P E を提供することにある。

本発明の他の目的は、エネルギーを必要とする面倒な化学物質のハンドリングや技術を必要とせず、汚染物が無く、従って環境への影響ができるだけ少ない、単純で、迅速、簡単に実行可能 (工程数が少ない) T P E の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 6 】

本出願人の高性能なバイオポリマーメーカーとしての専門知識に基づいて、本発明者は下記の特徴を有する T P E の製造方法を開発した：
50

(1) ^{14}C を含むテトラヒドロフランを使用、特にバイオマスから作られる P T M G ブロックを使用することで、ポリエーテルのソフトブロックを再生可能な材料起源にすることができ、

(2) ポリエーテルブロックが化石起源のものに対応する T P E の性能と少なくとも同じ性能にすることができる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

本発明の対象は、少なくとも一種の ^{14}C を含むテトラヒドロフランモノマーから得られるブロックコポリマーにある。このコポリマーは少なくとも一部が ^{14}C を含むテトラヒドロフランから得られる少なくとも一つのポリエーテルのブロックを含むのが有利である。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

本発明のブロックコポリマーは下記 (1) と (2) のブロックから成るのが有利である：

(1) 少なくとも一部が ^{14}C を含むテトラヒドロフランから得られる少なくとも一つのポリエーテルソフトブロック： 1 ~ 9 9 %、

(2) ポリアミドブロック、ポリウレタンブロック、ポリエステルブロックおよびこれらの混合物の中から選択される少なくとも一つのリジッドブロック： 1 ~ 9 9 %。

【 0 0 1 9 】

上記の少なくとも一つのポリエーテルのソフトブロックは、少なくとも一部が再生可能材料から得られる少なくとも一種のポリテトラメチレングリコール (P T M G) を含むのが有利である。

20

少なくとも一つのソフトブロックの質量比率はコポリマーの全質量の 5 ~ 9 5 %、好ましくは 5 ~ 8 5 % を占め、少なくとも一つのリジッドブロックの質量比率はコポリマーの全質量の 5 ~ 9 5 %、好ましくは 1 5 ~ 9 5 % を占めるのが有利である。

【 0 0 2 0 】

上記の少なくとも一つのリジッドブロックは少なくとも一部が再生可能材料から得られるのが有利である。

上記の少なくとも一つのポリエーテルブロックおよび / または少なくとも一つのリジッドブロックは全部が再生可能材料から得られるのが有利である。

30

バイオ炭素の含有量は少なくとも 1 % であるのが有利であり、これは $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比が少なくとも 1.2×10^{-14} であることに相当する。

【 0 0 2 1 】

本発明のコポリマーはバイオ炭素の含有量が 5 % 以上、好ましくは 1 0 % 以上、好ましくは 2 5 % 以上、好ましくは 5 0 % 以上、好ましくは 7 5 % 以上、好ましくは 9 0 % 以上、好ましくは 9 5 % 以上、好ましくは 9 8 % 以上、好ましくは 9 9 % 以上、有利にはほぼ 1 0 0 % であるのが好ましく、これは $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比が 1.2×10^{-12} であることに相当する。

【 0 0 2 2 】

本発明のコポリマーは少なくとも一つのポリアミドブロックを含むのが有利である。このポリアミドはコポリマー、すなわちコポリアミドから成るのが有利である。本発明のコポリマーは少なくとも一つのポリアミドブロックが下記の分子：アミノ - 1 1 - ウンデカン酸、n - ヘプチルアミノ - 1 1 - ウンデカン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ミリスチン酸、テトラデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、デカメチレンジアミン、脂肪酸二酸、脂肪酸のダイマーおよびこれらの混成物の少なくとも一つを含むのが有利である。

40

【 0 0 2 3 】

少なくとも一つのポリアミドブロックは下記： 11, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 10.4, 10

50

.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T

およびこれらの混合物またはコポリマーのポリアミドモノマーの中から選択される少なくとも一つのモノマーを含むのが有利である。本発明のブロックコポリマーはポリエーテルブロックアミド (PEBA) であるのが有利である。

【0024】

PEBAはPA11-PTMG、PA10.10-PTMG、PA10.12-PTMG、PA10.14-PTMG、PA6.10-PTMG、PA6.12-PTMGおよび/またはPA6.18-PTMG、好ましくはPA11-PTMGをベースにするのが有利である。

10

【0025】

本発明のコポリマーは少なくとも一つのポリエステルブロックを含むのが有利である。このポリエステルはコポリマーすなわちコポリエステルから成るのが有利である。

【0026】

上記の少なくとも一つのポリエステルブロックは下記の分子：エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,10-デカンジオール、対応するジオールを得るのに還元されるダイマー化脂肪酸、2,5-フランジカルボン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ミリスチン酸、テトラデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸および/またはダイマー化脂肪酸の少なくとも一つを含むのが有利である。

20

【0027】

本発明のコポリマーはポリエーテルエステルであるのが有利である。

本発明のコポリマーは少なくとも一つのポリウレタンブロックを含むのが有利である。このポリウレタンはコポリマー、すなわちコポリウレタンから成るのが有利である。

【0028】

上記の少なくとも一つのポリウレタンブロックは下記のポリオール：デンプン由来のポリオール、エリトリール、ソルビトリール、マルチトリール、マンニトリール、糖類、ショ糖由来のポリオール、イソマルト、キシリトリール、トウモロコシ、大豆、綿、菜種、ヒマワリまたは落花生由来のポリオール、グリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコール、バイオディーゼル製造時の反応副生成物、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリ(1,2-プロピレングリコール) (PPG)、ポリ(1,3-プロピレングリコール) (PO3G)、ポリテトラメチレングリコール (PTMG) のの中から選択される再生可能な材料起源の少なくとも一つのポリオールから製造されるのが有利である。

30

【0029】

本発明のコポリマーはポリエーテルウレタンであるのが有利である。

上記の少なくとも一つのポリエーテルブロックはPTMG以外のポリエーテル、例えば再生可能な材料起源または化石起源のPEG、PPG、PO3G、ポリ(3-メチルテトラヒドロフラン)および/または化石起源のPTMGをさらに含むのが有利である。

【0030】

本発明のコポリマーは3つの異なるブロックを含むセグメント化トリブロック (以降、トリブロック) であり、このトリブロックはコポリエーテルエステルアミド、コポリエーテルアミドウレタン、コポリエーテルエステルウレタンの中から選択され、しかも、
(1) ポリエーテルソフトブロックの質量百分率はトリブロックの全質量の20%以上で、
(2) ポリアミドリジッドブロックの質量百分率はトリブロックの全質量の10%以上であるのが有利である。

40

【0031】

本発明の他の対象は、少なくとも一部が¹⁴Cを含むテトラヒドロフランから得られるポリエーテルを供給し、それを合成してブロックコポリマーに変換する段階を含む上記定義のブロックコポリマーの製造方法にある。

50

【 0 0 3 2 】

ポリエーテルは、バイオ炭素含有量が少なくとも 1 % であるポリテトラメチレングリコールから成るのが有利である。

本発明のコポリマーはバイオ炭素含有量が少なくとも 1 % のテトラヒドロフランからポリエーテルを製造する段階を含むのが有利である。

上記の供給段階は、上記テトラヒドロフランをフルフラールから製造する段階を含むのが有利である。この供給段階は上記フルフラールを植物バイオマスから製造する段階を含むのが有利である。このフルフラールはペントサンの加水分解によって製造するのが有利である。

【 0 0 3 3 】

10

本発明のさらに他の対象は上記定義のブロックコポリマーの、自動車、テキスタイル、織布、不織布、衣類、靴、スポーツ用品、レジャー用品、電子機器、コンピュータ機器、健康器具、工業用添加剤、包装材料および / または家庭用品での使用にある。

本発明のブロックコポリマーは計器パネル、エアバッグ、運動靴の底、ゴルフボール、医療用チューブ、カテーテル、血管形成術用バルーン、蠕動バンド、コンベヤーベルト、通気性レインウェア、帯電防止添加剤、外板および / または合成皮革に用いられるのが有利である。

本発明のブロックコポリマーは単独でまたは混合物として使用される。本発明のコポリマーは 5 ~ 100 質量 %、好ましくは 5 ~ 70 質量 %、好ましくは 5 ~ 30 質量 % を占めるのが有利である。

20

【 0 0 3 4 】

本発明は熱可塑性エラストマーを製造するための出発生成物として天然起源物を用いる。

バイオ材料の炭素は植物の光合成、従って大気中の CO_2 から生じる。従って、これらの材料が分解（分解とは使用寿命後の燃焼 / 焼却も含む）して CO_2 になっても大気中へ排出される炭素の量は全く増えず、地球温暖化の原因にはならない。従って、バイオ材料の CO_2 バランスが改良され、得られる生成物の二酸化炭素排出量の減少に寄与する（考慮する点は製造エネルギーだけでよい）。逆に、化石起源の材料は CO_2 に分解すると CO_2 の比率を上げ、地球温暖化の原因となる。

従って、本発明の化合物は化石源から得られる化合物より二酸化炭素排出量が改善される。従って、本発明は T P E の製造時の生態学的バランスを改良する。

30

【 0 0 3 5 】

「バイオ炭素」とは以下に説明するような再生可能な材料起源または天然起源であり、バイオ材料から生じる炭素を意味する。バイオ炭素含有量およびバイオ材料含有量は表現は違うが同じ値を示す。

【 0 0 3 6 】

再生可能な材料起源のバイオ材料ともよばれ、光合成によって大気から最近に（人間の時間）固定された CO_2 から炭素が生じる有機材料である。この CO_2 は地上では植物によって捕捉または固定され、海中では光合成を行うバクテリアまたはプランクトンによって捕捉または固定される。バイオ材料（天然起源の炭素 100 %）は $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 同位体比が 10^{-12} 以上、一般に約 1.2×10^{-12} であり、化石材料での比率がゼロである。すなわち、 ^{14}C 同位体は大気中で生成され、最大でも数十年の時間規模で光合成によって固定される。 ^{14}C の半減期は 5730 年であるので、光合成で得られた材料すなわち一般には植物では必然的に同位体 ^{14}C 含有量が最大になる。

40

【 0 0 3 7 】

バイオ材料またはバイオ炭素含有量は A S T M 規格 D 6 8 6 6（A S T M D 6 8 6 6 - 0 6）および A S T M 規格 D 7 0 2 6（A S T M D 7 0 2 6 - 0 4）で決定される。A S T M 規格 D 6 8 6 6 は「放射性炭素、同位体比質量ペクトル分析を用いた天然材料のバイオ含有量の測定法」であり、A S T M 規格 D 7 0 2 6 は「炭素同位体分析を用いた材料のバイオ含有量の測定結果のサンプリングおよび報告方法」である。後者の規格の第 1

50

パラグラフで前者の規格に言及している。

【 0 0 3 8 】

前者の規格にはサンプル中の $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比を測定し、この測定値を100%再生可能な材料起源の参考サンプルの $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比と比較して、サンプル中の再生可能な材料起源の相対的割合を出すためのテスト法が記載されている。この規格は ^{14}C 年代測定と同じ概念に基づいているが、年代測定方程式は適用しない。

このようにして計算した比を「pMC」（モダンカーボン濃度）とよぶ。分析される材料がバイオ材料と化石原料（放射性同位体を含まない）との混合物である場合に得られたpMCの値はサンプル中に存在するバイオ材料の量に直接相関する。 ^{14}C による年代測定に用いる参考値は1950年の値である。この年が選ばれたのは大気圏内核実験が行われ、この年以降、大気中に多量の同位体が放出されたからである。1950年参考値はpMC値100に対応する。核融合試験を考慮して採用すべき現在値は約107.5である（補正率0.93に対応）。従って、現在の植物の放射性炭素痕跡値（signature）は107.5である。従って、痕跡値54pMCおよび99pMCはそれぞれサンプル中のバイオ材料の量で50%および93%に対応する。

【 0 0 3 9 】

ASTM規格D6866では同位体 ^{14}C の含有量の測定方法が3つ提案されている：

（1）液体シンチレーションを用いたスペクトロメトリ：LSC（液体シンチレーション計数）

この方法の基本は ^{14}C の崩壊で生じた「 β 」粒子をカウントすることにある。質量（Cの原子数）が分かっているサンプルに由来する β 線を一定時間測定する。この「放射能」は求めることができ、 ^{14}C 原子の数に比例する。サンプル中に存在する ^{14}C は β 線を出し、それが液体発光物質（シンチレータ）と接触すると光子が出る。この光子は種々のエネルギー（0～156keV）を有し、 ^{14}C スペクトルを形成する。この方法には2つの変形法があり、適当な吸収剤の溶液中で炭素化サンプルが予め CO_2 を作り、測定するか、炭素化サンプルを予めベンゼンに変換し、そのベンゼン量を測定する。

【 0 0 4 0 】

（2）AMS / IRMS（同位体放射性質量分析法と組合せた加速質量分析法）：

この方法はマスペクトル分析をベースにし、サンプルをグラファイトまたは CO_2 ガスにし、質量分析機で分析する。この方法では ^{14}C イオンを ^{12}C イオンから分離するための加速器と質量分析装置とを使用して2つの同位体の比を求める。

【 0 0 4 1 】

本発明の化合物は少なくとも一部がバイオ材料に由来するので、バイオ材料含有量は少なくとも1%であり、これは少なくとも 1.2×10^{-14} の ^{14}C の含有量に対応する。この含有量はさらに高く、特に最大で100%であるのが有利であり、これは 1.2×10^{-12} の ^{14}C の含有量に対応する。従って、本発明の化合物は100%のバイオ炭素を含むか、化石起源との混合物から得ることができる。

【 0 0 4 2 】

既に述べたように、本発明の化合物は少なくとも一部が再生可能な材料起源の原料から得られる熱可塑性エラストマー（TPE）である。

特に、本発明の対象は、少なくとも一種の ^{14}C を含むテトラヒドロフランモノマー（THF）から得られる少なくとも一つのポリエーテルブロックを含む熱可塑性エラストマー（TPE）ブロックコポリマーにある。

【 0 0 4 3 】

^{14}C を含むTHFから作られるポリエーテルの例としてはポリテトラメチレングリコール（PTMG）（ポリテトラヒドロフランともよばれる）、ポリ（3-アルキルテトラヒドロフラン）、特にポリ（3-メチルテトラヒドロフラン）（ポリ（3MeTHF））が挙げられる。すなわち、これらのポリエーテルは少なくとも一部が再生可能な材料起源の原料から得られる。

【 0 0 4 4 】

本発明でのポリエーテル（以降、PE）ブロックとはポリアルキレンエーテルポリオール、特にポリアルキレンエーテルジオールを意味する。本発明の上記コポリマーの少なくとも一つのPEブロックは少なくとも一部が再生可能な材料起源であるポリ（テトラメチレングリコール）（PTMG）を少なくとも含むのが好ましい。本発明のコポリマーのPEブロックはポリ（エチレングリコール）（PEG）、ポリ（1,2-プロピレングリコール）（PPG）、再生可能な材料起源ではないポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）、ポリヘキサメチレングリコール、ポリ（1,3-プロピレングリコール）（PO3G）、ポリ（3-アルキルテトラヒドロフラン）、特にポリ（3-メチルテトラヒドロフラン）（ポリ（3MeTHF））およびこれらの混合物の中から選択される再生可能な材料起源または化石起源の他のPEをさらに含むことができる。上記PEブロック鎖の少なくとも2つを含むブロックまたはランダム「コポリエーテル」タイプのPEブロックを考えることもできる。

10

【0045】

ポリエーテルブロックはビスフェノール、例えばビスフェノールAのエトキシル化によって得られるブロックで構成することもできる。後者の生成物は下記文献に記載されている。

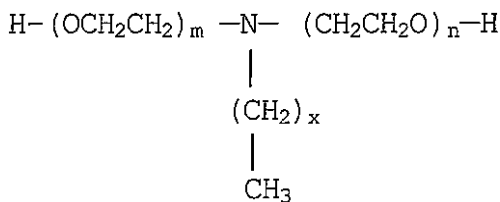
【特許文献1】欧州特許第613,919号公報

【0046】

ポリエーテルブロックは第1アミンのエトキシル化でも構成できる。ポリエーテルブロックはこのブロックを用いるのがさらに有利である。エトキシル化第1アミンの例としては下記式の生成物が挙げられる：

20

【化1】



【0047】

（ここで、mおよびnは1～20で、xは8～18である）

30

この化合物はセカ（CECA）社からノラモックス（NORAMOX、登録商標）の商品名で、また、クラリアン（CLARIANT）社からジェナミン（GENAMIN、登録商標）の商品名で市販されている。

【0048】

PEブロックの鎖末端はその合成方法に応じてジOH、ジNH₂、ジイソシアネートまたは二酸になる。

NH₂鎖末端を有するPEブロックはポリエーテルジオールとよばれる脂肪族ジヒドロキシル化したα,ω-ポリオキシアルキレンブロック、例えばハンツマン（Huntsmann社）の製品であるジェファミン（登録商標）D300、D400、D2000、ED600、ED900、ED2003、エラストミン（登録商標）RP-409、RP-2009、RT-1000、RE-600、RE-900、RE-2000、HT-1700、HE-180をシアノアセチル化して得ることができる。上記ブロックは下記文献に記載されている。

40

【特許文献2】日本国特許第2004346274号公報

【特許文献3】日本国特許第2004352794号公報

【特許文献4】欧州特許第1482011号公報

【0049】

α-ヒドロ-ω-ヒドロキシポリ（オキシ-1,4-ブタンジイル）ともよばれるポリテトラメチレングリコールまたはポリオキシテトラメチレングリコールはPTMGまたはPTHFまたはPTMEGまたはPO4Gと略することもできる。本明細書ではPTMGの

50

略語を用いる。すなわち、本発明の T P E のポリエーテルブロックは炭素がバイオ炭素である少なくとも一つの単位 - O - (C H ₂)₄ - を含む。

【 0 0 5 0 】

¹⁴C を含む少なくとも一種の T H F モノマーから得られる上記の少なくとも一つのポリエーテル、例えば P T M G はテトラヒドロフランから合成され、このテトラヒドロフラン自体はフルフラール (2 - フラルデヒドまたはフルフラルルデヒドともよばれる) から合成され、このフルフラールは種々の農業副産物、例えばトウモロコシ、オーツ麦のふすまおよび小麦ふすまおよびおがくずの誘導体である。

【 0 0 5 1 】

本発明の熱可塑性エラストマー (T P E) はポリエーテルベースではない他のソフトブロックをさらに含むことができる。特に、ポリエステル、例えばポリ (カプロラクトン) またはプリプラスト (Priplast、登録商標) タイプのポリエステルをベースにしたブロック、ポリジメチルシロキサン (P D M S) をベースにしたブロック、脂肪族ポリカーボネートをベースにしたブロック、ポリオレフィン、例えばポリブタジエン、ポリイソブチレン等をベースにしたブロックが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー (T P E) はブロックまたはランダムコポリマーの形のポリアミドブロック、ポリウレタンブロック、ポリエステルブロックおよびこれらの混合物の中から選択される少なくとも一つのリジッドブロックを含む。

リジッドブロックは再生可能材料および / または化石起源材料から得ることができる。このリジッドブロックはさらに少なくとも一部が再生可能材料から得られるのが有利である。本発明の特に有利な実施例では、ポリエーテルブロックおよび / またはポリアミドブロックおよび / またはポリウレタンブロックおよび / またはポリエステルブロックの全部が再生可能材料から得られる。

【 0 0 5 3 】

すなわち、ソフトブロックおよびリジッドブロックの成分の選択に応じて、本発明のコポリマーのバイオ炭素含有量は少なくとも 1 % であり、これは ¹⁴C / ¹²C 同位体比が少なくとも 1.2×10^{-14} であることに相当する。本発明のコポリマーのバイオ炭素含有量は好ましくは 5 % 以上、好ましくは 10 % 以上、好ましくは 25 % 以上、好ましくは 50 % 以上、好ましくは 75 % 以上、好ましくは 90 % 以上、好ましくは 95 % 以上、好ましくは 98 % 以上、好ましくは 99 % 以上であり、これはほぼ 100 % であるのが有利であり、これは ¹⁴C / ¹²C 同位体比が少なくとも 1.2×10^{-14} であることに相当する。

【 0 0 5 4 】

好ましい実施例では、本発明のブロックコポリマーは、少なくとも一部が ¹⁴C を含む T H F から得られる少なくとも一つのポリエーテルソフトブロック、好ましくは再生可能な材料起源の原料およびポリアミドブロックから少なくとも一部が得られる少なくとも一つのポリテトラメチレングリコールを含む。

【 0 0 5 5 】

「ポリアミド」という用語はラクタム、アミノ酸またはジアミンと二酸の縮合生成物を意味し、互いにアミド基で結合した単位から成る任意のポリマーである。

【 0 0 5 6 】

本発明のコポリマーに含むことができる完全に再生可能な材料起源のポリアミドとは下記を意味する：

- (1) ラクタムまたはアミノ酸から得られる脂肪族ポリアミド (例えば 11 - アミノウンデカン酸の縮重合で得られる P A 11) ；
- (2) ジカルボン酸とジアミンとの縮合生成物 (例えば P A 10 . 10、デカンジアミンとセバシン酸との縮合生成物、P A 10 . 12、デカンジアミンとドデカンジオン酸との縮合生成物、または P A 10 . 36、デカンジアミンと脂肪酸ダイマーの縮合生成物) ；
- (3) 各種モノマー、例えば上記の各モノマーの重合で得られるコポリアミド、例えば下

10

20

30

40

50

記：PA 11/10・10、PA 11/10・12、PA 10/10・12、PA 11/10・36、PA

10・12/10・36、PA

10・10/10・36のコポリアミド、アミノ-11-ウンデカン酸/n-ヘプチル-11-アミノウンデカン酸コポリアミド、再生可能な材料起源（少なくとも2つのモノマーから成る）のコポリアミド、特に下記文献に記載のコポリアミド

【特許文献5】フランス国特許出願第07・53319号公報

【0057】

コポリアミドの「モノマー」という用語は「反復単位」を意味する。すなわち、PAの反復単位の場合、ジアミンと二酸との組合せを意味する。これはジアミンと二酸との組合せ、すなわち、モノマーに対応するジアミン・二酸の（等モル量の）組合せと考えることができる。これは二酸またはジアミンは個別には構造単位で、単独では重合するのには十分でないということで説明される。

10

【0058】

再生可能な材料起源のアミノ酸の例としては例えばヒマシ油から得られる11-アミノウンデカン酸、例えばオレイン酸のメタセシスで得られるデシレン酸から得られる10-アミノデカン酸、例えばオレイン酸から得られる9-アミノノナン酸を挙げることができる。

【0059】

再生可能な材料起源の二酸の例としては分子（Cx）の炭素数xに従って下記を挙げる
ことができる：

20

C4：例えばグルコースから得られるコハク酸；

C6：例えばグルコースから得られるアジピン酸；

C7：例えばヒマシ油から得られるヘプタンジオン酸；

C9：例えばオレイン酸から得られる（オゾン分解）アゼライン酸；

C10：例えばヒマシ油から得られるセバシン酸；

【0060】

C11：例えばヒマシ油から得られるウンデカンジオン酸；

C12：例えばドデカン酸＝ラウリン酸（リッチオイル：キャベツヤシの油、ココナッツ油）のバイオ発酵で得られるドデカンジオン酸；

30

C13：例えば菜種中のエルカ酸（オゾン分解）から得られるブラシル（brassylic）酸；

C14：例えばミリスチン酸（リッチオイル：キャベツヤシの油、ココナッツ油）のバイオ発酵で得られるテトラデカンジオン酸；

C16：例えばパルミチン酸（主としてパーム油）のバイオ発酵で得られるヘキサデカンジオン酸；

C18：例えばステアリン酸（主として動物脂肪中に存在し、全ての植物油にわずかに存在する）のバイオ発酵で得られるオクタデカンジオン酸；

C20：例えばアラキジン酸（主として菜種油中）のバイオ発酵で得られるアイコサンジオン酸；

C22：例えばウンデシレン酸（ヒマシ油）のメタセシスで得られるドコサンジオン酸

40

C36：主としてオレイン酸とリノール酸から得られる脂肪酸ダイマー。

【0061】

再生可能な材料起源のジアミンの例としては分子（Cx）の炭素数xに従って下記を挙げる
ことができる：

C4：バイオ発酵によって、コハク酸のアミノ化で得られるブタンジアミン；

C5：（リシンからの）ペンタメチレンジアミン；および

上記の再生可能な材料起源の二酸のアミノ化で得られるジアミンのためのその他。

【0062】

「部分的に再生可能な材料起源のポリアミド」すなわち一部のみが再生可能な材料に由来するポリアミド（「混成、mixte」ポリアミドという）には下記が含まれる：

50

(1) ジカルボン酸とジアミンの縮合生成物で、その 1 つまたは 2 つ (二酸またはジアミン) だけが再生可能な材料起源のもの。例えば P A

6 . 1 0 の場合で、この場合、 6 . 1 0 モノマーでセバシン酸のみが再生可能な材料起源で、ヘキサメチレンジアミンは石油化学に由来する ;

【 0 0 6 3 】

(2) 例えば上記の各種モノマー (再生可能または再生不可能または両者の混成物) の重合で得られるコポリアミド。これは例えば C o P A

6 . 6 / 1 0 . 1 0 の場合で、この場合の「 6 . 6 」モノマーは再生不可能な材料起源であるが、「 1 0 . 1 0 」モノマーは再生可能な材料起源である。また、例えば P A 1 1 / 1 0 . T の場合で、これは再生可能な材料起源「 1 1 」モノマーと部分的に再生可能な材料起源の混成 (「 1 0 . T 」) モノマーとから成る (デカンジアミンは再生可能な材料起源であるが、テレフタル酸 (T) はそうではない) 。

【 0 0 6 4 】

「化石起源のポリアミド」とは上記 2 つのカテゴリーに含まれない、すなわち、再生可能有機原料から作られる地上の他の全てのポリアミドを意味する。

本発明のブロックコポリマーはポリエーテルブロックアミド (P E B A) から成るのが有利である。

【 0 0 6 5 】

従って、本発明の P E B A は¹⁴C を含む T H F から少なくとも一部が得られる少なくとも一つのポリエーテルブロック、例えば再生可能材料から少なくとも一部が得られるポリテトラメチレングリコール (P T M G) と、化石材料または完全または部分的 (混成ポリアミドの場合) に再生可能原料から得られる少なくとも一つの P A ブロック (ホモポリアミドまたはコポリアミド) とを含む全ての T P E を含む。

【 0 0 6 6 】

特に、P E B A は下記 (1) ~ (3) のような反応性末端基を有するポリアミドブロックと反応性末端基を有するポリエーテルブロックとの重縮合で得られる :

(1) ジアミン鎖末端を有するポリアミドブロックと、ジカルボン酸鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロック、

(2) ジカルボン鎖末端を有するポリアミドブロックと、ポリエーテルジオールとよばれる脂肪族ジヒドロキシル化 α 、 ω - ポリオキシアルキレンブロックをシアノエチル化および水素化して得られるジアミン鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロック、

(3) ジカルボン酸鎖末端を有するポリアミドブロックと、ポリエーテルジオール (この場合に得られる生成物を特にポリエーテルエステルアミドという) 。

【 0 0 6 7 】

ジカルボン鎖末端を有するポリアミドブロックは例えば連鎖制限剤のジカルボン酸の存在下でのポリアミド先駆体の縮合で得られる。

ジアミン鎖末端を有するポリアミドブロックは例えば連鎖制限剤のジアミンの存在下でのポリアミド先駆体の縮合で得られる。ポリアミドブロックの数平均分子量 M_n は 4 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / m o l 、好ましくは 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 g / m o l 、さらに好ましくは 6 0 0 ~ 6 0 0 0 g / m o l である。

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するポリマーはランダムに分散する単位を含んでいてもよい。

ポリアミドブロックはホモポリアミドまたはコポリアミドから成ることができる。

【 0 0 6 8 】

P A ブロックの組成中に 3 つのタイプのポリアミドを入れることができる。

第 1 のタイプでは、ポリアミドブロックは少なくとも一つのジカルボン酸 (脂肪族、脂環式または芳香族) 、特に 4 ~ 3 6 の炭素原子を有するもの、好ましくは 6 ~ 1 8 の炭素原子を有するものと、特に 2 ~ 2 0 からの炭素原子を有するジアミン、好ましくは 6 ~ 1 5 の炭素原子を有するジアミンの中から選択される少なくとも一つのジアミン (脂肪族、脂環式または芳香族) との縮合で得られる。

【 0 0 6 9 】

脂肪族二酸の例としてはブタン二酸、アジピン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ミリスチン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸およびダイマー化した脂肪酸を挙げることができる。

脂環式二酸の例としては 1 , 4 - シクロヘキシルジカルボン酸が挙げられる。

芳香族二酸の例としてはテレフタル (T) 酸およびイソフタル (I) 酸を挙げることができる。

【 0 0 7 0 】

脂肪族ジアミンの例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、 1 , 1 0 - デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。

脂環式ジアミンの例としては、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン (B A C M または P A C M) の異性体、ビス (3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル) メタン (B M A C M または M A C M) の異性体、および、 2 , 2 - ビス (3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル) プロパン (B M A C P) の異性体、イソホロンジアミン (I P D A)、 2 , 6 - ビス (アミノメチル) ノルボルナン (B A M N)、およびピペラジン (P i p) を挙げることができる。

【 0 0 7 1 】

本発明のコポリマーは下記の P A をベースにした少なくとも一つの P A ブロックを含むのが有利である : P A

4.4, P A 4.6, P A 4.9, P A 4.10, P A 4.12, P A 4.14, P A 4.16, P A 4.18, P A 4.36, P A 6.4, P A 6.6, P A 6.9, P A 6.10, P A 6.12, P A 6.13, P A 6.14, P A 6.16, P A 6.18, P A 6.36, P A 9.4, P A 9.6, P A 9.10, P A 9.12, P A 9.14, P A 9.18, P A 9.36, P A 10.4, P A 10.6, P A 10.9, P A 10.10, P A 10.12, P A 10.13, P A 10.14, P A 10.16, P A 10.18, P A 10.36, P A 10.T, P A B M A C M .4, P A B M A C M .6, P A B M A C M .9, P A B M A C M .10, P A B M A C M .12, P A

B M A C M .14, P A B M A C M .16, P A B M A C M .18, P A B M A C M .36, P A P A C M .4, P A P A C M .6, P A P A C M .9, P A P A C M .10, P A P A C M .12, P A P A C M .14, P A P A C M .16, P A P A C M .18, P A P A C M .36, P A P i p .4, P A P i p .6, P A P i p .9, P A P i p .10, P A P i p .12, P A P i p .14, P A P i p .16, P A P i p .18 および / または P A

P i p .36, およびこれらの混成物。

【 0 0 7 2 】

第 2 のタイプでは、ポリアミドブロックは一種または複数の α 、 ω - アミノカルボン酸および / または 6 ~ 1 2 個の炭素原子を有する一種または複数のラクタムを 4 ~ 1 2 個の炭素原子またはジアミンを有するジカルボン酸の存在下で縮合して得られる。

ラクタムの例としては、カプロラクタム、エナントラクタムおよびラウリラクタムが挙げられる。

α 、 ω - アミノカルボン酸の例としては、アミノカプロン酸、アミノ - 7 - ヘプタン酸、アミノ - 1 1 - ウンデカン酸およびアミノ - 1 2 - ドデカン酸が挙げられる。

第 2 のタイプのポリアミドブロックはポリアミド - 1 1、ポリアミド - 1 2 またはポリアミド - 6 ブロックであるのが有利である。

【 0 0 7 3 】

第 3 のタイプでは、ポリアミドブロックは第 1 のタイプの少なくとも一つのモノマーと、第 2 のタイプの少なくとも一つのモノマーとの縮合で得られる。換言すれば、ポリアミドブロックは少なくとも一種の α 、 ω - アミノカルボン酸 (またはラクタム) と、少なくとも一種のジアミンと、少なくとも一種のジカルボン酸との縮合で得られる。

【 0 0 7 4 】

この場合、P A ブロックは :

(1) X 個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式または芳香族ジアミン、

10

20

30

40

50

- (2) Y 個の炭素原子を有するジカルボン酸、および
 (3) Z 個の炭素原子を有するラクタムおよび α 、 ω -アミノカルボン酸の中から選択される一つまたは複数のモノマー {Z} を
 (4) ジカルボン酸またはジアミンまたは構造単位として用いる過剰な二酸またはジアミンの中から選択される連鎖制限剤の存在下で、重縮合して調製する。

用いる連鎖制限剤は Y 個の炭素原子を有するジカルボン酸をジアミンの化学量論より過剰に用いるのが有利である。

【0075】

他の実施例（コポリマーすなわちコポリアミドの場合）では、ポリアミドブロックは少なくとも 2 種の α 、 ω -アミノカルボン酸または 6 ~ 12 個の炭素原子を有する少なくとも 2 種のラクタムまたは一種のラクタムと、必要に応じて連鎖制限剤の存在下で炭素原子の数が同じではないアミノカルボン酸との縮合で得られる。

10

【0076】

第 3 のタイプのポリアミドブロックの例としては下記のポリアミドで形成されたもの（コポリアミド）が挙げられる：

PA 6 / 6 . 6

ここで、6 はカプロラクタムを意味し、6 . 6 はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との縮合で得られるモノマーを意味する。

PA 6 . 6 / Pip . 10 / 12

ここで、6 . 6 はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との縮合で得られるモノマーを意味する。Pip . 10 はピペラジンとセバシン酸との縮合で得られるモノマーを意味する。12 はラウリルラクタムを意味する。

20

【0077】

PA 6 . 6 / 6 . 10 / 11 / 12

ここで、6 . 6 はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との縮合で得られるモノマーを意味する。6 . 10 はヘキサメチレンジアミンとセバシン酸との縮合で得られるモノマーを意味する。11 はアミノ - 11 - ウンデカン酸を意味する。12 はラウリルラクタムを意味する。

【0078】

一例としては PA10.10/11,

30

PA6.10/11, PA10.12/11, PA10.10/11/12, PA 6.10/10.10/11, PA 6.10/6.12/11, PA 6.10/6.12/10.10 も挙げられる。

ポリアミドブロックとポリエーテルブロックを有するこれらコポリマーのポリエーテルブロックの量はコポリマーの 1 ~ 99 重量%、好ましくは 5 ~ 90 重量%にするのが好ましい。ポリエーテルブロックのモル質量は 100 ~ 6000 g/mol、好ましくは 200 ~ 3000 g/mol、さらに好ましくは 250 ~ 2000 g/mol である。

【0079】

本発明のポリアミドブロックとポリエーテルブロックとを有するコポリマーはポリアミドブロック（PA ブロック）とポリエーテルブロック（PE ブロック）とを結合できる任意の手段で製造できる。実際には基本的に 2 つのプロセスすなわち 2 段プロセスおよび 1 段プロセスが使われている。

40

【0080】

1 段プロセスでは、ポリアミド前駆体と連鎖制限剤とポリエーテルとを一緒に混合する。従って、ポリアミドブロックも 1 段プロセスで製造される。ポリエーテルブロックとポリアミドブロックの前駆体の同時重縮合は 180 ~ 300 の温度で行うのが好ましい。得られるものは主として種々の長さのポリエーテルブロックとポリアミドブロックとを有するポリマーであるが、ポリマー鎖に沿ってランダムに分布したランダムに反応した種々の反応物も含んでいる。

【0081】

1 段プロセスでも 2 段プロセスでも反応は触媒の存在下に実行するのが有利である。 「

50

触媒」はエステル化またはアミド化によってポリアミドブロックをポリエーテルブロックに結合させる任意の化合物と定義される。このエステル化触媒はチタン、ジルコニウムおよびハフニウムまたは強酸、例えば燐酸またはホウ酸で形成される群の中から選択される金属の誘導体であるのが有利である。使用可能な触媒は下記文献に記載されている。

- 【特許文献 6】米国特許第 4, 331, 786 号明細書
- 【特許文献 7】米国特許第 4, 115, 475 号明細書
- 【特許文献 8】米国特許第 4, 195, 015 号明細書
- 【特許文献 9】米国特許第 4, 839, 441 号明細書
- 【特許文献 10】米国特許第 4, 864, 014 号明細書
- 【特許文献 11】米国特許第 4, 230, 838 号明細書
- 【特許文献 12】米国特許第 4, 332, 920 号明細書
- 【特許文献 13】国際特許第 WO 04, 037898 号公報
- 【特許文献 14】欧州特許第 1262527 号公報
- 【特許文献 15】欧州特許第 1270211 号公報
- 【特許文献 16】欧州特許第 1136512 号公報
- 【特許文献 17】欧州特許第 1046675 号公報
- 【特許文献 18】欧州特許第 1057870 号公報
- 【特許文献 19】欧州特許第 1155065 号公報
- 【特許文献 20】欧州特許第 506495 号公報
- 【特許文献 21】欧州特許第 504058 号公報
- 【0082】

10

20

2 段プロセスでは、先ず最初にポリアミドブロックを作り、第 2 段でこのポリアミドブロックをポリエーテルブロックに結合する。本発明のポリエーテルジオールブロックはそのまま用いるか、カルボキシル基末端を有するポリアミドブロックと共重縮合して用いるか、アミン化してポリエーテルジアミンに変え、それとカルボキシル基末端を有するポリアミドブロックと縮合する。PA ブロックと PE ブロックとの間にエステル結合を有する PEB コポリマーを 2 段階で調製する一般的な方法は周知であり、例えば下記文献に記載されている。

- 【特許文献 22】フランス国特許第 2, 846, 332 号公報
- 【0083】

30

PA ブロックと PE ブロックとの間にアミド結合を有する本発明の PEB コポリマーの一般的な製造方法は周知であり、例えば上記欧州特許第 1, 482, 011 号公報に記載されている。

- 【0084】

PA ブロックの生成反応は通常、180 ~ 300、好ましくは 200 ~ 290 の温度で行い、反応器内の圧力は 5 ~ 30 bar に設定し、この圧力を約 2 ~ 3 時間維持する。反応器を雰囲気圧に置き、次いで圧力をゆっくりと下げ、過剰な水は例えば 1, 2 時間の蒸留で除去する。

- 【0085】

カルボン酸末端を有するポリアミドを作った後に、ポリエーテルと触媒とを添加する。ポリエーテルおよび触媒は 1 回または複数回で添加できる。好ましい実施例では、ポリエーテルを初めに添加する。ポリエーテルの OH 末端基とポリアミドの COOH 末端基との反応と、エステル結合の形成および水の除去が一緒に始まる。反応混合物中の水を蒸留によってできるだけ除去した後、触媒を導入してポリアミドブロックをポリエーテルブロックに結合させる。この第 2 段階は好ましくは 100 mbar 以下、好ましくは 50 mbar 以下、好ましくは 20 mbar 以下、好ましくは 10 mbar 以下の減圧下で反応物および得られたコポリマーが溶融状態にあるような温度で攪拌しながら実施する。この温度は例えば 100 ~ 300、一般に 200 ~ 250 でよい。溶融ポリマーから攪拌器に加わるトルクを測定するか、攪拌器の消費電力を測定することによって反応をモニターし、このトルクまたは消費電力値によって反応の終点を決定する。

40

50

【 0 0 8 6 】

酸化防止剤として用いる一種または複数の分子、例えばイルガノックス（Irganox、登録商標）1010またはイルガノックス（Irganox、登録商標）245を、合成中の最も適切であると判断される時に添加することができる。

【 0 0 8 7 】

P E B A コポリマーは、P A ブロックが主成分（P A の全重量の 5 0 重量 % 以上）として下記のポリアミドPA

11, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14, PA 10.18, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 6.18の少なくとも一つを含み、P E ブロックが主成分（P A の全重量の 5 0 重量 % 以上）として再生可能な材料起源のP T M Gを含み、任意成分として本発明のP E B AのP E ブロックのその他の成分として再生可能な材料起源のP O 3 Gを含むのが有利である。

10

【 0 0 8 8 】

本発明の特に好ましいブロックコポリマーはP A 1 1 - P T M G、P A 1 0 . 1 0 - P T M G、P A 1 0 . 1 2 - P T M G、P A 1 0 . 1 4 - P T M G、P A 6 . 1 0 - P T M G、P A 6 . 1 2 - P T M Gおよび/またはP A 6 . 1 8 - P T M Gである。特に、完全に再生可能な材料起源である本発明のP A 1 1 - P T M Gが好ましい。

【 0 0 8 9 】

第2実施例では、本発明のブロックコポリマーは、少なくとも一部が再生可能な材料起源の原料から得られる少なくとも一つのポリテトラメチレングリコールと、少なくとも一つのポリエステルブロックとを含む少なくとも一つのポリエーテルソフトブロックを含む。

20

【 0 0 9 0 】

本発明でのポリエステルとは、ジカルボン酸とジオールとの縮合生成物、一般には、エステル化学官能基を含む反復単位を高分子主鎖に有する任意のポリマーを意味する。

ポリエステルブロック（以降、P E S ブロック）は一般にジカルボン酸とジオールとの重縮合で製造される。適したカルボン酸はポリアミドブロックの形成で用いる上記のものである。適したジオールは直鎖脂肪族ジオール、例えばエチレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 6 - ヘキシレングリコール、分岐鎖のジオール、例えばネオペンチルグリコール、3 - メチルペンタングリコール、1, 2 - プロピレングリコールおよび環状ジオール、例えば1, 4 - ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサンおよび1, 4 - シクロヘキサジメタノールを含む。

30

【 0 0 9 1 】

本発明のブロックコポリマーはコポリエーテルエステル（C O P E）、すなわちポリエステルブロックとポリエーテルブロックとを含むコポリマーから成るのが有利である。

従って、本発明のC O P Eは少なくとも一つのポリエーテルブロック（P E）（後者は¹⁴Cを含むT H Fから少なくとも一部が得られる）を含む、好ましくは再生可能材料から少なくとも一部が得られるポリテトラメチレングリコール（P T M G）と、化石材料または完全または部分的（混成ポリエステルの場合）に再生可能原料から得られる少なくとも一つのポリエステルブロックP E S（ホモポリマーまたはコポリエステル）とを含む全てのT P Eを含む。

40

【 0 0 9 2 】

C O P Eはポリエーテルジオール由来のポリエーテルのソフトブロックと少なくとも一種のジカルボン酸と少なくとも一種の鎖延長剤の短いジオール単位との反応で得られるリジッドなポリエステルブロックとからなる。ポリエステルブロックとポリエーテルブロックは酸の酸官能基とポリエーテルジオールのO H官能基との反応で生じるエステル結合を介して結合されている。ポリエーテルおよび二酸の鎖はソフトブロックを形成し、一方で、グリコールまたはブタンジオールと二酸との鎖はコポリエーテルエステルのリジッドブロックを形成する。鎖延長剤の短いジオールはネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、式： $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ の脂肪族グリコール（ここで、nは2～10の整数）から成る群の中から選択できる。

50

【0093】

この二酸は8～14個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸であるのが有利である。50モル%以下の芳香族ジカルボン酸を少なくとも一種の他の8～14個の炭素原子を有する芳香族ジカルボン酸で置換および/または20モル%以下を2～14個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸で置換できる。

【0094】

芳香族ジカルボン酸の例としては下記のもの挙げられる：テレフタル酸、イソフタル酸、ジベンゾイン酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、エチレンビス(p-安息香酸)、1,4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、エチレンビス(パラ-オキシ安息香酸)および1,3-トリメチレンビス(p-オキシ安息香酸)。

10

【0095】

グリコールの例としては下記が挙げられる：エチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,8-オクタメチレングリコール、1,10-デカメチレングリコールおよび1,4-シクロヘキシレンジメタノール。

【0096】

ポリエステルブロックとポリエーテルブロックとを有するコポリマーは例えばポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリトリメチレングリコール(PO3G)またはポリテトラメチレングリコール(PTMG)のようなポリエーテルジオールに由来のポリエーテル単位、テレフタル酸のようなジカルボン酸単位、グリコール単位(エタンジオール)または1,4-ブタンジオールを有するコポリマーである。このようなコポリエーテルエステルは例えば下記特許文献23、24に記載されている。これらのポリエーテルエステルは可塑剤および当業者に周知なその他の添加剤を含んでいてもよい。

20

【特許文献23】欧州特許第402,883号公報

【特許文献24】欧州特許第405,227号公報

【0097】

第3実施例では、本発明のブロックコポリマーは、¹⁴Cを含むTHFモノマーから少なくとも一部が得られる少なくとも一つのポリエーテルソフトブロックを含み、好ましくは少なくとも一部が再生可能な材料起源の原料から得られる少なくとも一つのポリテトラメチレングリコールと、少なくとも一つのポリウレタンリジッドブロックとを含む。

30

【0098】

本発明でのポリウレタン(PU)とは、芳香族ジイソシアネート(例えばMDI、TDI)および/または脂肪族ジイソシアネート(例えばHDIすなわちヘキサメチレンジイソシアネート)の中から選択できる少なくとも一種のジイソシアネートと少なくとも一種の短いジオールとの反応で得られる生成物を意味する。鎖延長剤の短いジオールはポリエーテルエステルの説明の所で挙げたグリコールの中から選択できる。本発明のコポリマーの組成物に含まれるポリウレタンは全てのタイプのポリオールを含むことができる。特に、再生可能な材料起源のポリオール、例えばデンプン由来のポリオール(エリトリトール、ソルビトール、マルチトール、マンニトール)、糖類、例えば、ショ糖由来のポリオール(イソマルト、キシリトール)、トウモロコシ、大豆、綿、菜種、ヒマワリまたは落花生由来のポリオール(グリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコール、バイオディーゼル製造時の反応副生成物)。これらのポリウレタンの組成物に含まれるポリオールのその他の例としては、石油化学材料起源または再生可能な材料起源にかかわらず、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリ(1,2-プロピレングリコール)(PPG)、ポリ(1,3-プロピレングリコール)(PO3G)、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)が挙げられる。¹⁴Cを含むTHFから得られるPTMG、特にフルフルールから得られるPTMGを用いるのが有利である。

40

【0099】

50

本発明のブロックコポリマーは熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）、すなわちポリウレタンとポリエーテルブロックとを含むコポリマー（ポリエーテルウレタンともよばれる）から成るのが有利である。

【０１００】

従って、本発明のＴＰＵはポリエーテルブロック（後者は¹⁴Cを含むＴＨＦから少なくとも一部が得られる）、例えば再生可能材料から少なくとも一部が得られるポリテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）と、化石材料または完全または部分的（混成ポリウレタンの場合）に再生可能原料から得られるＰＵブロック（ホモポリマーまたはコポリウレタン）とを含む全てのＴＰＥを含む。このＰＵブロックは¹⁴Cを含むＴＨＦから得ることもでき、例えば再生可能材料から少なくとも一部が得られるポリテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）を含んでいてもよい。

10

【０１０１】

ポリエーテルウレタンはポリエーテルジオール由来のポリエーテルのソフトブロックとポリウレタンリジッドブロックとの縮合で得られる。ポリウレタンブロックとポリエーテルブロックはポリウレタンのイソシアネート官能基とポリエーテルジオールのＯＨ基との反応で得られる連結部を介して結合される。

【０１０２】

上記のブロックコポリマーが一般に少なくとも一つのポリエーテルソフトブロックと少なくとも一つのリジッドブロックとを含む場合は、これらのブロックの少なくとも一つが、¹⁴Cを含む少なくとも一つのテトラヒドロフランモノマーから得られる場合に、本発明には本明細書に挙げたものの中から選択される２つ、３つ、４つ（またはそれ以上）の異なるブロックを含むあらゆるコポリマーが含まれることは明らかである。

20

【０１０３】

本発明のコポリマーは３つの異なるブロックを含むセグメント化ブロックコポリマー（以降、「トリブロック」）であるのが有利である。このコポリマーは上記の複数のブロックの縮合で得られるものである。このトリブロックはコポリエーテルエステルアミド、コポリエーテルアミドウレタン、コポリエーテルエステルウレタンの中から選択され、

ポリエーテルソフトブロックの質量百分率はトリブロックの全質量の２０％以上であり、

ポリアミドリジッドブロックの質量百分率はトリブロックの全質量の１０％以上であるのが有利である。

30

【０１０４】

本発明のブロックコポリマーは単独でまたは混合物として使用され、このコポリマーは混合物の全質量の５～１００質量％、好ましくは５～７０質量％、好ましくは５～３０質量％を占めるのが有利である。

【０１０５】

本発明のコポリマーは添加剤として安定剤、可塑剤、潤滑剤、天然または有機充填剤、染料、顔料、真珠層、抗菌剤、防火剤、帯電防止剤、コポリマーの粘度調整剤および／または熱可塑性ポリマーの分野の当業者に周知の他の任意の添加剤を含むことができる。

【０１０６】

40

本発明の他の対象は、上記定義のコポリマーの製造方法にある。本発明方法は、少なくとも一部が¹⁴Cを含むＴＨＦから得られるＰＥを供給し、それを合成によって本発明のブロックコポリマーに変換する段階を含む。

ＰＥはバイオ炭素含有量が少なくとも１％のＰＴＭＧを含むのが好ましい。合成による変換によって少なくとも一部が再生可能な材料起源である少なくとも一つのＰＴＭＧブロックを含むブロックコポリマーが得られる。

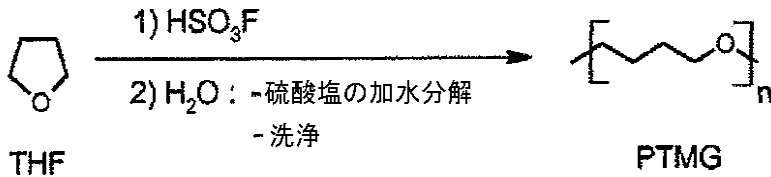
【０１０７】

本発明方法の一つの実施例では、本発明方法のＰＥ供給段階が、バイオ炭素含有量が少なくとも１％のテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）からＰＥ（好ましくはＰＴＭＧ）を製造する予備段階をさらに含む。

50

PE（ここではPTMG）の製造にはフルオロスルホン酸を触媒とするTHFの開環重合段階と、ポリマーに結合したエステル硫酸基、残りの酸および水溶性の短いポリエーテル鎖を除去するための加水分解と水での抽出を含む段階とが含まれる。

【化2】



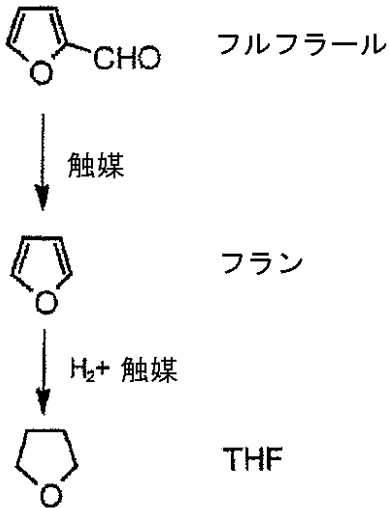
【0108】

一般的な変形例では、THF環を酸触媒で開環し、次いで、無水酢酸と反応させてPTMGの二酢酸塩を生成し、これをアルコール分解によってポリエーテルグリコールに変換する。

【0109】

他の実施例では、本発明方法でTHFからPE、例えばPTMGを供給する段階に、テトラヒドロフランをフルフラール（2-フルラルデヒド）から製造する予備段階をさらに含む。フルフラールからのTHFを製造する段階には下記の反応に従ってフランへの触媒脱カルボニル化と、得られたフランのTHFへの水素化が含まれる：

【化3】



【0110】

さらに他の実施例では、本発明方法でフルフラールからPE（ここではPTMG）を供給する段階が、フルフラールを植物バイオマスから製造する予備段階をさらに含む。フルフラールはペントサンを含む植物から得られる。

【0111】

用いるペントサン含有原料は種々の植物廃棄物、例えばトウモロコシの茎および穂軸、オートムギの殻、米、綿または農業起源の他の残留物、リジッド構造を有する植物質、例えば木の幹、製材所の廃棄物、例えば製材切れ端、小片、おがくず、木粉にすることができる。

【0112】

ペントサンの酸加水分解によってペントースが生成し、このペントースを脱水すると、下記の反応に従ってフルフラールが生成する：

【0113】

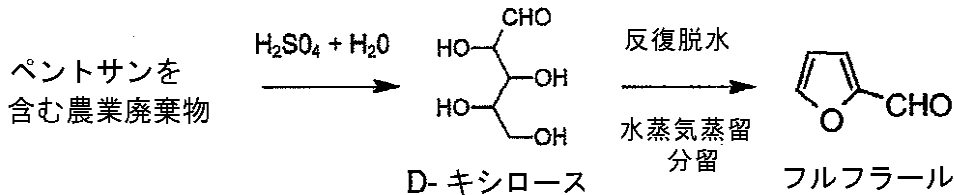
10

20

30

40

【化 4】



【 0 1 1 4 】

このフルフラールの製造方法の運転条件および変形例は当業者に周知であり、例えば下記文献に記載されている。

【特許文献 25】米国特許第 1 7 3 5 0 8 4 号明細書

【特許文献 26】フランス国特許第 1 1 8 1 9 5 3 号公報

【特許文献 27】ドイツ国特許第 7 1 9 7 0 4 号公報

【特許文献 28】ドイツ国特許第 7 4 0 6 0 2 号公報

【特許文献 29】フランス国特許第 7 2 0 4 2 4 号公報

【特許文献 30】英国特許第 9 2 2 6 8 5 号公報

【特許文献 31】欧州特許第 0 0 3 3 3 2 3 号公報

【非特許文献 1】"Procédé Agrifurane" in "Techniques de l'ingénieur - Génie Chimique", Vol. 4, page J.6020-1501

【 0 1 1 5 】

触媒として用いられる酸は例えば種々の希釈率の硫酸、磷酸、アルカン - スルホン酸、塩酸にすることができる。

植物に含まれるペントサンを酸の存在下で加水分解してペントースの溶液を回収する。このペントースの溶液を脱水して、蒸気的作用によってフルフラールを得る。本発明では、得られたフルフラールに適切な精製プロセスを施して純粋なフルフラールを得る。

【 0 1 1 6 】

本発明方法を用いることによって、（同じ化学式であるが）化石起源の対応するコポリマーの性能と同じ（またはそれ以上の）性能を有するブロックコポリマーを再生可能な材料起源の THF から得ることができる。

また、本発明のブロックコポリマーの製造方法を用いることによって、石油起源の原料の消費量を減らし、さらには完全に無くし、植物の成長で得られる原料を用いることができる。さらに、本発明方法によって温室ガスの排出量を削減できる。

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/051900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G69/40 C08G81/00 C08G18/48 C08G63/66 ADD.		
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) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/023887 A1 (VOLLENBERG PETER H [US] ET AL) 31 January 2008 (2008-01-31) page 10, paragraph 102 page 15; example 7	1-34
X	WO 86/01512 A (UNIV MANCHESTER [GB]) 13 March 1986 (1986-03-13) page 5, lines 17-20 page 19; example 7	1-30, 34
A		31-33
A	GB 1 289 571 A (GAF CORPORATION) 20 September 1972 (1972-09-20) page 1, left-hand column, lines 15-31	1-34
	----- -/--	
☒ 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 document 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. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 April 2010		21/04/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/051900

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HERBERT MÜLLER: "Tetrahydrofuran" ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, [Online] 15 June 2000 (2000-06-15), pages 1-6, XP002522728 Retrieved from the Internet: URL: http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a26_221 [retrieved on 2009-04-06] page 1, left-hand column, paragraph 1 page 3, right-hand column, paragraph 4.6	1-34
A	FR 2 896 444 A (ARKEMA SA [FR]; PPG IND EUROP [CH]) 27 July 2007 (2007-07-27) page 19, lines 28-30	1-34
A	US 2005/165210 A1 (MALET FREDERIC [FR] ET AL) 28 July 2005 (2005-07-28) cited in the application claim 1	1-34
A	UKIELSKI R: "New multiblock terpoly(ester-ether-amide) thermoplastic elastomers with various chemical composition of ester block" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 41, no. 5, 1 March 2000 (2000-03-01), pages 1893-1904, XP004244182 ISSN: 0032-3861 page 1895, left-hand column, paragraph 2.2	1-34
A	FR 2 909 675 A (ARKEMA FRANCE [FR]) 13 June 2008 (2008-06-13) page 10; examples 1,2	1-34
A	US 2 846 449 A (BANFORD WILLIAM H ET AL) 5 August 1958 (1958-08-05) claim 1	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/051900

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008023887 A1	31-01-2008	EP 2043992 A2 WO 2008014254 A2	08-04-2009 31-01-2008
WO 8601512 A	13-03-1986	EP 0221080 A1 JP 62500108 T	13-05-1987 16-01-1987
GB 1289571 A	20-09-1972	BE 752104 A1 DE 2029557 A1 FR 2052648 A5	01-12-1970 23-12-1970 09-04-1971
FR 2896444 A	27-07-2007	CA 2637744 A1 EP 1973734 A2 WO 2007083067 A2 US 2008318037 A1	26-07-2007 01-10-2008 26-07-2007 25-12-2008
US 2005165210 A1	28-07-2005	AU 2003285447 A1 CA 2503074 A1 CN 1708538 A EP 1560872 A1 FR 2846332 A1 WO 2004037898 A1 JP 2006503951 T KR 20050067198 A	13-05-2004 06-05-2004 14-12-2005 10-08-2005 30-04-2004 06-05-2004 02-02-2006 30-06-2005
FR 2909675 A	13-06-2008	CA 2649854 A1 EP 2099846 A2 WO 2008071894 A2 KR 20090086024 A	19-06-2008 16-09-2009 19-06-2008 10-08-2009
US 2846449 A	05-08-1958	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051900

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G69/40 C08G81/00 C08G18/48 C08G63/66 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/023887 A1 (VOLLENBERG PETER H [US] ET AL) 31 janvier 2008 (2008-01-31) page 10, alinéa 102 page 15; exemple 7	1-34
X	WO 86/01512 A (UNIV MANCHESTER [GB]) 13 mars 1986 (1986-03-13) page 5, ligne 17-20 page 19; exemple 7	1-30, 34
A		31-33
A	GB 1 289 571 A (GAF CORPORATION) 20 septembre 1972 (1972-09-20) page 1, colonne de gauche, ligne 15-31	1-34
	-/-	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 avril 2010		21/04/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Barrère, Matthieu

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051900

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	HERBERT MÜLLER: "Tetrahydrofuran" ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, [Online] 15 juin 2000 (2000-06-15), pages 1-6, XP002522728 Extrait de l'Internet: URL: http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a26_221 [extrait le 2009-04-06] page 1, colonne de gauche, alinéa 1 page 3, colonne de droite, alinéa 4.6	1-34
A	FR 2 896 444 A (ARKEMA SA [FR]; PPG IND EUROP [CH]) 27 juillet 2007 (2007-07-27) page 19, ligne 28-30	1-34
A	US 2005/165210 A1 (MALET FREDERIC [FR] ET AL) 28 juillet 2005 (2005-07-28) cité dans la demande revendication 1	1-34
A	UKIELSKI R: "New multiblock terpoly(ester-ether-amide) thermoplastic elastomers with various chemical composition of ester block" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 41, no. 5, 1 mars 2000 (2000-03-01), pages 1893-1904, XP004244182 ISSN: 0032-3861 page 1895, colonne de gauche, alinéa 2.2	1-34
A	FR 2 909 675 A (ARKEMA FRANCE [FR]) 13 juin 2008 (2008-06-13) page 10; exemples 1,2	1-34
A	US 2 846 449 A (BANFORD WILLIAM H ET AL) 5 août 1958 (1958-08-05) revendication 1	1-34

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051900

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008023887	A1	31-01-2008	EP 2043992 A2	08-04-2009
			WO 2008014254 A2	31-01-2008
WO 8601512	A	13-03-1986	EP 0221080 A1	13-05-1987
			JP 62500108 T	16-01-1987
GB 1289571	A	20-09-1972	BE 752104 A1	01-12-1970
			DE 2029557 A1	23-12-1970
			FR 2052648 A5	09-04-1971
FR 2896444	A	27-07-2007	CA 2637744 A1	26-07-2007
			EP 1973734 A2	01-10-2008
			WO 2007083067 A2	26-07-2007
			US 2008318037 A1	25-12-2008
US 2005165210	A1	28-07-2005	AU 2003285447 A1	13-05-2004
			CA 2503074 A1	06-05-2004
			CN 1708538 A	14-12-2005
			EP 1560872 A1	10-08-2005
			FR 2846332 A1	30-04-2004
			WO 2004037898 A1	06-05-2004
			JP 2006503951 T	02-02-2006
			KR 20050067198 A	30-06-2005
FR 2909675	A	13-06-2008	CA 2649854 A1	19-06-2008
			EP 2099846 A2	16-09-2009
			WO 2008071894 A2	19-06-2008
			KR 20090086024 A	10-08-2009
US 2846449	A	05-08-1958	AUCUN	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジュアノ, ジュリアン

フランス国 2 7 5 0 0 ポン - オドメル リュ ジャン ジョリ 1 8 6 3

Fターム(参考) 4J001 DA02 DB05 DC05 EB03 EB71 EC02 EC83 ED63 JA02 JA04
 JA05 JA07 JA10 JA13
 4J005 AA08 BC00
 4J029 AA03 AC03 AE01 AE02 AE06 BA01 BA02 BF25 CA01 CA02
 JE182
 4J034 BA08 CA03 CA04 CA05 CB03 CB04 CB05 CB07 CC03 DA01
 DB04 DC50 DG03 DG04 DG06 HA01 HA07 HC03 HC12 HC61
 HC64 HC67 HC71 RA02 RA03 RA06 RA09 RA10 RA11 RA12
 RA14 RA17