

(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  
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/137623 A1**

(51) 国際特許分類:  
*G01N 24/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048939

(22) 国際出願日: 2019年12月13日(13.12.2019)

(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 2018-246654 2018年12月28日(28.12.2018) JP

(71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石井 梓 (ISHII, Azusa); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 三輪 貴志 (MIWA, Takashi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産セ

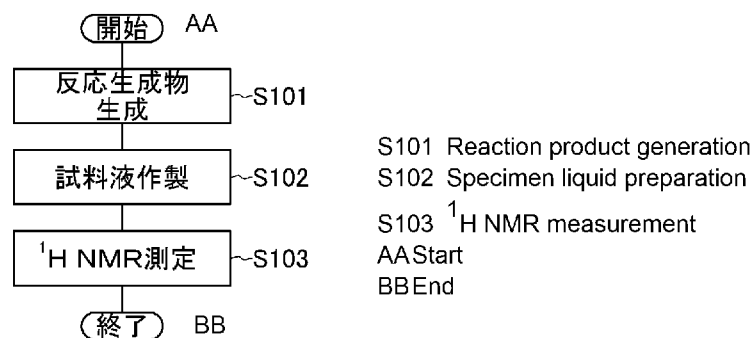
ンタ内 Tokyo (JP). 渡辺 正満 (WATANABE, Masamitsu); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 岡 宗一 (OKA, Soichi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山川 茂樹, 外 (YAMAKAWA, Shigeki et al.); 〒1006104 東京都千代田区永田町2丁目11番1号 山王パークタワー4階 山川国際特許事務所内 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: METHOD FOR MEASURING ACID ANHYDRIDE CONTENT

(54) 発明の名称: 酸無水物含有量測定方法



(57) Abstract: In the present invention, in a first step S101, a specimen composed of a polyester or a polyester degradation product is dissolved in a pre-processing liquid containing a secondary amine to obtain a reaction product (amide) of the specimen. In a second step S102, amide, which is the reaction product obtained, is mixed with a solvent (measuring solvent) containing deuterated chloroform and deuterated 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol to produce a specimen liquid. In a third step S103, nuclear magnetic resonance spectroscopy for hydrogen atoms is used to quantify the amide in the specimen liquid to determine the amount of acid anhydride in the specimen.

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約: 第1工程S101で、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、2級アミンを含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物(アミド)を得る。第2工程S102で、得られた反応生成物であるアミドを、重水素化クロロホルムおよび重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを含む溶媒に混合した試料液を作製する。第3工程S103で、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法により試料液の中のアミドの量を測定することで試料中の酸無水物の量を求める。

## 明 細 書

発明の名称：酸無水物含有量測定方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、酸無水物含有量測定方法に関し、より詳しくは、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量を測定する方法に関する。

### 背景技術

[0002] 熱可塑性を有するポリエステル（熱可塑性ポリエステル）は、強度と柔軟性の両方を有し、エンジニアリングプラスチックとして様々な用途に利用されている。例えば、熱可塑性ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate：PET）は、フィルム、繊維、飲料用ボトル等で利用されており、その一部はリサイクルも実施されている。

[0003] 熱可塑性ポリエステルは、熱や光により劣化が進行するが、この劣化の状態を把握することは、工業上重要となる。光や熱により劣化した熱可塑性ポリエステルには、酸無水物構造が含まれる状態となる（非特許文献1）。この酸無水物構造が加水分解されると、分子鎖切断によって材料の強度低下を招くことから、酸無水物構造の含有量は、熱可塑性ポリエステルの劣化を評価する上で重要な指標といえる。

[0004] しかしながら、高分子の分子構造の定量測定に有効な赤外分光測定（IR測定）、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法（<sup>1</sup>H NMR測定）のいずれを用いても、既存の方法では、熱可塑性ポリエステルにおける酸無水物構造の含有量を測定するのは困難である。

[0005] IR測定は、劣化した熱可塑性ポリエステルに含まれる酸無水物構造を検出可能である（非特許文献1）。ただし、IR測定で得られる赤外吸収スペクトルのピーク強度を濃度に換算するには、測定対象の分子構造の濃度が既知である標準試料を測定して検量線を得る必要がある（非特許文献2、68、69頁）。熱可塑性ポリエステルの劣化による生成物である酸無水物構造を、任意の濃度で含む熱可塑性ポリエステルの標準試料は、入手することが

困難であることから、IR測定による酸無水物構造の含有量の定量は難しい。

[0006] 一方、 $^1\text{H}$  NMR測定は、プロトンスペクトルの積分値の比から濃度の算出が可能であり、定量測定のための標準試料を必要としない。しかしながら、劣化した熱可塑性ポリエステル中に含まれる酸無水物構造を、 $^1\text{H}$  NMRで測定した報告例がない。熱可塑性ポリエステルの一般的な測定条件として、試料となる熱可塑性ポリエステルの溶解させる溶媒に、重水素化クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) と、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール-2-d ( $\text{HFIP-2-d}$ ) の混合溶媒、あるいは、重水素化クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) とトリフルオロ酢酸-d ( $\text{TFA-d}$ ) の混合溶媒が用いられている（非特許文献2, 86, 87頁）。1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール-2-d ( $\text{HFIP-2-d}$ ) は、重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールである。

[0007] しかしながら、これらの溶媒を用いた測定では、酸無水物構造に由来するピークが、溶媒の成分に由来する他のピークと重なってしまい、酸無水物構造に由来するピークが検出できない。

[0008] また、熱可塑性ポリエステルの芳香族カルボン酸末端を定量測定する方法として、重水素化クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) と1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール-2-d ( $\text{HFIP-2-d}$ ) との混合溶媒に試料となる熱可塑性ポリエステルの溶解させ、この混合溶液にアミンを添加し、アミンを添加した混合溶液を加温して、熱可塑性ポリエステルの芳香族カルボン酸末端を定量測定に供する方法も知られている。この測定では、酸無水物構造は分解してしまい、この分解生成物に由来するピークを他の成分のピークと区別して検出して定量することは困難である。

## 先行技術文献

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1: T. Grossetete et al., "Photochemical degradation of poly (ethylene terephthalate)-modified copolymer", Polymer, vol. 41, pp. 3

541-3554, 2000.

非特許文献2：日本分析化学会 編、原口 紘、石田 英之、大谷 肇、鈴木 孝治、関 宏子、渡會 仁編集委員、大谷 肇、佐藤 信之、高山 森、松田 裕生、後藤 幸孝 著、「日本分析化学会 応用分析4」、2013年発行。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 以上に説明したように、従来の測定方法では、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量が測定できないという問題があった。

[0011] 本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量が測定できるようにすることを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係る酸無水物含有量測定方法は、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、2級アミンを含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物を得る第1工程と、反応生成物を、重水素化クロロホルムおよび重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを含む溶媒に混合した試料液を作製する第2工程と、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法により試料液の中のアミドの量を測定することで試料中の酸無水物の量を求める第3工程とを備える。

[0013] 上記酸無水物含有量測定方法の一構成例において、2級アミンの2つの置換基は、脂肪族炭化水素から構成されている。

[0014] 上記酸無水物含有量測定方法の一構成例において、2級アミンの2つの置換基は、同一の脂肪族炭化水素から構成されている。

[0015] 上記酸無水物含有量測定方法の一構成例において、前処理液は、2級アミンに加えてクロロホルムを含む。

[0016] 上記酸無水物含有量測定方法の一構成例において、前処理液における2級アミンに対するクロロホルムの混合比は、体積比で3以下とされている。

[0017] 上記酸無水物含有量測定方法の一構成例において、第1工程は、前処理液

の温度を30℃以上、前処理に含まれる最も低い沸点を有する成分の沸点以下として、試料を前処理液に溶解して試料の反応生成物を得る。

### 発明の効果

[0018] 以上説明したように、本発明によれば、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、2級アミンを含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物を得るようにしたので、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量が測定できるようになる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明の実施の形態に係る酸無水物含有量測定方法を説明するためのフローチャートである。

### 発明を実施するための形態

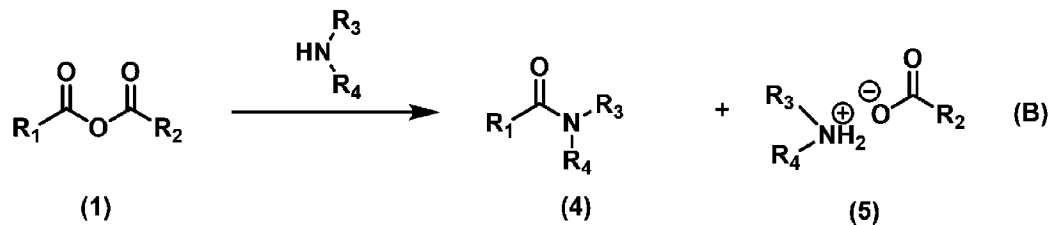
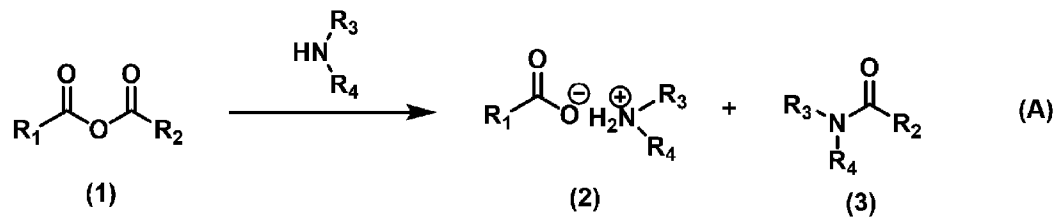
[0020] 以下、本発明の実施の形態に係る酸無水物含有量測定方法について図1を参照して説明する。

[0021] まず、第1工程S101で、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、2級アミンを含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物（アミド）を得る。2級アミンは、ジエチルアミンなどの、2つの置換基が脂肪族炭化水素（脂肪族系置換基）から構成されているアミンを用いることができる。ジエチルアミンは、2つの置換基が、同一の脂肪族炭化水素〔 $(C_2H_5)_2$ 〕から構成されている。また、前処理液は、2級アミンに加えてクロロホルムを含む構成とすることもできる。なお、後述では、第1工程の処理を「前処理」と称する。

[0022] ジエチルアミンを含む前処理液に、酸無水物構造を含有する熱可塑性ポリエステルの試料を溶解させることにより、以下に示す反応（A）あるいは反応（B）によって、酸無水物構造（1）を選択的に化学変換させ、酸無水物構造の反応生成物であるアミド（2），（3），（4），（5）を得ることができる。なお、R1は、芳香環、R2は、脂肪族系炭化水素である。また、R3、R4は、2級アミンにおける脂肪族系置換基である。

[0023]

[化1]



[0024] 次に、第2工程S102で、得られた反応生成物であるアミドを、重水素化クロロホルムおよび重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを含む溶媒に混合した試料液を作製する。例えば、生成した反応生成物が溶解している前処理溶液を揮発させて除き、得られる固体を重水素化溶媒に溶解させる。

[0025] 次に、第3工程S103で、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法により試料液の中のアミド（反応生成物）の量を測定することで試料中の酸無水物の量を求める。第3工程S103では、前述した酸無水物構造の反応生成物であるアミドの量を、水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法で計測することで、試料液中の酸無水物構造の量を求める。求めた酸無水物構造の量（総量）を元に、測定対象の試料（ポリエステル）の劣化を判断する。例えば、劣化判断の対象とする試料の酸無水物構造の測定結果が基準値以上に増加していれば、対象となる試料は劣化しているものと判断できる。

[0026] [実施例]

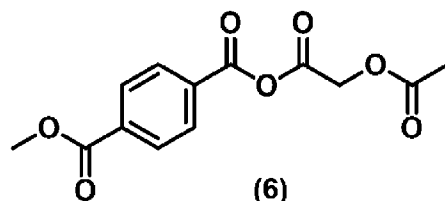
以下、実施例を用いてより詳細に説明する。

[0027] [試料]

- ・試料1：ポリエチレンテレフタレート、約3mg。
- ・試料2：以下の化学式（6）で示される酸無水物構造の低分子化合物、約3mg。

・試料 3 : 酸無水物構造を含むポリエチレンテレフタレート (ポリエステル分解物)、約 3 m g。

[0028] [化2]



[0029] [前処理液]

前処理液は、クロロホルムにジエチルアミン (2 級アミン) を混合させた構成とした。なお、比較のために、ジエチルアミンに変えて、*n*-ブチルアミン (1 級アミン)、イソプロピルアミン (1 級アミン) を用いた前処理液も用意した。

[0030] [試料液を作製するための測定溶媒]

・測定溶媒 1 :  $\text{Me}_4\text{Si}$  を 0.03% (v/v) 含有した重水素化クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) と、重水素化されている 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール- $2\text{-d}$  ( $\text{HFIP-}2\text{d}$ ) とを、体積比 1 : 1 で混合した溶液。

・測定溶媒 2 :  $\text{Me}_4\text{Si}$  を 0.03% (v/v) 含有した  $\text{CDCl}_3$  と、重水素化されているトリフルオロ酢酸- $\text{d}$  ( $\text{TFA-d}$ ) とを、体積比 10 : 1 で混合した溶液。

・測定溶媒 3 :  $\text{Me}_4\text{Si}$  を 0.03% (v/v) 含有した  $\text{CDCl}_3$  と  $\text{HFIP-}2\text{d}$  とを、体積比 1 : 1 で混合した溶液 1.0 mL に、約 3 m g のイソプロピルアミンを添加した溶液。

・測定溶媒 4 :  $\text{Me}_4\text{Si}$  を 0.03% (v/v) 含有した  $\text{CDCl}_3$  と  $\text{HFIP-}2\text{d}$  とを、体積比 1 : 1 で混合した溶液 1.0 mL に、約 3 m g の *n*-ブチルアミンを添加した溶液。

・測定溶媒 5 :  $\text{Me}_4\text{Si}$  を 0.03% (v/v) 含有した  $\text{CDCl}_3$  と  $\text{HFIP-}2\text{d}$  とを、体積比 1 : 1 で混合した溶液 1.0 mL に、約 3 m g のジエ

チルアミンを添加した溶液。

[0031] [NMR測定]

V a r i a n社の核磁気共鳴装置O x f o r dにより、作製した各試料の<sup>1</sup>H NMR (300MHz)を測定した。各試料は、各測定溶媒(約0.9mL)に溶解させ、T℃で測定した。ケミカルシフト $\delta$ はppm単位で表し、Me<sub>4</sub>Siのピークを0ppmとした。

[0032] [測定するピーク]

・以下の化学式(α)で示されるポリエステルの繰り返し構造における芳香環のプロトン(a)。

・化学式(α)で示されるポリエステルの繰り返し構造におけるエステル結合α位のメチレン基のプロトン(b)。

・以下の化学式(7)で示されるポリエステルのカルボン酸末端のアミン誘導体のプロトン(c), (c')。

・以下の化学式(6)で示される化合物の芳香環のプロトン(d), (d')。なお、前述したように、化学式(6)で示される化合物は、試料2の酸無水物構造の低分子化合物である。

・以下の化学式(6)で示される酸無水物構造のα位のプロトン(e)。

・以下の化学式(8)で示されるアミド結合のカルボニル炭素のα位のプロトン(f)。なお、化学式(8)で示されるアミド結合は、化学式(6)で示される化合物のアミド変換生成物である。

・以下の化学式(9)で示される芳香環のプロトン(g)。なお、化学式(9)で示される芳香環は、化学式(6)で示される化合物のアミド変換生成物である。

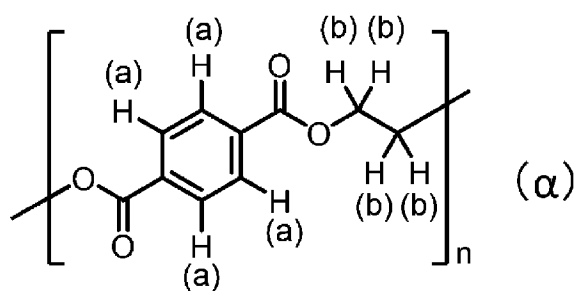
・化学式(10)で示されるポリエステル中の酸無水物構造の分解生成物における芳香環のプロトン(h), (h')。

・以下の化学式(11)で示されるポリエステル中の酸無水物構造の分解生成物における置換基R<sub>3</sub>のプロトン(i)。

・以下の化学式(12)で示されるポリエステル中の酸無水物構造のジエチ

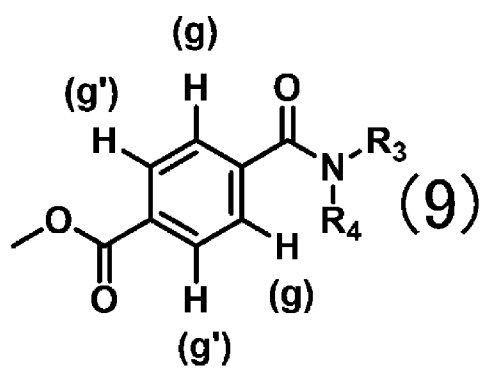
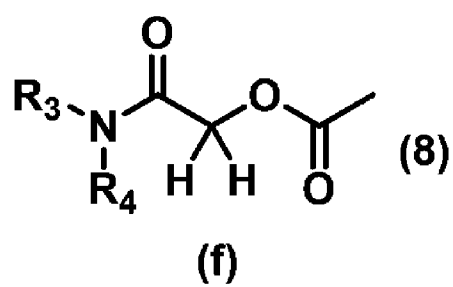
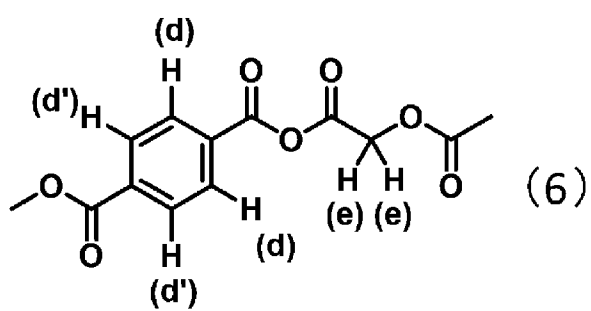
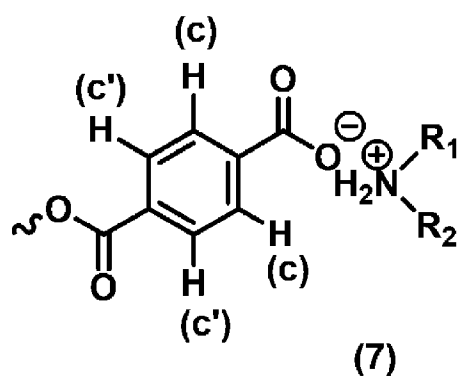
ルアミンによる分解生成物におけるNの $\beta$ 位のプロトン（j），（j'）。

[0033] [化3]



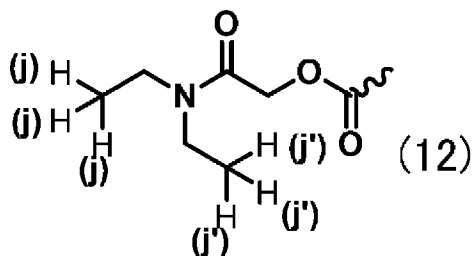
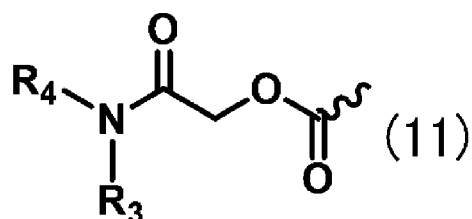
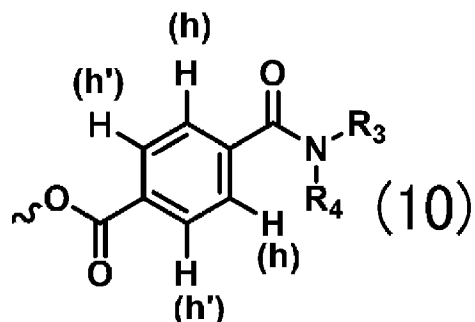
[0034]

[化4]



[0035]

[化5]



[0036] なお、以下では、化学式（６），化学式（７），化学式（８），化学式（９），化学式（１０），化学式（１１），化学式（１２）で示される各々の化合物を、化合物（６），化合物（７），化合物（８），化合物（９），化合物（１０），化合物（１１），化合物（１２）と称する。

[0037] [検討１]

次に、酸無水物構造のジエチルアミンによる分解生成物を測定するためのピーク検出位置について検討する。この検討では、既存のNMR測定方法における酸無水物構造由来のプロトンのピーク検出位置と、熱可塑性ポリエステル由来のプロトンのピーク検出位置とを比較する。

[0038] 試料１および試料２を、それぞれ測定溶媒１，測定溶媒２，測定溶媒３に溶解させる。測定溶媒１および測定溶媒３に溶解させた試料は、 $T = 50^{\circ}\text{C}$ で、測定溶媒２に溶解させた試料は、 $T = 25^{\circ}\text{C}$ で、 $^1\text{H}$  NMRの測定を行っ

た。この測定により得られた酸無水物構造由来のプロトンのピーク検出位置と、熱可塑性ポリエステル由来のプロトンのピーク検出位置を比較した結果を表1に示す。

[0039] 測定溶媒1，測定溶媒2を用いた場合は，酸無水物構造のプロトンのピークは，いずれも熱可塑性ポリエステルのプロトンのピークと同位置に検出された。また，測定溶媒3を用いて試料2を測定した場合は，芳香環のプロトンのピークが複数確認され，酸無水物構造が分解しており，その分解物のピークの多くは熱可塑性ポリエステルのピークと同位置に検出された。これにより，既存のNMR測定条件では，熱可塑性ポリエステル中に含まれる酸無水物構造を検出することは困難であることが分かった。

[0040] [表1]

表1 既存のNMR測定手法における酸無水物構造の低分子モデル化合物由来のプロトンと熱可塑性ポリエステル由来のプロトンのピーク検出位置の比較

| 測定条件                                | (試料2)の(d),(d')                                                                                      | (試料2)の(e)                     |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| (測定溶媒1)<br>$T_1=50^{\circ}\text{C}$ | $\delta 8.10$ : (試料1)の(a)と同位置                                                                       | $\delta 4.71$ : (試料1)の(b)と同位置 |
| (測定溶媒2)<br>$T_1=25^{\circ}\text{C}$ | $\delta 8.09$ : (試料1)の(a)と同位置                                                                       | $\delta 4.70$ : (試料1)の(b)と同位置 |
| (測定溶媒3)<br>$T_1=50^{\circ}\text{C}$ | $\delta 8.15$ : (試料1)の(a)と同位置<br>$\delta 7.93$ : (試料1)の(c)と同位置<br>$\delta 7.74$ : (試料-1)のピークとは重ならない | $\delta 4.70$ : (試料1)の(e)と同位置 |

[0041] [酸無水物構造の定量法]

上述した検討1による検討および考察の結果、各試料中の全テレフタル酸構造に対する酸無水物構造のmol濃度C[mol%]は、分解生成物を対象としたNMR測定で得られた上述のいずれかのプロトンのピークの積分値を用い、「 $C = \{ (h) \times 2 + (j) + (j') \} \times k \} / \{ (a) + (c) + (c') + (h) + (h') \} \times 100 \cdots$  (濃度算出式)」で算出した。なお、kは、2を(j)のピークのプロトン数で除した値である。

[0042] [検討2] (酸無水物構造の低分子モデル化合物の前処理方法の検討)

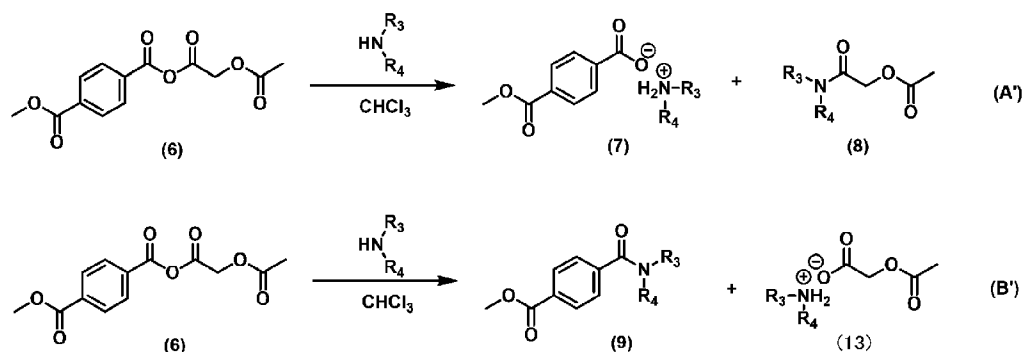
次に、第2工程で作製する試料液の検討結果について説明する。発明者ら

は、前処理によって酸無水物構造を $^1\text{H}$  NMRの測定で検出可能な化合物へ変換することを検討した。 $^1\text{H}$  NMRの測定で検出可能とするには、熱可塑性ポリエステルおよび測定溶媒のピークとは明瞭に区別できるピークを有する化合物に変換する必要がある。また、上述した変換の過程で、熱可塑性ポリエステルの繰り返し単位に含まれるエステル基、および熱可塑性ポリエステルの末端官能基であるカルボキシル基、水酸基が、酸無水物構造を変換した後の化合物と同じ化合物に変換されてはならない。

[0043] 発明者らは、上述した要件を満たす化学変換について鋭意検討を重ね、酸無水物構造を反応（A）、反応（B）によって化合物（3）、化合物（4）に変換し、化合物（3）、化合物（4）のプロトンを検出する方法を検討するに至り、実験で検証することとした。

[0044] まず、代表的なアミン（ブチルアミン、イソプロピルアミン、ジエチルアミン）を用いて、以下に示す反応（A'）および（B'）が定量的に進行するか否かを確認した。クロロホルムにアミン（ブチルアミン、イソプロピルアミン、ジエチルアミンについてそれぞれ実施）を添加した溶液に、3 mgの試料2を加えて5分間攪拌して溶解させ、溶液（溶媒）を揮発させて除き、約3 mgの固体を得た。得られた固体を重水素化クロロホルムに溶解させ、 $T = 25^\circ\text{C}$ で、 $^1\text{H}$  NMR測定を行ったところ、いずれのアミンを用いた場合についても、反応（A'）および反応（B'）が定量的に進行したことが確認された。

[0045] [化6]



[0046] 次に、上記測定実施後の試料液の溶媒を揮発させ、試料を回収し、化合物

(6) の酸無水物構造の分解に用いたアミンと同一のアミンを添加した H F I P とクロロホルムの混合溶媒を用いて NMR 測定を実施した。この測定により、化合物 (7)、化合物 (8)、化合物 (9) および、反応 (B') による化合物 (13) のピーク検出位置と、熱可塑性ポリエステル (試料 1) のピーク検出位置を比較し、化合物 (7) ~ (9)、化合物 (13) と熱可塑性ポリエステルが混在した場合の化合物 (7) ~ (9)、化合物 (13) の定量可否を調べた。

[0047] 化合物 (7) は、熱可塑性ポリエステルのカルボン酸末端のアミン塩と同一の分子構造であり、熱可塑性ポリエステルのカルボン酸末端のアミン塩と区別して化合物 (7) を定量することはできない。

[0048] 化合物 (8) については後述する。

[0049] 化合物 (9) は、いずれの測定条件においても、芳香環のプロトン (g) のピークが、熱可塑性ポリエステルのピークとは重ならない位置に検出され、定量できることが分かった。

[0050] 化合物 (13) のピークは、いずれも熱可塑性ポリエステルの他のピークと重なり、化合物 (13) は定量できないことが分かった。

[0051] 以上の検討結果より、化合物 (8) が定量できる条件であれば、化合物 (9) の定量結果と合わせて、酸無水物構造の定量が可能といえる。

[0052] 化合物 (8) のアミド結合のカルボニル炭素の  $\alpha$  位の炭素上のプロトン (f) のピークは、いずれの測定条件でも熱可塑性ポリエステルの (b) のピークとピーク位置が一致し、プロトン (f) のピークを用いた定量はできないことが分かった。

[0053] 化合物 (8) の置換基  $R_3$  のプロトンのピーク、および置換基  $R_4$  のプロトンのピークについて、用いたアミン毎の検出可否を表 2 に示す。ブチルアミン、イソプロピルアミンでは測定系中のアミン塩のプロトンピークと重なり検出不可であったが、ジエチルアミンを用いた場合は、測定系中のアミン塩と区別して検出可能であることが分かった。

[0054]

[表2]

表2 化合物(8)のR3のプロトンおよびR4のプロトンのピーク検出可否

| アミン       | 測定溶媒    | 検出可否             |
|-----------|---------|------------------|
| ブチルアミン    | (測定溶媒4) | 不可:測定系中のアミン塩と同位置 |
| イソプロピルアミン | (測定溶媒3) | 不可:測定系中のアミン塩と同位置 |
| ジエチルアミン   | (測定溶媒5) | 可                |

[0055] 1級アミンであるブチルアミン、イソプロピルアミンを用いた場合に生成する1級アミドとは異なり、ジエチルアミンを用いた場合に生成する2級アミドは、アミド結合の回転障壁によりピークが分裂することによると考えられる。アミン塩のピークとアミドのピークを区別するために、アミドの回転によるピーク分裂を利用する手法は報告例がなく、容易に発想できる方法ではない。

[0056] [実験]

次に、実験の結果を用いて説明する。

[0057] ジエチルアミンとクロロホルムの体積混合比が1:1である溶液に、試料5酸無水物構造を含む、3mgのPETを投入し、40℃で4時間攪拌して溶解させる。この後、溶液中の溶媒を揮発させて除いた。これを測定溶媒1に溶解させ、50℃で<sup>1</sup>H NMR測定を行ったところ、(h)および(j), (j')のピークが検出された。

[0058] (h) : δ 7.72

(j), (j') : δ 1.13, 1.22

[0059] 検出されたピークの積分値を、濃度算出式に代入すると、「 $C = \{ (h) \times 2 + ((j) + (j')) \times 2 \div 3 \} / \{ (a) + (c) + (c') + (h) + (h') \} \times 100 = \{ 0.15 \times 2 + (1.56 + 1.50) \times 2 \div 3 \} + / (42.73) \times 100 = 5.47$ 」となり、全芳香環に対する酸無水物構造のmol濃度は、約5.5mol%であると算出された。

[0060] なお、この実験では、熱可塑性ポリエステルとして、ポリエチレンテレフ

タレートを試料としたが、上述した測定方法は、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリネオペンチルテレフタレート（PNT）、ポリネオペンチルイソフタレートや、これらの共重合体においても適用可能な方法であることは容易に類推できる。

[0061] 上述では、2級アミンとしてジエチルアミンを用いたが、ジメチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミンなども使用可能であることは容易に類推できる。前処理で用いる2級アミンと、測定溶媒に添加するアミンの種類は同一であることが望ましい。

[0062] なお、熱可塑性ポリエステル芳香環ピークと区別しやすくするため、2級アミンのNの置換基 $R_3$ 、置換基 $R_4$ は、脂肪族基が好適に用いられる。また、定量対象のピーク数を減らすため、置換基 $R_3$ 、置換基 $R_4$ は同一の分子構造が望ましい。

[0063] 前処理における温度（反応温度）および時間は、酸無水物構造の化学変換が完了するよう適宜設定する。熱可塑性ポリエステルのアミンおよびクロロホルムへの溶解性は低いことから、加温しながら、数時間攪拌することで溶解させることが望ましい。前処理工程（第1工程）では、前処理液の温度（反応温度）を30℃以上、前処理に含まれる最も低い沸点を有する成分の沸点以下として、試料を前処理液に溶解する。具体的には、前処理液の温度を30℃以上、2級アミンの沸点またはクロロホルムの沸点のうちより低い方の沸点以下として、試料を前処理液に溶解する。

[0064] 次に、反応温度による $^1\text{H}$  NMR測定結果への影響について説明する。前述した実験と同じ条件で、前処理液および前処理工程における反応温度を変更し前処理を実施し、NMR測定を行った。測定の結果として得られた（h）および（j）、（j'）のピークを、実験の結果と比較した。比較した結果を表3に示す。なお、この比較では、表3中に示すように、前処理液における2級アミンとクロロホルムとの混合比（体積比）も変化させている。

[0065] 実験と同等に（h）および（j）、（j'）のピークが検出されたものは

○、実施例よりも（h）および（j）、（j'）のピーク強度が小さかったものは×を記した。なお、ジエチルアミンの沸点は55℃であることから、反応温度を、20、30、40、50℃とした場合について検討した。また、前処理液における2級アミンとクロロホルムとの混合比は、1：0.2、1：1、1：2、1：3、1：4とした場合について検討した。

[0066] [表3]

表 3

| 前処理溶液                 | 前処理工程における反応温度 | NMR測定結果<br>(h)および(j), (j')のピーク強度 |
|-----------------------|---------------|----------------------------------|
| ジエチルアミン               | 20            | ×                                |
| ジエチルアミン               | 30            | ○ (t=24)                         |
| ジエチルアミン               | 40            | ○ (t=8)                          |
| ジエチルアミン               | 50            | ○ (t=4)                          |
| ジエチルアミン/クロロホルム(1:0.2) | 40            | ○ (t=4)                          |
| ジエチルアミン/クロロホルム(1:1)   | 40            | ○ (t=4)                          |
| ジエチルアミン/クロロホルム(1:2)   | 40            | ○ (t=8)                          |
| ジエチルアミン/クロロホルム(1:3)   | 40            | ○ (t=24)                         |
| ジエチルアミン/クロロホルム(1:4)   | 40            | ×                                |

[0067] 前処理工程における反応温度を20℃とすると反応時間を延長しても、実験よりも（h）および（j）、（j'）のピーク強度が小さく、アミド化反応が十分に進行せず、前処理温度として低すぎるのが分かった。また、反応温度を50℃とすると、（h）および（j）、（j'）のピーク強度は実験と同程度であった。ジエチルアミンの沸点である55℃に上げて、アミンが蒸発しきらないよう留意すれば、問題なく目的の前処理が実施できると考えられる。よって、前処理工程における反応温度は、30以上、前処理に含まれる最も低い沸点を有する成分の沸点以下が、好適に用いられるといえる。

[0068] 次に、前処理液におけるジエチルアミンとクロロホルムとの混合比について説明する。混合比が1：4となると、反応時間を延ばしても実験よりも（

h) および (j), (j') のピーク強度が小さく、アミド化反応が十分に進行せず、アミンの濃度が低すぎるということが分かった。このように、前処理液におけるアミン濃度が低いと反応に長時間要することから、前処理液は、クロロホルムも加えて用いる場合、2級アミンに対するクロロホルムの混合比は、体積比で3以下とする。

[0069] 以上に説明したように、本発明では、ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、2級アミンを含む前処理液に溶解し、試料の反応生成物を得るようにしたので、劣化したポリエステルにおける酸無水物の含有量が測定できるようになる。

[0070] 既存の測定方法では、熱可塑性ポリエステルに含まれる酸無水物構造の含有量を測定することは困難であった。直接測定が困難な分子構造を検出するには、検出対象としていた子構造を、検出可能な分子構造に変換することが考えられるが、この変換反応の選択は重要である。これは、熱可塑性ポリエステルは、酸無水物構造以外にも化学変換されうる官能基として、カルボン酸、水酸基を含んでいるためである。

[0071] 発明者らは、代表的なアミンを用いて酸無水物構造のアミドへの変換を行ったところ、生成物である脂肪族アミドのピークは、系中のアミン塩のピークと重なりやすく、検出が容易でないことを明らかにした。この結果より、発明者らは鋭意検討を重ねた結果、2級アミンを利用することで、脂肪族アミドが検出可能となることを見出した。これは、2級アミドのN上置換基のプロトンピークが、アミド結合の回転障壁によって分離して検出されることを利用したものと考えることができる。化学変換を用いた酸無水物構造の検出で、2級アミドのN上置換基のプロトンピークの分裂を利用する例はこれまでになく、本発明は、容易に類推できるものではない。

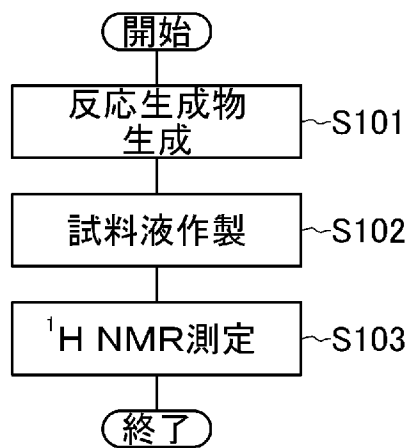
[0072] なお、本発明は以上に説明した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想内で、当分野において通常の知識を有する者により、多くの変形および組み合わせが実施可能であることは明白である。

## 請求の範囲

- [請求項1]           ポリエステルまたはポリエステル分解物からなる試料を、2級アミンを含む前処理液に溶解し、前記試料の反応生成物を得る第1工程と、
- 前記反応生成物を、重水素化クロロホルムおよび重水素化した1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを含む溶媒に混合した試料液を作製する第2工程と、
- 水素原子を対象とした核磁気共鳴分光法により前記試料液の中のアミドの量を測定することで前記試料の中の酸無水物の量を求める第3工程と
- を備える酸無水物含有量測定方法。
- [請求項2]           請求項1記載の酸無水物含有量測定方法において、
- 前記2級アミンの2つの置換基は、脂肪族炭化水素から構成されていることを特徴とする酸無水物含有量測定方法。
- [請求項3]           請求項2記載の酸無水物含有量測定方法において、
- 前記2級アミンの2つの置換基は、同一の脂肪族炭化水素から構成されていることを特徴とする酸無水物含有量測定方法。
- [請求項4]           請求項1～3のいずれか1項に記載の酸無水物含有量測定方法において、
- 前記前処理液は、前記2級アミンに加えてクロロホルムを含むことを特徴とする酸無水物含有量測定方法。
- [請求項5]           請求項4記載の酸無水物含有量測定方法において、
- 前記前処理液における前記2級アミンに対するクロロホルムの混合比は、体積比で3以下とされている
- ことを特徴とする酸無水物含有量測定方法。
- [請求項6]           請求項1～5のいずれか1項に記載の酸無水物含有量測定方法において、
- 前記第1工程は、前記前処理液の温度を30℃以上、前記前処理液

に含まれる最も低い沸点を有する成分の沸点以下として、前記試料を前記前処理液に溶解して前記反応生成物を得ることを特徴とする酸無水物含有量測定方法。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048939

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 24/08 (2006.01) i

FI: G01N24/08 510P

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)

G01N24/00-24/14

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

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2017-219519 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 14.12.2017 (2017-12-14) entire text                                                                                                    | 1-6                   |
| A         | JP 2017-219517 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 14.12.2017 (2017-12-14) entire text                                                                                                    | 1-6                   |
| A         | JP 2001-201471 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 27.07.2001 (2001-07-27) entire text                                                                                                                  | 1-6                   |
| A         | JP 2011-163797 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 25.08.2011 (2011-08-25) entire text                                                                                                             | 1-6                   |
| A         | US 2003/0157722 A1 (GARDELLA, Joseph A.) 21.08.2003 (2003-08-21) entire text                                                                                                                   | 1-6                   |
| A         | STAMATAKIS, Georgios, "Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy", Anal Bioanal Chem, 2010, vol. 398, pp. 3203-3214 entire text | 1-6                   |

☐ 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

"I" 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  
02 March 2020 (02.03.2020)

Date of mailing of the international search report  
17 March 2020 (17.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048939

| Patent Documents<br>referred in the<br>Report | Publication<br>Date | Patent Family     | Publication<br>Date |
|-----------------------------------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| JP 2017-219519 A                              | 14 Dec. 2017        | (Family: none)    |                     |
| JP 2017-219517 A                              | 14 Dec. 2017        | (Family: none)    |                     |
| JP 2001-201471 A                              | 27 Jul. 2001        | (Family: none)    |                     |
| JP 2011-163797 A                              | 25 Aug. 2011        | (Family: none)    |                     |
| US 2003/0157722 A1                            | 21 Aug. 2003        | WO 2001/025784 A1 |                     |

| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>G01N 24/08(2006.01)i<br>FI: G01N24/08 510P                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------------|--|
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>G01N24/00-24/14<br>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<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）<br>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                      |                                                                       | 日本国実用新案公報    | 1922 - 1996年                                                    | 日本国公開実用新案公報                    | 1971 - 2020年                                    | 日本国実用新案登録公報                            | 1996 - 2020年                                                        | 日本国登録実用新案公報                                                   | 1994 - 2020年      |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1922 - 1996年                                                                                                                                                                         |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1971 - 2020年                                                                                                                                                                         |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1996 - 2020年                                                                                                                                                                         |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1994 - 2020年                                                                                                                                                                         |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                        |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2017-219519 A（日本電信電話株式会社）14.12.2017（2017 - 12 - 14）<br>全文                                                                                                                         | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2017-219517 A（日本電信電話株式会社）14.12.2017（2017 - 12 - 14）<br>全文                                                                                                                         | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2001-201471 A（ポリプラスチックス株式会社）27.07.2001（2001 - 07 - 27）<br>全文                                                                                                                      | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | JP 2011-163797 A（住友化学株式会社）25.08.2011（2011 - 08 - 25）<br>全文                                                                                                                           | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 2003/0157722 A1（GARDELLA, Joseph A.）21.08.2003（2003 - 08 - 21）<br>全文                                                                                                              | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | STAMATAKIS, Georgios, Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy, Anal Bioanal Chem, 2010, Vol.398, pp.3203-3214<br>全文 | 1-6                                                                   |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table> |                                                                                                                                                                                      |                                                                       | * 引用文献のカテゴリー | “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | “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 | “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 | “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 | “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 | “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） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 |  | “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 |  |
| * 引用文献のカテゴリー                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | “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                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | “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                                                                                                                  |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “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）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | “&” 同一パテントファミリー文献                                                                                                                                                                    |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                      |                                                                       |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 国際調査を完了した日<br>02.03.2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                      | 国際調査報告の発送日<br>17.03.2020                                              |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                      | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>田中 洋介 2W 3009<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3258 |              |                                                                 |                                |                                                 |                                        |                                                                     |                                                               |                   |                           |  |                                          |  |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/048939

| 引用文献 |              |    | 公表日        | パテントファミリー文献 |             |    | 公表日 |
|------|--------------|----|------------|-------------|-------------|----|-----|
| JP   | 2017-219519  | A  | 14.12.2017 | (ファミリーなし)   |             |    |     |
| JP   | 2017-219517  | A  | 14.12.2017 | (ファミリーなし)   |             |    |     |
| JP   | 2001-201471  | A  | 27.07.2001 | (ファミリーなし)   |             |    |     |
| JP   | 2011-163797  | A  | 25.08.2011 | (ファミリーなし)   |             |    |     |
| US   | 2003/0157722 | A1 | 21.08.2003 | WO          | 2001/025784 | A1 |     |