(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
2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/186122 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064689

(22) 国際出願日: 2016 年 5 月 18 日(18.05.2016)

(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 2015-102669 2015 年 5 月 20 日(20.05.2015) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 廣中　伸行 (HIRONAKA, Nobuyuki); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町１０番２４号　東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 大橋　英人 (OHASHI, Hideto); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町１０番２４号　東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 戸川　恵一朗 (TOGAWA, Keiichiro); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号　東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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)）

WO 2016/186122 A1

(54) **Title**: POLYESTER RESIN

(54) 発明の名称 : ポリエステル樹脂

(57) **Abstract**: The polyester resin according to the present invention, which comprises a dicarboxylic acid component and a diol component as structural units thereof, is a biomass resource-derived polyester resin having a considerably good polymer color and a good polymerizability and being characterized in that: the diol component contains a biomass resource-derived diol; and, when analyzed by gas chromatography, the biomass resource-derived diol contains 1,000 ppm or less of component A that is detected at a retention time of 14.4-14.6 minutes. The biomass resource-derived diol component is preferably ethylene glycol.

(57) 要約: 本発明は、ジカルボン酸成分及びジオール成分を構成単位とするポリエステル樹脂であって、該ジオール成分がバイオマス資源由来のジオールを含み、該バイオマス資源由来のジオールをガスクロマトグラフィーで分析した際に、リテンションタイムが１４．４～１４．６分で検出される成分Ａが１０００ｐｐｍ以下であることを特徴とし、顕著に良好なポリマーカラーと良好な重合性を持つバイオマス資源由来のポリエステル樹脂である。前記バイオマス資源由来のジオール成分は、エチレングリコールであることが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： ポリエステル樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、バイオマス資源由来の原料を使用したポリエステル樹脂に関し、特に品質改善されたポリエステル樹脂に関する。

背景技術

[0002] ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴと略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルム、シート、ボトル、エンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

[0003] ポリエステルは、分子構造内にカルボキシル末端を持つカルボン酸あるいはそのメチルエステル体、および分子構造内にヒドロキシル末端を持つグリコールから合成される。その製造方法としてＰＥＴを例にとると、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で任意の触媒を用いて重縮合することで得られる。

[0004] ポリエステルを製造する際、その原料として石油資源から得られるものを使用することが多い。石油資源から得られる原料を使用する場合、純度が高く、原料品質も安定しているため、得られるポリエステルの品質も安定し目標品質を得やすい。しかしながら石油資源の埋蔵量には限りがあり、可採年数が５０年程度と言われている通り将来的には枯渇する恐れがある。

[0005] これを受け、近年、環境を配慮してさまざまな用途で石油代替原料を使用する動きが強まっている。石油資源からバイオマス資源へ切り替えることが出来れば、石油資源の枯渇を回避することが可能となる。しかしながらバイオマス資源から得られる原料は、その合成や精製条件によっては不純物が生

成したり残留したりすることで、それらがポリエステルの不純物となり着色や耐熱性悪化など、石油資源由来原料を用いた場合には起こりえない品質悪化を引き起こすことが問題であった。

[0006] これまでに、発酵法を利用したバイオマス資源由来のグルコース、ブドウ糖、セルロース、油脂などからコハク酸、アジピン酸などのジカルボン酸を製造する技術が開発されてきた（特許文献１、非特許文献１、２、３参照）。しかしながら、これらのプロセスは、発酵により一旦ジカルボン酸を有機酸塩として得た後に中和、抽出、晶析等の工程を経て目的とするジカルボン酸を製造するプロセスである為、ジカルボン酸中には、バイオマス資源に含まれる窒素元素の他、発酵菌由来の窒素元素やアンモニアならびに金属カチオン等の多くの不純物が混入する特徴がある。

また、バイオマス資源由来ポリエステルの製造方法が開示されている（特許文献２）。ここでは、窒素や硫黄を精製により特定範囲とし、かつポリマー末端の酸価を制御することで加水分解性を改善したバイオマス資源由来ポリエステルが開示されているが、ポリマーのカラー、重合性、フレーバー性に問題がある。

[0007] カラー悪化に対しては、公知のポリエステル色調調整剤（染料、顔料など）や分解抑制剤（リン化合物）を添加することで、バイオマス資源由来原料を使用しても見かけ上の色調や耐熱性は改善することが可能となる。しかし生産工程が煩雑になったり、バイオマス資源由来原料の不純物量が不安定である場合には、それに応じた添加剤の添加量を調整する必要が出てくる。一方、重合性については金属触媒の増量や、温度アップなどの重合条件の変更が有効と考えられるが、これらはカラー悪化へと影響する。またフレーバー性については、原料由来によるところが大きく、改善するためにはバイオマス資源の不純物含有量を低減する必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００５－２７５３３号公報

特許文献2：特許５３９０２５５号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：未来材料、第１巻、第１１号、３１頁（２００１）

非特許文献2：Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ａｎｄ Ｂｉｏｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ Ｓｙｍｐ．Ｎｏ．１７（１９８６）３５５－３６３

非特許文献3：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ Ｎｏ．１１６（１９９４）３９９－４００

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述したような不純物を多く含有するバイオマス資源由来のジカルボン酸やジオールは、通常、更に精製処理により不純物量を低減させた上で用いられるが、本発明者らは、そのような精製処理を経たジカルボン酸やジオールにおいても、バイオマス資源に含まれる特定の不純物を減らすことでポリマーのカラー、重合性が改善されることを見いだした。

[0011] そこで、本発明の目的は、バイオマス資源由来のジオール成分を原料として用いる場合において、顕著に良好なポリマーカラーと重合性が良好なバイオマス資源由来ポリエステル樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、バイオマス資源由来のジオールを原料として用いた場合、該ジオールに含まれる不純物により、著しくポリマーのカラーや重合性が著しく低下するという知見を得た。そこで、該ジオール中の特定の不純物を低減することで、これらの問題点が解決されることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の要旨は、以下の通りである。

［１］ ジカルボン酸成分及びジオール成分を構成単位とするポリエステル樹脂であって、該ジオール成分がバイオマス資源由来のジオールを含み、該バイオマス資源由来のジオールをガスクロマトグラフィーで分析した際に、

リテンションタイムが１４．４～１４．６分で検出される成分Ａが１０００ｐｐｍ以下であることを特徴とするポリエステル樹脂。

［２］　前記バイオマス資源由来のジオール成分が、エチレングリコールである［１］に記載のポリエステル樹脂。

発明の効果

[0013]　本発明によれば、バイオマス資源由来のジオールをポリエステルの原料として用いる場合において、不純物により促進されるポリマーカラーの悪化、重合性の低下を抑え、ポリマーカラーや重合性が良好なポリエステルを提供することができる。また、この手法の開発は、環境問題、化石燃料資源の枯渇問題等の解決に大きく貢献し、実用的な物性を有する樹脂を提供することができる。特に、現在の大気圏の地球環境下で植生した天然材料から発酵等の手法により入手した、いわゆるジオール単位をポリエステルのモノマーとして使用するために、原料が非常に安価に入手できる。植物原料生産が各地に分散して多様化できるので、原料供給が非常に安定していること、および大気圏の地球環境下において為されるために、二酸化炭素の吸収および放出の物質収支の較差が比較的均衡している。しかも環境に非常に優しい、安全なポリエステルと認識できる。このような本発明のポリエステルは、材料の物性、構造および機能において評価できるばかりでなく、化石燃料由来のポリエステルには全く期待できない、リサイクルを含めた循環型社会の実現性を潜在的に保有する利点を有する。これは、従来型の化石燃料依存型の指向とは異なる、あらたな視点のポリエステル製造プロセスを提供するものであるから、新たな第２ステージのプラスチックという、全く新たな視点から、プラスチック材料の利用および発展に著しく寄与するものである。本発明のポリエステルは、土壌投棄をやめて仮に焼却処分しても、有害物、悪臭を発生することが少ない。

発明を実施するための形態

[0014]　以下、本発明につき詳細に説明する。

本発明の対象とするポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分およびジオー

ル成分を構成単位とするポリエステル樹脂である。該ポリエステル樹脂は、モノマー由来の不純物や重縮合時に用いた触媒成分等を含むもので、純粋なポリエステルと言う化学物質のみからなるものではなく一種の組成物と考えられるが、不純物や触媒成分等は微量であることから、本発明においては「ポリエステル樹脂」と表す。

[0015] ジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸を主成分とするものが好ましい。主成分とは、全ジカルボン酸単位に対して、通常５０モル％以上、好ましくは６０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、特に好ましくは９０モル％以上を示す。芳香族ジカルボン酸以外では、脂肪族ジカルボン酸が使用可能である。

ジカルボン酸成分をモノマーとして用いる際、ジカルボン酸化合物のほか、ジカルボン酸の誘導体も使用可能である。ジカルボン酸の誘導体としては、ジカルボン酸の低級アルキルエステル、具体的には、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びブチルエステル等が挙げられる。

[0016] 芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，３－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル－４，４’－ジカルボン酸、４，４’－ビフェニルエーテルジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－ｐ，ｐ’－ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられ、これらの中では、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、芳香族ジカルボン酸の誘導体としては、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレートが好ましい。

[0017] ジカルボン酸成分として、スルホン酸塩基を含有する成分も使用可能である。具体的には、５－スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、４－スルホナフタレン－２，７－ジカルボン酸、５〔４－スルホフェノキシ〕イソフタル酸などの金属塩、スルホイソフタル酸トリ－ｎ－ブチルデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ－ｎ－ブチルオクタデシルホスホニウム塩

、スルホイソフタル酸トリ－ｎ－ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ－ｎ－ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホイソフタル酸トリ－ｎ－ブチルドデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ－ｎ－ブチルデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ－ｎ－ブチルオクタデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ－ｎ－ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ－ｎ－ブチルテトラデシルホスホニウム塩、スルホテレフタル酸トリ－ｎ－ブチルドデシルホスホニウム塩、４－スルホナフタレン－２、７－ジカルボン酸トリ－ｎ－ブチルデシルホスホニウム塩、４－スルホナフタレン－２、７－ジカルボン酸トリ－ｎ－ブチルオクタデシルホスホニウム塩、４－スルホナフタレン－２、７－ジカルボン酸トリ－ｎ－ブチルヘキサデシルホスホニウム塩、４－スルホナフタレン－２、７－ジカルボン酸トリ－ｎ－ブチルテトラデシルホスホニウム塩、４－スルホナフタレン－２、７－ジカルボン酸トリ－ｎ－ブチルドデシルホスホニウム塩、等があげられる。５－スルホイソフタル酸，スルホテレフタル酸，４－スルホナフタレン－２，７－ジカルボン酸，５〔４－スルホフェノキシ〕イソフタル酸などの金属塩が好ましく、５－スルホイソフタル酸の金属塩が着色、重合性より好ましい傾向にある。

[0018] 脂肪族ジカルボン酸としては、具体的には、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸ならびにシクロヘキサンジカルボン酸等の、通常、炭素数が２以上４０以下の鎖状或いは脂環式ジカルボン酸が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸の誘導体として、上記脂肪族ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル及びブチルエステル等の低級アルキルエステルや例えば無水コハク酸等の上記脂肪族ジカルボン酸の環状酸無水物も使用できる。これらの内、脂肪族ジカルボン酸としては、得られる重合体の物性の面から、アジピン酸、コハク酸、ダイマー酸またはこれらの混合物が好ましく、コハク酸を主成分とするものが特に好ましい。脂肪族ジカルボン酸の誘導体としては、アジピン酸及びコハク酸のメチルエステル、またはこれらの混合物がより好ましい

。

[0019] 以上のジカルボン酸成分は、単独でも２種以上混合して使用することもできる。ジカルボン酸成分も入手が可能であれば、バイオマス由来の成分を用いることがより好ましい態様である。

ジカルボン酸成分及びジオール成分以外に、ヒドロキシカルボン酸成分やラクトン成分を共重合しても構わない。その使用量は、全モノマー成分に対して、３０モル％以下が好ましく、２０モル％以下がより好ましく、１０モル％以下がさらに好ましい。

[0020] ジオール成分としては、バイオマス資源から得られたジオールを含む。全ジオール成分に対して、バイオマス資源から得られたジオールは５０モル％以上が好ましく、６０モル％以上がより好ましく、７５モル％以上がさらに好ましい。

バイオマス資源から得られたジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール，１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール，２－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，２－シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。このうち、工業的にも安定して生産されているエチレングリコールが好ましい。

本発明において、バイオマスエチレングリコールとはバイオマス資源のみから製造したエチレングリコールであり、後述の手法にて測定して得られたバイオ化率の値がおよそ１００％のエチレングリコールのことを指す。ここで、バイオマス資源のみから製造した原料であっても、核実験などによる放射性炭素の人工的な導入や補正により、ちょうど１００％を示すとは限らないため、実質的には、石油資源由来のエチレングリコールを含有しないもの

を、バイオマスエチレングリコールと記載する。

[0021] バイオマス資源から得られたジオール以外のジオール成分としては、上記で挙げたジオールが好ましく用いられる。

[0022] ジオール成分として、スルホン酸塩基を含有する成分も使用可能である。具体的には、２－スルホ－１，４－ブタンジオール，２，５－ジメチル－３－スルホ－２，５－ヘキサンジオール等の金属塩などが挙げられる。

[0023] 本発明において、バイオマス資源とは、太陽エネルギーを使い、水と二酸化炭素から生成される再生可能な生物由来のカーボンニュートラルな有機性資源を指し、石炭、石油、天然ガスなどに由来する化石資源を除く資源のことを指す。

[0024] 本発明において、バイオマス資源はその発生形態から廃棄物系、未利用系、資源作物系の３種に分類される。バイオマス資源は具体的には、セルロース系作物（パルプ、ケナフ、麦わら、稲わら、古紙、製紙残渣など）、リグニン、木炭、堆肥、天然ゴム、綿花、サトウキビ、油脂（菜種油、綿実油、大豆油、ココナッツ油など）、グリセロール、炭水化物系作物（トウモロコシ、イモ類、小麦、米、キャッサバなど）、バガス、テルペン系化合物、パルプ黒液、生ごみ、排水汚泥などが挙げられる。また、バイオマス資源からグリコール化合物を製造する方法は、特に限定はされないが、菌類や細菌などの微生物などの働きを利用した生物学的処理方法、酸、アルカリ、触媒、熱エネルギー若しくは光エネルギーなどを利用した化学的処理方法、又は微細化、圧縮、マイクロ波処理若しくは電磁波処理など物理的処理方法など既知の方法が挙げられる。

[0025] バイオマス資源からエチレングリコールに変換する方法としては、種々の方法をあげることができる。その製造方法は特に限定されないが、まずバイオマス資源から菌類や細菌などの微生物などの働きを利用した生物学的処理方法、酸、アルカリ、触媒、熱エネルギー若しくは光エネルギーなどを利用した化学的処理方法、微細化、圧縮、マイクロ波処理若しくは電磁波処理など物理的処理方法など既知の方法を行う。これらの方法により得られた生成

物に対して、さらに触媒を用いて水素加熱分解反応を行い、精製する方法が挙げられる。

[0026] また別の方法の１つとして、サトウキビ、バガス、その他の炭水化物系作物などから生物学処理方法によりエタノールを製造し、更にこのエタノールからエチレンオキサイドを経て、精製する方法も挙げられる。このような手法により製造され、更に蒸留操作等により精製する方法も採用する事ができる。或いはバイオマス資源からエチレングリコールを得る別の方法として、以下の方法も挙げることができる。すなわちバイオマス資源からグリセロール、ソルビトール、キシリトール、グルコール、フルクトース又はセルロースなどに変換し、さらに触媒を用いて水素加熱分解反応により、それらの化合物からエチレングリコールと１，２－プロパンジオールの混合物を生成する方法である。又、更なる別の方法として、サトウキビ、バガス、炭水化物系作物などから生物学処理方法によりエタノールを製造し、更に、エチレンオキサイドを経て、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの混合物を生成する方法などが挙げられる。

[0027] 本発明においてバイオ化率とは、エチレングリコール、またはポリエステル構成全炭素原子中、１９５０年時点の循環炭素中の放射性炭素である^{14}Ｃ濃度を基準（この値を１００％と設定する）とした場合の^{14}Ｃ濃度の比率を表す。その放射性炭素である^{14}Ｃの濃度は、以下の測定方法（放射性炭素濃度測定）により測定する事ができる。すなわち^{14}Ｃの濃度測定は、タンデム加速器と質量分析計を組み合わせた加速器質量分析法（ＡＭＳ：Accelerator Mass Spectrometry）によって、分析する試料に含まれる炭素の同位体（具体的には^{12}Ｃ、^{13}Ｃ、^{14}Ｃが挙げられる。）を加速器により原子の重量差を利用して物理的に分離し、同位体の原子一つ一つの存在量を計測する方法である。

[0028] 炭素原子１モル（６．０２×１０^{23}個）中には、通常の炭素原子の約一兆分の一である約６．０２×１０^{11}個の^{14}Ｃが存在する。^{14}Ｃは放射性同位体と呼ばれ、その半減期は５７３０年で規則的に減少している。これらが全て

崩壊するには２２．６万年を要する。従って大気中の二酸化炭素等が植物等に取り込まれて固定化された後、２２．６万年以上が経過したと考えられる石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料においては、固定化当初はこれらの中にも含まれていた^{14}Ｃ元素は全てが崩壊している。故に２１世紀である現在は石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料においては、^{14}Ｃ元素は全く含まれていない。故に、これらの化石燃料を原料として生産された化学物質にも、^{14}Ｃ元素は全く含まれていない。一方、^{14}Ｃは宇宙線が大気中で原子核反応を行い、絶え間なく生成され、放射壊変による減少とがバランスし、地球の大気環境中では、^{14}Ｃの量は一定量となっている。

[0029] 一方、大気中の二酸化炭素が植物やそれを食する動物などに取り込まれて固定化された場合には、その取り込まれた状態では^{14}Ｃは新たに補充されることなく、^{14}Ｃの半減期に従って時間の経過とともに^{14}Ｃ濃度は一定の割合で低下する。このため、ジオール化合物中の^{14}Ｃ濃度を分析することにより、化石燃料などの化石資源を原料としたものか、或いはバイオマス資源を原料にしたジオール化合物か簡易に判別することが可能となる。また、この^{14}Ｃ濃度は１９５０年時点の自然界における循環炭素中の^{14}Ｃ濃度をmodern standard referenceとし、この^{14}Ｃ濃度を１００％とする基準を用いる事が通常行われる。現在のこのようにして測定される^{14}Ｃ濃度は、約１１０ｐＭＣ（percent Modern Carbon）前後の値であり、仮に試料として用いられているプラスチック等が１００％天然系（生物系）由来の物質で製造されたものであれば、１１０ｐＭＣ程度の値を示すことが知られている。この値が上述で言うバイオ化率１００％に相当する。一方、石油等の化石燃料由来の化学物質を用いてこの^{14}Ｃ濃度を測定した場合、ほぼ０ｐＭＣを示すことも知られている。この値が上述で言うバイオ化率０％に相当する。これらの値を利用して天然資源由来の化合物（バイオマス資源由来の化合物）／化石資源由来の化合物の混合比を算出する事が出来る様になる。

[0030] 更にこの^{14}Ｃ濃度の基準となるmodern standard referenceとしては、ＮＩＳＴ（National Institute of Standards and Technology：米国国立標準・

技術研究所）が発行した蓚酸標準体を用いる事が好ましく採用する事が出来る。この蓚酸中の炭素の比放射能（炭素１ｇ当たりの^{14}Ｃの放射能強度）を炭素同位体毎に分別し、^{13}Ｃについて一定値に補正して、西暦１９５０年から測定日までの減衰補正を施した値を標準の^{14}Ｃ濃度の値として用いている。

[0031] ジオール化合物中の^{14}Ｃ濃度の詳細な分析方法は、まずジオール化合物の前処理が必要となる。具体的にはジオール化合物に含まれる炭素を酸化処理し、すべて二酸化炭素へと変換する。更に、得られた二酸化炭素を水や窒素と分離し、二酸化炭素を還元処理し、固形炭素であるグラファイトへと変換する。この得られたグラファイトにＣｓ$^{+}$などの陽イオンを照射して炭素の負イオンを生成させる。引き続いて、タンデム加速器を用いてその炭素イオンを加速し、負イオンから陽イオンへ荷電変換させ、質量分析電磁石により^{12}Ｃ$^{3+}$、^{13}Ｃ$^{3+}$、^{14}Ｃ$^{3+}$の進行する軌道を分離し、分離した^{14}Ｃ$^{3+}$を静電分析器により測定を行う。

[0032] 本発明にて得られる、以下に示すような精製を経たバイオマスエチレングリコールを原料として使用したポリエステル樹脂は、ポリエステルの着色や重合性などが改善される傾向にある。精製方法としては限定されていないが、具体的には上記で得たバイオマスエチレングリコールを溶解性の違いで精製する方法、活性炭やイオン交換ポリマーで精製する方法、シリカゲル基材のカラムで精製する方法、超臨界カラムで精製する方法が挙げられ、好ましくは、イオン交換ポリマーやシリカゲル基材のカラムで精製する方法が好ましく、最も好ましくはシリカゲル基材のカラムで精製する方法が好ましい。また、上記の精製方法を組み合わせて使用しても良い。

[0033] バイオマスエチレングリコールをポリエステルの原料として使用した場合に、得られるポリエステルの色調、耐熱性を、石油資源由来エチレングリコールと同等とするためには、バイオマスエチレングリコールを後記する実施例に記載の条件下にてガスクロマトグラフィーで分析した際のリテンションタイムが、１４．４～１４．６分で検出される成分Ａが１０００ｐｐｍ以下

となるまで、上記のような精製を行う必要がある。ここで「ｐｐｍ」は、バイオマスエチレングリコール中に含まれる成分Ａを１，４－ブタンジオールに換算した場合の質量割合で表したものである。

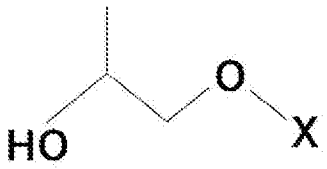
[0034] 上記精製が不十分、あるいは上記精製を行わずにバイオマスエチレングリコールをポリエステルの原料として使用した場合、得られるポリエステルの着色が発生したり、耐熱性が悪化する。特に、バイオマスエチレングリコールをガスクロマトグラフィーで分析した際のリテンションタイムが１４．４～１４．６分で検出される成分Ａが、１０００ｐｐｍより多い場合には、ポリエステルの着色や耐熱性悪化が顕著となり、好ましくない。また、バイオマスエチレングリコールを使用したポリエステル樹脂からなる中空容器に飲料などを充填した場合、上述の成分Ａの量と内容物のフレーバー性には関係性が見られ、成分Ａが１０００ｐｐｍより多い場合には、フレーバー性の悪化が見られる。以上の点から、前記成分Ａの上限は、１０００ｐｐｍ以下である必要がある。

バイオマスエチレングリコールをガスクロマトグラフィーで分析した際のリテンションタイムが１４．４～１４．６分で検出される成分Ａの含有量の下限は、０ｐｐｍであることが好ましいが、コストを度外視した精製は非現実的である。成分Ａの含有量の下限は、現実的には０．１ｐｐｍである。

[0035] バイオマスエチレングリコールをガスクロマトグラフィーで分析した際のリテンションタイムが１４．４～１４．６分で検出される成分Ａとは、構造を同定することはできていないが、リテンションタイムが１２．４～１２．６分に検出されるシクロペンタン－１，２－ジオン、およびリテンションタイムが１４．７～１４．９分に検出されるプロピレングリコール系成分の間のピークである。ここでいうプロピレングリコール系成分とは、構造は明確にはなっていないが、下記式１に示すようなプロピレングリコールの片方のヒドロキシル基が何らかの構造（下記式１のＸ）で置換され、エーテル結合となった化合物である。

[0036]

[化1]



（式１）

[0037] （ポリエステル樹脂の製造方法）

ポリエステル樹脂の製造方法としては、例えば、エステル交換法、直接エステル化法などでジカルボン酸成分とジオール成分を反応させてプレポリマーとした後、減圧下２５０～２９０℃で重縮合反応させる方法が挙げられる。この際にはエステル交換反応やエステル化反応の触媒、重縮合反応触媒を適宜用いることができる。

[0038] エステル交換反応触媒としてはＺｎ，Ｃｄ，Ｍｇ，Ｍｎ，Ｃｏ，Ｃａ，Ｂａなどの脂肪酸塩、炭酸塩や、Ｐｂ，Ｚｎ，Ｓｂ，Ｇｅなどの酸化物等が挙げられる。

[0039] ポリエステルを重合する際の重縮合触媒としては一般に用いられているものいずれでも良く、例えばＡｌ化合物、Ｓｂ化合物、Ｇｅ化合物、Ｔｉ化合物が挙げられる。

[0040] アルミニウム化合物は単独では活性が低く、他の金属との組合せにより触媒活性を上げたものが好ましい。Ａｌ／Ｃｏ、Ａｌ／Ｌｉ、Ａｌ／Ｎａ、Ａｌ／Ｍｇ等が好ましく用いられる。また、Ａｌもしくは、Ａｌと他の金属と組み合わせたものにさらに、リン化合物を組合せて触媒活性を向上したものが好ましい。好ましいリン化合物は、$Ａｒ－ＣＨ_{2}－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＨ）_{2}$（Ａｒはアリール基を表し、ヒンダードフェノール構造となったものが特に好ましい）で示される芳香族基を分子内に持つホスホン酸類であり、これらのアルキルエステル、塩化合物も含む。

[0041] ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

[0042] チタン化合物としては、テトラ－ｎ－プロピルチタネート、テトライソプ

ロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、蓚酸チタン、フタル酸チタネート、トリメリット酸チタネート、ピロメリット酸チタネート等が挙げられ、これらのうちテトラ－ｎ－ブトキシチタネート、トリメリット酸チタネートが好ましい。特に耐黄変性、熱安定性の面でトリメリット酸チタネートが好ましい。

[0043] アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。

[0044] さらに、ポリエステル樹脂の使用目的に応じて、無機粒子、蛍光増白剤、紫外線防止剤、赤外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤などの添加物を含んでいても良い。

[0045] 本発明で得られるポリエステル樹脂の製造方法について、以下に一例を示す。なお、本発明のポリエステル樹脂は、これに限るものではない。

[0046] ３基の連続エステル化反応槽および３基の重縮合反応槽よりなる連続式ポリエステル製造装置に高純度テレフタル酸１質量部に対してエチレングリコール０．７５質量部をスラリー調製槽に連続的に供給する。また、同時に触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を、ポリエステル中の酸成分に対しアンチモン原子として０．０５モル％となるようスラリーに添加する。調製されスラリーを連続的に供給し第１エステル化槽が反応温度２５０℃、１１０ｋＰａ、第２エステル化反応槽が２６０℃、１０５ｋＰａ、第３エステル化反応槽が２６０℃、１０５ｋＰａとして、第２エステル化反応槽にエチレングルコール０．０１５質量部を連続的に投入しポリエステルオリゴマーを得る。該オリゴマーを、初期重縮合反応槽が２６５℃、９ｋＰａ、中期重縮合反応槽が２６５～２６８℃、０．７ｋＰａ、最終重縮合反応槽が２７３℃、１３．３Ｐａの条件下で重縮合する。

[0047] 重縮合後のポリエステル樹脂は反応容器から取り出され、冷却して固体状

とする。一般的には、ストランド状に取り出されて冷却水中で固化もしくは半固形状とした後にストランドカッターで切断する方法、水中に押し出しながら水中カッターで切断する方法などが採用され、ペレットとなる。

[0048] 得られたポリエステルペレットは、用途や目的に応じ固相重合を行うことができる。ポリエステルペレットは、固相重合の前に予め予備結晶化しておくことが望ましい。このような予備結晶化は、ポリエステルペレットを乾燥状態で通常１００～２００℃、１分～４時間加熱することによって行うことができる。加熱温度はポリエステルを構成する成分に合わせて、ペレット同士が融着しないよう、適当な条件とすることができる。またこのような予備結晶化は、真空状態、および不活性ガス雰囲気下で行うことができる。不活性ガス雰囲気下で予備結晶化を行う場合、不活性ガス中の酸素濃度が１０ｐｐｍ以下であることが好ましい。不活性ガス雰囲気中で予備結晶化を行う場合、酸素濃度が１０ｐｐｍより大きいと、予備結晶化中に熱酸化劣化が起こるため、好ましくない。予備結晶化されたポリエステルペレットは、結晶化度が２０～５０％であることが望ましい。なお、予備結晶化工程によって固相重合は進行せず、予備結晶化前後での極限粘度（ＩＶ）の差は、通常０．０６ｄｌ／ｇ以下である。また、予備結晶化後の水分率は、１００ｐｐｍ以下とすることが望ましい。１００ｐｐｍより大きいと、後述する固相重合の際に、加水分解によるＩＶ低下が起こり、好ましくない。

以上のように、予備結晶化を行ったポリエステルペレットを、続いて固相重合する。

[0049] 固相重合工程は、不活性ガス流通下、または高真空下において、温度が１５０～２５０℃の条件下で行われる。固相重合工程の加熱温度も、ポリエステルを構成する成分に合わせて、ペレット同士が融着しないよう、適当な条件とすることができる。得られたポリエステル樹脂の使用目的によって、最終的な到達ＩＶを、固相重合時間などにより調整することができる。

本発明のポリエステル樹脂の極限粘度は、０．５～１．５ｄｌ／ｇであることが好ましく、０．６～１．２ｄｌ／ｇであることがより好ましい。

実施例

[0050] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

＜評価方法＞

（バイオマスエチレングリコール中の成分Ａの分析方法）

ガスクロマトグラフィー／水素炎イオン化型検出器法による定量分析を行った。島津製作所製ガスクロマト分析装置「ＧＣ－２０１０Ｐｌｕｓ」にて、Ａｇｉｌｅｎｔ社製カラム「ＨＰ－ＩＮＮＯＷＡＸ（長さ３０ｍ、内径０．５３ｍｍ、膜厚１．０μｍ）」を使用した。成分Ａの定量は、１，４－ブタンジオール換算にて成分Ａを定量した。つまり、１，４－ブタンジオールについて「ＧＣピーク面積／溶液濃度（μｇ／ｍＬ）」の検量線をとっておき、成分Ａのピーク面積からＡの濃度（μｇ／ｍＬ）を算出した。測定時の条件は、注入口温度２５０℃、キャリアガスはヘリウム、カラム線速度４０ｃｍ／ｓｅｃ、スプリット比５とした。またカラムオーブン温度は、５０℃で２分間保持した後、毎分１５℃で２４０℃まで昇温し、２４０℃で２０分間保持した。さらに水素炎イオン化型検出器温度は２５０℃とした。このような条件において、リテンションタイムが１４．４～１４．６分で検出された成分を、成分Ａとした。標準１，４－ブタンジオールは１，４－ブタンジオールをメタノールで希釈し、エチレングリコールと同条件で分析した。

[0051] （極限粘度（ＩＶ）の評価方法）

ポリエステル樹脂サンプル０．１ｇを精秤し、２５ｍＬのフェノール／テトラクロロエタン＝３／２（質量比）の混合溶媒に溶解し、オストワルド粘度計を用いて３０℃で測定した。

[0052] （色調の評価方法）

色差計（日本電色工業（株）製、ＺＥ－２０００）を用いて、ポリエステル樹脂のペレットの色差（Ｌ、ａ、ｂ）を測定した。ペレットは測定セルに入れて反射法で測定した。

[0053] （耐熱性の評価方法）

ポリエステル樹脂（極限粘度が［ＩＶ］$_i$）を冷凍粉砕して２０メッシュ以下の粉末にした。この粉末を１３０℃で１２時間真空乾燥し、粉末３００ｍｇを内径約８ｍｍ、長さ約１４０ｍｍのガラス試験管に入れ７０℃で１２時間真空乾燥した。次いで、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、２３０℃の塩バスに浸漬して１５分間加熱した後の極限粘度［ＩＶ］$_{f1}$を測定した。この結果を利用し、耐熱性の指標としてＴＯＳを以下の式に従い算出した。ただし、［ＩＶ］$_i$および［ＩＶ］$_{f1}$はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のＩＶ（ｄＬ／ｇ）を指す。冷凍粉砕は、フリーザーミル（米国スペックス社製、６７５０型）を用いて行った。専用セルに約２ｇのポリエステル樹脂と専用のインパクターを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約１０分間保持し、次いでＲＡＴＥ１０（インパクターが１秒間に約２０回前後する）で５分間粉砕を行った。

$TOS = 0.245\{[IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47}\}$

ＴＯＳの値が小さい程、耐熱性が高いと判断できる。

[0054]（官能試験（フレーバー性））

ヤマト科学製真空乾燥器ＤＰ６１型を用いて、予め減圧乾燥したポリエステル樹脂チップを用い、成形中にチップの吸湿を防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス（窒素ガス）パージを行った。

Ｍ－１５０Ｃ（ＤＭ）射出成形機による可塑化条件としては、フィードスクリュウ回転数：７０％、スクリュウ回転数：１２０ｒｐｍ、背圧：０．５ＭＰａ、金型温度：５０℃、シリンダー温度はホッパー直下から順に４５℃、２５０℃、以降ノズルを含め２９０℃に設定して段付き成形板を成形し、得られた成形板のうち３ｍｍ板を切り出した。この３ｍｍ板を７０℃のイオン交換水に浸漬させ、その容器を密栓し、３０分保持した。室温へ冷却し１ケ月間放置し、開栓後風味、臭い等の試験を行った。比較用のブランクとして、イオン交換水を使用した。官能試験は１０人のパネラーにより次の基準により点数付けし、平均値で比較した。

２点：異味、臭いを感じない。１点：ブランクとの差を感じる。０点：ブラ

ンクとの非常に大きな差を感じる。

○：１．７点以上　△：１．０点以上１．７点未満　×：１．０点未満

[0055] ＜原料の調製方法＞

（バイオマスエチレングリコール精製例１）

バイオマスエチレングリコールは、イオン交換ポリマーやシリカゲル基材のＯＤＳカラム（オクタデシルシリル基を化学結合にて修飾したシリカゲル担体が充填されたカラム）にて精製することで、ガスクロマトグラフィー法でリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａを効果的に低減させることが出来る。一般的な方法、すなわちサトウキビから発酵法を利用し糖類、さらにはエタノールを経て得られたバイオマスエチレングリコールは、ガスクロマトグラフィー法でリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａが１３２５ｐｐｍであった。このバイオマスエチレングリコールを、イオン交換ポリマーで精製した後にシリカゲル基材のＯＤＳカラムで３回精製することで、成分Ａが検出限界である０．１ｐｐｍのバイオマスエチレングリコールを得た。

[0056] （バイオマスエチレングリコール精製例２）

サトウキビから発酵法を利用し糖類、さらにはエタノールを経て得られたバイオマスエチレングリコールを、シリカゲル基材のＯＤＳカラムで３回精製することで、ガスクロマトグラフィー法でリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａが５４ｐｐｍであるバイオマスエチレングリコールを得た。

[0057] （バイオマスエチレングリコール精製例３）

サトウキビから発酵法を利用し糖類、さらにはエタノールを経て得られたバイオマスエチレングリコールを、シリカゲル基材のＯＤＳカラムで２回精製することで、ガスクロマトグラフィー法でリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａが３２８ｐｐｍであるバイオマスエチレングリコールを得た。

[0058] （バイオマスエチレングリコール精製例４）

サトウキビから発酵法を利用し糖類、さらにはエタノールを経て得られたバイオマスエチレングリコールを、シリカゲル基材のＯＤＳカラムで１回精製することで、ガスクロマトグラフィー法でリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａが９７４ｐｐｍであるバイオマスエチレングリコールを得た。

[0059]（実施例１）

撹拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸、バイオマスエチレングリコール精製例１で得たバイオマスエチレングリコール、さらに触媒として、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を、得られるポリエステルの質量に対しアンチモン原子として１８０ｐｐｍとなるよう加え、２４０℃、ゲージ圧３．５ＭＰａで、エステル化で生成する水を逐次除去しながら２時間エステル化反応を行った。続いて、１時間で系の温度を２８０℃まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて１５０Ｐａとし、この条件下でさらに１時間重縮合反応を行い、ＩＶ＝０．６３ｄｌ／ｇのポリエステル樹脂を得た。

[0060]（実施例２）

バイオマスエチレングリコール精製例２で得たバイオマスエチレングリコールを原料として使用すること以外は実施例１と同様に反応を行い、ＩＶ＝０．６２ｄｌ／ｇのポリエステル樹脂を得た。

[0061]（実施例３）

バイオマスエチレングリコール精製例３で得たバイオマスエチレングリコールを原料として使用すること以外は実施例１と同様に反応を行い、ＩＶ＝０．６３ｄｌ／ｇのポリエステル樹脂を得た。

[0062]（実施例４）

バイオマスエチレングリコール精製例４で得たバイオマスエチレングリコールを原料として使用すること以外は実施例１と同様に反応を行い、ＩＶ＝０．６２ｄｌ／ｇのポリエステル樹脂を得た。

[0063]（参考例１）

撹拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸、ガスクロマトグラフィー法でリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａの無い石油由来のエチレングリコールを原料として使用すること以外は、実施例１と同様に反応を行い、ＩＶ＝０．６３ｄｌ／ｇのポリエステル樹脂を得た。

[0064] （比較例１）

サトウキビから発酵法を利用し糖類、さらにはエタノールを経て得られたバイオマスエチレングリコールで、ガスクロマトグラフィー法でリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａが１３２５ｐｐｍであったバイオマスエチレングリコールをそのまま原料として使用すること以外は、実施例１と同様に反応を行い、ＩＶ＝０．５６ｄｌ／ｇのポリエステル樹脂を得た。

[0065] （実施例５）

撹拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブにテレフタル酸、バイオマスエチレングリコール精製例４で得たバイオマスエチレングリコールをジオール成分全体のうち８０モル％、またガスクロマトグラフィー法でリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａの無い石油由来のネオペンチルグリコールを、ジオール成分全体のうち２０モル％となるように原料として添加した。さらに触媒として、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を、得られるポリエステルの質量に対しアンチモン原子として１８０ｐｐｍとなるよう加え、２４０℃、ゲージ圧３．５ＭＰａで、エステル化で生成する水を逐次除去しながら２時間エステル化反応を行った。続いて、１時間で系の温度を２８０℃まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて１５０Ｐａとし、この条件下でさらに２時間重縮合反応を行い、ＩＶ＝０．７２ｄｌ／ｇのネオペンチルグリコール共重合ポリエステル樹脂を得た。

[0066] （参考例２）

バイオマスエチレングリコールの代わりに、ガスクロマトグラフィー法で

リテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａの無い石油由来のエチレングリコールを原料として使用すること以外は、実施例５と同様に反応を行い、ＩＶ＝０．７１ｄｌ／ｇのネオペンチルグリコール共重合ポリエステル樹脂を得た。

[0067] 実施例、比較例及び参考例により得られたポリエステル樹脂の特性を表１に示す。

[0068] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	参考例1	参考例2
エチレングリコール中成分A含有量(ppm)		0.1	54	328	974	974	1325	0	0
ポリエステル樹脂組成	テレフタル酸（mol%）	100	100	100	100	100	100	100	100
	エチレングリコール（mol%）	100	100	100	100	80	100	100	80
	ネオペンチルグリコール（mol%）					20			20
IV(dl／g)		0.63	0.62	0.63	0.62	0.72	0.56	0.63	0.71
重合温度(℃)		280	280	280	280	280	280	280	280
Co−b		0.4	0.5	0.6	0.4	2.5	1.4	0.6	2.4
Co−L		55.2	54.5	55.0	54.2	51.3	53.4	54.9	51.0
TOS		0.24	0.25	0.24	0.23	0.31	0.31	0.24	0.32
フレーバー性		○	○	○	○	○	×	○	○

[0069] ガスクロマトグラフィーでリテンションタイムが１４．５分に検出される成分Ａが１０００ｐｐｍ以下の範囲にあるバイオマスエチレングリコールを使用することで、ポリエステル樹脂を得るための重合活性、および得られたポリエステルのカラー、耐熱性、フレーバー性は、石油由来エチレングリコールを使用する場合と同等であった。

産業上の利用可能性

[0070] バイオマス資源由来の原料を使用した場合でも、本発明のように色調、フレーバー性などが改善されたポリエステル樹脂を得ることができれば、要求品質レベルの高い飲料用中空容器をはじめ、用途に限定されることなく、これまでポリエステルが展開されてきた様々な用途に適用することが可能となり、ひいては、石油資源を使用することにより引き起こされる環境問題の解決に貢献することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1] ジカルボン酸成分及びジオール成分を構成単位とするポリエステル樹脂であって、該ジオール成分がバイオマス資源由来のジオールを含み、該バイオマス資源由来のジオールをガスクロマトグラフィーで分析した際に、リテンションタイムが１４．４～１４．６分で検出される成分Ａが１０００ｐｐｍ以下であることを特徴とするポリエステル樹脂。

[請求項2] 前記バイオマス資源由来のジオール成分が、エチレングリコールである請求項１に記載のポリエステル樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/064689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/16(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G63/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-500215 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims; paragraphs [0002], [0021], [0046] & US 2004/0260125 A1 claims; paragraphs [0003], [0021], [0053] & WO 2004/101482 A2 & EP 1620378 A2 & CA 2522774 A & KR 10-2006-0017601 A & CN 1819983 A	1 2

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 June 2016 (29.06.16)	12 July 2016 (12.07.16)
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

International application No.
PCT/JP2016/064689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/035559 A1 (Toray Industries, Inc.), 14 March 2013 (14.03.2013), claims; paragraphs [0003] to [0009], [0024] to [0029]; examples & JP 5316725 B & US 2014/0058059 A1 claims; paragraphs [0003] to [0008], [0018] to [0029]; examples & WO 2013/035559 A & WO 2013/035559 A1 & EP 2684906 A1 & KR 10-2013-0116369 A & CA 2834247 A & CN 103502303 A & TW 201319116 A	1,2
X A	WO 2013/183590 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims; examples & JP 2014-12822 A & US 2015/0087034 A1 claims; examples & WO 2013/183590 A1 & EP 2857435 A1 & CA 2875771 A & CN 104540873 A & KR 10-2015-0035770 A & TW 201402644 A	1 2
A	JP 2013-28657 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), entire text (Family: none)	1,2
A	JP 2014-129512 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 July 2014 (10.07.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1,2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６４６８９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2007-500215 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）2007.01.11，特許請求の範囲，［０００２］，［００２１］，［００４６］ & US 2004/0260125 A1，特許請求の範囲，［０００３］，［００２１］，［００５３］ & WO 2004/101482 A2 & EP 1620378 A2 & CA 2522774 A & KR 10-2006-0017601 A & CN 1819983 A	1 2
X	WO 2013/035559 A1（東レ株式会社）2013.03.14，特許請求の範囲，［０００３］～［０００９］，［００２４］～［００２９］，実施例 & JP 5316725 B & US 2014/0058059 A1，特許請求の範囲，［０００３］	１，２

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２９．０６．２０１６	１２．０７．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９１２１
藤井　勲
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	～［０００８］,［００１８］～［００２９］，実施例 & WO 2013/035559 A & WO 2013/035559 A1 & EP 2684906 A1 & KR 10-2013-0116369 A & CA 2834247 A & CN 103502303 A & TW 201319116 A	
X	WO 2013/183590 A1（三菱化学株式会社）2013.12.12，特許請求の範囲，実施例 & JP 2014-12822 A & US 2015/0087034 A1，特許請求の範囲，実施例 & WO 2013/183590 A1 & EP 2857435 A1 & CA 2875771 A & CN 104540873 A & KR 10-2015-0035770 A & TW 201402644 A	１
A		２
A	JP 2013-28657 A（三菱化学株式会社）2013.02.07，全文（ファミリーなし）	１，２
A	JP 2014-129512 A（三菱化学株式会社）2014.07.10，全文全図（ファミリーなし）	１，２