

(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
2025年1月30日(30.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/022936 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/02 (2006.01) C08K 5/5377 (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01) C08K 5/5393 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01)

堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社
内 Shiga (JP). 玉城 勇気(TAMASHIRO, Yuki);
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号
東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023777

(22) 国際出願日: 2024年7月1日(01.07.2024)

(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 2023-119425 2023年7月21日(21.07.2023) JP

(71) 出願人: 東洋紡エムシー株式会社(TOYOBO MC
CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大
阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツ
インタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 住野 翔郷(SUMINO, Shogo); 〒5200292
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
エムシー株式会社内 Shiga (JP). 赤石 卓也
(AKAISHI, Takuya); 〒5200292 滋賀県大津市

(74) 代理人: 風早 信昭, 外(KAZAHAYA, Nobuaki et
al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目
6番20号 新栄ビル 6階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POLYESTER ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリエステルエラストマー組成物

(57) Abstract: The present invention provides a polyester elastomer which is derived and polymerized from a PTMG made from a biomass resource and including fluorine atoms, and from which it is possible to mass-produce a molded product having excellent heat resistance without undergoing foaming in mid-course of casting the polyester elastomer after polymerization and having a superior color tone and a superior reduced viscosity. This polyester elastomer composition contains a polyester elastomer in which a hard segment formed of a polyester including, as constituent components, an aromatic dicarboxylic acid and an aliphatic and/or alicyclic diol is bound to a soft segment including an aliphatic polyether as a constituent component. The aromatic dicarboxylic acid and the aliphatic and/or alicyclic diol are made from a fossil fuel resource, and the aliphatic polyether is a polytetramethylene ether glycol made from a biomass resource and including fluorine atoms. A peroxide degradation agent is included at a proportion of 0.01-1 part by mass with respect to 100 parts by mass of the polyester elastomer.

(57) 要約: フッ素原子を含有するバイオマス資源由来のPTMGから誘導して重合されたポリエステルエラストマーにおいて、耐熱性に優れており、ポリエステルエラストマーの重合後のキャストイング途中に発泡することなく成型品の量産が可能であり、さらには還元粘度や色味に優れるものを提供する。芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び／又は脂環族ジオールを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテルを構成成分とするソフトセグメントが結合したポリエステルエラストマーを含むポリエステルエラストマー組成物であって、前記芳香族ジカルボン酸と前記脂肪族及び／又は脂環族ジオールが化石燃料資源由来であり、前記脂肪族ポリエーテルがバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールであり、かつフッ素原子を含有し、過酸化剤分解剤が前記ポリエステルエラストマー100質量部に対して0.01～1質量部の割合で含有されている。

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称： ポリエステルエラストマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、バイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）から誘導して重合されたポリエステルエラストマーを含有するポリエステルエラストマー組成物に関し、特に、耐熱性に優れており、ポリエステルエラストマーの重合後のキャストイング途中に発泡することなくペレット品の量産が可能であり、さらには還元粘度や色味に優れる、バイオマス資源由来のポリエステルエラストマーを含有するポリエステルエラストマー組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリエステルエラストマーは、射出成形性、押出成形性に優れ、機械的強度が高く、弾性回復性、耐衝撃性、柔軟性などのゴムの性質、耐熱性と耐寒性に優れる材料として、自動車部品、電気・電子部品、繊維、フィルム、スポーツ部品など幅広い用途に使用されている。

[0003] 近年の化石燃料資源の枯渇への危惧、大気中の二酸化炭素の増加という世界規模での環境問題の背景から、各種ポリマーのバイオマス化が進められている。例えばポリエステルエラストマーのソフトセグメントとして、バイオマス資源由来のPTMGが使用されている。バイオマス資源は、再生可能な資源であるため、SDGsやカーボンニュートラルの観点から、今後のポリマー開発において重要な設計思想になると考えられる。

[0004] 市販のバイオマス資源由来のPTMGは、バッチ法でフッ素系触媒を使用して製造されるため、末端の水酸基の代わりにフッ素原子が混入する。このフッ素原子を含有するPTMGから誘導してポリエステルエラストマーを重合すると、ポリマーの耐熱性が悪化する。

[0005] 特許文献1では、かかるフッ素原子による耐熱性悪化の問題に対して、フッ素含有量が100ppm以下のPTMGを使用することを提案している。

そして、かかる低フッ素含有量のPTMGの生成のために、フッ素系以外の強酸触媒を使用する方法や、フッ素系触媒を使用する場合は重合後にアルカリ性の水系溶媒で洗浄してフッ素系不純物を除去することを提案している。しかしながら、前者の方法は、バイオマス資源由来のPTMGには使用できないし、後者の方法でも工業用排水面の負荷が大きいため、バイオマス資源由来のPTMGの製造工程には採用されていない。

[0006] また、特許文献2では、フッ素含有量の少ないPTMGを得るために脱水に必要とされる量よりも大量の発煙硫酸を添加することを提案している。しかしながら、この方法もまた、工業排水面の負荷が非常に大きく、生産性が悪いため、バイオマス資源由来のPTMGの製造工程には採用されていない。

[0007] また、特許文献3では、フッ素含有量が100ppm以下（好ましくは20ppm以下）のPTMGを得るためにフッ素系以外の強酸触媒を使用したり、アルカリ性の水系溶媒で洗浄したりしてフッ素系の不純物を除去する以外に、PTMGから誘導して重合されたポリエステルエラストマー中のテトラヒドロフラン含有量を低減させて耐熱性を向上させるために、PTMG中に5～20ppmのリン酸を含有させることを提案している。しかしながら、このリン酸含有の方法は、重合用触媒を失活させることによりテトラヒドロフランの生成量を低減させ、結果としてキャストイング中の発泡が起こるまでの時間を遅延したのみであり、リン酸はフッ素原子の存在により生じる過酸化物には作用しないため、発泡自体を抑制できてはいない。また、特許文献3の実施例では、フッ素含有量が20ppm未満のPTMGを使用した時しか耐熱性の改善が見られていない。

[0008] 現在では、化石燃料資源由来のPTMGは、連続法でフッ素系触媒を使用せずに良好に量産されるため、フッ素原子含有に起因する上述の問題は解決されている。しかしながら、上述のように市販のバイオマス資源由来のPTMGを使用する場合、PTMG中にフッ素原子が20～200ppm程度含まれていることから、依然として上述の問題が存在する。従って、バイオ

ス資源由来のPTMGをそのまま誘導してポリエステルエラストマーを重合すると、得られるポリエステルエラストマーの耐熱性が低く、重合後の反応缶内での熱滞留によって、ペレット品を製造するためのキャストイング途中で発泡してしまい、一度に多量のサンプルを得ることが非常に困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭57-117527号公報

特許文献2：特開平6-206998号公報

特許文献3：特開平8-302000号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、かかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的は、フッ素原子を含有するバイオマス資源由来のPTMGから誘導して重合されたポリエステルエラストマーを使用しながらも、耐熱性に優れており、ポリエステルエラストマーの重合後のキャストイング途中で発泡することなくペレット品の量産が可能であり、さらには還元粘度や色味に優れる、バイオマス資源由来のポリエステルエラストマーを含有するポリエステルエラストマー組成物及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記目的を達成するために、フッ素原子を含有するバイオマス資源由来PTMGから誘導して重合されたポリエステルエラストマーの耐熱性の低下、特に成型品の製造時のキャストイング途中の発泡の原因について鋭意検討した結果、PTMG中のフッ素原子によってキャストイング中に過酸化物の生成が促進され、その過酸化物が原因で耐熱性が悪化し、キャストイング途中で発泡が起こることを見出した。そして、この知見に基づいて過酸化物の生成を抑制するために、過酸化物分解剤を重合後に特定量添加す

ることにより、キャストニング途中に起こる発泡を抑制して耐熱性の悪化を防止できることを見出した。

[0012] 即ち、本発明は、これらの知見に基づいて完成したものであり、下記の（１）～（６）を構成するものである。

（１）芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び／又は脂環族ジオールを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテルを構成成分とするソフトセグメントが結合したポリエステルエラストマーを含むポリエステルエラストマー組成物であって、前記芳香族ジカルボン酸と前記脂肪族及び／又は脂環族ジオールが化石燃料資源由来であり、前記脂肪族ポリエーテルがバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールであり、かつフッ素原子を含有し、過酸化剤分解剤が前記ポリエステルエラストマー１００質量部に対して０．０１～１質量部の割合で含有されていることを特徴とするポリエステルエラストマー組成物。

（２）脂肪族ポリエーテルがフッ素原子を２０～２００ｐｐｍの割合で含有することを特徴とする（１）に記載のポリエステルエラストマー組成物。

（３）過酸化剤分解剤がホスホナイト、ホスファイト、及びヒンダードアミン系安定剤からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする（１）に記載のポリエステルエラストマー組成物。

（４）ポリエステルエラストマー組成物の還元粘度が１．２ｄｌ／ｇ以上であることを特徴とする（１）に記載のポリエステルエラストマー組成物。

（５）ポリエステルエラストマー組成物のＣｏ－ｂ値が７以下であることを特徴とする（１）に記載のポリエステルエラストマー組成物。

（６）過酸化剤分解剤がポリエステルエラストマーの重合完了後のキャストニング前に添加されることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載のポリエステルエラストマー組成物の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明のポリエステルエラストマー組成物では、フッ素原子を含有するバイオマス資源由来のＰＴＭＧから誘導して重合されたポリエステルエラスト

マーが使用されているにもかかわらず、過酸化剤分解剤の配合により、フッ素原子によるキャストリング中の過酸化剤の生成が抑制されているため、耐熱性が高く、ポリエステルエラストマーの重合後のキャストリング途中に発泡することがなく、ペレット品の量産が可能である。また、本発明のポリエステルエラストマー組成物では、ポリエステルエラストマーの原料としてバイオマス資源由来のPTMGが使用されているにもかかわらず、還元粘度や色味に優れる。従って、本発明のポリエステルエラストマー組成物は、バイオマス資源由来のPTMGを原料として良好に使用できるため、化石燃料資源の枯渇等の世界的な環境問題の解決に大きく貢献するものである。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のポリエステルエラストマー組成物は、化石燃料資源由来の芳香族ジカルボン酸と化石燃料資源由来の脂肪族及び／又は脂環族ジオールとを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、フッ素原子を含有するバイオマス資源由来のPTMGを構成成分とするソフトセグメントが結合したポリエステルエラストマーを含むものであり、過酸化剤分解剤がポリエステルエラストマー100質量部に対して0.01～1質量部の割合で含有されていることを特徴とする。

[0015] ポリエステルエラストマーのハードセグメントのポリエステルを構成する芳香族ジカルボン酸としては、通常の芳香族ジカルボン酸が広く用いられ、主たる芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸（異性体の中では2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい）であることが好ましい。これらの芳香族ジカルボン酸の含有量は、ハードセグメントのポリエステルを構成する全ジカルボン酸中、70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましく、100モル%であっても良い。テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分としては、ジフェニルジカルボン酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸

などの脂環族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。これらは、樹脂の融点を大きく低下させない範囲で用いられることができ、その量は全酸成分の30モル%以下が好ましく、より好ましくは20モル%以下であり、さらに好ましくは10モル%以下であり、0モル%であっても良い。これらジカルボン酸をポリエステルエラストマーの原料として用いる場合は、ジカルボン酸のエステル体であっても良い。例えば、原料としては、テレフタル酸も使用可能であり、テレフタル酸ジメチルも使用可能である。

[0016] また、ハードセグメントのポリエステルを構成する脂肪族又は脂環族ジオールとしては、一般の脂肪族又は脂環族ジオールが広く用いられ、特に限定されないが、主として炭素数2～8のアルキレングリコール類であることが好ましい。具体的には、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。これらの中でも、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールのいずれかであることが好ましい。

[0017] 上記のハードセグメントのポリエステルを構成する成分としては、ブチレンテレフタレート単位（テレフタル酸と1,4-ブタンジオールからなる単位）あるいはブチレンナフタレート単位（2,6-ナフタレンジカルボン酸と1,4-ブタンジオールからなる単位）よりなるものが、物性、成形性、コストパフォーマンスの点から好ましい。

[0018] また、ポリエステルエラストマーのハードセグメントを構成するポリエステルとして好適な芳香族ポリエステルを事前に製造し、その後ソフトセグメント成分と共重合させる場合、該芳香族ポリエステルは、通常のポリエステルの製造法に従って容易に得ることができる。また、かかるポリエステルは、数平均分子量10000～40000を有しているものが好ましい。本発明では、ハードセグメントを構成する前記芳香族ジカルボン酸と前記脂肪族及び／又は脂環族ジオールは、化石燃料資源由来のものを使用する。

- [0019] ポリエステルエラストマーのソフトセグメントを構成する脂肪族ポリエーテルとしては、PTMGを使用する。本発明で使用するPTMGは、バイオマス資源由来のものである。かかるPTMGとしては、市販のものを入手して使用することができ、例えば、三菱ケミカル製のBioPTMG1000、BioPTMG2000等が好ましく用いられる。バイオマス資源由来のPTMGは、バッチ式でフッ素系触媒を使用して製造されるため、末端の水酸基の代わりにフッ素原子が混入する。そのため、本発明で使用するPTMGもフッ素原子を含有する。その含有量は、一般的に20～200ppmであり、さらには40～180ppm、特に50～160ppmである。
- [0020] PTMGの数平均分子量は、好ましくは500～4000、より好ましくは700～3000、さらに好ましくは800～2500である。数平均分子量が上記範囲未満であると、エラストマー特性を発現しにくい場合がある。一方、数平均分子量が上記範囲を超えると、ハードセグメント成分との相溶性が低下し、ブロック状に共重合することが難しくなる場合がある。
- [0021] ポリエステルエラストマーは、テレフタル酸、1,4-ブタンジオール、及びPTMGを主たる成分とする共重合体であることが好ましい。この場合、ポリエステルエラストマーを構成するジカルボン酸成分中、テレフタル酸が40モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。ポリエステルエラストマーを構成するグリコール成分中、1,4-ブタンジオールとPTMGの合計が40モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。
- [0022] 本発明におけるハードセグメントの質量は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び／又は脂環族ジオールで構成される成分質量を指し、ソフトセグメントの質量は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ポリエーテルで構成される成分質量のことを指す。例えば、テレフタル酸と1,4-ブタンジオール、PTMG

から成るポリエステルエラストマーであれば、ハードセグメントの質量は、ブチレンテレフタレート単位（テレフタル酸＋と1，4－ブタンジオール）の質量となり、ソフトセグメントの質量は、テレフタル酸とPTMGの縮合単位の質量となる。

[0023] ポリエステルエラストマーのハードセグメント／ソフトセグメントの質量比率は、5／95～90／10が好ましく、10／90～85／15がより好ましく、15／85～80／20がさらに好ましい。ハードセグメント量が少ない（PTMG量が多い）と、ポリエステルエラストマーとしての耐熱老化性、成形性（結晶性）の機能を満足するものが得られない場合がある。反対にハードセグメント量が多い（PTMG量が少ない）と、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分の相溶性が低下し、ブロック状に共重合することが難しくなる場合がある。

[0024] また、ポリエステルエラストマーの融点は、150～230℃であることが好ましい。融点が150℃未満では、ポリエステルエラストマーとしての耐熱老化性、成形性（結晶性）の機能を満足するものが得られない場合がある。反対に融点が230℃を超えると、ハードセグメントを多く含むため、それに応じてガラス転移温度（ T_g ）が高くなってしまい、ポリエステルエラストマーとしての反発弾性、柔軟性、低温機械特性の機能を満足するものが得られない場合がある。

[0025] 本発明のポリエステルエラストマー組成物は、ポリエステルエラストマー100質量部に対して過酸化物分解剤を0.01～1質量部、好ましくは0.02～0.8質量部、より好ましくは0.03～0.7質量部含有する。過酸化物分解剤は、過酸化物をアルコールへ分解する能力を有する化合物であり、単なる安定剤とは異なる。本発明では、ポリエステルエラストマーの原料のバイオマス資源由来のPTMGに含まれるフッ素原子により、ペレット品を製造するためのキャストイング中に発泡の原因となる過酸化物が生成しても、過酸化物分解剤によって分解される。そのため、キャストイング中の発泡が抑制され、ポリエステルエラストマーの耐熱性が低下しない。過酸

化物分解剤の含有量が上記の範囲より少ないと、この効果が十分に発揮されない。また、過酸化物分解剤の含有量が上記の範囲より多くても効果はさらに向上せず、逆に色味を損なうおそれがある。過酸化物分解剤としては、ホスホナイト（1つの炭素－リン結合と2つのリン－酸素結合を有する化合物、 $R-P-(O-R)_2$ ）、ホスファイト（3つのリン－酸素結合を有する化合物、 $P-(O-R)_3$ ）、又はヒンダードアミン系安定剤（HALS）が好ましい。過酸化物分解剤としては、キャスティング中の発泡の抑制効果が大きい点より、ホスホナイト、及びホスファイトの少なくとも一方であることがより好ましい。前記ホスホナイト、及びホスファイトの化学式中、Rは炭化水素基であり、同一であっても異なっても良く、互いに連結した構造であっても良い。炭化水素基は、炭化水素に水酸基、ハロゲン基等の置換基が結合した構造であっても良い。一般的に、過酸化物分解剤は、リン原子周りの立体障害が小さくなるほど過酸化物分解効果に優れる一方、それと引き換えに過酸化物分解剤自身の耐熱性が損なわれる傾向にあるため、Rは、少なくとも1つの芳香族構造、脂環式構造、または互いに連結した環構造を有していることが好ましい。より好ましくは、Rが芳香族構造を有しているホスホナイト又はRがアルキル環状構造を有しているホスファイトが好ましく、これにより、より低添加量で効果を得ることができ、キャスティング中の発泡抑制効果と、色味等のペレット品位をより高度に両立することが可能となる。

[0026] ポリエステルエラストマー組成物は、長期耐久性（耐熱老化性、耐水性など）を発現する点から、還元粘度が 1.2 dl/g 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.3 dl/g 以上、さらに好ましくは 1.4 dl/g 以上である。還元粘度が上記下限未満であると、分子量が小さいため、ポリエステルエラストマー組成物としての長期耐久性の機能を満足するものが得られない場合がある。

[0027] ポリエステルエラストマー組成物は、成型品の外観の点から、 C o - b 値が7以下であることが好ましく、より好ましくは6以下、さらに好ましくは

5. 5以下である。C o o bが上記上限を超えると、調製されるペレットが黄変し、成型品の外観を大きく損なってしまうため、満足するものが得られない場合がある。

[0028] 本発明のポリエステルエラストマー組成物の組成、及び組成比を決定する方法としては、試料を重クロロホルム等の溶剤に溶解して測定する¹H-NMRのプロトン積分比から算出することも可能である。

[0029] 次に、本発明のポリエステルエラストマー組成物の製造方法について説明する。本発明のポリエステルエラストマー組成物は、常法に従ってテトラブチルチタネートなどの触媒を使用してポリエステルエラストマーを重合した後に過酸化物分解剤を添加することによって製造される。過酸化物分解剤の添加時期は、ポリエステルエラストマーの重合完了後であってかつ成型品を製造するためのキャスティング前であることが必要である。重合完了前に添加しても、過酸化物分解剤の上述の効果を十分に発揮することができない。また、発泡の原因となる過酸化物は、成型品を製造するためのキャスティング中に生成するため、キャスティング前に過酸化物分解剤を添加することが必要である。

実施例

[0030] 本発明の効果を実証するために以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、特性値の評価は以下の方法により行なった。

[0031] (1) フッ素含有量

自動試料燃焼装置（（株）三菱化学アナリテック製）を用いて、燃焼イオンクロマト法により、PTMG中のフッ素含有量を測定した。

[0032] (2) 耐熱性

ポリエステルエラストマー組成物からペレット品を製造するためのキャスティング途中のサンプリング可否で耐熱性を評価した。キャスティング途中にストランドが発泡し、泡噛みしてサンプリングが不可能である場合は、耐熱性が悪いと評価され、逆に発泡がないか、もしくは発泡が少なく、一貫し

てサンプリングが可能である場合は、耐熱性に優れると評価される。具体的には、ストランドの発泡がなくサンプリングが可能であれば「優」。ストランドが多少泡噛みするがサンプリングは可能であれば「可」、ストランドの発泡がひどくサンプリングが不可であれば「不可」と評価した。

[0033] (3) 還元粘度 (η_{sp}/c)

ポリエステルエラストマー組成物 0.05 g を 25 mL の混合溶媒（フェノール／テトラクロロエタン＝60／40）に溶かし、ウベローデ粘度管を用いて 30℃ で還元粘度を測定した。

[0034] (4) 色差

自動色差計（東洋理化工業（株）製）でポリエステルエラストマー組成物の C o o b 値を測定した。C o o b 値が大きいほど黄味が大きい。

[0035] 実施例 1

テレフタル酸ジメチル（DMT、SK Petrochemical 製）56 質量部に対して、1,4-ブタンジオール（1,4-BDO、三菱ケミカル製）36 質量部、バイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコール（BioPTMG1000、三菱ケミカル製、分子量 1000 g/mol）8 質量部をそれぞれ反応缶に仕込んだ。さらに、触媒としてのテトラブチルチタネート（TBT、ナカライテスク製）を 1-ブタノールで 1 質量％濃度に希釈した溶液を、精製されるポリマー 100 質量部に対して 0.08 質量部の割合で反応缶に仕込んだ。室温から 220℃ まで 150 分間かけて昇温しエステル交換反応を行った。次いで缶内を徐々に減圧すると共に更に昇温し、75 分間かけて 245℃、1 Torr 以下にして初期縮合反応を行った。さらに 245℃ で、1 Torr 以下の状態で重合反応を 135 分間行った。重合反応完了後に、過酸化化物分解剤 A（リン系酸化防止剤（ホスファイト）、アデカスタブ PEP-36、ADEKA 製）を精製ポリマー 100 質量部に対して 0.05 質量部の割合で反応缶に添加し、攪拌した。攪拌後にポリマーをペレット状に取り出し、実施例 1 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0036] 実施例 2, 3

実施例 1 において、過酸化水素分解剤 A の添加割合を精製ポリマー 100 質量部に対して 0.5 質量部、0.15 質量部にそれぞれ変更した以外は、実施例 1 と同様に、実施例 2, 3 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0037] 実施例 4

実施例 1 において、テレフタル酸ジメチル及び 1, 4-ブタンジオールの配合割合を表 1 に示すように変更し、バイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールとして BioPTMG2000（三菱ケミカル製、分子量 2000 g/mol）を表 1 に示す配合割合で使用した以外は、実施例 1 と同様に、実施例 4 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0038] 実施例 5

実施例 2 において、テレフタル酸ジメチル及び 1, 4-ブタンジオールの配合割合を表 1 に示すように変更し、バイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールとして BioPTMG2000（三菱ケミカル製、分子量 2000 g/mol）を表 1 に示す配合割合で使用した以外は、実施例 2 と同様に、実施例 5 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0039] 実施例 6

実施例 1 において、テレフタル酸ジメチルの代わりに 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル（NDC、SK Petrochemical 製）を表 1 に示す配合割合で使用し、1, 4-ブタンジオール及びバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールの配合割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様に、実施例 6 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0040] 実施例 7

実施例 2 において、テレフタル酸ジメチルの代わりに 2, 6-ナフタレン

ジカルボン酸ジメチル（NDC、SK Petrochemical製）を表1に示す配合割合で使用し、1,4-ブタンジオール及びバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールの配合割合を表1に示すように変更した以外は、実施例2と同様にして、実施例7の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0041] 実施例8

実施例6において、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,4-ブタンジオール及びバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールの配合割合を表1に示すように変更した以外は、実施例6と同様にして、実施例8の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0042] 実施例9

実施例7において、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,4-ブタンジオール及びバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールの配合割合を表1に示すように変更した以外は、実施例7と同様にして、実施例9の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0043] 実施例10

実施例3において、過酸化物分解剤Aの代わりに過酸化物分解剤B（リン系酸化防止剤（ホスホナイト）、HOSTANOX P-EPQ、クラリアント・ジャパン製）を使用した以外は、実施例3と同様にして、実施例10の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0044] 実施例11

実施例10において、テレフタル酸ジメチル及び1,4-ブタンジオールの配合割合を表1に示すように変更し、バイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールとしてBioPTMG2000（三菱ケミカル製、分子量2000g/mol）を表1に示す配合割合で使用した以外は、実施例10と同様にして、実施例11の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0045] 実施例12

実施例 10 において、テレフタル酸ジメチルの代わりに 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル (NDC、SK Petrochemical 製) を表 1 に示す配合割合で使用し、1, 4-ブタンジオール及びバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールの配合割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 12 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0046] 実施例 13

実施例 10 において、テレフタル酸ジメチルの代わりに 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル (NDC、SK Petrochemical 製) を表 1 に示す配合割合で使用し、1, 4-ブタンジオール及びバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールの配合割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 13 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0047] 実施例 14

実施例 3 において、過酸化物分解剤 A の代わりに過酸化物分解剤 C (ヒンダードアミン系 HALS、Chimassorb 944 FDL、BASF ジャパン 製) を使用した以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 14 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0048] 実施例 15

実施例 14 において、テレフタル酸ジメチル及び 1, 4-ブタンジオールの配合割合を表 1 に示すように変更し、バイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールとして BioPTMG2000 (三菱ケミカル 製、分子量 2000 g/mol) を表 1 に示す配合割合で使用した以外は、実施例 14 と同様にして、実施例 15 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0049] 実施例 16

実施例 14 において、テレフタル酸ジメチルの代わりに 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル (NDC、SK Petrochemical 製)

を表 1 に示す配合割合で使用し、1, 4-ブタンジオール及びバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールの配合割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 4 と同様にして、実施例 1 6 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0050] 実施例 1 7

実施例 1 4 において、テレフタル酸ジメチルの代わりに 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル (NDC、SK Petrochemical 製) を表 1 に示す配合割合で使用し、1, 4-ブタンジオール及びバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールの配合割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 4 と同様にして、実施例 1 7 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0051] 比較例 1

実施例 1 において、重合反応完了後に過酸化物分解剤 A を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0052] 比較例 2

実施例 1 において、過酸化物分解剤 A の配合割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0053] 比較例 3

実施例 1 において、過酸化物分解剤 A の配合割合を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0054] 比較例 4

実施例 1 において、過酸化物分解剤 A の代わりに過酸化物分解能力を有さない安定剤 A (ヒンダードフェノール系酸化防止剤、Irganox 1098、BASF ジャパン製) を表 1 に示す配合割合で使用した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得

た。

[0055] 比較例 5

実施例 1 において、過酸化物分解剤 A の代わりに過酸化物分解能力を有さない安定剤 B（セミヒンダードフェノール系酸化防止剤、アデカスタブ A O-80、ADEKA 製）を表 1 に示す配合割合で使用した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0056] 比較例 6

実施例 1 において、過酸化物分解剤 A の代わりに過酸化物分解能力を有さない安定剤 C（硫黄系酸化防止剤、ラスミット LG、第一工業製薬製）を表 1 に示す配合割合で使用した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 6 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0057] 比較例 7

実施例 1 において、過酸化物分解剤 A の代わりに過酸化物分解能力を有さない安定剤 D（アミン系酸化防止剤、ノンフレックス DCD、精工化学製）を表 1 に示す配合割合で使用した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 7 の最終的なポリエステルエラストマー組成物を得た。

[0058] 実施例 1 ～ 17 及び比較例 1 ～ 7 で得られたポリエステルエラストマー組成物の組成と評価結果を表 1 に示す。

[0059]

[表1]

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
主成分原料（質量％）	56	56	56	54	34				56	16	56	56		56	16			56	56	56	56	56	56	56
添加剤（質量％）	36	36	36	17	17	28	28	17	36	7	28	17	36	7	20	17	36	36	36	36	36	36	36	36
	8	8	8			15	15	42	42	8	15	42	8	15	42	8	15	42	8	8	8	8	8	
評価結果	0.05	0.5	0.15	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5		77								0.005	1.5				

[0060] 表 1 から明らかなように、本発明の要件を満たす実施例 1 ～ 17 はいずれも、フッ素原子を含有するバイオマス資源由来の PTMG から誘導して重合されたポリエステルエラストマーが使用されているにもかかわらず、過酸化物分解剤の配合により、フッ素原子によるキャストイング中の過酸化物の生成が抑制されているため、耐熱性が高く、ポリエステルエラストマーの重合後のキャストイング途中に発泡することがないか、もしくは少なく、サンプリングが可能であった。また、ポリエステルエラストマーの原料としてバイオマス資源由来の PTMG が使用されているにもかかわらず、還元粘度や色味に優れていた。

[0061] これに対して、過酸化物分解剤を全く配合していない比較例 1、及び過酸化物分解剤の配合割合が少なすぎる比較例 2 はいずれも、耐熱性に劣っており、キャストイング中に発泡してサンプリングが不可能であった。酸化物分解剤の配合割合が多すぎる比較例 3 は、耐熱性は十分であったが、C o - b 値が高く、色味に劣っていた。過酸化物分解剤の代わりに過酸化物分解能力を有さない安定剤を使用した比較例 4 ～ 7 はいずれも、耐熱性に劣っており、キャストイング中に発泡してサンプリングが不可能であった。また、比較例 4、5 は、それに加えて C o - b 値が高く、色味に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明のポリエステルエラストマー組成物では、フッ素原子を含有するバイオマス資源由来の PTMG から誘導して重合されたポリエステルエラストマーが使用されているにもかかわらず、過酸化物分解剤の配合により、フッ素原子によるキャストイング中の過酸化物の生成が抑制されているため、耐熱性が高く、ポリエステルエラストマーの重合後のキャストイング途中に発泡することがなく、ペレット品の量産が可能である。また、本発明のポリエステルエラストマー組成物では、ポリエステルエラストマーの原料としてバイオマス資源由来の PTMG が使用されているにもかかわらず、還元粘度や色味に優れる。従って、本発明のポリエステルエラストマー組成物は、バイオマス資源由来の PTMG を原料として良好に使用できるため、化石燃料資

源の枯渇等の世界的な環境問題の解決に大きく貢献し、当業界において極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ジカルボン酸と脂肪族及び／又は脂環族ジオールを構成成分とするポリエステルからなるハードセグメントと、脂肪族ポリエーテルを構成成分とするソフトセグメントが結合したポリエステルエラストマーを含むポリエステルエラストマー組成物であって、前記芳香族ジカルボン酸と前記脂肪族及び／又は脂環族ジオールが化石燃料資源由来であり、前記脂肪族ポリエーテルがバイオマス資源由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールであり、かつフッ素原子を含有し、過酸化剤分解剤が前記ポリエステルエラストマー 100 質量部に対して 0.01～1 質量部の割合で含有されていることを特徴とするポリエステルエラストマー組成物。
- [請求項2] 脂肪族ポリエーテルがフッ素原子を 20～200 ppm の割合で含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルエラストマー組成物。
- [請求項3] 過酸化剤分解剤がホスホナイト、ホスファイト、及びヒンダートアミン系安定剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルエラストマー組成物。
- [請求項4] ポリエステルエラストマー組成物の還元粘度が 1.2 dl/g 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルエラストマー組成物。
- [請求項5] ポリエステルエラストマー組成物の C o - b 値が 7 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルエラストマー組成物。
- [請求項6] 過酸化剤分解剤がポリエステルエラストマーの重合完了後のキャストリング前に添加されることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のポリエステルエラストマー組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i; **C08G 63/66**(2006.01)i; **C08K 5/13**(2006.01)i; **C08K 5/5377**(2006.01)i; **C08K 5/5393**(2006.01)i
FI: C08L67/02; C08G63/66; C08K5/13; C08K5/5377; C08K5/5393

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)

C08L67/02; C08G63/66; C08K5/13; C08K5/5377; C08K5/5393

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
Y	WO 2018/155411 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 30 August 2018 (2018-08-30) claims, examples 1-7, 10-12	1-6
Y	JP 2015-518080 A (SK CHEMICALS CO., LTD.) 25 June 2015 (2015-06-25) claims, paragraph [0127]	1-6
Y	JP 2012-504672 A (ARKEMA FRANCE) 23 February 2012 (2012-02-23) claims, paragraphs [0106]-[0114]	1-6
Y	JP 57-117527 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 22 July 1982 (1982-07-22) page 2, upper right column, lines 8-16	1-6
Y	JP 7-228685 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 29 August 1995 (1995-08-29) paragraphs [0004], [0012]	1-6
Y	JP 8-302000 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 19 November 1996 (1996-11-19) paragraphs [0007]-[0008]	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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

06 August 2024

Date of mailing of the international search report

20 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023777

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-002764 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 09 January 2001 (2001-01-09) claims, examples 1-4	1-5
A	claims, examples 1-4	6
A	JP 2021-024951 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 22 February 2021 (2021-02-22) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/023777

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/155411	A1	30 August 2018	(Family: none)	
JP	2015-518080	A	25 June 2015	US 2015/0147549	A1
				claims, paragraphs [0120]-[0126]	
				EP 2857430	A1
				KR 10-2013-0135758	A
				TW 201400520	A
				CN 104487478	A
JP	2012-504672	A	23 February 2012	US 2011/0183099	A1
				claims, paragraphs [0181]-[0190]	
				EP 3196226	A1
				EP 3660076	A1
				FR 2936803	A1
				CA 2723217	A1
				CN 102046697	A
				KR 10-2011-0082108	A
				MX 2011003327	A
				BR PI0915486	A2
				CN 105601937	A
JP	57-117527	A	22 July 1982	(Family: none)	
JP	7-228685	A	29 August 1995	KR 10-1995-0032374	A
JP	8-302000	A	19 November 1996	(Family: none)	
JP	2001-002764	A	09 January 2001	(Family: none)	
JP	2021-024951	A	22 February 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08L 67/02(2006.01)i; C08G 63/66(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/5377(2006.01)i;
C08K 5/5393(2006.01)i
FI: C08L67/02; C08G63/66; C08K5/13; C08K5/5377; C08K5/5393

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））
C08L67/02; C08G63/66; C08K5/13; C08K5/5377; C08K5/5393

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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
Y	WO 2018/155411 A1（東洋紡株式会社）30.08.2018（2018-08-30） 請求の範囲、実施例1-7, 10-12	1-6
Y	JP 2015-518080 A（エスケー ケミカルズ カンパニー リミテッド）25.06.2015 （2015-06-25） 特許請求の範囲、段落0127	1-6
Y	JP 2012-504672 A（アルケマ フランス）23.02.2012（2012-02-23） 特許請求の範囲、段落0106-0114	1-6
Y	JP 57-117527 A（東レ株式会社）22.07.1982（1982-07-22） 第2ページ右上欄第8行～第16行	1-6
Y	JP 7-228685 A（三菱化学株式会社）29.08.1995（1995-08-29） 段落0004, 0012	1-6
Y	JP 8-302000 A（東洋紡績株式会社）19.11.1996（1996-11-19） 段落0007-0008	1-6

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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
“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
06.08.2024

国際調査報告の発送日
20.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
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）

久保 道弘 4J 2365

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-002764 A (積水化学工業株式会社) 09.01.2001 (2001 - 01 - 09)	1-5
A	特許請求の範囲、実施例1-4	6
A	JP 2021-024951 A (三菱ケミカル株式会社) 22.02.2021 (2021 - 02 - 22)	1-6
	全文	

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/JP2024/023777

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/155411	A1	30.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2015-518080	A	25.06.2015	US 2015/0147549	A1
				請求の範囲、段落0120-0126	
				EP 2857430	A1
				KR 10-2013-0135758	A
				TW 201400520	A
				CN 104487478	A
JP	2012-504672	A	23.02.2012	US 2011/0183099	A1
				請求の範囲、段落0181-0190	
				EP 3196226	A1
				EP 3660076	A1
				FR 2936803	A1
				CA 2723217	A1
				CN 102046697	A
				KR 10-2011-0082108	A
				MX 2011003327	A
				BR PI0915486	A2
				CN 105601937	A
JP	57-117527	A	22.07.1982	(ファミリーなし)	
JP	7-228685	A	29.08.1995	KR 10-1995-0032374	A
JP	8-302000	A	19.11.1996	(ファミリーなし)	
JP	2001-002764	A	09.01.2001	(ファミリーなし)	
JP	2021-024951	A	22.02.2021	(ファミリーなし)	