

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/122231 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054915
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 3 日(03.03.2011)
- (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 2010-076743 2010 年 3 月 30 日(30.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松見大介 (MATSUMI, Daisuke) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市中港区大江町 9 番地の 1 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). 栗林隆宏 (KURIBAYASHI, Takahiro) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市中港区大江町 9 番地の 1 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF POLYPENTAMETHYLENEADIPAMIDE RESIN

(54) 発明の名称: ポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法

(57) Abstract: A process for the production of polypentamethyleneadipamide resin from 1,5-diaminopentane and adipic acid by repeating batch polymerization that includes pressurization and depressurization successively, which comprises using a polymerizer provided with an agitator and which satisfies, when the internal pressure is referred to as P [MPa (absolute pressure)] and the maximum value of P is referred to as P_{max} [MPa (absolute pressure)], the following requirements (A) to (C): (A) $1.0 \leq P_{max}$, (B) in the depressurization operation, pressure control is so conducted that the relationship between depressurization time and $\ln(P)$ becomes linear, and (C) in the depressurization, the time taken to decrease the internal pressure from 0.4MPa (absolute pressure) to atmospheric pressure is adjusted to 20 minutes or longer. The process can provide a polypentamethyleneadipamide resin with an excellent color tone, even when the batch polymerization is repeated in a state where the polymer produced in the preceding batch remains partially.

(57) 要約: 1, 5-ジアミノペンタンとアジピン酸からポリペンタメチレンアジパミド樹脂を加圧してから放圧するバッチ重合を繰り返すことにより製造する方法であって、攪拌機を具備した重合装置を用い、内圧を P [MPa (絶対圧)]、P の最高値を P_{max} [MPa (絶対圧)] としたときに、下記 (A) ~ (C) の条件を満足するポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法。(A) $1.0 \leq P_{max}$ (B) 放圧操作の際、放圧時間と $\ln(P)$ が直線関係になるように圧力調整すること (C) 放圧時間のうち、0.4 [MPa (絶対圧)] から大気圧へ戻すまでの時間を 20 分以上とすること 本発明のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法によれば、前バッチのポリマーが一部残存した状態でバッチ重合を繰り返しても、色調に優れたポリペンタメチレンアジパミド樹脂を提供できる。

WO 2011/122231 A1

明 細 書

発明の名称：ポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 環境問題への意識の高まりから、植物由来原料を用いた環境配慮型ポリマーの開発が近年盛んに進められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 例えば、モノマー成分に植物由来原料から得られた 1, 5-ジアミノペンタンを用いたポリペンタメチレンアジパミド樹脂を試験管スケールで高重合度化した例が特許文献 1 に開示されている。

[0004] また、特許文献 2 には、重合時に比較的低い加熱温度でポリペンタメチレンアジパミド樹脂を試験管スケールで製造した例が開示されている。

[0005] 特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 および特許文献 6 には、スケールアップした製造例として、攪拌機を具備した重合装置によってポリペンタメチレンアジパミド樹脂を製造する方法が開示されている。

特許文献 1：特開 2004-75932 号公報

特許文献 2：特開 2009-195202 号公報

特許文献 3：特開 2004-269549 号公報

特許文献 4：特開 2008-189661 号公報

特許文献 5：特開 2009-179899 号公報

特許文献 6：特開 2009-235352 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1、2 に開示された技術はいずれもいずれも試験管スケールでの製造例であり、工業的にポリペンタメチレンアジパミド樹脂を高重合度化し

たり、低温で重合する技術についての開示はない。

[0007] 一方、商業レベルでバッチ重合によりポリアミド樹脂を得る場合、通常重合装置内に前バッチのポリマーが一部残存した状態で、次バッチの重合を実施する。ポリペンタメチレンアジパミド樹脂を前記特許文献3～6に記載の方法を含む公知の方法で繰り返し製造した場合、前バッチから残存したポリマーの着色が顕著に認められ、これが当該バッチのポリマーに混入することで、得られるペンタメチレンアジパミド樹脂の色調が悪化する問題があった。

[0008] 従って本発明では、前バッチのポリマーが一部残存した状態でバッチ重合を繰り返しても、色調に優れたポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造を可能とすることを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、重合装置と重合時の圧力条件などを限定することで、前バッチから残存するポリマーの量とその着色を抑え、得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の色調を改善することが可能であることを見出し、本発明に到達した。

[0010] すなわち、本発明の目的は、1, 5-ジアミノペンタンとアジピン酸からポリペンタメチレンアジパミド樹脂を加圧してから放圧するバッチ重合を繰り返すことにより製造する方法であって、攪拌機を具備した重合装置を用い、内圧を P [MPa (絶対圧)]、 P の最高値を $P_{\max}$ [MPa (絶対圧)]としたときに、下記(A)～(C)の条件を満足するポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法、により達成される。

[0011] (A) 1. $0 \leq P_{\max}$

(B) 放圧操作の際、放圧時間と $\ln(P)$ が直線関係になるように圧力調整すること

(C) 放圧時間のうち、 0.4 [MPa (絶対圧)]から大気圧へ戻すまでの時間を20分以上とすること

本発明のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法は、 $0.1 \leq P$ と

することが好ましい。

- [0012] 本発明のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法は、得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の融点を T_m [°C]、重合中のポリペンタメチレンアジパミド樹脂温度を T_p [°C]、 T_p の最高温度を $T_{p_{max}}$ [°C]、重合中の加熱温度を H [°C]としたときに、下記関係式を満足する範囲で製造することが好ましい。

$$[0013] \quad T_m + 10 \leq T_{p_{max}} \leq T_m + 20$$
$$H - T_{p_{max}} \leq 5 \quad (\text{ただし、} T_p \geq T_m)$$

本発明のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法は、 $T_p \geq T_m$ となる時間が0.5時間以上2時間以下であることが好ましい。

- [0014] 本発明のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法は、植物由来原料から得られた1,5-ジアミノペンタンを用いることが好ましい。

発明の効果

- [0015] 本発明により、前バッチのポリマーが一部残存した状態でバッチ重合を繰り返しても、色調の優れたポリペンタメチレンアジパミド樹脂を得ることができる。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下本発明を詳細に説明する。
- [0017] 本発明は、1,5-ジアミノペンタンとアジピン酸からポリペンタメチレンアジパミド樹脂を加圧してから放圧するバッチ重合を繰り返すことにより製造する方法に関する。加圧とは大気圧以上に圧力を高める操作を指し、放圧とは加圧状態から大気圧まで圧力を減じる操作を指す。これを繰り返すことにより製造するとは、モノマーをバッチ式重合装置に仕込んでから加圧、放圧を経て重合を終了しポリマーを排出するまでを1サイクルとしたとき、サイクル間で装置内を洗浄することなく次のサイクルを行うことであり、重合装置内に前バッチの残存ポリマーを有した状態で繰り返し重合することを指す。

- [0018] 本発明で用いるポリペンタメチレンアジパミド樹脂は、主としてポリペン

タメチレンアジパミド単位からなるポリアミド樹脂であれば特に制限はない。ここでいう主としてとは、繰り返し単位の90モル%以上がペンタメチレンアジパミド単位で構成されることを指す。ペンタメチレンアジパミド単位とは、1, 5-ジアミノペンタンとアジピン酸とから構成される構造単位である。本発明の効果を損なわない範囲において10モル%未満の他の共重合成成分を含んでもよいが、よりペンタメチレンアジパミド単位を多く含むことが好ましく、94モル%以上であることがより好ましく、97モル%以上であることがさらに好ましい。また、バイオマス由来の化合物から得られた1, 5-ジアミノペンタンを使用する場合に特に効果を発揮する。このような物質は、従来から用いられている有機合成品とは異なる不純物を含んで樹脂が着色しやすいことがあるが、本発明の方法によれば、このような場合でも着色を抑えて色調を改善させることができる。

[0019] バイオマス由来の化合物から得られた1, 5-ジアミノペンタンとは、モノマー合成工程において、グルコースやリジンなどのバイオマス由来の化合物から、酵素反応や、酵母反応、発酵反応などによって合成されるものである。これらの方法によれば、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンやピペリジンといった化合物の含有量が少なく、高純度の1, 5-ジアミノペンタンを調整できるため、溶融貯留安定性の高いポリペンタメチレンアジパミド樹脂となるため好ましい。具体的には、特開2002-223771号公報、特開2004-000114号公報、特開2004-208646号公報、特開2004-290091号公報や、特開2004-298034号公報、特開2002-223770号公報、特開2004-222569号公報等に開示された1, 5-ジアミノペンタン、あるいは1, 5-ジアミノペンタン・塩酸塩、1, 5-ジアミノペンタン・アジピン酸塩を用いて重合されたポリペンタメチレンアジパミド樹脂であることが好ましく、より純度の高い原料を得やすいことから、1, 5-ジアミノペンタン・アジピン酸塩を用いて重合されることが好ましい。またアジピン酸や、他のジアミン成分、ジカルボン酸成分については従来公知の方法で製造されたものを用いればよい。

[0020] また本発明のポリペンタメチレンアジパミド樹脂は、1, 5-ジアミノペ

ンタンや、アジピン以外に、本発明の目的を損なわない範囲で他の化合物を共重合されたものであってもよく、例えば下記の成分から誘導される構造単位を含んでいてもよい。

- [0021] 例えば脂肪族ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシリン酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、オクタデカン二酸など）、脂環式ジカルボン酸（シクロヘキサンジカルボン酸など）、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、など）から誘導される構造単位を含むことができる。
- [0022] またエチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 13-ジアミノトリデカン、1, 14-ジアミノテトラデカン、1, 15-ジアミノペンタデカン、1, 16-ジアミノヘキサデカン、1, 17-ジアミノヘプタデカン、1, 18-ジアミノオクタデカン、1, 19-ジアミノノナデカン、1, 20-ジアミノエイコサン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタンなどの脂肪族ジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビス-（4-アミノヘキシル）メタンのような脂環式ジアミン、キシリレンジアミンのような芳香族ジアミンなどから誘導される構造単位を含むことができる。
- [0023] また6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタムから誘導される構造単位を含むことが

できる。

[0024] 本発明では、攪拌機を具備した重合装置を用いることが必須である。攪拌機を有しない場合は、重合装置内のモノマーないしポリマーへの伝熱が不均一になり、それらの突沸を引き起こして、装置内壁に付着した残存ポリマーが増加し着色原因となることなどがある。攪拌翼の形状に特に制限はないが、ディスクタービン型、傾斜パドル型、プロペラ型、アンカー型、ヘリカルリボン型などが一般的に採用されるが、液粘性が高くなる系であることから、傾斜パドル型、アンカー型、ヘリカルリボン型が好ましく使用される。攪拌機回転数は通常10～200rpm程度、好ましくは20～150rpm程度、最も好ましくは30～100rpm程度が採用され、重合の段階に応じて回転数レベルを変更することもできる。

[0025] 重合中、重合装置の内圧P [MPa (絶対圧)] の最大値 $P_{\max}$ [MPa (絶対圧)] は1.0MPa以上であることが必須であり、好ましくは1.3MPa以上、さらに好ましくは1.7MPa以上である。内圧P [MPa (絶対圧)] の最大値 $P_{\max}$ が1.0MPa未満の場合、モノマー成分である1,5-ジアミノペンタンの蒸発量が多くなり、モルバランスが崩れて得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の重合度やアミノ基量が低くなることがある。内圧P [MPa (絶対圧)] の最大値 $P_{\max}$ の上限は特にないが、重合装置の耐圧などを考慮して好ましくは3.0MPa以下、さらに好ましくは2.0MPa以下が採用される。

[0026] 本発明では、重合装置の内圧を大気圧に戻す操作（放圧）の際に、放圧時間と内圧Pの自然対数が直線関係になるように、圧力を制御することと、内圧Pが0.4MPaから0.1MPa（大気圧）になるまでの放圧時間を20分以上にすることが極めて重要であり、具体的には次式で示される。

[0027] [数1]

$$\ln\{P(\theta)\} = \ln(P_{\max}) - \frac{\{\ln(0.4) - \ln(0.1)\}}{\theta_{0.4-0.1}} \times \theta$$

[0028] ここで、 $P(\theta)$ は、放圧開始からの経過時間 θ における圧力を示す。 $[\ln(0.4) - \ln(0.1)] / \theta_{0.4-0.1}$ は、内圧Pが0.4および0.1のとき（つ

まり $\ln(P)$ が $\ln(0.4)$ および $\ln(0.1)$ のとき) の二点を結ぶ直線の傾きを意味し、内圧 P が 0.4 MPa から 0.1 MPa (大気圧) になるまでの放圧時間である $\theta_{0.4-0.1}$ (分) に対する圧力の対数値の差で表したものである。たとえば内圧 P が 0.4 MPa から 0.1 MPa になるまでの放圧時間を 20 分とすると、
$$- [\ln(0.4) - \ln(0.1)] / 20 = -0.0693$$
 となる。

[0029] 上記直線関係は厳密に直線関係であることが好ましいが、実際の操作においては若干の圧力調整代が生じるため、必ずしも厳密である必要はなく概ね直線関係であればよい。具体的には内圧 P が 0.4 MPa を超える領域では $\pm 0.05 \text{ MPa}$ 程度、内圧 P が 0.4 MPa 以下の領域では $\pm 0.02 \text{ MPa}$ 程度ずれても同様の効果が得られるので、この程度であれば直線関係にあるとする。この範囲を逸脱して急激に圧力を調整すると、本発明の効果が得られないばかりか、縮合水の蒸気化に伴って奪われる蒸発潜熱が大きくなりすぎ、内液が固化して重合不能になることがある。

[0030] 公知の方法、例えば「ポリアミド樹脂ハンドブック」(福本修編) 日刊工業新聞社1988年1月30日発行の記載によれば、放圧時間と内圧 P が直線関係になるよう制御している。しかし、このような方法では内圧 P が 0.4 MPa 以下の領域で、縮合水が蒸気する際にポリマーが発泡した状態となって非常に嵩高くなり、装置の内壁上部に付着するポリマーが極端に増加し、次バッチの色調悪化原因となる。発泡を避けるために圧力低下速度を下げると、放圧時間が長くなりすぎて色調悪化の原因となる。本発明の方法によれば、内圧 P が 0.4 MPa 以下の領域においても、ポリマーの発泡を十分に抑えられ、かつ熱履歴を増大させることなく色調悪化を抑制でき、さらに商業的な連続バッチ生産に耐えうる程の再現性を有する。

[0031] 本発明において、内圧 P が 0.4 MPa から 0.1 MPa (大気圧) になるまでの放圧時間は、 20 分以上であることが必須であり、 25 分以上かけることが好ましい。 20 分より短い時間で大気圧に戻すと、ポリマーが発泡して次バッチの色調悪化原因となる。上限は特にないが、融点以上に保持する時間が2時間より長い場合には、得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂が

劣化する傾向があるため、通常 1. 5 時間以内が選択される。

[0032] 本発明では、重合装置内圧 P [MPa (絶対圧)] が重合中の全期間にわたり 0. 1 MPa 以上、すなわち大気圧以上に保たれることが好ましい。内圧 P が 0. 1 MPa を下回って減圧になる場合も、ポリマーが発泡して次バッチの色調悪化原因となることがある。従って本発明では、重合度を調整するために、放圧終了後に不活性ガスを流通させて縮合水を除去する操作（常圧重合）を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられ、中でも窒素ガスが製造コストの面から好ましく用いられる。この常圧重合時間に下限は特にはないが、重合度を適当に高めるため、通常 5 分以上、好ましくは 10 分以上実施される。上限は、色調悪化を防ぐために $T_p \geq T_m$ となる時間が 2 時間以内になるよう、通常 1 時間以内が選択される。常圧重合中は、空気を重合装置内に漏れ混ませないように、流通させる不活性ガスの出口を水シールすることが好ましい。

[0033] 本発明で用いるモノマーである、1, 5-ジアミノペンタンとアジピン酸は、これらの塩の水溶液で添加することが好ましい。モノマー水溶液の水分率はハンドリングや計量の都合を考慮して調整すればよいが、10%以上60%以下が好ましく、10%以上50%以下がさらに好ましく採用される。一旦重合装置とは別の装置で任意の水分率に濃縮してから使用することもでき、この場合の濃縮後水分率は10%以上30%以下が好ましく、10%以上20%以下がさらに好ましい。さらに、重合中に留出する1, 5-ジアミノペンタンを補ったり、得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂を所望の末端基にあわせるため、重合前に1, 5-ジアミノペンタンまたはアジピン酸を追添加することも可能である。

[0034] また、本発明では、加圧してから放圧し重合を完結するまでに、重合系を加熱することにより重合装置の内液温度は上昇し続ける。内液温度を目標温度まで効率的に高めるために、重合初期の加熱温度は内液の目標温度より高くし、内液温度が、得られるポリマーの融点を越えたところで、加熱温度を内液の目標温度と同等程度まで下げることが好ましい。このとき、得られる

ポリペンタメチレンアジパミド樹脂の融点を T_m 、重合中のポリペンタメチレンアジパミド樹脂温度を T_p [°C]、 T_p の最高温度を $T_{p_{\max}}$ [°C]、重合中の加熱温度を H [°C] としたときに、下記関係式を満足する範囲で製造することが好ましい。

$$[0035] \quad T_m + 10 \leq T_{p_{\max}} \leq T_m + 20$$

$$H - T_{p_{\max}} \leq 5 \quad (\text{ただし、} T_p \geq T_m)$$

ここで、得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の融点 T_m [°C] とは、最終的に得ようとするポリペンタメチレンアジパミド樹脂の目標融点を意味する。

[0036] なお、最終的に得られたポリペンタメチレンアジパミド樹脂の融点は、示差走査熱分析 (DSC) により測定する。ポリペンタメチレンアジパミド樹脂は二つの融点ピークを示すが、高い方のピーク温度を融点とする。

[0037] 重合中のポリペンタメチレンアジパミド樹脂温度 T_p [°C] は、重合装置内に挿入された温度計により通常測定される。装置内で温度分布がある場合は、平均温度を T_p [°C] とする。

[0038] $T_{p_{\max}}$ [°C] は T_p [°C] の最高温度であり、通常は重合の最終段階の温度である。

[0039] 重合中の加熱温度 H [°C] は、重合装置との伝熱面の温度であり、通常は熱媒体の温度を指す。熱媒ジャケットを装備した重合装置の場合、ジャケット内部の温度を指し、重合装置内部に伝熱用のコイルを挿入する場合、コイル内部の温度を指す。また、ジャケットとコイルの双方を装備した重合装置の場合は、いずれか高い方の温度を指す。重合装置との伝熱面の温度に装置内で温度分布がある場合は、最も高い温度を H とする。重合中の加熱温度 H を厳密に制御するために、重合装置とは別の独立した熱媒ボイラーをもち、そこから温度制御された熱媒体を重合装置のジャケットおよび／またはコイルに供給する方法が好ましい。この場合、熱媒体は蒸気や液体で供給される。

[0040] 本発明では、上記したとおり、次の関係式を満たすことが好ましい。

[0041]
$$T_m + 10 \leq T_{p_{\max}} \leq T_m + 20$$

これは、重合中のポリマー温度を、 $T_m + 10^{\circ}\text{C}$ 以上かつ $T_m + 20^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲に制御することを示す。重合中のポリマー温度をかかえる範囲内に制御すると、ポリマーの熔融粘度が上がりすぎることなく重合装置内での流動性が良好に保たれる一方、得られるポリアミド樹脂の色調も良好である。

[0042] 本発明ではまた、上記したとおり、同時に次の関係式を満たすことが好ましい。

[0043]
$$H - T_{p_{\max}} \leq 5 \quad (\text{ただし、} T_p \geq T_m)$$

これは、ポリマーの融点以上の領域では、重合中の加熱温度 H と T_p の最高温度 $T_{p_{\max}}$ の差を 5°C 以下に抑えること、すなわち異常加熱部の発生が抑制されていることを示す。 H と $T_{p_{\max}}$ の差をこの範囲に制御すると、得られるポリアミド樹脂の色調を良好に保つことができる。

[0044] なお、 H と $T_{p_{\max}}$ の差を小さくするには、熱媒体からポリマーへの伝熱を効率的に行えば良い。このためには、重合装置に攪拌装置を具備することのほか、例えば、伝熱面積を十分にもたせることや、伝熱面へ供給する熱媒体の温度を厳密に制御することなどにより達成される。

[0045] さらに、本発明においては、重合系内を得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の融点以上に保持する時間が、得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の分子量に影響を及ぼすため、重合系内の温度をポリペンタメチレンアジパミド樹脂の融点以上に保持する時間が0.5時間以上2時間以下に制御することが好ましく、1時間以上2時間以下に制御することがより好ましい。融点以上に保持する時間をこの範囲に制御する場合には、分子量の上昇を十分にできる一方、1,5-ジアミノペンタンの揮発や環化が促進されることもなく、得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂が劣化することもない。

[0046] 本発明において、重合終了後にポリマーを排出する方法としては、不活性ガスにより重合装置を加圧し、ストランド状に押し出したポリマーを水冷後、カッティングしてペレットを得る方法が好ましく用いられる。このとき、

ポリマーをできるだけ短時間で押し出すことが色調悪化抑制に効果的であり、好ましくは1時間以内、より好ましくは40分以内、さらに好ましくは30分以内に押し出される。

[0047] 本発明によって得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の硫酸相対粘度は、2.1以上が好ましく、2.4以上がより好ましく、2.5以上がさらに好ましい。硫酸相対粘度がこの範囲であると、ストランド状に押し出したポリマーをカッティングする際に、ストランド径が安定し、正常形状のペレットの収率を高くできる。上限は特にないが、重合装置内に残存するポリマーが増えて収率が低下することを防ぐ観点から4.0以下とするのが好ましい。

[0048] また、アミノ基量 [ミリ当量/kg] は30～70 [ミリ当量/kg] が好ましく、35～65 [ミリ当量/kg] がより好ましく、40～60 [ミリ当量/kg] がさらに好ましい。アミノ基量が上記好ましい範囲であると、繊維として用いた場合に染色しやすく、一方後加工における溶融時の安定性を保つことができる。

[0049] 硫酸相対粘度およびアミノ基量を制御するには、重合中に揮発するジアミン成分を考慮し、重合原料を仕込む際にジアミン成分をアジピン酸との等モルより過剰量添加することが好ましい。このとき添加するジアミン成分としては、モノマー成分である1,5-ジアミノペンタンのほか、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,13-ジアミノトリデカン、1,14-ジアミノテトラデカン、1,15-ジアミノペンタデカン、1,16-ジアミノヘキサデカン、1,17-ジアミノヘプタデカン、1,18-ジアミノオクタデカン、1,19-ジアミノノナデカン、1,20-ジアミノエイコサン、2-メチルー1,5-ジアミノペンタンなどの脂肪族ジアミン、シクロヘキサレンジアミン、ビスー（4-アミノヘキシル）メタンのよ

うな脂環式ジアミン、キシリレンジアミンのような芳香族ジアミンなどを用いることができる。

[0050] 本発明によって得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂は、さらに固相重合あるいは溶融押出機で高重合度化することによって、分子量を上昇させることも可能である。固相重合は、100℃～融点の温度範囲で、真空中、あるいは不活性ガス中で加熱することにより進行する。

[0051] 本発明のポリペンタメチレンアジパミド樹脂を製造する際には、他の成分、例えば末端封鎖剤（モノカルボン酸、モノアミン等）、酸化防止剤、耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体、ハロゲン化銅、ヨウ素化合物等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤及び滑剤（脂肪族アルコール、脂肪族アミド、脂肪族ビスアミド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等）、顔料（二酸化チタン、硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン、アニリンブラック等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキシド、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等）、充填剤（グラファイト、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、硫化亜鉛、亜鉛、鉛、ニッケル、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ベントナイト、モンモリロナイト、合成雲母等の粒子状、繊維状、針状、板状充填材）、

他の重合体（他のポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン等）を任意の時点で添加することができる。

[0052] 本発明のポリペンタメチレンアジパミド樹脂は、繊維、フィルム、シート、フィラメント、樹脂、接着剤、塗料などに有用である。具体的な用途例としては、衣料用繊維、産業資材用繊維、スイッチ類、超小型スライドスイッチ、DIPスイッチ、スイッチのハウジング、ランプソケット、結束バンド、コネクタ、コネクタのハウジング、コネクタのシェル、ICソケット類、コイルボビン、ボビンカバー、リレー、リレーボックス、コンデンサーケース、モーターの内部部品、小型モーターケース、ギヤ・カム、ダンシングプーリー、スペーサー、インシュレーター、ファスナー、バックル、ワイヤークリップ、自転車ホイール、キャスター、ヘルメット、端子台、電動工具のハウジング、スターターの絶縁部分、スポイラー、キャニスター、ラジエータータンク、チャンバータンク、リザーバータンク、ヒューズボックス、エアークリーナーケース、エアコンファン、ターミナルのハウジング、ホイールカバー、吸排気パイプ、ベアリングリテーナー、シリンダーヘッドカバー、インテークマニホールド、ウォーターパイプインペラ、クラッチリリース、スピーカー振動板、耐熱容器、電子レンジ部品、炊飯器部品、プリンタリボンガイドなどに代表される電気・電子関連部品、自動車・車両関連部品、家電・事務電気製品部品、コンピューター関連部品、ファクシミリ・複写機関連部品、機械関連部品、その他各種用途に有用である。

実施例

[0053] 以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

[硫酸相対粘度 (η_r)]

試料0.25 gを濃度9.8wt%の硫酸100mLに対して1 gになるように溶解し、オストワルド型粘度計を用いて25℃での流下時間(T₁)を測定し

た。引き続き、濃度 98 wt% の硫酸のみの流下時間 (T₂) を測定した。T₂ に対する T₁ の比、すなわち T₁ / T₂ を硫酸相対粘度とした。

[アミノ基量]

試料 1 g を 50 mL のフェノール／エタノール混合溶液（フェノール／エタノール＝80／20）に、30℃で振とう溶解させて溶液とし、この溶液を 0.02 N の塩酸で中和滴定し要した 0.02 N 塩酸量を求めた。また、上記フェノール／エタノール混合溶媒（上記と同量）のみを 0.02 N 塩酸で中和滴定し要した 0.02 N 塩酸の量を求める。そしてその差から試料 1 kg あたりのアミノ基量 [ミリ当量/kg] を求めた。

[融点 (T_m)]

パーキンエルマー社製示差走査型熱量計 DSC-7 型を用い、試料 10 mg を昇温速度 15℃/分にて測定して得た示差熱量曲線において吸熱側に極値を示すピークを融解ピークと判断し、極値を与える温度を融点 T_m (℃) とした。なお複数の極値が存在する場合は高温側の極値を融点とした。

[黄化度 (YI)]

スガ試験機（株）製のカラーコンピューターを用いてペレットの YI 値を測定した。

参考例 1（リジン脱炭酸酵素の調整）

E. coli JM109 株の培養は以下のように行った。まず、この菌株を LB 培地 5 mL に 1 白金耳植菌し、30℃で24時間振とうして前培養を行った。

[0054] 次に、LB 培地 50 mL を 500 mL の三角フラスコに入れ、予め 115℃、10 分間蒸気滅菌した。この培地に前培養した上記菌株を植え継ぎ、振幅 30 cm で、180 rpm の条件下で、1 N 塩酸水溶液で pH を 6.0 に調整しながら、24 時間培養した。こうして得られた菌体を集め、超音波破碎および遠心分離により無細胞抽出液を調製した。これらのリジン脱炭酸酵素活性の測定を定法に従って行った（日本生化学会編 生化学実験講座 11「アミノ酸代謝と生体アミン 上」P. 179-191 (1976)）。

[0055] リジンを基質とした場合、本来の主経路と考えられるリジンモノオキシゲ

ナーゼ、リジンオキシダーゼおよびリジンムターゼによる転換が起こり得るので、この反応系を遮断する目的で、75℃で5分間、E. coli JM109株の無細胞抽出液を加熱した。さらにこの無細胞抽出液を40%飽和および55%飽和硫酸アンモニウムにより分画した。こうして得られた粗精製リジン脱炭酸酵素溶液を用いて、リジンから1, 5-ジアミノペントンの生成を行った。

参考例2（1, 5-ジアミノペントンの製造）

リジン塩酸塩（和光純薬工業製）が50mM、ピリドキサルリン酸（和光純薬工業製）が0.1mM、粗精製リジン脱炭酸酵素（参考例1で調製）が40mg/Lとなるように調製した水溶液1000mLを、0.1N塩酸水溶液でpHを5.5～6.5に維持しながら、45℃で48時間反応させ、1, 5-ジアミノペントン塩酸塩を得た。この水溶液に水酸化ナトリウムを添加することによって1, 5-ジアミノペントン塩酸塩を1, 5-ジアミノペントンに変換し、クロロホルムで抽出して、減圧蒸留（8mmHg、70℃）することにより、1, 5-ジアミノペントンを得た。

参考例3（ポリペンタメチレンアジパミドの製造）

参考例2で得られた1, 5-ジアミノペントン12.3kgをイオン交換水30.0kg中に溶解した水溶液を、氷浴に浸して攪拌しているところに、17.7kgのアジピン酸（カーク製）を少量ずつ添加していき、中和点近傍では40℃のウオーターバスで加温して内温を33℃とし、pHが8.32の1, 5-ジアミノペントンとアジピン酸の等モル塩の50重量%水溶液60.0kgを調製した。この水溶液を、ダブルヘリカルリボン翼をもった攪拌機と熱媒ジャケットを装備した内容積80Lのバッチ式重合缶に入れた。重合缶内を十分に窒素置換した後、30rpmで攪拌しながら260℃で加熱を開始した。なお、加熱は重合装置から独立した熱媒ボイラーから熱媒蒸気を供給する方式であり、ジャケット内部に挿入した温度計の指示温度が規定温度になるよう、ボイラーでの熱媒加熱を調整した。缶内圧力が0.3MPa（絶対圧）に到達した時点から濃縮を開始し、重合缶内圧を一定に保つように

放圧弁の開度を調整した。留出水量が24.7kgになったら放圧弁を閉止し、加熱温度を285℃に変更した。缶内圧力が1.8MPa（絶対圧： $P_{\max}$ ）に到達した時点で加熱温度を270℃に変更し、缶内圧力を維持した。内温が254℃に到達した時点から下式で $P_{\max}=1.8$ 、 $\theta_{0.4-0.1}=20$ 分とした放圧カーブに従い42分かけて徐々に0.1MPa（絶対圧）すなわち大気圧まで放圧した。

[0056] [数2]

$$\ln\{P(\theta)\} = \ln(P_{\max}) - \frac{\{\ln(0.4) - \ln(0.1)\}}{\theta_{0.4-0.1}} \times \theta$$

[0057] 大気圧に到達したら窒素ガスを5L/分流通させて15分間缶内をブローした。その後缶内に0.5MPa（絶対圧）の窒素圧をかけ、水浴中に吐出したポリマーをストランドカッターでペレタイズした。得られたポリペンタメチレンアジパミドの硫酸相対粘度は2.79、アミノ末端基量は 4.55×10^{-5} mol/g、Tmは254℃であった。

（実施例1～3）

参考例3を実施した後加熱を停止し、内温が40℃以下になるまで1晩放冷してから、参考例3と同じ操作を繰り返した（参考例1を1バッチ目とすると、実施例1は2バッチ目、実施例2は3バッチ目、実施例3は4バッチ目である）。

（実施例4）

$\theta_{0.4-0.1}=25$ 分とした放圧カーブを用いたこと以外は、参考例3および実施例1と同じ操作を行った。

（実施例5）

$\theta_{0.4-0.1}=30$ 分とした放圧カーブを用いたこと以外は、参考例3および実施例1と同じ操作を行った。

（実施例6）

$P_{\max}$ を1.0MPaにした以外は、参考例3および実施例1と同じ操作を行った。

(実施例 7)

大気圧まで放圧した後、常圧重合を行う代わりに、0.98 MPa（絶対圧）に減圧し、15 分間保持した以外は、参考例 3 および実施例 1 と同じ操作を行った。

(実施例 8)

缶内圧力が 1.8 MPa（絶対圧： $P_{\max}$ ）に到達した時点で加熱温度を 275 °C に変更した以外は、参考例 3 および実施例 1 と同じ操作を行った。

(実施例 9)

缶内圧力が 1.8 MPa（絶対圧： $P_{\max}$ ）に到達した時点で加熱温度を 280 °C に変更した以外は、参考例 3 および実施例 1 と同じ操作を行った。

(実施例 10)

重合時の攪拌速度を 20 rpm とし、缶内圧力が 1.8 MPa（絶対圧： $P_{\max}$ ）に到達した時点で加熱温度を 277 °C に変更した以外は、参考例 3 および実施例 1 と同じ操作を行った。

(実施例 11)

重合時の攪拌速度を 15 rpm とし、缶内圧力が 1.8 MPa（絶対圧： $P_{\max}$ ）に到達した時点で加熱温度を 282 °C に変更した以外は、参考例 3 および実施例 1 と同じ操作を行った。

(実施例 12)

$\theta_{0.4-0.1} = 60$ 分とした放圧カーブを用いたこと以外は、参考例 3 および実施例 1 と同じ操作を行った。

(比較例 1)

$\theta_{0.4-0.1} = 15$ 分とした放圧カーブを用いたこと以外は、参考例 3 および実施例 1 と同じ操作を行った。

(比較例 2)

内温が 254 °C に到達した時点から下式で $P_{\max} = 1.8$ 、 $\theta_{0.4-0.1} = 20$ 分とした放圧直線に従い 113 分かけて徐々に 0.1 MPa（絶対圧）すなわち大気圧まで放圧した以外は、参考例 3 および実施例 1 と同じ操作を行った。

[0058] [数3]

$$P(\theta) = P_{\max} - \frac{0.4 - 0.1}{\theta_{0.4-0.1}} \times \theta$$

[0059] (比較例3)

$P_{\max}$ を0.8 MPaにした以外は、参考例3および実施例1と同じ操作を行った。得られたペレットのほとんどに形状異常が認められた。

[0060] 実施例および比較例で得られたポリペンタメチレンアジパミド樹脂の特性値は表1に示したとおりであった。

[0061] 参考例3および実施例1～3は、バッチを繰り返して重合を行っているが、色調の悪化は全く認められない。

[0062] 実施例1、4、5、12は放圧時間のうち、0.4 MPa以下を本発明で規定した20分以上としたため色調悪化は抑えられているが、15分とした比較例1では色調が大幅に悪化した。放圧終盤のポリマー発泡に伴い残存ポリマーが増大したことが影響したと推定される。

[0063] 比較例2は、公知の方法にならない放圧時の圧力と時間が直線関係になるようにした結果、色調が大幅に悪化した。放圧終盤のポリマー発泡に伴い残存ポリマーが増大したことが影響したと推定される。

[0064] 実施例1、6および比較例3を比較すると、 $P_{\max}$ が1.8 MPa（実施例1）および1.0 MPa（実施例6）では色調悪化が抑えられ、かつ硫酸相対粘度が十分であるが、 $P_{\max}$ が0.8 MPa（比較例3）では色調悪化は認められないものの、ジアミン成分の留出に伴うモルバランスのずれによって、硫酸相対粘度が低下し、ペレット形状が異常となった。

[0065] 実施例1と実施例7を比較すると、いずれも極端な色調悪化は抑えられているものの、減圧重合を行った実施例7の方が色調が低下していた。

[0066] 実施例1、8および9を比較すると、いずれも極端な色調悪化は抑えられているものの、 $T_{p_{\max}}$ が $T_m + 20^\circ\text{C}$ を超える実施例9の方が色調が低下していた。

[0067] 実施例1、10および11を比較すると、いずれも極端な色調悪化は抑え

られているものの、攪拌速度が下がって $H - T_{p_{\max}}$ が 5°C を超える実施例 1 1の方が、色調が悪化していた。

[0068] 実施例 1 と実施例 1 2 を比較すると、いずれも極端な色調悪化は抑えられているものの、 $T_p \geq T_m$ となる時間が 2 時間を超える実施例 1 2の方が、色調が悪化していた。

[0069]

[表1]

【表1】

項目	単位	参考例 3	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	比較例 1	比較例 2	比較例 3
P_{max}	Mpa(絶対圧)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1	1.8	1.8	1.8	表1	1.8	1.8	1.8	1.8	0.8
0.4MPa以下の放圧時間	min	20	20	20	20	25	30	20	20	20	20	20	20	60	15	20	20
トータル放圧時間	min	42	42	42	42	52	63	33	42	0	42	42	42	125	31	113	30
放圧終了後の重合圧力		常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	減圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧	常圧
T_m	°C	254	254	254	254	254	254	253	254	254	254	254	254	254	254	254	251
$T_{P_{max}}$	°C	271	271	272	272	272	272	271	271	274	281	272	273	272	270	270	265
H	°C	270	270	270	270	270	270	270	270	275	280	277	282	270	270	270	270
$H-T_{P_{max}}$	°C	-1	-1	-2	-1	-2	-2	-1	-1	1	-1	5	9	-2	0	0	5
$T_p \geq T_m$ となる時間	hr	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.3	0.8	1.0	0.3	1.0	1.0	1.0	2.3	0.8	2.1	0.8
硫酸相対粘度	-	2.79	2.80	2.78	2.82	2.84	2.86	2.58	2.85	2.81	2.86	2.83	2.78	2.87	2.73	2.77	2.04
アミノ基量 ≡リ当量/kg		46	46	48	45	43	42	39	42	43	42	43	41	41	50	45	29
YI	-	3.5	3.2	3.5	3.6	3.0	3.7	2.9	7.6	4.9	5.5	4.1	6.5	4.6	11.9	10.8	2.9

産業上の利用可能性

[0070] 本発明により、前バッチのポリマーが一部残存した状態でバッチ重合を繰り返しても、色調の優れたポリペンタメチレンアジパミド樹脂を工業的に安定して提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 1, 5-ジアミノペンタンとアジピン酸からポリペンタメチレンアジパミド樹脂を加圧してから放圧するバッチ重合を繰り返すことにより製造する方法であって、攪拌機を具備した重合装置を用い、内圧をP [MPa (絶対圧)]、Pの最高値を $P_{\max}$ [MPa (絶対圧)]としたときに、下記(A)～(C)の条件を満足するポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法。
- (A) 1. $0 \leq P_{\max}$
- (B) 放圧操作の際、放圧時間と $\ln(P)$ が直線関係になるように圧力調整すること
- (C) 放圧時間のうち、0.4 [MPa (絶対圧)]から大気圧へ戻すまでの時間を20分以上とすること
- [請求項2] $0.1 \leq P$ とする請求項1記載のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法。
- [請求項3] 得られるポリペンタメチレンアジパミド樹脂の融点を T_m [°C]、重合中のポリペンタメチレンアジパミド樹脂温度を T_p [°C]、 T_p の最高温度を $T_{p_{\max}}$ [°C]、重合中の加熱温度をH [°C]としたときに、下記関係式を満足する範囲で製造する請求項1または2に記載のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法。
- $$T_m + 10 \leq T_{p_{\max}} \leq T_m + 20$$
- $$H - T_{p_{\max}} \leq 5 \quad (\text{ただし、} T_p \geq T_m)$$
- [請求項4] $T_p \geq T_m$ となる時間が0.5時間以上2時間以下である請求項1～3のいずれかに記載のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法。
- [請求項5] 植物由来原料から得られた1, 5-ジアミノペンタンを用いる請求項1～4のいずれかに記載のポリペンタメチレンアジパミド樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/26 (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)

C08G69/26

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2004-75932 A (Toray Industries, Inc.), 11 March 2004 (11.03.2004), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-191156 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2003-292612 A (Toray Industries, Inc.), 15 October 2003 (15.10.2003), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
23 May, 2011 (23.05.11)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054915

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-255788 A (Toray Industries, Inc.), 30 September 1997 (30.09.1997), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/26(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（I P C））

Int.Cl. C08G69/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	JP 2004-75932 A（東レ株式会社）2004.03.11, 全文（ファミリーなし）	1 - 5
A	JP 2009-191156 A（三菱化学株式会社）2009.08.27, 全文（ファミリーなし）	1 - 5
A	JP 2003-292612 A（東レ株式会社）2003.10.15, 全文（ファミリーなし）	1 - 5

☒ 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

2 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

牧野 晃久

4 J

4 4 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
A	JP 9-255788 A (東レ株式会社) 1997. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5