

(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
2023年12月21日(21.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/243609 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/183 (2006.01) *C08G 63/84* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/021764

(22) 国際出願日: 2023年6月12日(12.06.2023)

(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 2022-098366 2022年6月17日(17.06.2022) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 山本 佑(**YAMAMOTO, Yu**); 〒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). 森山 暢夫(**MORIYAMA, Nobuo**); 〒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).

(74) 代理人: 弁理士法人アスフィ国際特許事務所 (**USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE**); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9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.

(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))

(54) **Title:** COPOLYMERIZED POLYESTER RESIN AND MOLDED ARTICLE OF SAME, AND COPOLYMERIZED POLYESTER RESIN PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 共重合ポリエステル樹脂及びその成形体、並びに共重合ポリエステル樹脂の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a copolymerized polyester resin including less foreign matter. This copolymerized polyester resin is characterized by satisfying the following (1)-(4). (1) In 100 mol% of dicarboxylic acid components, 20-80 mol% of a unit derived from an aliphatic dicarboxylic acid is contained, and 20-80 mol% of a unit derived from terephthalic acid is contained. (2) In 100 mol% of diol components, 80 mol% or more of a unit derived from 1,4-butanediol is contained. (3) Aluminum atoms and phosphorus atoms are contained. (4) The number of particles having a particle size of 0.3-0.5 μm and being contained in a hexafluoro-2-propanol solution in which the concentration of the copolymerized polyester resin is 0.15 g/L is 5500 particles/mL or less.

(57) 要約: 異物が少ない共重合ポリエステル樹脂を提供する。以下の(1)~(4)を満たすことを特徴とする共重合ポリエステル樹脂。(1) ジカルボン酸成分100mol%中、脂肪族ジカルボン酸由来の単位を20~80mol%含む、テレフタル酸由来の単位を20~80mol%含む(2) ジオール成分100mol%中、1,4-ブタンジオール由来の単位を80mol%以上含む(3) アルミニウム原子及びリン原子を含む(4) 前記共重合ポリエステル樹脂の濃度が0.15g/Lであるヘキサフルオロ2-プロパノール溶液に含まれる粒径0.3~0.5 μm の粒子が5500個/mL以下である

WO 2023/243609 A1

明 細 書

発明の名称：

共重合ポリエステル樹脂及びその成形体、並びに共重合ポリエステル樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は共重合ポリエステル樹脂及びその成形体、並びに共重合ポリエステル樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエステル、とりわけ、テレフタル酸と1,4-ブタンジオールを原料として製造されるポリブチレンテレフタレート（PBT）は、化学的、物理的性質に優れていることから、容器、フィルム、シート、繊維等の広範囲の用途で使用されている。

[0003] 中でも、結晶性を有するPBTとして、テレフタル酸の他にアジピン酸を1,4-ブタンジオールに共重合させたポリエステル樹脂（以下、共重合ポリエステル樹脂ということがある）が知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10-298271号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1では、重合触媒としてチタン化合物を用いているが、チタン化合物は重合中に酸化チタンに変性して異物となる。異物はフィルターで除去することも考えられるが、粒径が小さい異物（具体的には粒径が0.3～0.5 μm の異物）はフィルターで除去することが難しく、樹脂中に残留した異物は加工時における操業性の悪化や外観不良などの発生による製品の品位の悪化につながる。

[0006] 本発明の課題は、粒径が0.3～0.5 μm である異物が少ない共重合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

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ジカルボン酸成分として脂肪族ジカルボン酸とテレフタル酸とを所定の割合で用い、ジオール成分として1,4-ブタンジオールを主成分とし、重合時の触媒としてアルミニウム化合物及びリン化合物を用いることにより、共重合ポリエステル樹脂中の異物を少なくできることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、以下の発明を含む。

[1] 以下の(1)～(4)を満たすことを特徴とする共重合ポリエステル樹脂。

(1) ジカルボン酸成分100mol%中、脂肪族ジカルボン酸由来の単位を20～80mol%含み、テレフタル酸由来の単位を20～80mol%含む

(2) ジオール成分100mol%中、1,4-ブタンジオール由来の単位を80mol%以上含む

(3) アルミニウム原子及びリン原子を含む

(4) 前記共重合ポリエステル樹脂の濃度が0.15g/Lであるヘキサフルオロ-2-プロパノール溶液に含まれる粒径0.3～0.5 μm の粒子が5500個/mL以下である

[2] 前記脂肪族ジカルボン酸が、炭素数3～12の脂肪族飽和ジカルボン酸である上記[1]に記載の共重合ポリエステル樹脂。

[3] 前記共重合ポリエステル樹脂がアルミニウム原子を10～100質量ppm含み、リン原子を20～250質量ppm含む上記[1]又は[2]に記載の共重合ポリエステル樹脂。

[4] フェノールとテトラクロロエタンの質量比が60：40である混合溶媒18gに前記共重合ポリエステル樹脂2gを溶解した溶液の $L^*a^*b^*$ 表色系におけるb値が10以下である上記[1]～[3]のいずれかに記載の

共重合ポリエステル樹脂。

〔５〕ペレットのｂ値が８以下である上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂。

〔６〕融点が５０℃以上である上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂。

〔７〕エステラーゼ、リパーゼ、又はクチナーゼに分類される分解酵素のいずれかをを用いた酵素分解試験において、分解前の前記共重合ポリエステル樹脂に対する分解後の前記共重合ポリエステル樹脂の質量減少率が５０質量％以上である上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂。

〔８〕Novozym（登録商標）５１０３２を用いた酵素分解試験において、分解前の樹脂に対する分解後の樹脂の質量減少率が５０質量％以上である上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂。

〔９〕上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含む成形体。

〔１０〕テレフタル酸２０～８０ｍｏｌ％と脂肪族ジカルボン酸２０～８０ｍｏｌ％を含むジカルボン酸類と、１，４－ブタンジオールを８０ｍｏｌ％以上で含むジオール類とをエステル化反応、または／及び、エステル交換反応する第１工程と、前記第１工程で得られた反応物を重縮合する第２工程とを有し、遅くとも第１工程の終了までに重合触媒としてのアルミニウム化合物及びリン化合物を添加することを特徴とする、共重合ポリエステル樹脂の製造方法。

〔１１〕前記第１工程の前又は第１工程の途中で前記アルミニウム化合物及びリン化合物の添加を開始する上記〔１０〕に記載の製造方法。

発明の効果

〔０００９〕ジカルボン酸成分として脂肪族ジカルボン酸とテレフタル酸とを所定の割合で用い、ジオール成分として１，４－ブタンジオールを主成分とし、重合時の触媒としてアルミニウム化合物及びリン化合物を用いることにより、粒

径が0.3～0.5 μm である異物が少ない共重合ポリエステル樹脂とすることができる。そのため、本発明の共重合ポリエステル樹脂は、フィルム、シート、中空成形容器、エンジニアリングプラスチック、繊維等の各種成形品用の材料として広く使用することができる。なお、本明細書では粒径が0.3～0.5 μm である異物のことを単に「異物」ということがある。

[0010] また、本発明の共重合ポリエステル樹脂は、着色が抑制されていることが好ましい。さらに、本発明の共重合ポリエステル樹脂は、生分解性に優れていることが好ましい。生分解性に優れ、着色が抑制された樹脂は、フィルム、シート、中空成形容器、エンジニアリングプラスチック、繊維等の各種成形品用の材料として特に好ましい。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分とを重縮合して得られる樹脂である。

[0012] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分100mol%中、脂肪族ジカルボン酸由来の単位を20～80mol%含み、テレフタル酸由来の単位を20～80mol%含む。脂肪族ジカルボン酸由来の単位を30～70mol%含むことが好ましく、40～60mol%含むことがより好ましい。また、テレフタル酸由来の単位を30～70mol%含むことが好ましく、40～60mol%含むことがより好ましい。なお、「ジカルボン酸成分100mol%」は全てのジカルボン酸由来の単位の合計量を100mol%とすることを意味し、ジカルボン酸以外の成分（ジオール成分、全カルボン酸成分等）についても同様である。また、脂肪族ジカルボン酸を二種以上用いる場合、「脂肪族ジカルボン酸由来の単位」の割合は全ての脂肪族ジカルボン酸の合計のmol%を意味する。

[0013] 脂肪族ジカルボン酸由来の単位とテレフタル酸由来の単位との合計100mol%中、脂肪族ジカルボン酸由来の単位を20～80mol%含むことが好ましく、30～70mol%含むことがより好ましく、40～60mol%含むことがさらに好ましい。換言すると、脂肪族ジカルボン酸由来の単

位とテレフタル酸由来の単位との合計 100mol% 中、テレフタル酸由来の単位を 20～80mol% 含むことが好ましく、30～70mol% 含むことがより好ましく、40～60mol% 含むことがさらに好ましい。

[0014] 全カルボン酸成分 100mol% 中、脂肪族ジカルボン酸由来の単位及びテレフタル酸由来の単位は合計で 80mol% 以上であることが好ましく、90mol% 以上であることがより好ましく、95mol% 以上であることがさらに好ましく、97mol% 以上であることが特に好ましく、99mol% 以上であることが最も好ましい。

[0015] 前記脂肪族ジカルボン酸は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸；などが挙げられる。中でもコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、及びセバシン酸から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましく、コハク酸、グルタル酸、及びアジピン酸から選ばれる少なくとも 1 種であることがより好ましく、アジピン酸であることがさらに好ましい。

[0016] 脂肪族ジカルボン酸は、脂肪族飽和ジカルボン酸であることが好ましく、炭素数 3～12 の脂肪族飽和ジカルボン酸であることがより好ましく、炭素数 4～10 の脂肪族飽和ジカルボン酸であることがさらに好ましく、炭素数 4～6 の脂肪族飽和ジカルボン酸であることが特に好ましく、炭素数 6 の脂肪族飽和ジカルボン酸であることが最も好ましい。また、脂肪族飽和ジカルボン酸は α , ω -ジカルボン酸であることが好ましく、直鎖の α , ω -ジカルボン酸であることがより好ましい。

[0017] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、脂肪族ジカルボン酸及びテレフタル

酸以外のジカルボン酸を含んでもよい。脂肪族ジカルボン酸及びテレフタル酸以外のジカルボン酸は、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-（アルカリ金属）スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、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、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、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、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸；などが挙げられる。ジカルボン酸成分100mol%中、脂肪族ジカルボン酸及びテレフタル酸以外のジカルボン酸由来の単位は30mol%以下であることが好ましく、より好ましくは20mol%以下であり、さらに好ましくは10mol%以下であり、特に好ましくは5mol%以下であり、最も好ましくは1mol%以下である。なお、脂肪族ジカルボン酸及びテレフタル酸以外のジカルボン酸を二種以上用いる場合、「脂肪族ジカルボン酸及びテレフタル酸以外のジカルボン酸由来の単位」の割合は脂肪族ジカルボン酸及びテレフタル酸以外の全てのジカルボン酸の合計のmol%を意味する。

[0018] 全芳香族ジカルボン酸成分100mol%中、テレフタル酸由来の単位は60mol%以上であることが好ましく、75mol%以上であることがより好ましく、90mol%以上であることがさらに好ましく、95mol%以上であることが特に好ましく、98mol%以上であることが最も好ましい。

[0019] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、少量であればジカルボン酸成分以外のカルボン酸由来の単位を含んでもよい。ジカルボン酸以外のカルボン酸として、3価以上の多価カルボン酸やヒドロキシカルボン酸を含んでもよく、3価以上の多価カルボン酸は3～4価の多価カルボン酸であることが好ましい。

[0020] 3価以上の多価カルボン酸としては、例えば、エタントリカルボン酸、プ

ロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸などが挙げられる。全カルボン酸成分100mol%中、3価以上の多価カルボン酸由来の単位は10mol%以下であることが好ましく、より好ましくは5mol%以下であり、さらに好ましくは2mol%以下である。なお、3価以上の多価カルボン酸を二種以上用いる場合、「3価以上の多価カルボン酸由来の単位」の割合は全ての3価以上の多価カルボン酸の合計のmol%を意味する。

[0021] ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などが挙げられる。全カルボン酸成分100mol%中、ヒドロキシカルボン酸由来の単位は10mol%以下であることが好ましく、より好ましくは5mol%以下であり、さらに好ましくは2mol%以下である。なお、ヒドロキシカルボン酸を二種以上用いる場合、「ヒドロキシカルボン酸由来の単位」の割合は全てのヒドロキシカルボン酸の合計のmol%を意味する。

[0022] ジカルボン酸、3価以上の多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸として、これらのエステル形成性誘導体を用いてもよく、例えば、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。なお、本明細書では「酸由来の単位」には当該酸由来の単位のみならず当該酸のエステル形成性誘導体に由来する単位も包含されているものとする。

[0023] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、ジオール成分100mol%中、1, 4-ブタンジオール由来の単位を80mol%以上含む。1, 4-ブタンジオール由来の単位を90mol%以上含むことが好ましく、95mol%以上含むことがより好ましい。

[0024] ジオール成分（グリコール成分）として、1, 4-ブタンジオール以外のジオールを含んでもよい。1, 4-ブタンジオール以外のジオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレ

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、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-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、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオールなどに例示されるアルキレングリコール；ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族ジオール；ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス (β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス (β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス (p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス (p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス (p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキッドが付加したグリコール、などに例示される芳香族ジオール；が挙げられる。これらの中でもエチレングリコールが特に好ましい。

[0025] 全ジオール成分100mol%中、1, 4-ブタンジオール以外のジオール由来の単位は20mol%以下であり、好ましくは10mol%以下であり、より好ましくは5mol%以下である。なお、1, 4-ブタンジオール以外のグリコールを二種以上用いる場合、「1, 4-ブタンジオール以外のジオール由来の単位」の割合は1, 4-ブタンジオール以外の全てのジオールの合計のmol%を意味する。

[0026] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、少量であればジオール成分以外の多価アルコール由来の単位を含んでもよい。すなわち、ジオール成分以外の多価アルコールとして、3価以上の多価アルコールを併用してもよい。3価以上の多価アルコールは3～4価の多価アルコールであることが好ましい。3

価以上の多価アルコールとしては、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

[0027] 全多価アルコール成分 100 mol % 中、3 価以上の多価アルコール由来の単位は 10 mol % 以下であることが好ましく、より好ましくは 5 mol % 以下であり、さらに好ましくは 2 mol % 以下である。なお、3 価以上の多価アルコールを二種以上用いる場合、「3 価以上の多価アルコール由来の単位」の割合は全ての 3 価以上の多価アルコールの合計の mol % を意味する。

[0028] 1, 4-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール以外のグリコール、3 価以上の多価アルコールとして、これらのエステル形成性誘導体を用いてもよい。なお、本明細書では「1, 4-ブタンジオール由来の単位」には 1, 4-ブタンジオール由来の単位のみならず 1, 4-ブタンジオールのエステル形成性誘導体由来の単位も包含されているものとする。1, 4-ブタンジオール以外のグリコール、3 価以上の多価アルコールについても同様である。

[0029] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、少量であれば環状エステルを用いてもよい。環状エステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチルー β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。なお、環状エステルはカルボン酸成分にもアルコール成分にも該当しないものとする。

[0030] 全カルボン酸成分及び全多価アルコール成分の合計 100 mol % に対して、環状エステル由来の単位は 10 mol % 以下であることが好ましく、より好ましくは 5 mol % 以下であり、さらに好ましくは 2 mol % 以下である。なお、環状エステルを二種以上用いる場合、「環状エステル由来の単位」の割合は全ての環状エステルの合計の mol % を意味する。

[0031] [重合触媒]

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、アルミニウム化合物とリン化合物が

らなる重合触媒を用いて製造されており、その結果、本発明の共重合ポリエステル樹脂は、アルミニウム化合物由来成分とリン化合物由来成分を触媒量含む。換言すると、本発明の共重合ポリエステル樹脂は、アルミニウム原子及びリン原子を含む。

[0032] <アルミニウム化合物>

上記重合触媒を構成するアルミニウム化合物は溶媒に溶解するものであれば限定されず、公知のアルミニウム化合物を限定なく使用できる。アルミニウム化合物として、例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩；塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩；アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウムイソプロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*t*-ブトキサイドなどのアルミニウムアルコキサイド；アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ*i s o*-プロポキサイドなどのキレート化合物；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、アルミニウムのアルコキサイドやアルミニウムキレート化合物とヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、酸化アルミニウム、超微粒子酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、アルミニウムとチタンやケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩、およびキレート化合物から選ばれる少なくとも1種が好ましく、これらの中でも酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化ア

ルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、及びアルミニウムアセチルアセトネートから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、及びアルミニウムアセチルアセトネートから選ばれる少なくとも1種がさらに好ましく、酢酸アルミニウム及び塩基性酢酸アルミニウムから選ばれる少なくとも1種が特に好ましく、塩基性酢酸アルミニウムが最も好ましい。

[0033] 上記アルミニウム化合物は水又はグリコールに溶解するアルミニウム化合物であることが好ましい。グリコールには、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、トリメチレングリコール、ジトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。好ましくは、ブタンジオールである。アルミニウム化合物を水又はブタンジオールに溶解した溶液を用いることにより本発明の効果を顕著に発現することができるので好ましい。なお、アルミニウム化合物の添加量については後述する。

[0034] <リン化合物>

本発明の重合触媒を構成するリン化合物としては、特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きいため好ましく、これらの中でもホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が特に大きいためより好ましい。

[0035] 上記リン化合物のうち、同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物が好ましい。同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するホスホン酸系化合物、同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するホスフィン酸系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましく、一種または二

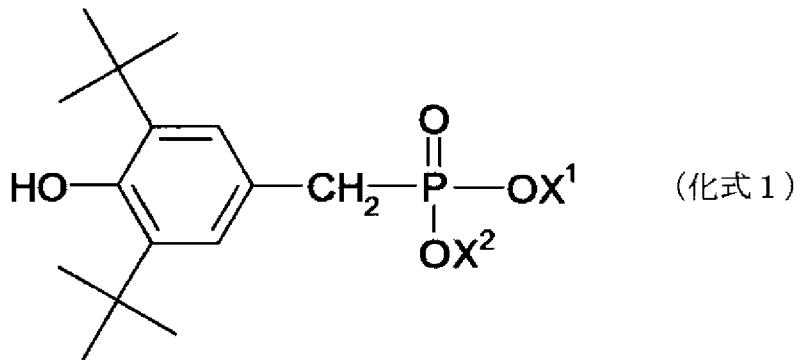
種以上の同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が非常に大きくより好ましい。

[0036] また、同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物としては、 $P(=O)R^1(OR^2)(OR^3)$ や $P(=O)R^1R^4(OR^2)$ で表される化合物などが挙げられる。 R^1 はフェノール部を含む炭素数6～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール構造を含む炭素数6～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。

[0037] 同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物としては、例えば、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、下記(化式1)で表される3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルなどが挙げられる。同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物としては、特にヒンダードフェノール構造を有するリン化合物であることが好ましく、中でも、下記(化式1)に示す3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルであることが好ましい。

[0038]

[化1]



[0039] ((化式1)において、 X^1 、 X^2 は、それぞれ、水素、炭素数1～4のアルキル基を表す。)

[0040] 上記 X^1 、 X^2 のアルキル基の炭素数は1～4が好ましく、1～2がより好ましい。特に、炭素数2のエチルエステル体は、ビーエーエスエフ社製 I r g a n o x 1 2 2 2 が市販されており容易に入手できるため、リン化合物は3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチルであることが最も好ましい。

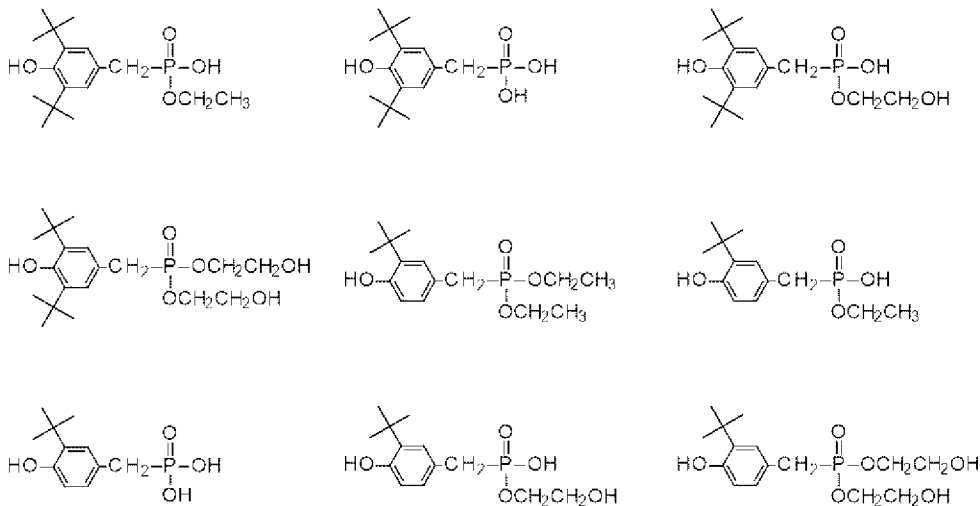
[0041] なお、本発明におけるリン化合物としては、上記(化式1)に示す3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルであることが好ましいが、それ以外に9つの下記化学式で示される3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルの変性体も含まれる。以下、変性体について説明する。

[0042] リン化合物として、上記(化式1)で示したリン化合物である3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルを用いた場合、上記熱処理において、(化式1)で示したリン化合物である3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルの一部が構造変化する。例えば、tert-ブチル基の脱離、エチルエステル基の加水分解およびヒドロキシエチルエステル交換構造(エチレングリコールとのエステル交換構造)などに変化する。従って、本発明においては、リン化合物としては、(化式1)で示した3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキル以外にも構造変化したリン化合物も含

まれる。なお、*t*-ブチル基の脱離は、重合工程の高温下で顕著に起こる。

[0043] 以下では、リン化合物を3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチルの一部が構造変化した9つのリン化合物を示している。グリコール溶液中での構造変化した各リン化合物の成分量は、該溶液のP-NMRスペクトル測定法により定量できる。リン化合物の添加量については後述する。

[0044] [化2]



[0045] <アルミニウム化合物およびリン化合物以外の触媒>

また、本発明では、上述のアルミニウム化合物およびリン化合物に加えて、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物など他の重合触媒を、本発明の共重合ポリエステル樹脂の特性、加工性、色調等製品に問題を生じない範囲内において併用してもよい。

[0046] 本発明の共重合ポリエステル樹脂中におけるアンチモン原子の含有率は100質量ppm以下であることが好ましく、50質量ppm以下であることがより好ましく、20質量ppm以下であることがさらに好ましく、本発明の共重合ポリエステル樹脂中におけるゲルマニウム原子の含有率は40質量ppm以下であることが好ましく、20質量ppm以下であることがより好ましく、本発明の共重合ポリエステル樹脂中におけるチタン原子の含有率は10質量ppm以下であることが好ましく、5質量ppm以下であることが

より好ましい。なお、本明細書においては、質量ppmとは 10^{-4} 質量%を意味する。

[0047] ただし、本発明の目的から、上記他の重合触媒は、極力使用しないことが好ましい。特にチタン化合物は極力使用しないことが好ましい。上述の特許文献1のように、重合触媒としてチタン化合物を用いた場合、反応過程において異物が発生しやすく、生成される樹脂は黄色みがかってしまう。また、特許文献1ではモノマーとしてブタンジオールとアジピン酸を用いているが、ブタンジオールは副反応でテトラヒドロフランが生成し消費されるため、添加するチタン化合物を増やして対応することとなり、その結果、生成される樹脂中に異物が増加し、色調が悪化しやすい。

[0048] [共重合ポリエステル樹脂の製造方法]

本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造方法としては、モノマーとしてテレフタル酸、脂肪族ジカルボン酸、及び1,4-ブタンジオールを所定の割合で用いる点、並びに触媒としてアルミニウム化合物およびリン化合物からなるポリエステル重合触媒を用いる点以外は、公知の工程を備えた方法で行うことができる。

[0049] 本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造方法としては、テレフタル酸20～80mol%と脂肪族ジカルボン酸20～80mol%を含むジカルボン酸類（ジカルボン酸成分）と、1,4-ブタンジオールを80mol%以上で含むジオール類（ジオール成分）とをエステル化反応、または／及び、エステル交換反応する第1工程と、前記第1工程で得られた反応物を重縮合する第2工程とを有する。

[0050] 共重合ポリエステル樹脂を製造する方法は、上記第1工程及び第2工程を満たす限り、特に限定されない。エステル化反応としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸とテレフタル酸と1,4-ブタンジオール、および必要により他の共重合成分を直接反応させて、水を留去しエステル化した後、常圧あるいは減圧下で重縮合を行う直接エステル化法が挙げられる。エステル交換反応としては、例えば、テレフタル酸ジメチル、脂肪族ジカルボン酸のジメチ

ルエステル等のエステル形成性誘導体、1, 4-ブタンジオール、および必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、常圧あるいは減圧下で重縮合を行う製造方法が挙げられる。さらに必要に応じて、固有粘度を増大させる為に固相重合を行ってもよい。

[0051] これらいずれの方式においても、エステル化反応あるいはエステル交換反応は、1段階で行ってもよいし、また多段階に分けて行ってもよい。第2工程での重縮合は、1段階で行ってもよいし、また多段階に分けて行ってもよい。また、第2工程での重縮合は、熔融重合法のみでもよいが、熔融重合法で製造された共重合ポリエステル樹脂を固相重合法で追加重合してもよい。

[0052] なお、脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、添加してもよい脂肪族ジカルボン酸及びテレフタル酸以外のジカルボン酸、少量添加してもよい3価以上の多価カルボン酸、少量添加してもよいヒドロキシカルボン酸、少量添加してもよい環状エステルは、重合中に反応系から系外へ留出せず、触媒として系に最初に添加された使用量のほぼ100%が重合によって製造された共重合ポリエステル樹脂中に残留する。そのため、これらのモノマーの仕込み量から「生成される共重合ポリエステル樹脂」の質量を算出することができる。

[0053] 第1工程及び第2工程の時間を短縮するために、遅くとも第1工程の終了までに重合触媒としてのアルミニウム化合物及びリン化合物を添加することが求められる。

[0054] 1, 4-ブタンジオールを原料に用いた反応では副反応でテトラヒドロフランが生成する副反応が起こりやすく、上記副反応を抑制するために極力低温でエステル化反応又はエステル交換反応させることが好ましい。そのため、第1工程の前又は第1工程の途中でアルミニウム化合物及びリン化合物を添加することが好ましく、第1工程の前にアルミニウム化合物及びリン化合物を添加することがより好ましい。上述の「第1工程の前」には共重合ポリエステル樹脂の製造を開始する時点を含む。

[0055] なお、第1工程が終了した後であって第2工程の開始までに重合触媒とし

てのアルミニウム化合物及びリン化合物を添加した場合であっても、重合触媒としてチタン化合物やアンチモン化合物を用いた場合と比べて異物量を低減する（後述する異物量の測定方法において粒径 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の粒子を 5500 個/mL以下とする）ことは可能である。しかし、第1工程及び第2工程ともに工程時間が長くなってしまうため、共重合ポリエステル樹脂の生産性が低下してしまう。また、重合触媒としてアルミニウム化合物及びリン化合物を用いることにより重合触媒としてチタン化合物やアンチモン化合物を用いた場合と比べると異物量は低減しているが、第1工程の終了までに重合触媒としてのアルミニウム化合物及びリン化合物を添加した場合と比べると異物が多くなってしまう。

[0056] 重合触媒としてのアルミニウム化合物及びリン化合物の添加は一度に全量を添加してもよく、連続的に添加してもよい。「連続的に添加」とは、一定の速度で添加を継続することを意味し、一定の時間をおきながら一定量の添加を継続することを含む。連続的に添加する場合は、遅くとも第1工程の終了までに重合触媒としてのアルミニウム化合物及びリン化合物を完了していることが好ましく、第1工程の途中でアルミニウム化合物及びリン化合物の添加を完了していることがより好ましく、第1工程の開始前にアルミニウム化合物及びリン化合物の添加を完了していることがさらに好ましい。

[0057] 触媒としてアルミニウム化合物およびリン化合物を添加する方法としては、スラリー状または溶液状で添加するのが好ましく、水やグリコールなどの溶媒に溶解した溶液を添加することがより好ましく、グリコールに溶解した溶液を添加することがさらに好ましく、1,4-ブタンジオールに溶解した溶液を添加することが最も好ましい。上記添加方法とすることにより、重合系中で触媒活性を有する錯体が機能的に形成され、十分な重合活性を発揮することができる。また、異物量を抑制することができる。

[0058] アルミニウム化合物を溶解した溶液とリン化合物を溶解した溶液とを同時に添加することが好ましく、アルミニウム化合物を溶解した溶液とリン化合物を溶解した溶液とを、あらかじめ前記中間体に添加する比率で混合して混

合液を作製しておき、一液化した混合液を添加することがより好ましい。あらかじめ一液化する方法としては、それぞれの溶液をタンクで混合する方法、触媒を添加する配管を途中で合流して混合させる方法などが挙げられる。アルミニウム化合物を溶解した溶液とリン化合物を溶解した溶液とを同時に添加することによって、アルミニウム化合物とリン化合物の錯体形成反応が生じ、重合活性をもたらすアルミニウム化合物とリン化合物の複合体が速やかに無駄なく生成できる。その結果、重合活性の向上と異物量の抑制とを両立させるのに好ましい状態に保つことが出来るので好ましい。なお、アルミニウム化合物とリン化合物を別々に添加した場合には、重合活性をもたらすアルミニウム化合物とリン化合物の複合体が十分に生成されず、その結果、得られる樹脂中に異物量が十分に抑制されないおそれがある。

[0059] <アルミニウム原子及びリン原子の添加量及び含有量>

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、アルミニウム原子を10～100質量ppm含むことが好ましく、より好ましくは20～80質量ppmであり、さらに好ましくは30～70質量ppmである。アルミニウム原子が10質量ppm以上あれば、重合活性が十分に発揮される。一方、100質量ppm以下であれば、触媒コストを抑制できる。

[0060] 触媒として機能するアルミニウム化合物中のアルミニウム原子は、共重合ポリエステル樹脂の重合時に減圧環境下に置かれても、触媒として系に最初に添加された使用量のほぼ100%が、重合によって製造された共重合ポリエステル樹脂中に残留する。すなわち、アルミニウム化合物の量は重縮合の前後でほぼ変化しないため、生成される共重合ポリエステル樹脂に対するアルミニウム原子の添加量を10～100質量ppmとすることが好ましく、より好ましくは20～80質量ppmであり、さらに好ましくは30～70質量ppmである。なお、上述のとおり、脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸等のモノマーの仕込み量から「生成される共重合ポリエステル樹脂」の質量を算出することができる。

[0061] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、リン原子を20～250質量ppm

含むことが好ましく、より好ましくは30～200質量ppmであり、さらに好ましくは40～150質量ppmであり、特に好ましくは50～120質量ppmである。リン原子が20質量ppm以上であれば、重合活性が十分発揮され、異物量も抑制できる。一方、250質量ppm以下であれば、触媒コストを抑制できる。

[0062] アルミニウム化合物とともに触媒として機能するリン化合物は、共重合ポリエステル樹脂の重合時に減圧環境下に置かれる際、触媒として系に最初に添加された使用量の一部（10～40％程度）が系外に除去されるのが一般的であり、この除去割合はアルミニウム原子に対するリン原子の添加モル比、添加するアルミニウム含有グリコール溶液やリン含有グリコール溶液の塩基性度や酸性度、アルミニウム含有溶液やリン含有溶液の添加方法（一液化して添加するか、別々に添加するか）等により変化する。そのため、生成される共重合ポリエステル樹脂に対するリン原子の添加量を20～250質量ppmとすることが好ましく、より好ましくは30～200質量ppmであり、さらに好ましくは40～150質量ppmである。

[0063] 共重合ポリエステル樹脂において、アルミニウム原子に対するリン原子の含有比率は、1.1～2.1であることが好ましく、より好ましくは1.2～1.9であり、さらに好ましくは1.3～1.8である。上述のように、共重合ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子およびリン原子はそれぞれ、共重合ポリエステル樹脂の重合触媒として使用するアルミニウム化合物およびリン化合物に由来する。これらアルミニウム化合物とリン化合物を特定の比率で併用することで、重合系中で触媒活性を有する錯体が機能的に形成され、十分な重合活性を発揮することができる。アルミニウム原子に対するリン原子の含有比率が1.1以上であれば、熱安定性および熱酸化安定性が十分発揮され、異物量も抑制できる。一方、アルミニウム原子に対するリン原子の含有比率が2.1以下であれば、リン化合物の添加量増大による触媒コストを抑制できる。

[0064] 上述のとおり、リン化合物は、共重合ポリエステル樹脂の重合時に減圧環

境下に置かれる際、触媒として系に最初に添加された使用量の一部（１０～４０％程度）が系外に除去されるのが一般的であるため、アルミニウム原子に対するリン原子の添加モル比は、１．３～２．５であることが好ましく、より好ましくは１．５～２．３であり、さらに好ましくは１．７～２．２である。

[0065] [ポリエステル樹脂以外の樹脂]

本発明の共重合ポリエステル樹脂において、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、ポリエステル樹脂以外の樹脂を含んでもよい。ポリエステル樹脂以外の樹脂は、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。共重合ポリエステル樹脂中におけるポリエステル樹脂以外の樹脂の含有量は好ましくは２０質量％以下であり、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがさらに好ましく、３質量％以下であることが特に好ましく、１質量％以下であることが最も好ましい。ポリエステル樹脂に上記の樹脂を配合する方法は、特に限定されず、例えば、ポリエステル樹脂の製造工程中での添加、製造後のポリエステル樹脂とのドライブレンド等、均一に混合し得る方法などが挙げられる。

[0066] [ポリエステル樹脂の変性物]

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、各種の化学反応を用いて変性したものでもよい。例えば、エポキシ化合物によるエポキシ変性、イソシアネート化合物によるウレタン変性等の変性を行ってもよい。

[0067] エポキシ変性は、ポリエステル樹脂の末端ヒドロキシ基に無水トリメリット酸、無水フタル酸などの酸無水物を付加させて、末端カルボキシ変性をした後、このカルボキシル基とエポキシ樹脂をトリフェニルホスフィンなどの触媒の存在下でエポキシ変性する方法などの公知の方法により合成できる。また、鎖延長剤にジメチロールプロピオン酸などのカルボキシル基含有グリコールを用いることによりカルボキシル基を導入してもよい。

[0068] 全カルボン酸成分及び全多価アルコール成分の合計１００ｍｏｌ％に対し

て、エポキシ樹脂由来の単位は5 m o l %以下であることが好ましく、より好ましくは4 m o l %以下であり、さらに好ましくは3 m o l %以下である。なお、エポキシ樹脂を二種以上用いる場合、「エポキシ由来の単位」の割合は全てのエポキシ樹脂の合計のm o l %を意味する。

[0069] ウレタン変性の場合、低分子量のポリエステルジオールと必要により鎖延長剤を配合し、ジイソシアネート化合物と反応させるなどの公知の方法により合成される。また、鎖延長剤にジメチロールプロピオン酸などのカルボキシル基含有ジオールを用いてカルボキシル基を側鎖に導入してもよい。

[0070] 全カルボン酸成分及び全多価アルコール成分の合計100 m o l %に対して、ジイソシアネート由来の単位は5 m o l %以下であることが好ましく、より好ましくは4 m o l %以下であり、さらに好ましくは3 m o l %以下である。なお、ジイソシアネートを二種以上用いる場合、「ジイソシアネート由来の単位」の割合は全てのジイソシアネートの合計のm o l %を意味する。

[0071] [添加剤]

本発明の共重合ポリエステル樹脂には、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、用いられる公知の各種添加剤を適宜含有させることができる。添加剤としては、例えば、レベリング剤、消泡剤、微粒子の分散剤、酸化防止剤、ブルーイング剤、帯電防止剤、光安定化剤、耐候性付与剤、着色剤等を挙げることができる。

[0072] <レベリング剤>

共重合ポリエステルから得られる成形体の平滑性を得るためにレベリング剤を添加してもよい。レベリング剤としては、例えば、シリコーン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤、アクリル系レベリング剤、ビニル系レベリング剤、フッ素系とアクリル系が複合化されたレベリング剤等が挙げられ、目的に応じて使用することができる。レベリング剤を添加することにより、レベリング剤が塗膜表面で機能し、表面張力を低下させることができる。表面張力を低下させることが目的の場合には、シリコーン系レベリング剤やフ

ッ素系レベリング剤を用いることが好ましく、濡れ不良を生じにくくさせることが目的の場合には、アクリル系レベリング剤やビニル系レベリング剤を用いることが好ましい。

[0073] シリコン系レベリング剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンとポリジメチルシロキサンの共重合体等を用いることができる。シリコン系レベリング剤の市販品としては、東レ・ダウコーニング社製FZ-2118、FZ-77、FZ-2161等、信越化学工業社製KP321、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341等、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSF4440、TSF4441、TSF4445、TSF4450、TSF4446、TSF4452、TSF4453、TSF4460等、ビックケミー・ジャパン社製BYK-300、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-320、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-341、BYK-344、BYK-345、BYK-346、BYK-348、BYK-377、BYK-378、BYK-UV3500、BYK-3510、BYK-3570等のポリエーテル変性シリコンオイル（ポリオキシアルキレン変性シリコンオイル）等を挙げることができる。

[0074] また、150℃以上の耐熱性が必要な場合は、ポリエステル変性シリコンオイルやベンゼン環を有するアラルキル変性シリコンオイルが適している。ポリエステル変性シリコンオイルの市販品としては、ビックケミー・ジャパン社製BYK-310、BYK-315、BYK-370等が挙げられる。ベンゼン環を有するアラルキル変性シリコンオイルの市販品としては、ビックケミー・ジャパン社製BYK-322、BYK-323等が挙げられる。

[0075] フッ素系レベリング剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンとフルオロカーボンとの共重合体等を用いることができる。フッ素系レベリング剤の市販品としては、DIC社製のMEGAFACシリーズ、住友スリーエム社

製のFCシリーズ等が挙げられる。

[0076] アクリル系レベリング剤としては、市販のビニル系レベリング剤を使用できる。市販のアクリル系レベリング剤としては、ビクケミー・ジャパン社製のBYK-350、BYK-352、BYK-354、BYK-355、BYK358N、BYK-361N、BYK-380N、BYK-381、BYK-392等、フッ素を導入したBYK-340等が挙げられる。

[0077] ビニル系レベリング剤としては、市販のビニル系レベリング剤を使用できる。市販のビニル系レベリング剤としては、例えば、楠本化成社製のディスパロンシリーズ等が挙げられる。

[0078] このようなレベリング剤を配合することにより、成形体の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。レベリング剤の使用量は、組成物全量に対して、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.02～5質量%である。

[0079] レベリング剤を配合する方法としては、成形体用組成物を調製する際に配合してもよいし、成形体を形成する直前に組成物に配合してもよく、さらには成形体用組成物の調製と成形体の形成直前の両方の段階で配合してもよい。

[0080] [共重合ポリエステル樹脂の物性]

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、還元粘度が0.6～1.2 dL/gであることが好ましく、0.7～1.1 dL/gであることがより好ましく、0.8～1.0 dL/gであることがさらに好ましい。還元粘度の測定方法の詳細については後述するが、JIS K7367-5に準拠した測定方法である。共重合ポリエステル樹脂の還元粘度が上記範囲内の場合、樹脂から得られる成形物の機械的強度や耐衝撃性を十分発揮できる。

[0081] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、酸価が3～80 eq/tonであることが好ましく、5～50 eq/tonであることがより好ましく、8～20 eq/tonであることがさらに好ましい。酸価の測定方法の詳細は後述するが、JIS K0070に準拠した測定方法である。

- [0082] 本発明では、共重合ポリエステル樹脂の濃度が0.15 g/Lであるヘキサフルオロ-2-プロパノール溶液に含まれる粒径0.3~0.5 μm の粒子が5500個/mL以下であり、4400個/mL以下であることが好ましく、4000個/mL以下であることがより好ましい。粒径0.3~0.5 μm の粒子（以下、「異物量」ということがある）は出来るだけ少ないことが好ましいが、技術的な困難性より下限は例えば500個/mLであり、好ましくは1000個/mLである。異物量の測定方法の詳細については後述する。
- [0083] 本発明では、フェノールとテトラクロロエタンの質量比が60:40である混合溶媒18 gに共重合ポリエステル樹脂2 gを溶解した溶液の $L^*a^*b^*$ 表色系におけるb値が10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましく、3以下であることが特に好ましい。溶液のb値は黄色/青色座標を示しており、正の値は黄色を示し、負の値は青色を示しており、溶液のb値は共重合ポリエステル樹脂中の異物量に影響を受けると考えられる。共重合ポリエステル樹脂中の異物量を少なくすることにより、黄色みを低減でき、溶液のb値を10以下とすることが出来る。溶液のb値は出来るだけ低いことが好ましいが、技術的な困難性より下限は例えば0以上であり、好ましくは1以上である。b値の測定方法の詳細は後述するが、JIS Z 8701-1999に準拠した測定方法である。
- [0084] 本発明では、共重合ポリエステル樹脂のペレットのb値が10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましく、3以下であることが特に好ましい。ペレットのb値は黄色/青色座標を示しており、正の値は黄色を示し、負の値は青色を示しており、ペレットのb値は成型品の黄色みによる外観不良と密接な関係がある。ペレットのb値を10以下とすることで成型品の黄色みを抑制できる。下限は特に限定されないが、例えば0以上であり、好ましくは1以上である。ペレットのb値の測定方法の詳細は後述するが、JIS Z 8722に準拠した測

定方法である。

[0085] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、樹脂から得られる成形物の機械的強度を高める観点から、融点を有していることが好ましく、融点が50℃以上であることがより好ましく、70～180℃であることがさらに好ましく、90～150℃であることが特に好ましい。融点の測定方法の詳細は後述するが、JIS K 7121に準拠した測定方法である。

[0086] 本発明の共重合ポリエステル樹脂の生分解性については、PETの分解酵素を用いて、酵素分解試験を行い、分解前の樹脂に対する分解後の樹脂の質量減少率を測定して、樹脂の生分解性を判断することができる。質量減少率が大きいほど生分解性に優れており、質量減少率が50%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。質量減少率は出来るだけ大きいことが好ましいが、技術的な困難性より、上限は例えば99%である。

[0087] 上述の酵素分解試験には、PETの分解酵素として知られるエステラーゼ、クチナーゼ、又はリパーゼを用いることが好ましい。クチナーゼは、好ましくは、*Humicola insolens*、*Thermobifida cellulosityca*、*Thermobifida halotolerans*、*Thermobifida fusca*、*Thermobifida alba*、*Bacillus subtilis*、*Fusarium solanipisi*、*Sirococcus conigenus*、*Pseudomonas mendocina*、*Thielavia terrestris*、又はそれらの任意の機能的変異体から選択される微生物により産生されるクチナーゼである。*Humicola insolens*により産生されるクチナーゼとしては、例えば、市販の酵素であるNovozym（登録商標）51032又はその任意の機能的変異体やUniprotにおいてA0A075B5G4と呼ばれるもの又はその任意の機能的変異体などが挙げられる。また、クチナーゼは、メタゲノムライブラリ、例えば、Sulaiman et al., 2012に記載されているLC-クチナ

ーゼ、又はE P 3 5 1 7 6 0 8に記載されているエステラーゼ、又はW O 2 0 1 8 / 0 1 1 2 8 4もしくはW O 2 0 1 8 / 0 1 1 2 8 1に列記されている分解酵素を含むその任意の機能的変異体から選択されたものであってもよい。リパーゼは、好ましくは、*I de o n e l l a s a k a i e n s i s*により産生されるリパーゼである。

[0088] 本発明の共重合ポリエステル樹脂の生分解性については、市販のH u m i c o l a i n s o l e n s由来クチナーゼ溶液であるS t r e m C h e m i c a l s社製N o v o z y m（登録商標）5 1 0 3 2を用いて、酵素分解試験を行い、分解前の樹脂に対する分解後の樹脂の質量減少率を測定して、樹脂の生分解性を判断することが好ましい。N o v o z y m（登録商標）5 1 0 3 2を用いた酵素分解試験（生分解性の測定方法）の詳細については後述する。質量減少率が大きいほど生分解性に優れており、N o v o z y m（登録商標）5 1 0 3 2を用いた場合、質量減少率が5 0 %以上であることが好ましく、6 5 %以上であることがより好ましく、8 0 %以上であることがさらに好ましい。質量減少率は出来るだけ大きいことが好ましいが、技術的な困難性より、上限は例えば9 9 %である。

[0089] 本願は、2 0 2 2 年6 月1 7 日に出願された日本国特許出願第2 0 2 2 - 0 9 8 3 6 6 号に基づく優先権の利益を主張するものである。2 0 2 2 年6 月1 7 日に出願された日本国特許出願第2 0 2 2 - 0 9 8 3 6 6 号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0090] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例において用いた評価方法は以下の通りであり、共重合ポリエステル樹脂を単に「樹脂」と記載することがある。

[0091] <還元粘度>

フェノールとテトラクロロエタンの質量比が6 0 : 4 0である混合溶媒2 5 m L に樹脂0. 1 g を溶解させ、溶液を作製した。3 0 °C に温度調整され

たウベローデ粘度計を用いて上記溶液および上記混合溶媒の落下時間を計測し、還元粘度を求めた。

[0092] <酸価>

樹脂0.2 gを40 mLのクロロホルムに溶解し、0.01 Nの水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、ポリエステル1トンあたりの当量 (eq/ton) を求めた。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

[0093] <粒径0.3~0.5 μmの異物量>

樹脂3 mgをヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) 20 mLに溶解させ、樹脂濃度が0.15 g/Lであるヘキサフルオロ-2-プロパノール溶液を作製した。上記溶液2 mLを50 mL/分で排出して、ヤマト科学社製パーティクルカウンター「SLS-1200」を用いて粒径0.3~0.5 μmの粒子数を測定し、溶液1 mLあたりの粒径0.3~0.5 μmの粒子数を算出した。測定及び算出を4回行い、初回の算出結果は棄却し、2~4回目の算出結果の平均値を粒径0.3~0.5 μmの異物量とした。

[0094] <溶液のb値>

フェノールとテトラクロロエタンの質量比が60:40である混合溶媒18 gに樹脂2 gを溶解させ、溶液を作製した。その溶液を光路長10 mmのガラスセルに入れ、紫外可視分光光度計 (日本分光社製V-650) にて350~800 nmの測定波長で測定を行い、透過スペクトルを得た。その後、データ間隔: 5 nm、光源: D65、視野: 2 deg、JIS Z8701-1999に準拠した色彩分析を行い、溶液のb値を算出した。

[0095] <ペレットのb値>

樹脂のペレット約50 gを、測定セルに詰め込み、回転させながら測定を実施し、色の基本的刺激量を表現している三刺激値XYZからペレットのb値を測定した。値が高いほど黄色味が強くなる。

装置: 東京電色社製 精密型分光光度色彩計TC-1500SX

測定方法: JIS Z8722準拠 透過光 0度、-0度法

検出素子: シリコンフォトダイオードアレー

光源：ハロゲンランプ 12V100W 2000H

測定面積：透過25mmφ

湿温度条件：25℃、RH50%

測定セル：φ35mm、高さ25mm 回転式（ペレット）

測定内容：X, Y, Z 3刺激値 CIE色度座標 $x = X / (X + Y + Z)$

$y = Y / (X + Y + Z)$

[0096] <融点>

アルミニウムパンに樹脂5.0mgを加えて、蓋を抑えて密封し、示差走査熱量分析計（日立ハイテクサイエンス社製DSC7020）を用い、以下の条件で測定した。

20℃から220℃まで20℃/分で昇温し、3分ホールドしてサンプルを完全熔融させた。次に-150℃まで50℃/分で冷却し、3分ホールドした後、再度220℃まで20℃/分で昇温した。2回目に昇温した際に得られたサーモグラム曲線の吸熱ピークから融点を算出した。

[0097] <生分解性>

市販のHumicola insolens由来クチナーゼ溶液であるStrem Chemicals社製Novozym（登録商標）51032を用いて、酵素分解試験（樹脂の生分解性）を測定した。

試験管に、冷凍粉碎して得た粉末状の樹脂50mgを秤量し、0.1Mリン酸緩衝液（pH8.0、富士フィルム和光純薬社製）5mLを加えた。この試験管に上記クチナーゼ溶液を酵素量が430Uとなるように添加して密閉し、50℃で24時間緩やかに攪拌した後に吸引ろ過を行い粉末状の樹脂を回収した。上記吸引ろ過ではフィルターには孔径10μmのメルク社製オムニポアメンブレンを用いた。回収した樹脂を室温にて十分に乾燥した後、生分解後の樹脂の質量を秤量し、下式より樹脂の質量減少率（質量%）を算出した。なお、下式のWは生分解後の樹脂の質量（mg）である。

$$\text{質量減少率（質量\%）} = [(50 - W) / 50] \times 100$$

[0098] <樹脂中におけるアルミニウム原子及びチタン原子の含有率>

白金製るつぼに樹脂を秤量し、電気コンロでの炭化の後、マッフル炉で550℃、8時間の条件で灰化した。灰化後のサンプルを1.2M塩酸に溶解し、試料溶液とした。調製した試料溶液を高周波誘導結合プラズマ発光分析法により樹脂中のアルミニウム原子及びチタン原子の濃度を求めた。

装置：SPECTRO社製 CIROS-120

プラズマ出力：1400W

プラズマガス：13.0L/min

補助ガス：2.0L/min

ネブライザー：クロスフローネブライザー

チャンバー：サイクロンチャンバー

測定波長：167.078nm

[0099] <樹脂中におけるリン原子の含有率>

樹脂を硫酸、硝酸、過塩素酸で湿式分解を行った後、アンモニア水で中和した。調製した溶液にモリブデン酸アンモニウムおよび硫酸ヒドラジンを加えた後、紫外可視吸光光度計（島津製作所社製、UV-1700）を用いて、波長830nmでの吸光度を測定した。あらかじめ作製した検量線から、樹脂中のリン原子濃度を求めた。

[0100] （実施例1）

攪拌機付き2Lステンレス製オートクレーブに、高純度テレフタル酸197.8gとアジピン酸173.8gと1,4-ブタンジオール385.8gとを一括で加え、さらに、アルミニウム含有ブタンジオール溶液およびリン含有ブタンジオール溶液を混合し一液化した混合液を添加し、窒素雰囲気中で260℃まで昇温し、透明になるまで反応を継続させた。透明になった後、250℃まで降温し、ポリエステルオリゴマーを得た。

上記混合液の作製の際にアルミニウム化合物として塩基性酢酸アルミニウムを用い、リン化合物としてビーエーエスエフ社製Irganox1222（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル）を用いた。また、上記混合液は、ポリエステルオリゴマーの質量に対

して、アルミニウム原子およびリン原子として50質量ppmおよび110質量ppmとなるように作製した。なお、生成される共重合ポリエステル樹脂の量は、添加するテレフタル酸、アジピン酸、及び1,4-ブタンジオールの量より算出可能であり、本実施例では、生成される共重合ポリエステル樹脂500gに対してアルミニウム原子が50質量ppm、リン原子が110質量ppmとなるように上記混合液が添加されている。

その後、1時間で系の圧力を徐々に減じて0.15Paとし、この条件下で重縮合反応を行い、還元粘度が0.91dl/g、酸価が10eq/tonの共重合ポリエステル樹脂を得た。共重合ポリエステル樹脂はアルミニウム原子を50質量ppm含み、リン原子を88質量ppm含んでおり、共重合ポリエステル樹脂の溶液のb値は2.2、粒径0.3~0.5μmの異物量は3000個/mL、融点は126℃、質量減少率は89%であった。

[0101] (実施例2~7、比較例1~6)

芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、ジオール、及び添加する触媒を表1に記載の種類及び量に変更した以外は、実施例1と同様に共重合ポリエステル樹脂を作製した。

[0102] (実施例8)

一液化した混合液を添加せずにポリエステルオリゴマーを得て、一液化した混合液を得られたオリゴマーに対して添加した以外は、実施例1と同様に共重合ポリエステル樹脂を作製した。

[0103] 実施例1~8及び比較例1~6で得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表1に示した。表1では、エステル化反応前に触媒を添加する場合を「先添触媒」、エステル化反応後であり重縮合前に触媒を添加する場合を「後添触媒」、アルミニウム原子をAl、リン原子をP、チタン原子をTiと記載した。

[0104] なお、実施例1と比較例6についてペレットのb値を測定したところ、実施例1では共重合ポリエステル樹脂のペレットのb値が2.0であるのに対し、芳香族ジカルボン酸としてイソフタル酸を用い、かつ、触媒としてチタ

ン化合物を用いた比較例 6 では共重合ポリエステル樹脂のペレットの b 値が 12.9 となった。

[0105]

[表1]

		単位	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
芳香族ジカルボン酸	テレフタル酸	mol%	50	30	70	50	50	50	50	50	90	10	50	50		
	イソフタル酸	mol%													50	50
脂肪族ジカルボン酸	アジピン酸	mol%	50	70	30	50	50			50	10	90	50	50	50	50
	コハク酸	mol%					50									
	セバシン酸	mol%						50								
ジオール	1,4-ブタンジオール	mol%	100	100	100	100	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	エチレングリコール	mol%					20									
先添触媒	Al	ppm	50	50	50	20	50	50	50		50	50			50	
	P	ppm	110	110	110	45	110	110	110		110	110			110	
	Ti	ppm											50	30		110
後添触媒	Al	ppm								50						
	P	ppm								110						
工程時間	エステル化時間	分	120	110	170	160	120	120	120	280	300	100	120	180	120	120
	重縮合時間	分	50	50	90	120	50	50	50	180	170	50	70	80	50	50
樹脂特性	還元粘度	dl/g	0.91	0.97	0.86	0.89	0.92	0.94	0.98	0.94	0.88	0.92	0.91	0.92	0.92	0.92
	酸価	eq/ton	10	12	12	14	12	11	11	12	19	9	13	14	12	14
	粒径0.3-0.5μmの異物量	個/mL	3500	3000	3800	2500	3700	3300	3500	4300	4500	3300	10000	6500	3900	13000
	溶液のb値	—	2.2	1.9	2.4	2.1	1.8	1.4	2.3	2.2	2.6	2.2	16.4	13.6	1.7	18.2
	融点	℃	126	74	142	125	117	140	95	126	195	40	127	126	なし	126
	生分解性	%	89	96	52	87	90	84	92	89	21	98	85	89	88	90
樹脂中の触媒残存量	Al	ppm	50	50	50	20	50	50	50	50	50	50			50	
	P	ppm	88	83	81	34	89	91	84	94	82	89			82	
	Ti	ppm											60	30		110

[0106] 脂肪族ジカルボン酸が少なすぎる比較例 1 では、生分解性に劣っていた。一方、脂肪族ジカルボン酸が多すぎる比較例 2 では共重合ポリエステル樹脂の融点が低かった。触媒としてチタン化合物を用いた比較例 3 及び 4 では、粒径 0.3 ~ 0.5 μm の異物量が多く、b 値が大きかった。芳香族ジカルボン酸としてイソフタル酸を用いた比較例 5 では、樹脂の融点がなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の（１）～（４）を満たすことを特徴とする共重合ポリエステル樹脂。
- （１）ジカルボン酸成分１００ｍｏｌ％中、脂肪族ジカルボン酸由来の単位を２０～８０ｍｏｌ％含み、テレフタル酸由来の単位を２０～８０ｍｏｌ％含む
- （２）ジオール成分１００ｍｏｌ％中、１，４－ブタンジオール由来の単位を８０ｍｏｌ％以上含む
- （３）アルミニウム原子及びリン原子を含む
- （４）前記共重合ポリエステル樹脂の濃度が０．１５ｇ／Ｌであるヘキサフルオロ－２－プロパノール溶液に含まれる粒径０．３～０．５μｍの粒子が５５００個／ｍＬ以下である
- [請求項2] 前記脂肪族ジカルボン酸が、炭素数３～１２の脂肪族飽和ジカルボン酸である請求項１に記載の共重合ポリエステル樹脂。
- [請求項3] 前記共重合ポリエステル樹脂がアルミニウム原子を１０～１００質量ｐｐｍ含み、リン原子を２０～２５０質量ｐｐｍ含む請求項１又は２に記載の共重合ポリエステル樹脂。
- [請求項4] フェノールとテトラクロロエタンの質量比が６０：４０である混合溶媒１８ｇに前記共重合ポリエステル樹脂２ｇを溶解した溶液の $L^*a^*b^*$ 表色系における b 値が１０以下である請求項１又は２に記載の共重合ポリエステル樹脂。
- [請求項5] ペレットの b 値が８以下である請求項１又は２に記載の共重合ポリエステル樹脂。
- [請求項6] 融点が５０℃以上である請求項１又は２に記載の共重合ポリエステル樹脂。
- [請求項7] エステラーゼ、リパーゼ、又はクチナーゼに分類される分解酵素のいずれかを用いた酵素分解試験において、分解前の前記共重合ポリエステル樹脂に対する分解後の前記共重合ポリエステル樹脂の質量減少

率が50質量%以上である請求項1又は2に記載の共重合ポリエステル樹脂。

[請求項8] Novozym（登録商標）51032を用いた酵素分解試験において、分解前の前記共重合ポリエステル樹脂に対する分解後の前記共重合ポリエステルの質量減少率が50質量%以上である請求項1又は2に記載の共重合ポリエステル樹脂。

[請求項9] 請求項1又は2に記載の共重合ポリエステル樹脂を含む成形体。

[請求項10] テレフタル酸20～80mol%と脂肪族ジカルボン酸20～80mol%を含むジカルボン酸類と、1,4-ブタンジオールを80mol%以上で含むジオール類とをエステル化反応、または／及び、エステル交換反応する第1工程と、

前記第1工程で得られた反応物を重縮合する第2工程とを有し、

遅くとも第1工程の終了までに重合触媒としてのアルミニウム化合物及びリン化合物を添加することを特徴とする、共重合ポリエステルの製造方法。

[請求項11] 前記第1工程の前又は第1工程の途中で前記アルミニウム化合物及び前記リン化合物の添加を開始する請求項10に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/021764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 63/183**(2006.01)i; **C08G 63/84**(2006.01)i

FI: C08G63/183; C08G63/84

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)

C08G63/183; C08G63/84

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	WO 2006/095901 A1 (TOYO BOSEKI K.K.) 14 September 2006 (2006-09-14) claims, examples 1-viii, 6-viii	1-11
X	CN 112794996 A (CHINA TEXTILE ACADEMY) 14 May 2021 (2021-05-14) claims, examples 1, 2, 8	10-11
A	entire text	1-9
A	JP 60-147430 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 August 1985 (1985-08-03) entire text	1-11
A	JP 2021-188038 A (SKC CO., LTD.) 13 December 2021 (2021-12-13) entire text	1-11



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

26 July 2023

Date of mailing of the international search report

08 August 2023

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/021764

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2006/095901	A1	14 September 2006	(Family: none)	
CN	112794996	A	14 May 2021	(Family: none)	
JP	60-147430	A	03 August 1985	(Family: none)	
JP	2021-188038	A	13 December 2021	US 2021/0380757	A1
				entire text	
				WO 2021/241931	A1
				EP 3916036	A1
				KR 10-2021-0147332	A
				KR 10-2021-0147334	A
				KR 10-2022-0011817	A
				KR 10-2022-0015623	A
				KR 10-2022-0063901	A
				CN 113736069	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 63/183(2006.01)i; C08G 63/84(2006.01)i FI: C08G63/183; C08G63/84										
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）） C08G63/183; C08G63/84										
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										
<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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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	WO 2006/095901 A1（東洋紡績株式会社）14.09.2006（2006 - 09 - 14） 請求の範囲、実施例1-viii, 6-viii	1-11								
X	CN 112794996 A（CHINA TEXTILE ACADEMY）14.05.2021（2021 - 05 - 14） 請求の範囲、実施例1-2, 8	10-11								
A	全文	1-9								
A	JP 60-147430 A（東レ株式会社）03.08.1985（1985 - 08 - 03） 全文	1-11								
A	JP 2021-188038 A（エスケイシー・カンパニー・リミテッド）13.12.2021（2021 - 12 - 13） 全文	1-11								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 “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 </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 “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 </td> </tr> </table>			* 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 “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						
* 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 “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 26.07.2023		国際調査報告の発送日 08.08.2023								
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） 藤原 研司 4J 2588 電話番号 03-3581-1101 内線 3457								

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/JP2023/021764

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2006/095901	A1	14.09.2006	(ファミリーなし)	
CN	112794996	A	14.05.2021	(ファミリーなし)	
JP	60-147430	A	03.08.1985	(ファミリーなし)	
JP	2021-188038	A	13.12.2021	US 2021/0380757	A1
				全文	
				WO 2021/241931	A1
				EP 3916036	A1
				KR 10-2021-0147332	A
				KR 10-2021-0147334	A
				KR 10-2022-0011817	A
				KR 10-2022-0015623	A
				KR 10-2022-0063901	A
				CN 113736069	A