(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
2024年10月17日(17.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/214629 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/013925

(22) 国際出願日： 2024年4月4日(04.04.2024)

(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 2023-065841 2023年4月13日(13.04.2023) JP

(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：林 知弘 (**HAYASHI Tomohiro**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 豪明 (**ARAI Takeaki**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 小口 亮平(**KOGUCHI Ryohei**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 功(**SATO Isao**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING POLYESTER ETHER AND METHOD FOR PRODUCING MOLDED BODY

(54) 発明の名称： ポリエステルエーテルの製造方法及び成形体の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides: a method for producing a polyester ether, by which a moldable polyester ether can be produced without increasing the molecular weight by means of an isocyanate or the like; and a method for producing a molded body by molding the polyester ether. The present invention specifically provides a method for producing a polyester ether, in which an alkylene oxide having an epoxy ring and 2-20 carbon atoms and a compound other than the alkylene oxide, the compound having an ester bond and an oxygen-containing heterocyclic structure, are copolymerized with a compound that has at least one active hydrogen atom in each molecule in the presence of a composite metal cyanide complex catalyst and an organic solvent so as to obtain a polyester ether that has a weight average molecular weight of 40,000 or more, wherein: the organic solvent has a relative dielectric constant of 18.0 or less; and the organic solvent is used in an amount of 10-400 parts by mass relative to 100 parts by mass of the polyester ether.

(57) 要約：イソシアネート等で高分子量化することなく成形可能なポリエステルエーテルを製造できるポリエステルエーテルの製造方法、及び該ポリエステルエーテルを成形して成形体を製造する成形体の製造方法の提供。複合金属シアン化物錯体触媒及び有機溶媒の存在下、１分子中に少なくとも１個の活性水素原子を有する化合物に、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物とを共重合させて、重量平均分子量が４０，０００以上のポリエステルエーテルを得るポリエステルエーテルの製造方法であって、前記有機溶媒の比誘電率が１８．０以下であり、前記有機溶媒を前記ポリエステルエーテル１００質量部に対して１０～４００質量部使用する、ポリエステルエーテルの製造方法。

WO 2024/214629 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ポリエステルエーテルの製造方法及び成形体の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、ポリエステルエーテルの製造方法及び成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　ポリエステルエーテルポリオールとイソシアネートとを反応させてフィルムを成形することが従来より行われている（例えば、特許文献１参照）。

また、複合金属シアン化物錯体触媒（以下、「ＤＭＣ触媒」とも記す。）の存在下で、水酸基を有する開始剤に、アルキレンオキシドと含酸素ヘテロ環構造を有する化合物とを開環付加重合（共重合）することで、ポリエステルエーテルポリ（モノ）オールを製造することが従来より行われている（例えば、特許文献２参照）。

さらに、ＤＭＣ触媒及び有機溶媒の存在下で、開始剤にアルキレンオキシドを開環付加重合することで、ポリエーテルポリオールを製造することが従来より行われている（例えば、特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１１／０３４０３０号

特許文献2：国際公開第２００７／０２０８７９号

特許文献3：国際公開第２０１３／１５７４８６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかしながら、特許文献１に記載されているポリエステルエーテルポリオールは、分子量が３００～５，０００と小さく、樹脂として成形するためにイソシアネートにより高分子量化を行う必要があるという問題がある。また

、特許文献２に記載されている製法により製造されたポリエステルエーテルポリ（モノ）オールは、そのまま樹脂として使用して成形することができないという問題があった。さらに、特許文献３に記載されている製法により製造されたポリエーテルポリオールは、液体で固体樹脂にならないので、成形性が発現されないという問題があった。

このような状況において、イソシアネート等で高分子量化することなく成形可能なポリエステルエーテルの開発が望まれていた。

[0005] 本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、イソシアネート等で高分子量化することなく成形可能なポリエステルエーテルを製造できるポリエステルエーテルの製造方法、及び該ポリエステルエーテルを成形して成形体を製造する成形体の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ＤＭＣ触媒及び所定量の特定有機溶媒の存在下、特定の化合物（以下、「開始剤化合物」とも記す。）に、特定のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物とを共重合することで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

本発明は、下記［１］～［１０］である。

［１］複合金属シアン化物錯体触媒及び有機溶媒の存在下、１分子中に少なくとも１個の活性水素原子を有する化合物に、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物とを共重合させて、重量平均分子量が４０，０００以上のポリエステルエーテルを得るポリエステルエーテルの製造方法であって、前記有機溶媒の比誘電率が１８．０以下であり、前記有機溶媒を前記ポリエステルエーテル１００質量部に対して１０～４００質量部使用する、ポリエステルエーテルの製造方法。

［２］前記有機溶媒を前記ポリエステルエーテル１００質量部に対して２０

～１５０質量部を使用する、上記［１］に記載のポリエステルエーテルの製造方法。

［３］前記含酸素ヘテロ環構造を有する化合物が環状エステル又は酸無水物である、上記［１］又は［２］に記載のポリエステルエーテルの製造方法。

［４］前記アルキレンオキシドがエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる群より選択された少なくとも１種である、上記［１］～［３］のいずれかに記載のポリエステルエーテルの製造方法。

［５］前記アルキレンオキシドと前記含酸素ヘテロ環構造を有する化合物との質量比（アルキレンオキシド：含酸素ヘテロ環構造を有する化合物）が２０：８０～９９：１である、上記［１］～［４］のいずれかに記載のポリエステルエーテルの製造方法。

［６］前記ポリエステルエーテルのガラス転移温度が－５０℃以下である、上記［１］～［５］のいずれかに記載のポリエステルエーテルの製造方法。

［７］前記ポリエステルエーテルの融点が５０℃以上である、上記［１］～［６］のいずれかに記載のポリエステルエーテルの製造方法。

［８］前記ポリエステルエーテルが生分解性を有する、上記［１］～［７］のいずれかに記載のポリエステルエーテルの製造方法。

［９］上記［１］又は［２］に記載の製造方法で得られたポリエステルエーテルを成形して成形体を製造する方法。

［１０］前記成形体の最大点凝集力が５．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上である、上記［９］に記載の成形体の製造方法。

［１１］前記成形体の最大点伸びが５％以上である、上記［９］に記載の成形体の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、イソシアネート等で高分子量化することなく成形可能なポリエステルエーテルを製造できるポリエステルエーテルの製造方法、及び該ポリエステルエーテルを成形して成形体を製造する成形体の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 本明細書における用語の意味及び定義は以下のとおりである。

本明細書において、「アルキレンオキシド」とは、「モノアルケンの不飽和基がエポキシ化された化合物」を意味する。

本明細書において、「有機溶媒の比誘電率」は、「化学便覧　基礎編　改訂５版　日本化学会編　Ｉ－７７０～７７７に記載された比誘電率値の小数点第２位を四捨五入した数値」である。

本明細書において、「～」で表される数値範囲は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値とする数値範囲を意味する。

本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせることができる。例えば、「好ましくは１０～９０、より好ましくは３０～６０」という記載から、「好ましい下限値（１０）」と「より好ましい上限値（６０）」とを組み合わせて、「１０～６０」とすることもできる。

本明細書において、「エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシド」を単に「アルキレンオキシド」ということもある。

本明細書における「エステル結合を有する（前記）アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物」との記載において、エステル結合を有しているのは、「アルキレンオキシド」ではなく、「含酸素ヘテロ環構造を有する化合物」である。また、本明細書において、「エステル結合を有する（前記）アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物」を単に「含酸素ヘテロ環構造を有する化合物」ということもある。

[0009] ［ポリエステルエーテルの製造方法］

本発明のポリエステルエーテルの製造方法は、複合金属シアン化物錯体触媒及び有機溶媒の存在下、１分子中に少なくとも１個の活性水素原子を有する化合物に、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物とを共重合させて、重量平均分子量が４０，０００以上のポリ

エステルエーテルを得るポリエステルエーテルの製造方法であって、前記有機溶媒の比誘電率が１８．０以下であり、前記有機溶媒を前記ポリエステルエーテル１００質量部に対して１０～４００質量部使用する。当該ポリエステルエーテルの製造方法により、イソシアネート等で高分子量化することなく成形可能なポリエステルエーテルを製造できる。

[0010] ＜ポリエステルエーテル＞

本発明の製造方法により製造されるポリエステルエーテルとしては、ＤＭＣ触媒及び特定の有機溶媒の存在下、開始剤化合物に、特定のアルキレンオキシドを含む含酸素ヘテロ環構造を有する化合物を共重合させて得られ、重量平均分子量（Ｍｗ）が４０，０００以上である限り、特に制限はなく、通常、エーテル結合とエステル結合を有し、好ましくは、生分解性を有する。生分解性とは自然界に存在する微生物の働きで分解される性質を示し、本発明における生分解性としては、具体的には、ＯＥＣＤ　ＴＧ３０１Ｃの評価において２８日間で６０％以上の分解度を示すことが好ましい。

[0011] ポリエステルエーテルの重量平均分子量（Ｍｗ）としては、４０，０００以上である限り、特に制限はないが、劣化耐性の観点から、４０，０００～２００，０００が好ましく、４０，０００～９０，０００がより好ましく、４０，０００～７０，０００が特に好ましい。

なお、重量平均分子量（Ｍｗ）の測定方法は実施例に記載の方法による。

[0012] ポリエステルエーテルの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）としては、特に制限はないが、融点均一化の観点から、１．０～３．５が好ましく、１．２～３．２がより好ましく、１．４～２．９が特に好ましい。

なお、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）の測定方法は実施例に記載の方法による。

[0013] ポリエステルエーテルのガラス転移温度としては、特に制限はないが、柔軟性担保の観点から、－１０℃以下が好ましく、－７０～－２０℃がより好ましく、－７０～－５０℃が特に好ましい。

なお、ガラス転移温度の測定方法は実施例に記載の方法による。

[0014] ポリエステルエーテルの融点としては、特に制限はないが、成形性の観点から、５０℃以上が好ましく、５０～２３０℃がより好ましく、５０～２００℃が特に好ましい。

なお、融点の測定方法は実施例に記載の方法による。

[0015] 本発明の製造方法により製造される生成物としては、ポリエステルエーテルを含んでいればよく、ポリエステルエーテル以外のポリエーテル類を含んでいてもよい。

本発明の製造方法により製造される生成物におけるポリエステルエーテルの含有量としては、特に制限はないが、４０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましく、７０質量％以上がさらに好ましく、８０質量％以上が特に好ましい。

[0016] ＜複合金属シアン化物錯体触媒（ＤＭＣ触媒）＞

本発明の製造方法に用いる複合金属シアン化物錯体触媒としては、ポリエステルエーテルの製造に通常用いられるＤＭＣ触媒である限り、特に制限はないが、例えば、下記一般式（１）で表される化合物が挙げられる。

[0017] $M^1_a[M^2_b(CN)_c]_de(M^3_fX_g)_h(H_2O)_i(L)$ ・・・（１）

（式（１）中、M^1～M^3は金属を、Ｘはハロゲン原子を、Ｌは有機配位子を、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉは金属の原子価や有機配位子の配位数などにより変わり得る数を、それぞれ示す。）

[0018] 上記一般式（１）中、M^1及びM^3で表わされる金属としては、それぞれ、Ｚｎ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）、Ｍｏ（ＩＶ）、Ｍｏ（ＶＩ）、Ａｌ（ＩＩＩ）、Ｖ（Ｖ）、Ｓｒ（ＩＩ）、Ｗ（ＩＶ）、Ｗ（ＶＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩＩ）、Ｃｕ（ＩＩ）、Ｓｎ（ＩＩ）、及びＰｂ（ＩＩ）からなる群より選ばれる金属が好ましく、Ｚｎ（ＩＩ）又はＦｅ（ＩＩ）がより好ましい。

上記一般式（１）中、M^2で表わされる金属としては、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）、Ｖ（ＩＶ）、及びＶ（

Ｖ）から選ばれる金属が好ましく、Ｃｏ（ＩＩＩ）又はＦｅ（ＩＩＩ）がより好ましい。

なお、金属の元素記号の後に続く括弧内のＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ等のローマ数字は原子価を示す。

上記一般式（１）中、M^1とM^3は互いに同じでもよく、異なっていてもよいが、互いに同じであることが好ましい。

[0019] 上記一般式（１）中、有機配位子を表すＬとしては、アルコール、エーテル、ケトン、エステル、アミン、及びアミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。これらの中でも、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｉｓｏ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ペンチルアルコール、ｉｓｏ－ペンチルアルコール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、エチレングリコールジメチルエーテル（グライムともいう。）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライムともいう。）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライムともいう。）、エチレングリコールモノ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ジオキサン等の水溶性有機配位子がより好ましい。ジオキサンとしては、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキサンのいずれでもよいが、１，４－ジオキサンが好ましい。

[0020] 本発明の製造方法に用いるＤＭＣ触媒において、さらに好ましい有機配位子Ｌとしては、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール単独か、又はｔｅｒｔ－ブチルアルコールと上記例示した化合物との組み合わせである。これらの中でも、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール単独、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールとエチレングリコールモノ－ｔｅｒｔ－ブチルエーテルの組み合わせが特に好ましい。このような有機配位子を有するＤＭＣ触媒は、本発明の製造方法に用いる開始剤化合物に対するアルキレンオキシド等の共重合反応（開環付加重合反応）に高い触媒活性を示し、分子量分布が狭く低粘度のポリエステルエーテルを得ることができる。

[0021] 本発明の製造方法に用いる上記ＤＭＣ触媒は、従来公知の製造方法により

製造可能である。なお、従来公知の製造方法においては、特に制限はなく、任意の製造方法を用いて製造することができる。本発明に好ましく用いられる有機配位子を有するＤＭＣ触媒の製造方法としては、例えば、特開２００３－１１７４０３号公報に記載されている方法を用いることができる。より具体的には、（ｉ）ハロゲン化金属塩と、シアノメタレート酸及び／又はアルカリ金属シアノメタレートとを水溶液中で反応させて得られる反応生成物に有機配位子を配位させ、次いで、生成した固体成分を分離し、分離した固体成分をさらに有機配位子水溶液で洗浄する方法、又は（ｉｉ）有機配位子水溶液中でハロゲン化金属塩と、シアノメタレート酸及び／又はアルカリ金属シアノメタレートとを反応させ、得られる反応生成物（固体成分）を分離し、その分離した固体成分をさらに有機配位子水溶液で洗浄する方法、によって得られるケーキ（固体成分）をろ過分離し、さらに乾燥させる方法を挙げることができる。

[0022] ＤＭＣ触媒を製造する場合に用いる上記アルカリ金属シアノメタレートのシアノメタレートを構成する金属は、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩ）、Ｃｏ（ＩＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩ）、Ｃｒ（ＩＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩＩ）、Ｎｉ（ＩＩ）、Ｖ（ＩＶ）及びＶ（Ｖ）からなる群より選ばれる１種以上の金属であることが好ましく、Ｃｏ（ＩＩＩ）又はＦｅ（ＩＩＩ）であることがさらに好ましく、Ｃｏ（ＩＩＩ）であることが特に好ましい。

[0023] ＤＭＣ触媒の製造原料として用いるシアノメタレート酸及びアルカリ金属シアノメタレートとしては、$H_3[Co(CN)_6]$、$Na_3[Co(CN)_6]$、又は$K_3[Co(CN)_6]$が好ましく、$Na_3[Co(CN)_6]$又は$K_3[Co(CN)_6]$がより好ましい。

[0024] さらに、ＤＭＣ触媒の製造方法において、ケーキをろ過分離する前の段階で、有機配位子水溶液に固体成分を分散させた液に、ポリエーテル化合物を混合し、得られた混合液から水及び過剰な有機配位子を留去することによって、ＤＭＣ触媒がポリエーテル化合物中に分散したスラリー状のＤＭＣ触媒

混合物（以下、「スラリー状ＤＭＣ触媒」とも記す。）を調製することもできる。

[0025] スラリー状ＤＭＣ触媒を調製するために用いるポリエーテル化合物は、ポリエステルエーテルの製造に際してＤＭＣ触媒と分離し、分離されたＤＭＣ触媒をポリエステルエーテルの製造に使用することもできる。しかし、このポリエーテル化合物は、後述の開始剤化合物の一部ないし全部として使用されることが好ましい。このポリエーテル化合物には、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシド及びエステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物が共重合して、目的とするポリエステルエーテルが得られる。この目的に用いるポリエーテル化合物は、水酸基数が１～８であり、数平均分子量（Ｍｎ）が３００～５，０００のものが好ましい。ＤＭＣ触媒の触媒活性を高くし、かつスラリー状ＤＭＣ触媒の粘度が高くならず、取り扱いが容易となることから好ましい。

[0026] ＤＭＣ触媒の添加量としては、特に制限はないが、分子量分布が狭くなる観点から、本発明の製造方法により製造されるポリエステルエーテル１００質量％に対して、１０～５００質量ｐｐｍが好ましく、２０～３００質量ｐｐｍがより好ましく、３０～２００質量ｐｐｍがさらに好ましい。

[0027] ＜有機溶媒＞

本発明の製造方法に用いる有機溶媒としては、比誘電率が１８．０以下である限り、特に制限はないが、比誘電率が１．０～８．０である有機溶媒が好ましく、比誘電率が１．５～８．０である有機溶媒がより好ましく、１．７～３．０である有機溶媒がさらに好ましい。比誘電率が１８．０以下であると、高分子量のポリエステルエーテルを製造することができる。有機溶媒の比誘電率の下限値としては、特に制限はないが、通常、１．０以上である。比誘電率が好ましい範囲内であると、有機溶媒がＤＭＣ触媒を失活させることがなく、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物との共重合反応を阻害しないため、好ましいポリエステルエー

テルが製造できると推測される。

[0028] 本発明において、有機溶媒の使用量は、製造されるポリエステルエーテル１００質量部に対する質量比で表す。製造されるポリエステルエーテルの全質量は、開始剤化合物、アルキレンオキシド、並びに含酸素ヘテロ環構造を有する化合物における環状エステル及び酸無水物の合計質量に等しいことより、この質量比は、開始剤化合物、アルキレンオキシド、並びに含酸素ヘテロ環構造を有する化合物における環状エステル及び酸無水物の合計１００質量部に対する質量比と同一である。

[0029] このような有機溶媒とその比誘電率（カッコ内の数字で示す）の具体的な例としては、ヘキサン（１．９）、オクタン（１．９）、１，４－ジオキサン（２．２）、四塩化炭素（２．２）、トルエン（２．４）、ジエチルエーテル（４．２）、酢酸エチル（６．０）、酢酸（６．２）、テトラヒドロフラン（７．６）、ジクロロメタン（８．９）、シクロヘキサノール（１５．０）、１－ブタノール（１７．５）等が挙げられる。

これらの中でも、開始剤化合物、アルキレンオキシド、及び含酸素ヘテロ環構造を有する化合物と反応しない有機溶媒としての適性、臭気や環境負荷及び沸点から、ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフランが好ましい。

[0030] また、有機溶媒を除去せずに、ポリエステルエーテルをウレタンプレポリマーや変性シリコーンポリマーなどの製品の原料として用いる場合は、当該製品で用いられる有機溶媒をポリエステルエーテルの製造において用いることが好ましい。

[0031] 有機溶媒の使用量は、製造されるポリエステルエーテル１００質量部に対して、１０～４００質量部である限り、特に制限はないが、１５～３００質量部が好ましく、２０～１５０質量部がより好ましく、２５～１３０質量部がさらに好ましく、３０～１１０質量部が特に好ましい。好ましい範囲の下限値以上であると、低粘度のポリエステルエーテルが製造できる点で好ましい。また、好ましい範囲の上限値以下であると非常に高分子量のポリエステルエーテルが製造容易である点で好ましい。

[0032] 有機溶媒は、共重合反応が終了した後、減圧脱気などにより除去することができるが、除去しないか、又は、有機溶媒を必要量残してもよい。有機溶媒をポリエステルエーテルに残すことにより、ウレタンプレポリマーや変性シリコーンポリマーの原料として用いる場合に、低粘度であるため取り扱いが容易であり、また当該製品の製造原料として有機溶媒をそのまま用いることができる。

[0033] 有機溶媒を充分に除去する場合には、有機溶媒の使用量は、製造されるポリエステルエーテル１００質量部に対して１０～１５０質量部とするのが好ましい。

[0034] ＜開始剤化合物＞

本発明の製造方法に用いる開始剤化合物は、１分子中に少なくとも１個の活性水素原子を有する化合物である。活性水素原子を有する化合物としてはＤＭＣ触媒の活性を阻害しない点で、水酸基を有する化合物が好ましく、より具体的には水酸基１～１２個の水酸基を有し、かつ重量平均分子量（Ｍｗ）が１８～３０，０００の化合物が好ましい。開始剤化合物が１個の水酸基を有すると、ポリエステルエーテルモノオールなどの水酸基を１個有するポリエステルエーテルが得られる。開始剤化合物が２個以上の水酸基を有すると、ポリエステルエーテルポリオールなどの水酸基を２個以上有するポリエステルエーテルが得られる。

[0035] 開始剤化合物の具体例としては、メタノール、エタノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉｓｏ－ブタノール、２－エチルヘキサノール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデカノール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の１価アルコール類；水；エチレングリコール、ジ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、１，３－プロパンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカーボネートジオール、ポリテトラメ

チレングリコール等の２価アルコール類；グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等の３価以上の多価アルコール類；グルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトース、ショ糖、メチルグルコシド等の糖類又はその誘導体；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ノボラック、レゾール、レゾルシン等のフェノール類；ポリカプロラクトン、ポリ乳酸等のエステル類；などが挙げられる。これらの化合物は１種のみ用いることも、２種以上を併用することもできる。

[0036] また、これらの化合物にエポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシド及びエステル結合を有するアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物を公知の方法で重合させて得られるポリエステルエーテルも開始剤化合物として使用できる。

これらのポリエステルエーテルの重量平均分子量（Ｍｗ）としては、特に制限はないが、イソシアネートを用いた更なる高分子量化を必要としないことの観点から、１０，０００～３０，０００が好ましく、１５，０００～３０，０００がより好ましく、２０，０００～２５，０００が特に好ましい。

これらのポリオールの１分子当たりの水酸基数としては、特に制限はないが、１～１２個が好ましく、１～８個がより好ましく、１～６個が特に好ましい。水酸基数が上記上限値以下の開始剤化合物を用いると、得られるポリエステルエーテルの分子量分布が狭くなりやすい。開始剤化合物として２種以上の化合物を併用する場合、その１分子当たりの平均水酸基数としては、１～１２が好ましく、１～８がより好ましく、１～４が特に好ましい。

[0037] 開始剤化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）としては、特に制限はなく、１８～３０，０００が好ましく、４００～２５，０００がより好ましく、７００～２０，０００が特に好ましい。重量平均分子量（Ｍｗ）が４００以上の開始剤化合物を用いることにより、ＤＭＣ触媒存在下におけるアルキレンオキシドによる初期工程が開始するまでの時間を短くできる。重量平均分子量（Ｍｗ）が２０，０００以下の開始剤化合物を用いると、開始剤化合物を反応

器に仕込む際に粘度が高すぎず、好適である。

開始剤化合物の分子量分布（重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ））としては、特に制限はなく、融点の均一化の観点から、１．０００～２．０００が好ましく、１．１００～１．７００がより好ましく、１．２００～１．５００が特に好ましい。

[0038] なお、開始剤化合物としての低分子アルコールなど、同じ分子量の分子のみから構成されている場合は、化学式から求められる分子量を重量平均分子量（Ｍｗ）とする。開始剤化合物の重量平均分子量（Ｍｗ）は、それを使用して得られるポリエステルエーテルの重量平均分子量（Ｍｗ）よりも低い。開始剤化合物の重量平均分子量とそれを使用して得られるポリエステルエーテルの重量平均分子量との差（すなわち、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシド及びエステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物が開環した単位の量）は、５０００以上が好ましく、１０，０００以上が特に好ましい。重量平均分子量の差が５０００以上であると、ＤＭＣ触媒存在下での重合量が多くなるため、ＤＭＣ触媒存在下で重合することによるメリットが得られやすい。

また本発明の製造方法においては、開始剤化合物が少量であっても有機溶媒と共に反応することで見かけ上の質量が増えるため、撹拌器における撹拌装置や冷却装置の制約を受けにくい。そのため開始剤化合物とポリエステルエーテルの重量平均分子量との差が大きい場合であっても、有機溶媒を用いない場合よりも製造が可能である。

[0039] 得られるポリエステルエーテルをポリウレタン等の樹脂や変性シリコーンの原料として使用する場合、ポリエステルエーテルの水酸基数としては、１～１２個が好ましく、２～８個がより好ましく、２～６個が特に好ましい。したがって、そのようなポリエステルエーテルを製造するための開始剤化合物の水酸基数としては、１～１２個が好ましく、２～８個がより好ましく、２～６個が特に好ましい。２種以上の開始剤化合物を使用する場合、開始剤化合物の平均水酸基数としては１．５～８が好ましく、１．８～６がより好

ましく、１．８～３が特に好ましい。

[0040] 開始剤化合物の添加量としては、特に制限はないが、撹拌を十分に行う観点及び反応容器の空き容量を可能な限り共重合反応に活用する観点から、反応機容積の１～３０体積％が好ましく、５～２０体積％がより好ましく、６～１５体積％がさらに好ましい。仕込み開始剤化合物が少ない場合には、比誘電率１８．０以下の有機溶媒を併用することもできる。

[0041] ＜アルキレンオキシド、含酸素ヘテロ環構造を有する化合物＞

本発明の製造方法において、開始剤化合物に共重合する化合物は、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物である。

「含酸素ヘテロ環構造を有する化合物」とは、一般的には、２個以上の炭素原子と１個以上の酸素原子から構成される含酸素ヘテロ環構造を有する化合物を意味する。

本発明の製造方法は、ポリエステルエーテルの製造方法であるため、本発明の製造方法に用いられる含酸素ヘテロ環構造を有する化合物は、環状エステル及び酸無水物等のエステル結合由来成分を含有する。含酸素ヘテロ環構造を有する化合物としては、環状エステル、酸無水物、又は環状カーボネート等が挙げられる。

本発明の製造方法に用いられる含酸素ヘテロ環構造を有する化合物は、環状エステル又は酸無水物であることが好ましい。

[0042] 本発明の製造方法において、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有するアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物を併用する方法として、具体的には、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有するアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物との混合物を開始剤化合物に反応させる方法や、また両者を別々に反応させる方法等が挙げられる。エステル結合を有するアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構

造を有する化合物が単独では共重合しがたい化合物（カルボン酸無水物など）の場合は、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと混合して使用することが好ましい。

[0043] ＜＜エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシド＞＞

エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドの炭素数は、２～２０である限り、特に制限はなく、２～６が好ましい。

エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド（以下、「ＥＯ」と記す。）、プロピレンオキシド（以下、「ＰＯ」と記す。）、１，２－ブテンオキシド、２，３－ブテンオキシド、５～１２のα－オレフィンのエポキシ化物、などが挙げられる。開始剤化合物に反応させるエポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドは２種以上であってもよい。２種以上使用する場合、それらの混合物を反応させてもよく、別々に反応させてもよい。

本発明の製造方法に用いるエポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドとしては、ＥＯ、ＰＯが特に好ましい。ＥＯとＰＯは単独で反応させることができ、またそれらの混合物を反応させてもよく、それらを別々に反応させてもよい。

[0044] エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドの添加量としては、特に制限はないが、生分解性を担保する観点から、本発明のポリエステルエーテル１００質量部に対して、１０～９５質量部が好ましく、１５～８５質量部がより好ましく、２０～７５質量部がさらに好ましい。

[0045] ＜＜エステル結合を有するアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物＞＞

エステル結合を有するアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物としては、例えば、環状エステル、酸無水物、環状カーボネート、などが挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

エステル結合を有するアルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有

する化合物１分子におけるエステル結合の個数としては、１個以上であれば、特に制限はないが、好ましくは１～４個、より好ましくは１～３個、特に好ましくは１個である。

[0046]（環状エステル）

環状エステルとしては、特に制限はなく、例えば、炭素数３～９の環状エステル化合物、いわゆるラクトン類が挙げられる。

環状エステル化合物としては、特に制限はなく、例えば、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン、メチル－ε－カプロラクトン、α－メチル－β－プロピオラクトン、β－メチル－β－プロピオラクトン、メトキシ－ε－カプロラクトン、メトキシ－ε－カプロラクトン、エトキシ－ε－カプロラクトン、グリコリド、などが挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－ブチロラクトンが好ましく、ε－カプロラクトンがより好ましい。

[0047]（酸無水物）

酸無水物としては、特に制限はなく、例えば、ポリカルボン酸無水物が挙げられる。これらの中でも、ジカルボン酸無水物が好ましい。

ジカルボン酸無水物としては、特に制限はなく、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、オクタデセニル無水コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸無水物；無水フタル酸等の芳香族ジカルボン酸無水物；ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、３－メチル－ヘキサヒドロ無水フタル酸、４－メチル－ヘキサヒドロ無水フタル酸、３－メチル－１，２，３，６－テトラヒドロ無水フタル酸、４－メチル－１，２，３，６－テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環族ジカルボン酸無水物；などが挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸が好ましく、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸がより好ましい。

[0048] 環状ポリカルボン酸無水物は単独では開環付加反応せず、環状エーテルと交互重合することによりポリエステル鎖を形成する。したがって、環状ポリカルボン酸無水物はそれと等モル以上の環状エーテルと混合して使用され、その混合物がエポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシド及びエステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物として使用される。その場合、環状ポリカルボン酸無水物に対して等モルを越えた量の環状エーテルは、それ自身で重合してエーテル結合を形成する。

[0049] （環状カーボネート）

環状カーボネートとしては、特に制限はなく、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、トリメチレンカーボネート及びその置換体等が挙げられる。

[0050] 含酸素ヘテロ環構造を有する化合物の添加量としては、特に制限はないが、生分解性を担保する観点から、本発明のポリエステルエーテル１００質量部に対して、５～９０質量部が好ましく、１５～８５質量部がより好ましく、２５～８０質量部がさらに好ましい。

[0051] ＜エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物との質量比＞

エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物との質量比（アルキレンオキシド：含酸素ヘテロ環構造を有する化合物）としては、特に制限はないが、１：９９～９９：１が好ましく、２０：８０～８０：２０がより好ましく、３０：７０～７０：３０が特に好ましい。

[0052] ＜その他の添加物＞

本発明の製造方法により得られるポリエステルエーテルには、その後の使用までの、長期間の貯蔵時における劣化を防止するために、ヒンダードフェノール系やヒンダードアミン系の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系非鉄防

食剤、トリアゾール系やベンゾフェノン系紫外線吸収剤、及びホウ素化合物系還元剤などから選択される添加剤を添加することができる。

[0053] その他に、ｐＨ調整のために、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、塩酸、硫酸、亜硫酸等の鉱酸；ギ酸、シュウ酸、コハク酸、酢酸、マレイン酸、安息香酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等のアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウム等の、アルカリ金属の炭酸水素塩又はアルカリ土類金属炭酸水素塩；リン酸二リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸一水素リチウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、酸性ピロリン酸ナトリウム等のリン酸塩；硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム等の硫酸水素塩；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪酸アミン類；トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン等の芳香族アミン類；アルカノールアミン等の有機アルカリ性化合物；から選択される化合物を添加することができる。

[0054] ＜ポリエステルエーテルの製造方法＞

以下、開始剤化合物と、アルキレンオキシドと、含酸素ヘテロ環構造を有する化合物とを原料としてポリエステルエーテルを製造する方法について説明する。

本発明のポリエステルエーテルの好ましい製造方法は、開始剤化合物とＤＭＣ触媒と含酸素ヘテロ環構造を有する化合物とを含む反応液に、開始剤化合物に共重合反応させるアルキレンオキシドの一部（以下、初期工程用アルキレンオキシドということもある。）を、前記反応液に含まれる開始剤化合

物の１００質量部に対して好ましくは５～２０質量部となるように供給して反応させる初期工程（ａ）と、初期工程（ａ）の後に、アルキレンオキシドを追加供給して共重合反応させる重合工程（ｂ）とを有する方法である。有機溶媒は、ポリエステルエーテルの製造工程のどの工程で投入してもよい。

また必要に応じて、初期工程の前に前記有機溶媒を反応容器に投入して脱気することにより脱水してもよい。

本方法は、バッチ式で行うことが好ましいが、連続法でもよい。具体的には以下のように実施できる。

[0055] 本発明の製造方法の初期工程（ａ）における混合手段としては、開始剤化合物とＤＭＣ触媒と含酸素ヘテロ環構造を有する化合物と（必要に応じて添加される成分を含む）を充分に混合できる手段であれば特に制限されない。混合手段として、通常は、撹拌手段を用いる。撹拌手段の撹拌動力としては、４～５００ｋＷ／ｍ^{3}が好ましく、８～５００ｋＷ／ｍ^{3}がより好ましく、１２～５００ｋＷ／ｍ^{3}が特に好ましい。ここで、撹拌動力は公知の値から算出される値のことであり、この値は耐圧反応容器内の内容物の容量及び粘度、反応容器の形状、ならびに撹拌翼の形状及び回転数などから算出される、内容物の単位液量あたりの所要動力である。本発明においては、上記反応液が耐圧反応容器内の内容物に該当する。

[0056] 本発明の製造方法の初期工程（ａ）における撹拌手段としては、具体的には、撹拌翼、窒素ガス等の不活性ガスによるバブリング、電磁波、超音波等による撹拌が挙げられるが、撹拌翼による撹拌が好ましい。撹拌翼の好ましい例としては、特開２００３－３４２３６１号公報に記載されている撹拌翼を挙げることができる。撹拌翼は特に大型翼が好ましく、神鋼パンテック社製ＦＵＬＬＺＯＮＥ（登録商標）翼、住友重機械工業社製ＭＡＸＢＬＥＮＤ（登録商標）翼、などの大型翼を用いることができる。また、パドル翼、ピッチパドル翼、タービン翼、及びプロペラ翼などを用いることもできる。その際、耐圧反応容器の内径（内側の半径）に対して撹拌翼半径は、２０～９９％が好ましく、３０～９０％がより好ましく、４０～８０％が特に好まし

い。

[0057] 本発明の初期工程（ａ）に用いる耐圧反応容器の形状、材質は特に問わないが、材質は耐熱性のガラス又は金属製容器が好ましい。

[0058] 反応容器内にアルキレンオキシドを供給する手段として、液中に２箇所以上にアルキレンオキシドを吐出するアルキレンオキシド供給手段を設けてもよい。

[0059] 次に、好ましくは耐圧反応容器内を窒素置換する。これにより反応液中の酸素が除去される。反応液中の酸素量としては対窒素量で１質量％以下が好ましい。本発明の初期工程（ａ）における耐圧反応容器内の圧力は、絶対圧力で１．０２０ＭＰａＡ以下が好ましい。絶対圧力で１．０１５ＭＰａＡ以下がより好ましく、絶対圧力で１．０１０ＭＰａＡ以下が特に好ましい。絶対圧力で１．０２０ＭＰａＡを超える場合は、重合に伴う耐圧反応容器内の空間容積の低下に伴う圧力上昇が激しくなるため好ましくない。なお、耐圧反応容器内の排気は、触媒の活性向上効果にはならないが、開始剤化合物の水分が多すぎる場合に工程上必要な場合は、行ってもよい。

[0060] 次いで、反応液を撹拌しながら加熱して昇温した後、該反応液の温度が所定の初期温度にある状態で、初期工程用アルキレンオキシドを供給して反応させる。本明細書における初期温度とは、初期工程用アルキレンオキシドの供給開始の際の反応液の温度をいう。反応液の初期温度は１２０～１６５℃であり、１２５～１５０℃が好ましく、１３０～１４０℃がより好ましい。初期温度が上記範囲の下限値以上であると触媒活性が格段に良くなり、上記範囲の上限値以下であると反応液に含まれる成分自身の熱分解が起こる心配がない。

[0061] 具体的には、反応液を撹拌しながら初期温度まで昇温し、該反応液の温度が維持された状態でアルキレンオキシドの供給を開始することが好ましい。例えば、反応液が所定の初期温度に達したら加熱を止め、反応液の温度が降下しはじめる前にアルキレンオキシドの供給を開始する。加熱を止めてからアルキレンオキシドの供給開始までの時間は特に問わないが、効率の点から

、１時間以内が好ましい。反応液を所定温度まで昇温させるための昇温時間は１０分間～２４時間が好ましく、１５分間～２時間が特に好ましい。昇温時間が上記範囲の下限値以上であると反応液を均一に昇温することができ、上記範囲の上限値以下であると時間的に効率がよい。

[0062] 初期工程用アルキレンオキシドは、ポリエステルエーテルの製造において、開始剤化合物に重合させるアルキレンオキシドである。初期工程用アルキレンオキシドの供給量は、少なすぎるとＤＭＣ触媒の活性化が不充分となり、多すぎると暴走反応が起こる。したがって、初期工程用アルキレンオキシドの供給量としては、反応液に含まれる開始剤化合物の１００質量部に対して５～２０質量部が好ましく、８～１５質量部がより好ましく、１０～１２質量部が特に好ましい。

[0063] 初期工程用アルキレンオキシドの供給は、耐圧反応容器を密閉した状態で行う。反応液にアルキレンオキシドが供給されると、その直後は、未反応のアルキレンオキシドの気化に伴って耐圧反応容器の内圧が上昇する。次いで、ＤＭＣ触媒が初期活性化されるとアルキレンオキシドと開始剤化合物との反応が生じ、耐圧反応容器の内圧が低下しはじめると同時に反応熱により反応液の温度が上昇する。供給されたアルキレンオキシドの全量が反応し終えると、耐圧反応容器の内圧は供給前と同程度にまで低下し反応熱による反応液の温度上昇はなくなる。有機溶媒の量によっては、反応熱による反応液の温度上昇がほとんどみられず、内圧の上昇が見られる場合もある。本明細書における初期工程（ａ）とは、初期工程用アルキレンオキシドの供給を開始してから、該アルキレンオキシドの反応終了までの工程をいう。初期工程用アルキレンオキシドの反応終了は耐圧反応容器の内圧低下によって確認できる。すなわち、初期工程（ａ）の終了とは、耐圧反応容器の内圧がアルキレンオキシド供給前と同程度まで低下した時をいう。初期工程は１０分間～２４時間が好ましく、１５分間～３時間がより好ましい。上記範囲の下限値以上であると、ＤＭＣ触媒を活性化することができ、上記範囲の上限値以下であると時間的に効率がよい。

[0064] 初期工程終了後、反応系にアルキレンオキシドを新たに供給するとともに、反応液の温度を所定の重合温度に調整し、撹拌しながら共重合反応させることにより、目的のポリエステルエーテルを得る。

本発明の製造方法の重合工程（ｂ）に用いる耐熱反応容器としては、耐圧製オートクレーブ容器を用いるのがよいが、アルキレンオキシド、含酸素ヘテロ環構造を有する化合物、有機溶媒等の沸点が高い場合は耐高圧でなくてもよい。材質は特に問わない。なお、反応容器は、上記初期工程（ａ）で用いた容器をそのまま用いることが可能である。

[0065] 本発明の製造方法の重合工程（ｂ）において、ＤＭＣ触媒存在下、初期工程（ａ）の生成物（開始剤化合物にアルキレンオキシド及び含酸素ヘテロ環構造を有する化合物が反応した化合物）とアルキレンオキシド及び任意の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物の反応時においては、反応液を、上記初期工程（ａ）と同様、好ましくは４～５００ｋＷ／ｍ^3、より好ましくは８～５００ｋＷ／ｍ^3、特に好ましくは１２～５００ｋＷ／ｍ^{3}の撹拌動力を用いて撹拌することが好ましい。撹拌翼については、プロペラ翼、パドル翼、マックスブレンド翼、ディスクタービンが使用でき、反応容器内を均一に混合するためには大型翼が好ましい。その他として、乳化や分散に使用されるディスパー、ホモミキサー、コロイドミル、ナウターミキサーなども使用できる。また、撹拌翼を用いず超音波による混合を用いてもよい。これらの撹拌方法は組み合わせて使用してもよい。一般的な撹拌翼を使用する撹拌法を用いる場合は、反応液に反応器の気相部のガスが多量に取り込まれて撹拌効率が低下することがない範囲で撹拌翼の回転速度をできるだけ速くすることが好ましい。

[0066] 本発明の重合工程（ｂ）における重合方法としては、バッチ法と連続法があり、所望の分子量を得るための制御がしやすい観点から、バッチ法が好ましい。連続法はアルキレンオキシド及び上記初期工程（ａ）の生成物とＤＭＣ触媒とを含む混合物の添加と重合工程（ｂ）の生成物であるポリエステルエーテルの抜き出しを同時に行う方法である。特に、有機溶媒を使用する際

には、系全体が低粘度化できることから開始剤化合物の水酸基１個あたりの数平均分子量が５００～１０，０００の場合は、連続法により生産性が高くなる。

[0067] 重合工程（ｂ）においてポリエステルエーテルを反応させる際の反応液の温度（重合温度）としては、１２５～１８０℃が好ましく、１２５～１６０℃がより好ましい。重合温度が上記範囲の下限値以上であると、良好な反応速度が得られ、最終生成物における未反応物の残存量を低くできる。また、上記範囲の上限値以下であるとＤＭＣ触媒の高い活性が良好に保たれ、分子量分布を狭くできる。重合工程（ｂ）におけるアルキレンオキシドの反応が終了した後、反応液を冷却し、反応生成物の精製を行うことが好ましい。

[0068] 重合工程（ｂ）におけるアルキレンオキシドの供給速度は、得られる重合体の分子量分布を狭くできることから、できるだけ遅くすることが好ましいが、生産効率が低下するため、これらを比較して定めることが好ましい。具体的な供給速度としては、最終生成物として予定しているポリエステルエーテルの全質量に対して１～２００質量％／時間が好ましい。なお、共重合反応途中での供給速度を遂次変えてもよい。

[0069] 本発明の重合工程（ｂ）における反応時間としては、１０分間～４０時間が好ましく、３０分間～２４時間がより好ましい。反応時間が上記範囲の下限値以上であると反応の制御が可能であるが、上記範囲の上限値以下であると、効率の点で好ましい。

[0070] 本発明の重合工程（ｂ）における耐圧反応容器内の圧力は、操作や設備が容易である点で、絶対圧力で２ＭＰａＡ以下が好ましく、１．８ＭＰａＡ以下が特に好ましい。

上記のようにＤＭＣ触媒を用いた重合を行って得られたポリエステルエーテルに、さらにＤＭＣ触媒以外の重合触媒を用いて、アルキレンオキシド及び含酸素ヘテロ環構造を有する化合物を共重合反応させたものを最終のポリエステルエーテルとしてもよい。該共重合反応は、重合触媒として例えば水酸化カリウム等、アルカリ金属触媒を好適に用いて公知の手法で行うことが

できる。

[0071] なお、本発明の製造方法により得られるポリエステルエーテルから、必要に応じて、ＤＭＣ触媒の除去処理及びＤＭＣ触媒の失活処理を行ってもよい。その方法としては、例えば、合成珪酸塩（マグネシウムシリケート、アルミニウムシリケートなど）、イオン交換樹脂、及び活性白土などから選択される吸着剤を用いた吸着法や、アミン、水酸化アルカリ金属、リン酸、乳酸、コハク酸、アジピン酸、酢酸などの有機酸及びその塩、又は硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸による中和法、中和法と吸着法を併用する方法などを用いることができる。前記アルカリ金属触媒を使用した１級水酸基化を行った場合も、同様にアルカリ金属触媒を失活化し除去できる。

[0072] こうして得られたポリエーテル類には、長期間の貯蔵時における劣化を防止するために、必要に応じて安定化剤を添加してもよい。安定化剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－クレゾール（ＢＨＴ）；Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０（ＢＡＳＦ社製品名、ペンタエリトリトールテトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル)プロピオナート]）、Ｉｒｇａｎｏｘ１０７６（ＢＡＳＦ社製品名、３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ステアリル）、Ｉｒｇａｎｏｘ１１３５（ＢＡＳＦ社製品名、オクチル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロ肉桂酸）等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；Ｔｉｎｕｖｉｎ７６５（ＢＡＳＦ社製品名、セバシン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル））、ノンフレックスＤＣＤ（セイコーケミカル社製品名、４，４’－ビス（α，α－ジメチルベンジル）ジフェニルアミン）等のヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系非鉄防食剤、トリアゾール系やベンゾフェノン系紫外線吸収剤、およびホウ素化合物系還元剤などから選択される添加剤を添加することができる。酸化防止剤を添加する場合の添加量は、得られたポリエーテルポリオールに対して５０～５０００質量ｐｐｍが好ましく、５００～４０００質量ｐｐｍがより好ましい。

[0073] アルキレンオキシドと含酸素ヘテロ環構造を有する化合物との供給方法としては、例えば、含酸素ヘテロ環構造を有する化合物一括添加法、含酸素ヘテロ環構造を有する化合物分割添加法、配管内でのアルキレンオキシドと含酸素ヘテロ環構造を有する化合物との混合添加法（配管混合法）、などが挙げられる。

[0074] 含酸素ヘテロ環構造を有する化合物一括あるいは分割添加法においては、反応容器内に開始剤化合物と含酸素ヘテロ環構造を有する化合物を仕込んでおき、あらかじめ流量制御バルブ等が設けられたアルキレンオキシド供給手段を通じて、アルキレンオキシドを投入する。一括添加法においては、含酸素ヘテロ環構造を有する化合物を１回で全量仕込み、アルキレンオキシドを投入する。分割添加法においては、複数回の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物の投入と、複数回のアルキレンオキシドの投入を行う。

[0075] 配管混合法においては、反応器へ向かうあらかじめ流量制御バルブ等が設けられたアルキレンオキシド及び含酸素ヘテロ環構造を有する化合物供給用配管が設けられ、アルキレンオキシド及び含酸素ヘテロ環構造を有する化合物の流量が各々制御された状態で反応器に投入される。アルキレンオキシド及び含酸素ヘテロ環構造を有する化合物はそれぞれ独立に反応器へ投入されてもよく、その途中で両液を衝突混合させてもよい。混合性を良化させるため、スタティックミキサーあるいはダイナミックミキサーを介して混合させてもよい。

[0076] ［成形体の製造方法］

＜ポリエステルエーテルの成形方法＞

本発明のポリエステルエーテルは熱可塑性であり、一般的なプラスチック樹脂の成形方法が適用できる。具体的には、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、カレンダー成形、熱成形等の成形方法が例示できる。これらの中でも、射出成形が好ましく、油圧射出成形がより好ましい。

油圧射出成形の成形条件としては、温度は８０～２００℃が好ましく、１００～１５０℃がより好ましい。圧力は１～１０ＭＰａＧが好ましく、２～

８ＭＰａＧがより好ましい。プレス時間としては１～１０分間が好ましく、１～５分間がより好ましい。

[0077] ＜成形体＞

本発明のポリエステルエーテルは、前記の成形方法により成形体となる。成形体としては、前記の成形方法によって成形されうるあらゆる物品を意味するが、シートやフィルムである膜状物が例示される。成形品の厚みとして、膜状物であれば１０～１０００μｍが好ましく、２０～５００μｍがより好ましい。

[0078] 成形体の最大点凝集力としては、特に制限はないが、材料の強靭さの観点から、５．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上が好ましく、５．５Ｎ／ｍｍ^{2}以上がより好ましく、６．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上が特に好ましい。

なお、最大点凝集力の測定方法は実施例に記載の方法による。

[0079] 成形体の最大点伸びとしては、特に制限はないが、材料の伸び耐性の観点から、５％以上が好ましく、６％以上がより好ましく、７％以上が特に好ましい。

なお、最大点伸びの測定方法は実施例に記載の方法による。

[0080] ＜用途＞

本発明の製造方法で得られるポリエステルエーテルは、生分解性農業・土木資材、生分解性軟包装フィルム、生分解性食品容器、生分解性被覆肥料用被覆材、化粧品用生分解性ポリマービーズなどに好適に使用できる。

実施例

[0081] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0082] ［評価方法及び測定方法］

＜数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）＞

ポリエステルエーテル等の重合体の数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、以下の条件にてゲルパーミエーション

クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定することによって得られた、ポリスチレン換算分子量である。測定結果を表２に示す。

＜＜ＧＰＣ測定条件＞＞

使用機種：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（東ソー株式会社製）

使用カラム：ＴＳＧ　ｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ　４０００×２本、２５００×２本（東ソー株式会社製）

カラム温度：４０℃

検出器：ＲＩ

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：０．３５ｍｌ／分

試料濃度：０．５％

注入量：２０μＬ

検量線作成用標準サンプル：ポリスチレン（ポリマーラボラトリー社製；〔ＥａｓｉＣａｌ〕ＰＳ－２〔ポリスチレン標準〕）

[0083] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）、融点（Ｔｍ）＞

ガラス転移温度（Ｔｇ）及び融点（Ｔｍ）は合成したサンプルのＤＳＣ分析にて測定した。測定結果を表２に示す。

＜＜ＤＳＣ測定条件＞＞

使用機種：ＤＳＣ　３５００　Ｓｉｒｉｕｓ（ＮＥＴＺＳＣＨ社製）

サンプル使用量：１０ｍｇ程度

測定条件：２２℃（開始）、－１００℃へ降温後（降温速度１０℃／分）、１５０℃へ昇温（昇温速度：１０℃／分）

－１００℃から１５０℃への昇温時に測定される２つのピークをガラス転移温度及び融点とした。

－７０℃～５０℃付近のピーク温度：ガラス転移温度（Ｔｇ、℃）

５０℃～７０℃付近のピーク温度：融点（Ｔｍ、℃）

[0084] ＜成形性＞

下記に記載した油圧成型条件に従って作製した離形ＰＥＴ２枚に挟まれた

ダンベル状３号形試験片を離形ＰＥＴフィルムから取り外した際に、試験片がその形状を維持可能か否か、目視確認し、合格・不合格を判定した。成形試料が形状維持できた場合を合格とし、離形ＰＥＴに試料が付着して一部が欠けたりするなど、成形試料が形状維持できなかった場合を不合格とした。評価結果を表２に示す。

＜＜油圧成形条件＞＞

サンプル１０ｇを０．１ｍｍの型枠スペーサー金属板と共に、離形ＰＥＴフィルム２枚で挟み込み、１３０℃の油圧成形装置（株式会社岩城工業製、最大出力：５０ｔｏｎ、最高圧力：２００ｋｇ／ｃｍ^2）にて５ＭＰａＧ条件下、２分間プレスした。

[0085] ＜最大点凝集力（Ｔｍａｘ）及び最大点伸び（Ｅｍａｘ）＞

成形性評価で用いたプレス後サンプルを２３℃で１日養生後、ＪＩＳ　Ｋ６２５１：２０１７に準拠して、ダンベル状３号形を打ち抜いて試験片を得た。

前記試験片（厚み０．１ｍｍ）について、テンシロン試験機（温度２３℃、引張速度３００ｍｍ／分）にて、引張試験を行い、最大点凝集力（Ｔｍａｘ）［Ｎ／ｍｍ^2］、最大点伸び（Ｅｍａｘ）［％］を測定した。測定結果を表２に示す。

[0086] ＜土壌分解性（生分解性）試験＞

成形性評価で用いたプレス後サンプルを２ｃｍ×２ｃｍに切り出した後、プランターに敷き詰めた土（園芸培養土：刀川平和農園製）に完全に埋没するよう仕込んだ。２５℃条件下、８週間後に取り出し、フィルムの外観変化を目視で確認し、以下の評価基準で評価した。評価結果を表２に示す。

＜＜評価基準＞＞

Ａ：分解

Ｂ：分解せず

[0087] ＜ＤＭＣ触媒Ａの調製＞

特開２００３－１９０８０８号公報の例３に記載の方法により得られたＤ

ＭＣ触媒を用いた。

即ち、塩化亜鉛とK_3［Ｃｏ（ＣＮ）$_6$］とを反応させて得られた反応溶液に、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールの８０ｇ、数平均分子量１，５００、水酸基価７５ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基数２のポリオキシプロピレングリコール（「ＰＰＧ１」ともいう）１ｇ、及び水８０ｇの混合物を添加し、６０℃に昇温させた。１時間撹拌後、濾過操作（１回目濾過）

を行い、複合金属シアン化物錯体触媒有機相を含むケーキを得た。

次いで、この複合金属シアン化物錯体触媒有機相を含むケーキにｔｅｒｔ－ブチルアルコール４０ｇ、「ＰＰＧ１」１ｇ、及び水７０ｇの混合物を添加し、３０分間撹拌した後、濾過操作（２回目濾過）を行った。この濾過操作により得られた複合金属シアン化物錯体触媒有機相を含むケーキに、さらにｔｅｒｔ－ブチルアルコール８０ｇ、「ＰＰＧ１」１ｇ、及び水１０ｇの混合物を添加して撹拌し、濾過操作（３回目濾過）を行った。この濾過操作により得られた複合金属シアン化物錯体触媒有機相を含むケーキを、８０℃で質量変化がなくなるまで乾燥させた後、粉砕して粉体状の複合金属シアン化物錯体触媒（「ＤＭＣ触媒Ａ」ともいう）を得た。

[0088] ＜製造例＞

例１、２、６、７、１０～１２、１４、１５が比較例、例３～５、８、９、１３、１６が実施例である。

［使用物質］

下記合成例で使用した各種物質の詳細を以下に示す。

・ＥＯ：エチレンオキシド

・ポリプロピレングリコール（分子量７００、ＡＧＣ株式会社製ＥＸＣＥＮＯＬ　７２０）

・ポリエチレングリコール（分子量６００、日油株式会社製ＰＥＧ＃６００）

・ε－カプロラクトン（株式会社ダイセル製、商品名：プラクセルＭ）

・無水フタル酸（エア・ウォーター・パフォーマンスケミカル株式会社製

）

・トルエン（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬特級、比誘電率：２．３）

・イルガノックス１０７６（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）

・メチルエチルケトン（純正化学株式会社製、試薬特級、比誘電率１８．５）

・ジメチルスルホキシド（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬特級、比誘電率：４６．５）

・テトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬特級、比誘電率：７．６）

[0089] （例１）ε－カプロラクトンを一括仕込みしたポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ａ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ＃６００）１，１４３ｇ、次いで、これに上記ＤＭＣ触媒Ａ０．４ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃に昇温し、－０．１ＭＰａＧの減圧下、２００ｒｐｍの撹拌条件で、１時間混合処理を行った。

上記前処理終了後、反応器内を０．１ＭＰａＧまで窒素ガスで加圧し、８０℃まで降温、槽内圧力を０ＭＰａＧとした後、ε－カプロラクトン１，４２９ｇを仕込み、１３０℃まで昇温した。

１３０℃にて初期活性用にＥＯ　１１４ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ　１，３１４ｇを１３０℃で４時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、反応器内を－０．１ＭＰａＧまで減圧し、未反応のＥＯとε－カプロラクトンがないことを確認した。その後、これに酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．０ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ａ

）を取り出した。

取り出した生成物について、ＧＰＣ測定、ＤＳＣ測定、並びに、最大点凝集力（Ｔｍａｘ）及び最大点伸び（Ｅｍａｘ）を上記方法により測定し、成形性、土壌分解性を上記方法により評価した。測定結果及び評価結果を表１及び表２に示す。以下の例も同様に評価し、表１及び表２に示す。

[0090] （例２）ε－カプロラクトンを一括仕込みしたポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｂ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例１で記載したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ａ）１，１６１ｇ、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．７２ｇ、ε－カプロラクトン２，４２０ｇ、及びトルエン１，２００ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にて初期活性用にＥＯ１１６ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ２，３０４ｇを１３０℃で４．５時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　６．０ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプル１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｂ）を得た。

[0091] （例３）ε－カプロラクトンを一括仕込みしたポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｃ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例２で記載したトルエン入りポリエチ

レングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｂ）１，９０５ｇ（トルエン３１７ｇを含む）、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．５４ｇ、ε－カプロラクトン１，７０６ｇ、及びトルエン１，６８３ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にて初期活性用にＥＯ１５９ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，５４８ｇを１３０℃で３．５時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　５．０ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプル１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｃ）を得た。

[0092] （例４）ε－カプロラクトンを一括仕込みしたポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｄ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例２で記載したトルエン入りポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルＢ９１４ｇ（トルエン１５２ｇを含む）、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．３２ｇ、ε－カプロラクトン１，６１９ｇ、及びトルエン３，８４８ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にて初期活性用にＥＯ７６ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，５４３ｇを１３０℃で４．５時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．０ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプルの１，００

０ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｄ）を得た。

[0093] （例５）ＥＯ（５０質量％）とカプロラクトン（５０質量％）とをフィード配管内で混合したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｅ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例２で記載したトルエン入りポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｂ）９１４ｇ（トルエン１５２ｇを含む）、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．３２ｇ、及びトルエン３，８４８ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にて初期活性用にＥＯ７６ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，５４３ｇ、及びε－カプロラクトン１，５４３ｇをフィード配管内で混合させながら、１３０℃で４．５時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．０ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプル１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｅ）を得た。

[0094] （例６）ＥＯ（３５質量％）とカプロラクトン（６５質量％）とをフィード配管内で混合したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｆ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ＃６００）１，２８６ｇ、次いで、これに上記ＤＭＣ触媒Ａ０．４５ｇを添加後

、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃に昇温し、－０．１ＭＰａＧの減圧下、２００ｒｐｍの撹拌条件で、１時間混合処理を行った。窒素ガスで反応器圧力を０．０３ＭＰａＧとした後、１３０℃にてε－カプロラクトン２３９ｇをフィードした後、初期活性用にＥＯ１２９ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ９９６ｇ、及びε－カプロラクトン１，８５１ｇをフィード配管内で混合させながら、１３０℃で６．５時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．５ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｆ）を取り出した。

[0095] （例７）ＥＯ（３５質量％）とカプロラクトン（６５質量％）とをフィード配管内で混合したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｇ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例６で記載したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルＦ８５７ｇ、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．３６ｇ、及びトルエン９００ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にてε－カプロラクトン１５９ｇをフィードした後、初期活性用にＥＯ８６ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，１８９ｇ、及びε－カプロラクトン２，２０９ｇをフィード配管内で混合させながら、１３０℃で８．０時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．５ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプルの１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリ

エステルエーテル（Ｇ）を得た。

[0096] （例８）ＥＯ（３５質量％）とカプロラクトン（６５質量％）とをフィード配管内で混合したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｈ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例７で記載したトルエン入りポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルＧ９１４ｇ（トルエン１５２ｇを含む）、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．３２ｇ、及びトルエン３，８４８ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にてε－カプロラクトン１４１ｇをフィードした後、初期活性用にＥＯ７６ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，０５７ｇ、及びε－カプロラクトン１，９６３ｇをフィード配管内で混合させながら、１３０℃で８．０時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．０ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプル１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｈ）を得た。

[0097] （例９）溶媒を減らした条件下で、ＥＯ（５０質量％）とカプロラクトン（５０質量％）とをフィード配管内で混合したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｉ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例２で記載したトルエン入りポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポ

リエステルエーテルＢ９１４ｇ（トルエン１５２ｇを含む）、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．３２ｇ及びトルエン１，４４８ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にてε－カプロラクトン１４１ｇをフィードした後、初期活性用にＥＯ７６ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，５４３ｇ、及びε－カプロラクトン１，４７８ｇをフィード配管内で混合させながら、１３０℃で８．０時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．０ｇを添加した後、生成物としてポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプルの１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｉ）を得た。

[0098] （例１０）さらに溶媒を減らした条件下で、ＥＯ（３５質量％）とカプロラクトン（６５質量％）とをフィード配管内で混合したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｊ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例２で記載したトルエン入りポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルＢ９１４ｇ（トルエン１５２ｇを含む）、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．３２ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にてε－カプロラクトン１４１ｇをフィードした後、初期活性用にＥＯ７６ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，０５７ｇ、及びε－カプロラクトン１，９６３ｇをフィード配管内で混合させながら、１３０℃で８．０時間かけてフィードしようとしたが、重合途中で撹拌機が系内増粘に伴う過負荷により停止し、重合を

中止した。

[0099] （例１１）溶媒をメチルエチルケトンとした条件で、ε－カプロラクトンを一括仕込みしたポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｋ）の合成

例２の条件において、使用する溶媒をトルエンからメチルエチルケトンに変更した以外は、同一の条件にて合成及びフラスコでの脱溶媒を行い、生成物（ポリエステルエーテル（Ｋ））を得た。

[0100] （例１２）溶媒をジメチルスルホキシドとした条件で、ε－カプロラクトンを一括仕込みしたポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｌ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例１で記載したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテルＬ１，１６１ｇ、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．７２ｇ、ε－カプロラクトン２，４２０ｇ、及びジメチルスルホキシド１，２００ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にて初期活性用にＥＯ１１６ｇをフィードしたが、３時間を経過しても内圧低下は確認されず、ＤＭＣ触媒が失活したと判断し合成を中止した。

[0101] （例１３）溶媒をテトラヒドロフランとした条件で、ＥＯ（５０質量％）とカプロラクトン（５０質量％）とをフィード配管内で混合したポリエチレングリコールのエチレンオキシド／ε－カプロラクトン共重合体であるポリエステルエーテル（Ｍ）の合成

例５の条件において、使用する溶媒をトルエンからテトラヒドロフランに変更した以外は、同一の条件にて合成及びフラスコでの脱溶媒を行い、生成物（ポリエステルエーテル（Ｍ））を得た。

[0102] （例１４）溶媒としてトルエンを使用し、無水フタル酸を一括仕込みしたポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテル（Ｎ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、ポリプロピレングリコール（ＥＬ－７２０）１，３３３ｇ、次いで、これに上記ＤＭＣ触媒Ａ０．８ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃に昇温し、－０．１ＭＰａＧの減圧下、２００ｒｐｍの撹拌条件で、１時間混合処理を行った。

上記前処理終了後、反応器内を０．１ＭＰａＧまで窒素ガスで加圧し、８０℃まで降温、槽内圧力を０ＭＰａＧとした後、無水フタル酸１，３３３ｇとトルエン４００ｇを仕込み、１３０℃まで昇温した。

１３０℃にて初期活性用にＥＯ　６７ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ　１，２６７ｇを１３０℃で４時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．０ｇを添加した後、生成物としてポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプル１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテル（Ｎ）を得た。

[0103] （例１５）溶媒としてトルエンを使用し、無水フタル酸を一括仕込みしたポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテル（Ｏ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例１４で記載したポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体のトルエン溶液であるポリエステルエーテル（Ｎ）８３８ｇ、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．６５ｇ、無水フタル酸１，６１９ｇ、及びトルエン３，９２４ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にて初期活性用にＥＯ３８ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，５８１ｇを１３０℃で４．５時間かけてフィードした。１３０℃で１時

間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．０ｇを添加した後、生成物としてポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプル１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテル（Ｏ）を得た。

[0104] （例１６）溶媒としてトルエンを使用し、無水フタル酸を一括仕込みしたポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテル（Ｐ）の合成

撹拌機、撹拌翼、加熱用ジャケット、冷却用コイル、窒素導入配管、及び減圧用配管を備えた１０Ｌ反応器に、例１５で記載したポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体のトルエン溶液であるポリエステルエーテル（Ｏ）１，４９５ｇ、上記ＤＭＣ触媒Ａ０．６５ｇ、無水フタル酸１，６１９ｇ、及びトルエン３，２６７ｇを添加後、窒素ガスで置換を行った後、１３０℃へ昇温した。１３０℃にて初期活性用にＥＯ３８ｇをフィードした。内圧低下により初期活性が起こったことを確認した後、ＥＯ１，５８１ｇを１３０℃で４．５時間かけてフィードした。１３０℃で１時間熟成時間をおいた後、酸化防止剤としてイルガノックス１０７６　４．０ｇを添加した後、生成物としてポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテルのトルエン溶液を取り出した。取り出したサンプル１，０００ｇを２Ｌフラスコにて、１３０℃、－０．１ＭＰａＧの減圧条件下、４時間トルエンを留去し、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド／無水フタル酸共重合体であるポリエステルエーテル（Ｐ）を得た。

[0105]

[表1]

表１

製造例	ポリエステルエーテル	コモノマー割合（質量%）	製造方法	開始剤化合物	触媒	溶媒種類	仕上がりポリエステルエーテル100質量部に対する溶媒の使用量（質量部）	溶媒の比誘電率
例１	ポリエステルエーテル（A）	EO/カプロラクトン=50/50	ラクトン一括仕込み	PEG＃600	DMC触媒A	-	0	2.4
例２	ポリエステルエーテル（B）	EO/カプロラクトン=50/50	ラクトン一括仕込み	例１	DMC触媒A	トルエン	20	2.4
例３	ポリエステルエーテル（C）	EO/カプロラクトン=50/50	ラクトン一括仕込み	例２	DMC触媒A	トルエン	40	2.4
例４	ポリエステルエーテル（D）	EO/カプロラクトン=50/50	ラクトン一括仕込み	例２	DMC触媒A	トルエン	100	2.4
例５	ポリエステルエーテル（E）	EO/カプロラクトン=50/50	配管ランダム	例２	DMC触媒A	トルエン	102	2.4
例６	ポリエステルエーテル（F）	EO/カプロラクトン=35/65	配管ランダム	PEG＃600	DMC触媒A	-	0	2.4
例７	ポリエステルエーテル（G）	EO/カプロラクトン=35/65	配管ランダム	例６	DMC触媒A	トルエン	20	2.4
例８	ポリエステルエーテル（H）	EO/カプロラクトン=35/65	配管ランダム	例７	DMC触媒A	トルエン	100	2.4
例９	ポリエステルエーテル（I）	EO/カプロラクトン=50/50	配管ランダム	例２	DMC触媒A	トルエン	40	2.4
例１０	ポリエステルエーテル（J）	EO/カプロラクトン=50/50	配管ランダム	例２	DMC触媒A	トルエン	4	2.4
例１１	ポリエステルエーテル（K）	EO/カプロラクトン=50/50	ラクトン一括仕込み	例１	DMC触媒A	メチルエチルケトン	20	18.5
例１２	ポリエステルエーテル（L）	EO/カプロラクトン=50/50	ラクトン一括仕込み	例１	DMC触媒A	ジメチルスルホキシド	20	46.5
例１３	ポリエステルエーテル（M）	EO/カプロラクトン=50/50	配管ランダム	例２	DMC触媒A	テトラヒドロフラン	102	7.6
例１４	ポリエステルエーテル（N）	EO/無水フタル酸=50/50	無水フタル酸一括仕込み	EL-720	DMC触媒A	トルエン	10	2.4
例１５	ポリエステルエーテル（O）	EO/無水フタル酸=50/50	無水フタル酸一括仕込み	例１４	DMC触媒A	トルエン	100	2.4
例１６	ポリエステルエーテル（P）	EO/無水フタル酸=50/50	無水フタル酸一括仕込み	例１５	DMC触媒A	トルエン	100	2.4

[0106]

[表2]

表２

製造例	ポリエステルエーテル	重量平均分子量（Mw）（ポリスチレン換算）	分子量分布（Mw/Mn）（ポリスチレン換算）	ガラス転移温度（Tg）（℃）	融点（Tm）（℃）	成型性	最大点凝集力（Tmax）（N／mm^2）	最大点伸び（Emax）（%）	土壌分解性（生分解性）
例１	ポリエステルエーテル（A）	3400	1.261	-70	32	不可	測定不能	測定不能	測定不能
例２	ポリエステルエーテル（B）	19800	1.493	-65	49	不可	測定不能	測定不能	測定不能
例３	ポリエステルエーテル（C）	40800	2.754	-65	62	可	6.3	8	A
例４	ポリエステルエーテル（D）	51300	1.752	-60	56	良	6.6	10	A
例５	ポリエステルエーテル（E）	63900	1.880	-57	58	良	6.8	10	A
例６	ポリエステルエーテル（F）	3300	1.190	-64	34	不可	測定不能	測定不能	測定不能
例７	ポリエステルエーテル（G）	18500	1.259	-57	41	不可	測定不能	測定不能	測定不能
例８	ポリエステルエーテル（H）	52800	1.419	-54	62	良	8.3	8	A
例９	ポリエステルエーテル（I）	53200	2.813	-58	59	良	6.2	8	A
例１０	ポリエステルエーテル（J）	重合不可（撹拌機が系内増粘に伴う過負荷により停止。重合中止）							
例１１	ポリエステルエーテル（K）	11300	3.896	測定せず	測定せず	不可	測定不能	測定不能	測定不能
例１２	ポリエステルエーテル（L）	重合不可（スポット反応起こらず触媒失活。重合中止）							
例１３	ポリエステルエーテル（M）	59800	1.898	-58	59	良	6.6	10	A
例１４	ポリエステルエーテル（N）	3559	1.644	-36	43	不可	測定不能	測定不能	測定不能
例１５	ポリエステルエーテル（O）	14623	1.584	-4	44	不可	測定不能	測定不能	測定不能
例１６	ポリエステルエーテル（P）	47336	1.986	5	52	良	2.8	1300	A

[0107]（評価結果）

例１、２、６、７、１４，１５はポリエステルエーテルの重量平均分子量が小さく成形性が不合格となった。

例１０は、溶媒使用量が少ない場合であり、ポリエステルエーテルを合成することができなかった。

例１１は、例２と比較して溶媒の比誘電率が高い例であり、分子量が伸びず低分子化合物が生じたため、重量平均分子量の値が小さく、分子量分布が大きくなっており、不適であった。

例１２は、例２と比較して溶媒の比誘電率が高い例であり、初期活性用のＥＯ添加後の挙動が大きく異なり、ＤＭＣ触媒が失活し、ポリエステルエーテルを合成することができなかった。

一方、例３～５、８、９、１３、１６は、毒性のあるイソシネート等を用いた高分子量化を行うことなく成形可能であり、物性（最大点凝集力（Ｔｍａｘ）及び最大点伸び（Ｅｍａｘ））を発現可能であった。また、成形可能であったポリエステルエーテルは、生分解性を有した。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明のポリエステルエーテルの製造方法により製造されたポリエステルエーテルは、農業・土木資材、軟包装フィルム、食品容器、生分解性被覆肥料用被覆材、などに好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] 複合金属シアン化物錯体触媒及び有機溶媒の存在下、１分子中に少なくとも１個の活性水素原子を有する化合物、エポキシ環を有する炭素数２～２０のアルキレンオキシドと、エステル結合を有する前記アルキレンオキシド以外の含酸素ヘテロ環構造を有する化合物とを共重合させて、重量平均分子量が４０，０００以上のポリエステルエーテルを得るポリエステルエーテルの製造方法であって、

前記有機溶媒の比誘電率が１８．０以下であり、前記有機溶媒を前記ポリエステルエーテル１００質量部に対して１０～４００質量部使用する、ポリエステルエーテルの製造方法。

[請求項2] 前記有機溶媒を前記ポリエステルエーテル１００質量部に対して２０～１５０質量部を使用する、請求項１に記載のポリエステルエーテルの製造方法。

[請求項3] 前記含酸素ヘテロ環構造を有する化合物が環状エステル又は酸無水物である、請求項１又は２に記載のポリエステルエーテルの製造方法。

[請求項4] 前記アルキレンオキシドがエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなる群より選択された少なくとも１種である、請求項１又は２に記載のポリエステルエーテルの製造方法。

[請求項5] 前記アルキレンオキシドと前記含酸素ヘテロ環構造を有する化合物との質量比（アルキレンオキシド：含酸素ヘテロ環構造を有する化合物）が２０：８０～９９：１である、請求項１又は２に記載のポリエステルエーテルの製造方法。

[請求項6] 前記ポリエステルエーテルのガラス転移温度が－５０℃以下である、請求項１又は２に記載のポリエステルエーテルの製造方法。

[請求項7] 前記ポリエステルエーテルの融点が５０℃以上である、請求項１又は２に記載のポリエステルエーテルの製造方法。

[請求項8] 前記ポリエステルエーテルが生分解性を有する、請求項１又は２に

記載のポリエステルエーテルの製造方法。

[請求項9] 請求項１又は２に記載の製造方法で得られたポリエステルエーテルを成形して成形体を製造する、成形体の製造方法。

[請求項10] 前記成形体の最大点凝集力が５．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上である、請求項９に記載の成形体の製造方法。

[請求項11] 前記成形体の最大点伸びが５％以上である、請求項９に記載の成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/013925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 63/08(2006.01)i
FI: C08G63/08

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)

C08G63/08

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.
X	US 5032671 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, INC.) 16 July 1991 (1991-07-16) column 2, lines 12-16, example 12	1-11
A	JP 2013-536286 A (BASF SE) 19 September 2013 (2013-09-19) entire text	1-11
A	JP 4-359014 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 11 December 1992 (1992-12-11) entire text	1-11
A	JP 8-226082 A (TAKEMOTO YUSHI KABUSHIKI KAISHA) 03 September 1996 (1996-09-03) entire text	1-11
A	JP 2007-077312 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 29 March 2007 (2007-03-29) entire text	1-11
A	JP 11-035655 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 09 February 1999 (1999-02-09) 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
"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	Date of mailing of the international search report
29 May 2024	**18 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/013925

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/020879 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 22 February 2007 (2007-02-22) claims, examples 17-18	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/013925

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 5032671 A	16 July 1991	(Family: none)	
JP 2013-536286 A	19 September 2013	US 2013/0211041 A1 entire text WO 2012/022048 A1 EP 2611853 A1 CN 103154084 A KR 10-2013-0102051 A	
JP 4-359014 A	11 December 1992	(Family: none)	
JP 8-226082 A	03 September 1996	(Family: none)	
JP 2007-077312 A	29 March 2007	(Family: none)	
JP 11-035655 A	09 February 1999	(Family: none)	
WO 2007/020879 A1	22 February 2007	US 2008/0146775 A1 claims, examples 17-18 EP 1916273 A1 CN 101243119 A KR 10-2008-0035575 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/013925

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 63/08(2006.01)i
FI: C08G63/08

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））

C08G63/08

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
X	US 5032671 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, INC.) 16.07.1991 (1991-07-16) 第2欄第12-16行,実施例12	1-11
A	JP 2013-536286 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 19.09.2013 (2013-09-19) 全文	1-11
A	JP 4-359014 A (旭硝子株式会社) 11.12.1992 (1992-12-11) 全文	1-11
A	JP 8-226082 A (竹本油脂株式会社) 03.09.1996 (1996-09-03) 全文	1-11
A	JP 2007-077312 A (旭硝子株式会社) 29.03.2007 (2007-03-29) 全文	1-11
A	JP 11-035655 A (大日本インキ化学工業株式会社) 09.02.1999 (1999-02-09) 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。

＊ 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
“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
“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	国際調査報告の発送日
29.05.2024	18.06.2024

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）

▲高▼村　憲司 4J 8376

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
A	WO 2007/020879 A1 (旭硝子株式会社) 22.02.2007 (2007-02-22) 特許請求の範囲,実施例17-18	1-11

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/JP2024/013925

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 5032671 A	16.07.1991	（ファミリーなし）	
JP 2013-536286 A	19.09.2013	US 2013/0211041 A1 全文 WO 2012/022048 A1 EP 2611853 A1 CN 103154084 A KR 10-2013-0102051 A	
JP 4-359014 A	11.12.1992	（ファミリーなし）	
JP 8-226082 A	03.09.1996	（ファミリーなし）	
JP 2007-077312 A	29.03.2007	（ファミリーなし）	
JP 11-035655 A	09.02.1999	（ファミリーなし）	
WO 2007/020879 A1	22.02.2007	US 2008/0146775 A1 特許請求の範囲,実施例17-18 EP 1916273 A1 CN 101243119 A KR 10-2008-0035575 A	