

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成25年10月24日 (2013.10.24)

【公表番号】特表2011-516709(P2011-516709A)

【公表日】平成23年5月26日 (2011.5.26)

【年通号数】公開・登録公報2011-021

【出願番号】特願2011-504420(P2011-504420)

【国際特許分類】

C 0 8 G 63/78 (2006.01)

C 0 8 K 3/26 (2006.01)

C 0 8 K 5/20 (2006.01)

C 0 8 K 5/101 (2006.01)

C 0 8 L 67/02 (2006.01)

C 0 8 G 18/42 (2006.01)

C 0 8 L 101/16 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 63/78 Z B P

C 0 8 K 3/26

C 0 8 K 5/20

C 0 8 K 5/101

C 0 8 L 67/02

C 0 8 G 18/42 Z

C 0 8 L 101/16

【誤訳訂正書】

【提出日】平成25年9月3日 (2013.9.3)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 1 2 0

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 1 2 0】

亜燐酸 0.28 kg/h の添加後、この反応混合物を回転ディスク反応器（米国特許第 5779986 号明細書参照）中に移行させ、250 の温度および 4 ミリバールの圧力でさらに 45 分間重縮合させ、残留する過剰量のブタンジオールを留去した。こうして得られたポリエステルは、 $89 \text{ cm}^3/\text{g}$ の VZ および 1.0 mg KOH/g の酸価（SZ）を有していた。重縮合に引き続いて、ポリエステルに 240 でヘキサメチレンジイソシアネート 8.0 kg/h（HDI）を静的混合系を用いて供給した。7 分間の滞留時間後、ポリエステルを水中造粒を用いて造粒し、および乾燥させた。こうして得られたポリエステルは、 $191 \text{ cm}^3/\text{g}$ の VZ、 36000 g/mol の分子量 Mn（または 125000 g/mol の Mw）、 $3 \text{ cm}^3/10 \text{ 分}$ の MVR および 1.1 mg KOH/g の SZ を有していた。静的混合機の代わりに、他の試験で工程 iv）でリスト反応器を使用した。それによって得られたポリマーは、比較可能な性質（酸価、粘度数、MVR）を有していた。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸ならびに脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステルを連続的に製造する方法であって、この場合

脂肪族ジヒドロキシ化合物、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、および場合によっては他のコモノマー（成分 C）からなる混合物は、触媒の添加なしに混合されてペーストを生じるか、または他の選択可能な方法によれば、ジカルボン酸の液状エステルおよびジヒドロキシ化合物、および場合によっては他のコモノマーは、触媒の添加なしに供給され、この場合

i) 第 1 工程で前記混合物は、触媒の全質量または部分量と一緒に連続的にエステル化されるかまたはエステル交換され、ここで前記触媒はチタン触媒であり；

ii) 第 2 工程で i) により得られたエステル交換生成物またはエステル化生成物は、 $20 \sim 70 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の DIN 53728 による粘度数になるまで連続的に前縮合され、ここで工程 ii) を塔型反応器中で実施し、生成物流を並流で流下薄膜式カスケードを介して導き、反応蒸気をその場で反応混合物から除去し；

iii) 第 3 工程で ii) から得られた生成物が $60 \sim 170 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の DIN 53728 による粘度数になるまで連続的に重縮合され、および

iv) 第 4 工程で iii) から得られた生成物が $150 \sim 320 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の DIN 53728 による粘度数になるまで重付加反応で鎖長延長剤 D と連続的に反応され、ここで工程 iv) を押出機、リスト反応器または静的混合機中で実施する、

脂肪族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸ならびに脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステルを連続的に製造する方法。

【請求項 2】

生分解可能なポリエステルが：

A)

a 1) 少なくとも 1 つの脂肪族ジカルボン酸またはそのエステル、またはその混合物 30 ~ 99 モル％、

a 2) 少なくとも 1 つの芳香族ジカルボン酸またはそのエステル、またはその混合物 1 ~ 70 モル％および

a 3) スルホネート基含有化合物 0 ~ 5 モル％からなる酸成分、
この場合成分 a 1) ~ a 3) のモル％は、全部で 100 % であり、および

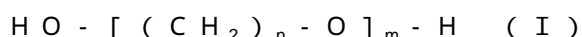
B)

b 1) 成分 A に対して少なくとも当モル量の $C_2 \sim C_{12}$ アルカンジオールまたはその混合物および

b 2) 成分 A および b 1) に対して 0 ~ 2 質量％の少なくとも 3 個の官能基を含有する化合物からなるジオール成分 から形成され； および
場合によってはさらに

C)

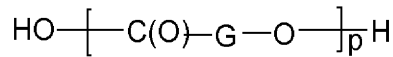
c 1) 式 I



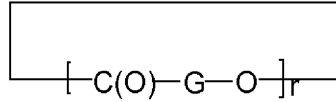
〔式中、n は、2、3 または 4 を表わし、m は、2 ~ 250 の整数を表わす〕で示されるエーテル官能基を含有する少なくとも 1 つのジヒドロキシ化合物、

c 2) 式 I I a または I I b

【化 1】



(IIa)



(IIb)

〔式中、 p は、1～1500の整数を表わし、 r は、1～4の整数を表わし、 G は、フェニレン、 $-(\text{CH}_2)_q-$ （この場合、 q は、1～5の整数を表わす）、 $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ および $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2-$ （この場合、 R は、メチルまたはエチルを表わす）からなる群から選択された基を表わす〕で示される少なくとも1つのヒドロキシカルボン酸、

c 3) 少なくとも1つのアミノ- $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルカノールまたは少なくとも1つのアミノ- $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルカノール、またはその混合物、

c 4) 少なくとも1つのジアミノ- $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルカン、

c 5) カプロラクタム、1, 6-アミノカプロン酸、ラウリンラクタム、1, 12-アミノラウリン酸および1, 11-アミノウンデカン酸からなる群から選択された少なくとも1つのアミノカルボン酸化合物

または c 1) ~ c 5) からなる混合物

から選択された成分；

および

D) 工程 i i i) 後のポリエステル量に対して 0.01～4 質量%の群 d 1) ~ d 4)

d 1) 二官能性またはオリゴ官能性イソシアネートおよび/またはイソシアヌレート、

d 2) 二官能性またはオリゴ官能性ペルオキシド、

d 3) 二官能性またはオリゴ官能性エポキシド、

d 4) 二官能性またはオリゴ官能性オキサゾリン、オキサジン、カプロラクタムおよび/またはカルボジイミド、

から選択された少なくとも1つの成分；

E) 工程 i i i) 後のポリエステル量に対して 0～10 質量%の群 e 1) ~ e 3)

e 1) 滑剤、

e 2) 成核剤、

e 3) 次のもの：ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエートからなる群から選択された脂肪族ポリエステル、

から選択された成分；

から選択された1つ以上の成分から形成される、請求項1記載の方法。

【請求項3】

生分解可能なポリエステルは、

脂肪族ジカルボン酸（成分 a 1））としてコハク酸、アジピン酸またはセバシン酸、そのエステルまたはその混合物；

芳香族ジカルボン酸（成分 a 2））としてテレフタル酸またはそのエステル；

ジオール成分（成分 B）として、1, 4-ブタンジオールまたは1, 3-プロパンジオール、

成分 b 2) としてグリセリン、ペンタエリトリット、トリメチロールプロパンおよび

成分 d 1) としてヘキサメチレンジイソシアネートを含有する、請求項1記載の方法。

【請求項4】

エステル化/エステル交換（工程 i））を液体サイクロンの形で、付随する熱交換器を用いて実施し、工程 i）、i i）および i i i）をチタン触媒の存在下で実施する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

工程 i i) において、エステル交換生成物またはエステル化生成物を $25 \sim 55 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の DIN 53728 による粘度数になるまで前縮合する、請求項1から4までのい

ずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 i i) と i i i) の間で生成物流に、不活性にする燐化合物 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 質量%または色安定にするかまたは活性化する燐化合物 0 . 0 0 1 ~ 1 . 5 質量%を添加する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 i i i) の開始時、工程 i i i) 中または工程 i i i) の終結時、または鎖長延長 i v b) に対して前方の工程 i v a) で、二官能性またはオリゴ官能性エポキシド (d 3) 、オキサゾリン、オキサジン、カプロラクタムおよび / またはカルボジイミド (d 4) の群から選択された酸捕捉剤を、それぞれポリマー材料に対して 0 . 0 1 ~ 2 . 0 質量%添加する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

工程 i i i) を回転ディスク型反応器またはかご形反応器中で実施する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 i i i) 後に滑剤 e 1 を工程 i i i) 後のポリマー材料に対して 0 . 0 5 ~ 2 . 0 質量%添加する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 i i i) 後に成核剤 e 2 を工程 i i i) 後のポリマー材料に対して 0 . 0 5 ~ 5 . 0 質量%添加する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 i i i) 後に相溶化助剤 e 3 を工程 i i i) 後のポリマー材料に対して 0 . 0 5 ~ 1 5 . 0 質量%添加する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 i v) において鎖長延長剤としてヘキサメチレンジイソシアネート (成分 d 1) を使用する、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 5 に記載の方法により得られた、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、および脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステル。

【請求項 14】

請求項 5 に記載の方法ならびに請求項 12 記載の鎖長延長により得られた、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、および脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステル。

【請求項 15】

請求項 10 に記載の方法により得られた、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、および脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステル。

【請求項 16】

請求項 11 に記載の方法により得られた、脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸、および脂肪族ジヒドロキシ化合物を基礎とする生分解可能なポリエステル。

【請求項 17】

次のもの：

A)

a 1) 次のもの：コハク酸、アジピン酸およびセバシン酸からなる群から選択された少なくとも 1 つの脂肪族ジカルボン酸またはそのエステル、またはその混合物 3 5 ~ 6 0 モル%；

a 2) テレフタル酸またはそのエステル、またはその混合物 6 5 ~ 4 0 モル%からなる酸成分、および

この場合成分 a 1) および a 2) のモル%は、全部で 1 0 0 % であり、および

B) 次のもの：

b 1) 1 , 4 - ブタンジオールまたは 1 , 3 - プロパンジオール、またはその混合物が

らなる群から選択されたジオール成分；

b 2) 成分 A および B に対してグリセリン 0.05 ~ 1 質量%、

D) 成分

d 1) 成分 A および B に対してヘキサメチレンジイソシアネート 0.1 ~ 2 質量%；

から形成され、および

1.0 mg KOH / g 未満の DIN EN 12634 により測定された酸価および $6 \text{ cm}^3 / 10 \text{ 分}$ 未満の ISO 1133 による MVR (190、質量 2.16 kg) を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法により得られた生分解可能なポリエステル。

【請求項 18】

i) 請求項 17 記載のポリエステル 5 ~ 95 質量%；

ii) 脂肪族ポリエステル、ポリカプロラクトン、澱粉、セルロース、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリグリコール酸およびポリ乳酸からなる群から選択された少なくとも 1 つまたはそれ以上の成分 95 ~ 5 質量%を含有する生分解可能なポリエステル混合物。

【請求項 19】

生分解可能なポリマー混合物を製造するための請求項 16 記載のポリエステルの使用。

【請求項 20】

滑剤がエルカ酸アミドまたはステアレートである、請求項 9 に記載の方法。