

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-531519

(P2009-531519A)

(43) 公表日 平成21年9月3日(2009.9.3)

(51) Int.Cl.

C08G 63/88 (2006.01)
C08G 63/85 (2006.01)

F 1

C08G 63/88
C08G 63/85

テーマコード(参考)

4 J O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-502858 (P2009-502858)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成19年3月20日 (2007.3.20)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(85) 翻訳文提出日	平成20年9月24日 (2008.9.24)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/006940	(72) 発明者	ジュディス アリソン ピーコック スイス シーエイチ-1291 ボー コ ミュニイ シュマン デ ラ リア 13 最終頁に続く
(87) 國際公開番号	W02007/111890		
(87) 國際公開日	平成19年10月4日 (2007.10.4)		
(31) 優先権主張番号	60/785,427		
(32) 優先日	平成18年3月24日 (2006.3.24)		
(33) 優先権主張國	米国(US)		

(54) 【発明の名称】 P B T 単位を含有する、減少した有機炭素排出量を有する熱可塑性樹脂

(57) 【要約】

P B T ブロック含有樹脂からの有機炭素排出量の低減方法が開示される。本方法は、重合後にチタン触媒失活化合物を樹脂に加える工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン触媒の存在下にモノマーを重合させることによって製造される、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂でのガス放出の低減方法であって、

モノマーの重合後に、チタン触媒失活化合物を前記樹脂に加えることを特徴とする方法。

【請求項 2】

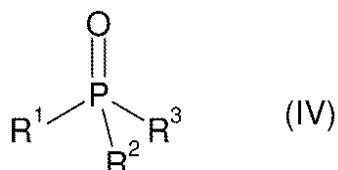
ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む前記樹脂が、PBT、PBTセグメントを有するコポリエーテルエステルエラストマー、c o - PBT、およびこれらのいずれかの混合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記チタン触媒失活化合物が式IV:

【化1】



20

(式中、R¹、R²およびR³は独立して、H、OH、OM(ここで、Mは正に帶電した対イオンである)、任意選択的に置換されてもよいC_{1~20}アルキル、任意選択的に置換されてもよいC_{2~20}アルキレン、任意選択的に置換されてもよいC_{6~20}アリール、任意選択的に置換されてもよいC_{1~20}アルキルオキシ、ポリオキシ(C_{2~4})アルキレン、および任意選択的に置換されてもよいC_{6~20}アリールオキシから選択され、任意選択的な置換基は、独立して、R¹、R²およびR³のいずれに関しても数が1~2であり、かつ独立してOH、ハロゲン、COOH、COOR⁴(ここで、R⁴はC_{1~4}アルキルである)およびNH₂から選択され、

任意選択的に、R¹、R²およびR³の2つ以上を、架橋によって連結することができ、R¹、R²およびR³が同時にHではなく、かつ、R¹、R²およびR³が同時にOHではないことを条件とする)

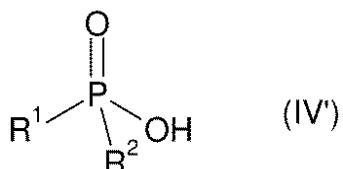
30

の化合物、またはその塩から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記チタン触媒失活化合物が式IV' :

【化2】



40

(式中、R¹およびR²は独立して、H、OH、OM(ここで、Mは正に帶電した対イオンである)、任意選択的に置換されてもよいC_{1~20}アルキル、任意選択的に置換されてもよいC_{2~20}アルキレン、任意選択的に置換されてもよいC_{6~20}アリール、任意選択的に置換されてもよいC_{1~20}アルキルオキシ、ポリオキシ(C_{2~4})アルキレン、および任意選択的に置換されてもよいC_{6~20}アリールオキシから選択され、任意選択的な置換基は、独立して、R¹かR²かのいずれに関しても数が1~2であり、かつ独立して、OH、ハロゲン、COOH、COOR⁴(ここで、R⁴はC_{1~4}アルキルである)およびNH₂から選択さ

50

れ、

任意選択的に、R¹、R²およびR³の2つ以上を、架橋によって連結することができ、
R¹およびR²が同時にOHではないことを条件とする)
の化合物、またはその塩から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

式IVの化合物中のR¹が、フェニル、エチル、H、2-(カルボキシ)エチル、ポリオキシエチレン、ヒドロキシメチル、ジ-t-ブトキシフェノキシ、およびエトキシから選択されることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項6】

式IV'の化合物中のR¹が、フェニル、エチル、H、2-(カルボキシ)エチル、ポリオキシエチレン、ヒドロキシメチル、ジ-t-ブトキシフェノキシ、およびエトキシから選択されることを特徴とする請求項4に記載の方法。 10

【請求項7】

式IVの化合物中のR²が、フェニル、エチル、H、2-(カルボキシ)エチル、ポリオキシエチレン、ヒドロキシメチル、ジ-t-ブトキシフェノキシ、およびエトキシから選択されることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項8】

式IV'の化合物中のR²が、フェニル、エチル、H、2-(カルボキシ)エチル、ポリオキシエチレン、ヒドロキシメチル、ジ-t-ブトキシフェノキシ、およびエトキシから選択されることを特徴とする請求項4に記載の方法。 20

【請求項9】

前記チタン触媒失活化合物が、フェニルホスフィネートであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記チタン触媒失活化合物が、次亜リン酸ナトリウムまたは次亜リン酸カリウムであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記チタン触媒失活化合物が、3-(ヒドロキシフェニルホスフィニル)プロパン酸であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項12】

前記チタン触媒失活化合物が、リン酸のモノ-、ジ-またはトリ-塩であることを特徴とする請求項1に記載の方法。 30

【請求項13】

前記チタン触媒失活化合物が、ジ(ポリオキシエチレン)ヒドロキシメチルホスホネートであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項14】

前記チタン触媒失活化合物が、2,2'-メチレンビス-(4,6-ジ第三ブチルフェニル)リン酸ナトリウムであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項15】

前記チタン触媒失活化合物が、ジエチルホスфин酸のアルミニウム塩であることを特徴とする請求項1に記載の方法。 40

【請求項16】

前記チタン触媒失活化合物が、0.01~2重量%の濃度で前記樹脂に加えられることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項17】

ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む前記樹脂が、コポリエーテルエステルエラストマーであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項18】

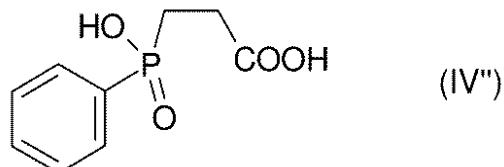
ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を 50

含む前記樹脂が、PBTであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項19】

ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂であって、0.01~3重量%の式IV'':

【化3】



10

の化合物、または0.01~3重量%フェニルホスフィネート、または0.01~3重量%の2,2'-メチレンビス-(4,6-ジ第三ブチルフェニル)リン酸ナトリウムをさらに含むことを特徴とする樹脂。

【請求項20】

ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する前記少なくとも1つの成分が、PBT、PBTセグメントを有するコポリエーテルエステルエラストマー、co-PBT、およびこれらのいずれかの混合物から選択されることを特徴とする請求項19に記載の樹脂。

20

【請求項21】

ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する前記少なくとも1つの成分が、PBTセグメントを有するコポリエーテルエステルエラストマーであることを特徴とする請求項19に記載の樹脂。

【請求項22】

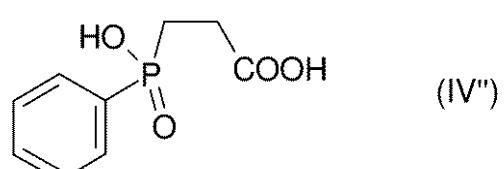
ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する前記少なくとも1つの成分が、PBTであることを特徴とする請求項19に記載の樹脂。

【請求項23】

0.01~3重量%の式IV'':

【化4】

30



の化合物を含むことを特徴とする請求項19に記載の樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、熱可塑性ポリマー、特に、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を含有する熱可塑性ポリマーの分野に関する。

【背景技術】

【0002】

PBTそのものおよびPBTブロックを有するコポリエーテルエステルエラストマーなどの、ポリブチレンテレフタレート(PBT)成分を有する熱可塑性樹脂は、自動車工業をはじめとする、様々な最終用途でエンジニアリングポリマーとして使用されることが多いっている。かかる樹脂は、自動車の内装で特に使用され得る。コポリエーテルエステルエラストマーは、例えば、エアバッグ配備ドアに広く使用されている。

50

【0003】

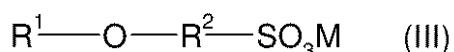
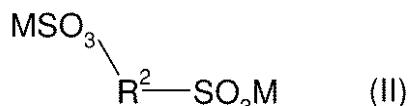
多くの熱可塑性樹脂には、この樹脂から製造された成形品がガス放出として知られる現象を示すという欠点がある。ガス放出は、周囲環境中への比較的低分子量の有機分子の排出である。排出される成分の多くは不快臭を有するか、または刺激物であるかもしだいので、ガス放出は不都合であると考えられる。PBT含有樹脂は特に、テトラヒドロフラン(THF)を、特に成形後最初の数週間に内に排出する傾向がある。ガス放出は通常、樹脂が高温(すなわち、100より上)の条件下に使用される場合に悪化する。自動車製造業者は、自動車の内装でのガス放出に関してますます厳しい規定を採用しつつある。

【0004】

(特許文献1)(Polyplastics社(Polyplastics Co. Ltd.))には、PBTでできた成形品でのガス(特にTHF)の低減方法が記載されている。この方法は、式I、IIまたはIIIの化合物を、PBTを製造するためのモノマーの重合中に加える工程を含む。

【0005】

【化1】



10

20

30

40

【0006】

【特許文献1】欧洲特許第0 683 201号明細書

【特許文献2】米国特許第4,066,607号明細書

【特許文献3】米国特許第4,131,595号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

PBT含有熱可塑性樹脂でのガス放出の低減方法が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

第1態様では、本発明は、チタン触媒の存在下にモノマーを重合させることによって製造される、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂でのガス放出の低減方法またはプロセスであって、モノマーの重合後にチタン触媒失活化合物をこの樹脂に加える工程を含む方法またはプロセスを提供する。

【0009】

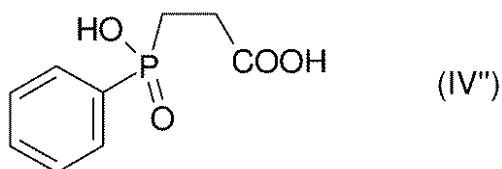
第2態様では、本発明は、チタン触媒の存在下にモノマーを重合させることによって製造される、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂でのガス放出を減少させるためのチタン触媒失活化合物の使用を提供する。

【0010】

第3態様では、本発明は、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂であって、約0.01~3重量%の式IV":

【0011】

【化2】



【0012】

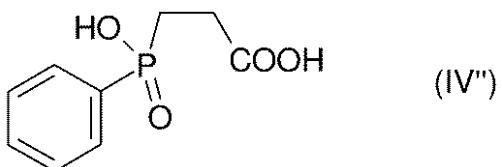
の化合物、または約0.01~3重量%フェニルホスフィネート、または約0.01~3重量%の2,2'-メチレンビス-(4,6-ジ第三ブチルフェニル)リン酸の塩(好ましくはナトリウム)をさらに含む樹脂を提供する。 10

【0013】

第4態様では、本発明は、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂であって、約0.01~3重量%の式IV'':

【0014】

【化3】



【0015】

の化合物、または約0.01~3重量%フェニルホスフィネート、または約0.01~3重量%の2,2'-メチレンビス-(4,6-ジ第三ブチルフェニル)リン酸の塩(好ましくはナトリウム)をさらに含む樹脂から製造された成形品、押出品または造形品を提供する。 20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

(省略形)

PBT:ポリブチレンテレフタレート

THF:テトラヒドロフラン

PPG:ポリプロピレングリコール

PEG:ポリエチレングリコール

TOC:総有機炭素排出量

GC-MS:ガスクロマトグラフ-質量分析法

3HPP:3-(ヒドロキシフェニルホスフィニル)プロパン酸

【0017】

本発明者らは意外なことに、総有機炭素排出物(TOC)、そして特にテトラヒドロフラン(THF)排出量は、チタン触媒の存在下にモノマーを重合させることによって製造される、ポリブチレンテレフタレート(PBT)繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂において、モノマーの重合後に、チタン触媒失活化合物を樹脂に加えることによって減少させ得ることを見いだした。本発明の方法によって製造される樹脂は、溶融成形直後にTHF排出量の減少を示す。 40

【0018】

本明細書との関連でガス放出は、例えば、Verband der Automobilindustrie[独国自動車車工業協会(VDA)]標準VDA277の方法に従って検出することができる、樹脂からの揮発性有機物質の排出を意味する。特にそれは、PBT繰り返し単位を含む樹脂の成形、押出または造形直後の特有の問題である、THF 50

の排出を意味する。樹脂からのT H F 排出量は、例えば、炎イオン化検出のガスクロマトグラフィー、またはガスクロマトグラフィー - 質量分析法 (G C - M S) を用いて、測定されてもよい。樹脂からのT H F 排出は成形、押出または造形後の最初の数週間に減少するが、排出は、自動車の内装が厳しい排出基準および臭い規定を満たさなければならぬ自動車工業で特に問題と考えられる。

【 0 0 1 9 】

P B T 繰り返し単位を含む熱可塑性樹脂は、モノマー（例えば 1 , 4 - ブタンジオールならびにテレフタレートジエステルおよび / またはイソフタレートジエステル）を、触媒、単独で、または他の金属塩触媒の存在下で使用される、チタンテトラ (t - プトキシド) などの、しばしばチタン触媒の存在下に溶融重合させることによって製造される。従来の樹脂では、重合が完了した後、樹脂は重合容器から取り出され、樹脂は凝固し、そしてチタン触媒は約 1 0 ~ 1 0 0 0 p p m チタン（質量チタン対質量ポリマー）の濃度で固体樹脂中に活性形態で残る。理論に拘束されるのを望むものではないが、チタン触媒は、樹脂が溶融体にあるときに、例えば成形、押出または造形のために再溶融すると T H F などのガス放出成分の形成を触媒することができると考えられる。P B T 繰り返し単位を含む樹脂にチタン触媒失活化合物を加えることによって、チタン触媒の活性は低下する。これは凝固樹脂の減少したガス放出、特に T H F の排出をもたらすと考えられる。

10

【 0 0 2 0 】

「チタン触媒失活化合物」という表現は、活性チタン触媒に加えられたときにチタン触媒の重合活性の低下をもたらす全てのそれらの化合物を包含することを意図される。

20

【 0 0 2 1 】

「モノマーの重合後に」という表現は、チタン触媒失活化合物（例えば式 I V 、 I V ' または I V " の化合物）が加えられる樹脂製造プロセスにおける時点を表すために用いられる。この表現は、重縮合反応が所望の分子量および粘度のポリマーをもたらした任意の時点もしくはほぼその時点またはその後の時点を包含することを意図される。所望の分子量および粘度は、樹脂のその後の使用要件を満たすために選択される。

30

【 0 0 2 2 】

ポリブチレンテレフタレート (P B T) 繰り返し単位を有する少なくとも 1 つの成分を含む樹脂の特定例には、P B T 、P B T セグメントを有するコポリエーテルエステルエラストマー、c o - P B T (すなわち、1 , 4 - ブタンジオールの一部が、例えば、脂肪族ジオール、脂環式ジオール（例えば 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール）、もしくは芳香族ジオール（例えば、参照により本明細書に援用される、米国特許公報（特許文献 2 ）に開示されているような 2 , 2 - ビス [4 - (ヒドロキシエトキシフェニル)] - プロパン）などの 1 つまたは複数の他のジオールで置換されている、またはテレフタレート基が、イソフタル酸もしくはアジピン酸などの他の二酸の残基で置換されている（例えば、参照により本明細書に援用される、米国特許公報（特許文献 3 ）に開示されているように） P B T ）、およびこれらのいずれかの混合物が挙げられる。商品名ハイトレル (H y t r e l) (登録商標) (本願特許出願人) 、アーニテル (A r n i t e l) (登録商標) (D S M) およびリテフレックス (R i t e f l e x) (登録商標) (チコナ (T i c o n a)) で入手可能なもののなどの、P B T および P B T セグメントを有するコポリエーテルエステルエラストマーが特に好ましい。

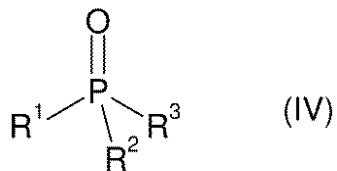
40

【 0 0 2 3 】

チタン触媒失活化合物は好ましくは、一般式 I V :

【 0 0 2 4 】

【化4】



【0025】

(式中、R¹、R²およびR³は独立して、H、OH、OM(ここで、Mは正に帯電した対イオンである)、任意選択的に置換されてもよいC_{1~20}アルキル、任意選択的に置換されてもよいC_{2~10}アルキレン、任意選択的に置換されてもよいC_{6~20}アリール、任意選択的に置換されてもよいC_{1~20}アルキルオキシ、ポリオキシ(C_{2~4})アルキレン、および任意選択的に置換されてもよいC_{6~20}アリールオキシから選択され、任意選択的な置換基は、独立して、R¹、R²およびR³のいずれに関しても数が1~2であり、かつ独立して、OH、ハロゲン、COOH、COOR⁴(ここで、R⁴はC_{1~4}アルキルである)およびNH₂から選択され、

任意選択的に、R¹、R²およびR³の2つ以上を、架橋によって連結することができ、R¹、R²およびR³が同時にHではなく、かつ、R¹、R²およびR³が同時にOHではないことを条件とする)

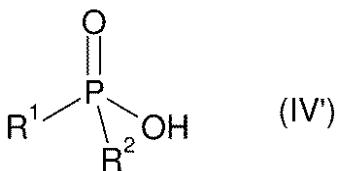
の化合物、またはその塩である。

【0026】

より好ましくは、チタン触媒失活化合物は、一般式IV'：

【0027】

【化5】



【0028】

(式中、R¹およびR²は独立して、H、OH、OM(ここで、Mは正に帯電した対イオンである)、任意選択的に置換されてもよいC_{1~20}アルキル、任意選択的に置換されてもよいC_{2~20}アルキレン、任意選択的に置換されてもよいC_{6~10}アリール、任意選択的に置換されてもよいC_{1~20}アルキルオキシ、ポリオキシ(C_{2~4})アルキレン、および任意選択的に置換されてもよいC_{6~20}アリールオキシから選択され、任意選択的置換基は、独立して、R¹かR²かのいずれに関しても数が1~2であり、かつ独立して、OH、ハロゲン、COOH、COOR⁴(ここで、R⁴はC_{1~4}アルキルである)およびNH₂から選択され、

任意選択的に、R¹、R²およびR³の2つ以上を、架橋によって連結することができ、R¹およびR²が同時にOHではないことを条件とする)

の化合物、またはその塩である。

【0029】

式IV、IV'およびIV''の化合物の塩は、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、アルミニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、(例えばテトラブチルアンモニウム)、塩酸塩、硫酸塩、シウウ酸塩、C_{2~6}カルボン酸塩(例えば酢酸塩、プロピオン酸塩)などの、任意の酸または塩基付加塩であってもよい。好ましくは、R¹および/またはR²および/またはR³がOHであるとき、酸性化合物はPBT繰り返し単位を分解させるかもしれない、OH基はNa⁺、K⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺

10

20

30

40

50

⁺⁺またはA₁⁺⁺⁺の塩の形態にある。

【0030】

好ましい実施形態では、式IVまたはIV'の化合物でのR¹は、フェニル、エチル、H、2-(カルボキシ)エチル、ポリオキシエチレン、ヒドロキシメチル、ジ-t-ブトキシフェノキシ、およびエトキシから選択される。

【0031】

さらに好ましい実施形態では、特に、直前の段落に列挙された好ましい実施形態と組み合わせて、式IVまたはIV'の化合物でのR²は、フェニル、エチル、H、2-(カルボキシ)エチル、ポリオキシエチレン、ヒドロキシメチル、ジ-t-ブトキシフェノキシ、およびエトキシから選択される。

10

【0032】

R¹、R²およびR³の2つ以上がP原子以外の架橋によって連結されているそれらの化合物では、架橋は好ましくはC₁~C₄アルキレン、より好ましくはエチレンまたはメチレンである。R¹およびR²が、任意選択的に置換されてもよいアリールオキシであって、エチレンまたはメチレン架橋、特にメチレン架橋によって連結されているアリールオキシ基から選択される、かかる架橋化合物が特に好ましい。特に好ましくは、アリールオキシ基は、好ましくはC₁~C₄分岐または非分岐アルキルで置換されている。

【0033】

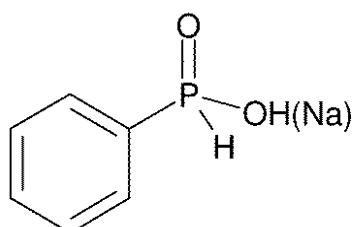
式IVの化合物の好ましい例は下記である：

好ましくは約0.03~0.4重量%、より好ましくは約0.05~0.2重量%使用される、フェニルホスフィネート(好ましくはナトリウム塩)：

20

【0034】

【化6】



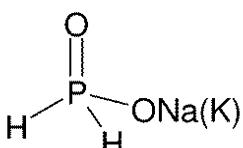
30

【0035】

好ましくは約0.03~0.4重量%、より好ましくは約0.05~0.2重量%使用される、次亜リン酸ナトリウム(またはカリウム)一水和物：

【0036】

【化7】



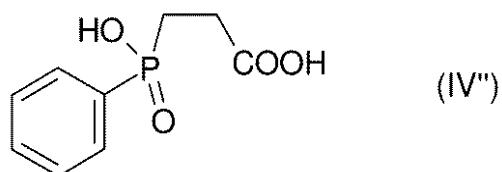
40

【0037】

好ましくは約0.05~0.8重量%、より好ましくは約0.1~0.5重量%使用される、3-(ヒドロキシフェニルホスフィニル)プロパン酸(「3HPP」、式IV'の化合物)：

【0038】

【化8】



【0039】

好ましくは約0.05～0.4重量%、より好ましくは約0.1～0.2重量%使用される、リン酸のモノ-、ジ-およびトリ-塩（特にナトリウム塩）。

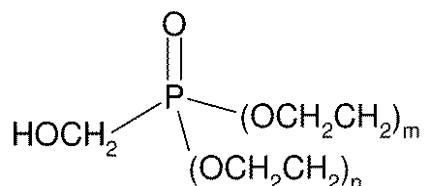
10

【0040】

好ましくは約0.03～0.4重量%、より好ましくは約0.05～0.2重量%使用される、ジ（ポリオキシエチレン）ヒドロキシメチルホスホネート〔例えばヴィクタスター（Vic t a s t a b）HMP（アクゾ・ノーベル（Akzo Nobel））として販売される〕：

【0041】

【化9】



20

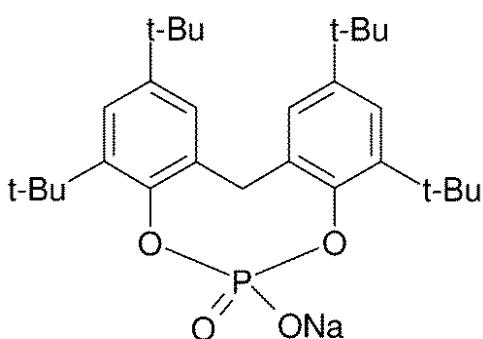
【0042】

好ましくは約0.01～3重量%、より好ましくは約0.05～0.5重量%使用される、2,2'-メチレンビス-(4,6-ジ第三ブチルフェニル)リン酸の塩（好ましくはナトリウム）：

【0043】

【化10】

30



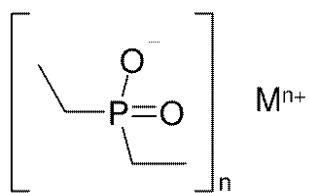
40

【0044】

好ましくは約0.01～1重量%、より好ましくは約0.05～0.5重量%使用される、ジエチルホスフィン酸の塩、特にアルミニウム塩（トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム）：

【0045】

【化11】

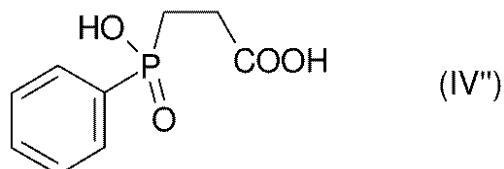


【0046】

本発明の方法またはプロセスの特に好ましい実施形態では、使用されるチタン触媒失活化合物は式IV"：¹⁰

【0047】

【化12】



10

20

【0048】

の化合物（3HPP）または2,2'-メチレンビス-(4,6-ジ第三ブチルフェニル)リン酸の塩（好ましくはナトリウム）、またはジエチルホスフィン酸のアルミニウム塩である。

【0049】

本発明の方法またはプロセスは、溶融体でポリブチレンテレフタレート（PBT）繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂にチタン触媒失活化合物（例えば式IV、IV'またはIV"の化合物）を加える工程を含む。チタン触媒失活化合物はチタン触媒を失活させるので、それは、PBTモノマーの重合が完了した後に加えられる。これは、重合の直後に（すなわち、重合プロセスが所望の段階に達したらすぐに、重合容器中のポリマー溶融体への直接添加によって）行われてもよい。あるいはまた、チタン触媒失活化合物は、ポリブチレンテレフタレート（PBT）繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む樹脂の顆粒を再溶融させ、そしてチタン触媒失活化合物を加えることによって別個のプロセスで加えられてもよい。本発明のさらに別の実施形態では、ポリブチレンテレフタレート（PBT）繰り返し単位を有する少なくとも1つの成分を含む重合樹脂は、チタン触媒失活化合物と混合するために、重合直後に別個の混合装置（単軸または二軸スクリュー配合押出機などの）に供給されてもよい。ガス放出減少は、樹脂とチタン触媒失活化合物との混合の有効性が大きいほどより効果的である。好ましくは、樹脂とチタン触媒失活化合物との混合は、チタン触媒失活化合物が樹脂中に均一に分配されるまで続けられるべきである。³⁰

30

【0050】

チタン触媒失活化合物（例えば式IV、IV'またはIV"の化合物）は通常、樹脂の重合に使用されたチタン触媒のモル数と少なくともおよそ化学量論的であるモル数で加えられる。チタン含有率（ポリマーの質量当たりのチタンの質量の観点からのppm）は、重合の開始時に加えられた触媒の量から既知である。あるいはまた、それは、例えば、X線蛍光（XRF）または原子発光もしくは吸収分光法で、樹脂を分析することによって測定されてもよい。ほとんどの場合、チタン触媒は、約10～1000ppm（すなわち、1000kg樹脂当たり約0.2～2.1モルTi）の量で、普通は約100～400ppm（すなわち、1000kg樹脂当たり約2～8モルTi）の範囲で存在する。好ましい実施形態では、触媒失活化合物（例えば式IV、IV'またはIV"の化合物）は、約0

40

50

.5 ~ 2.0 当量（リン原子：チタン原子）、より好ましくは約1 ~ 1.0 当量の量で加えられる。ほとんどのチタン触媒失活化合物（例えば式IV、IV'またはIV''の化合物）については、これは、樹脂に対して約0.01 ~ 2重量%、より好ましくは樹脂に対して約0.05 ~ 1重量%の量ということになる。

【0051】

ガス放出についての生成樹脂の試験は、多くの技法によって行われてもよい。樹脂からの総有機炭素排出量を評価するために用いられてもよい技法の例は、Verband der Automobilindustrie [独国自動車工業協会 (VDA)] 標準VDA 277に記載されている。

【実施例】

【0052】

（実施例1）

ハイトレル（登録商標）5556は、本願特許出願人から入手可能なコポリエーテルエスチルエラストマーである。それは、55ショア（Shore）Dの公称硬度を有し、ポリエーテルテレフタレートのソフトセグメントと共にPBTのハードセグメントを含み、約100 ~ 400 ppm（質量Ti対質量ポリマー、すなわち、1000 kg樹脂当たり約2 ~ 8モルTi）でチタンベース触媒を含有する。本実験については、用いたバッチは、約150 ppmのチタン含有率を有した。ハイトレル（登録商標）5556は、220度そして2.16 kgの添加量でISO 1133により測定されたときに約7.5 g / 10分の典型的なメルトフローレイト（MFR）を有する。

【0053】

ハイトレル（登録商標）5556を表1にリストされるような様々なレベルの一般式IVの化合物と二軸スクリュー押出機で溶融配合した。対照樹脂は、同じだが式IVの化合物の添加なしに配合プロセスに通されたハイトレル（登録商標）5556であった。

【0054】

本発明の樹脂および対照樹脂を、75 mm × 12.5 mm × 2 mm のおよその全体寸法の、および国際標準（International Standard）ISO 527-2 : 1993 (E) に試験検体タイプ5Aとして記載された形態の試験片へ射出成形した。成形直後に試験片を、アルミニウム内張ポリエチレン封筒中にシールした。シールした封筒は、分析を行うことができるまで成形直後のおよそのレベルにTHF含有率を維持する。分析のために、試験片を封筒から取り出し、4片へカットし、セプタム - シールしたバイアルに入れた。対照サンプルおよび本発明のサンプルを、サンプル調製プロセスの全体にわたって正確に同じ方法で処理した。

【0055】

（総有機炭素排出量（TOC））

対照および本発明のサンプルを含有するバイアルを120度約5時間加熱した。樹脂サンプルの上方の「ヘッドスペース」（すなわち、樹脂の上方のバイアル中の空気空間）をサンプリングし、VDA 277に従ってガスクロマトグラフへ注入した。検出は炎イオン化検出器を行った。本発明のサンプルについてのピーク下の面積を、対照についてのピーク下の面積と比較し、結果を対照の%TOCとして報告した。結果を「%TOC」として表1に報告する。

【0056】

表1に報告される結果から、PBTブロック含有樹脂への式IVの化合物の添加が総有機炭素排出量の減少をもたらすことは明らかである。

【0057】

（THF排出量）

対照および本発明のサンプルを上記の通り調製した。対照および本発明のサンプルを含有するバイアルを120度約5時間加熱した。樹脂サンプルの上方の「ヘッドスペース」（すなわち、樹脂の上方のバイアル中の空気空間）をサンプリングし、ガスクロマトグラフへ注入した。検出は炎イオン化検出器を行った（質量分析法もまた用いられてもよい

10

20

30

40

50

)。本発明のサンプルについての THF に関するピーク下の面積を、対照についての THF に関するピーク下の面積と比較し、結果を対照の %THF として報告した。結果を「%THF」として表 1 に報告する。

【0058】

表 1 に報告される結果から、PBT ブロック含有樹脂への式 IV の化合物の添加が THF 排出量の減少をもたらすことは明らかである。

【0059】

(実施例 2)

クラスチン (Crastin) (登録商標) 6131 は、本願特許出願人から入手可能な PBT 樹脂である。それは、48 g / 10 分の平均メルトフローレイト (MFR)、ISO 1133、250、2.16 kg を有し、約 100 ppm (質量 Ti 対質量ポリマー、すなわち、1000 kg 樹脂当たり約 2 モル Ti) で、チタンベース触媒を含有する。

【0060】

クラスチン (登録商標) 6131 を、表 2 にリストされるような様々なレベルの一般式 IV の化合物と二軸スクリュー押出機で溶融配合した。対照樹脂は、同じだが式 IV の化合物の添加なしに配合プロセスに通されたクラスチン (登録商標) 6131 であった。

【0061】

本発明の樹脂および対照樹脂を、寸法 80 × 80 × 3 mm のプレートへ射出成形した。
成形直後に試験片を、アルミニウム内張ポリエチレン封筒中にシールした。シールした封筒は、分析を行うことができるまで成形直後のおよそのレベルに THF 含有率を維持する。
分析のために、プレートを封筒から取り出し、約 4 × 4 × 3 mm の小片へカットした。
約 1.5 g のこれらの顆粒をセプタム - シールしたバイアルに入れた。対照サンプルおよび本発明のサンプルを、サンプル調製プロセスの全体にわたって正確に同じ方法で処理した。

【0062】

(総有機炭素排出量 (TOC))

総有機炭素排出量を上記の通り測定した。結果を「%TOC」として表 2 に報告する。

【0063】

表 2 に報告される結果から、PBT への式 IV の化合物の添加が総有機炭素排出量の減少をもたらすことは明らかである。

【0064】

(THF 排出量)

THF 排出量を上記の通り測定した。結果を「%THF」として表 2 に報告する。

【0065】

表 2 に報告される結果から、PBT ブロック含有樹脂への式 IV の化合物の添加が THF 排出量の減少をもたらすことは明らかである。

【0066】

(実施例 3)

クラスチン (登録商標) 6131 の代わりに、48 g / 10 分の平均メルトフローレイト (MFR)、ISO 1133、250、2.16 kg の、約 170 ppm (質量 Ti 対質量ポリマー、すなわち、1000 kg 樹脂当たり約 3.5 モル Ti) でチタンベース触媒を含有する PBT 樹脂を使用して実施例 2 の手順に従った。得られた結果を表 3 に報告する。

【0067】

10

20

30

40

【表1】

式IVの化合物	P:Tiのおよそのモル比	%TOC	%THF
フェニルホスフィン酸ナトリウム 0.075重量% 0.15重量% 0.3重量%	1.4 2.8 5.6	49 73 92	37 59 74
次亜リン酸ナトリウム 0.05重量% 0.1重量% 0.2重量%	1.5 2.9 5.9	48 54 47	29 34 35
3HPP 0.2重量% 0.4重量%	2.9 5.7	35 44	22 34
リン酸水素二ナトリウム(無水) 0.13重量%	2.8	62	47
ヴィクタスターHMP 0.33重量%	2.7	62	25
リン酸二水素ナトリウム 0.11重量%	2.8	78	58
2,2'-メチレンビス-(4,6-ジ-第三ブチルフェニル)リン酸ナトリウム 0.1重量% 0.25重量%	0.6 1.6	35 57	23 44
トリス-ジエチルホスフィン酸アルミニウム 0.1重量% 0.25重量%	2.5 6.1	35 44	21 30

【0068】

【表2】

表2 式IVの化合物なしの対照樹脂についての値の百分率としての、式IVの化合物を含有するPBT樹脂(クラスチ[®]6131)についてのTOC
(%TOC、総有機炭素排出量)およびTHF排出量(%THF)

式IVの化合物	P:Tiの摩耗とそのモル比	%TOC	%THF
3IPP 0.1重量% 0.3重量%	3.2 9.6	65 67	62 62
リン酸二水素ナトリウム 0.1重量% P:Ti 5,7 0.3重量% P:Ti 17	5.7 17	85 75	82 72

【0069】

【表3】

表3 式IVの化合物なしの対照樹脂についての値の百分率としての、式IVの化合物を含有する実施例3に記載されたPBT樹脂についてのTOC
(%TOC、総有機炭素排出量)およびTHF排出量(%THF)

式IVの化合物	P:Tiのおおよそのモル比	%TOC	%THF
3HPP 0.2重量%	2.6	50	49
0.4重量%	5.3	49	48

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/006940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G63/85 C08K5/52

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)
C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/215425 A1 (CLAIR ET AL) 29 September 2005 (2005-09-29) paragraph [0007] - paragraph [0019] paragraph [0043]; claims 1,5-8; tables 1,2	1
A	EP 1 571 171 A (ASAHI KASEI CHEMICALS) 7 September 2005 (2005-09-07) paragraph [0063] paragraph [0076] paragraph [0158] - paragraph [0165]; claim 7	1
A	EP 0 683 201 A (POLYPLASTICS) 22 November 1995 (1995-11-22) cited in the application page 2, line 40 - page 4, line 50; claims 1-3	1

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 document 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

26 February 2008

25/03/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members.

International application No PCT/US2007/006940

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2005215425	A1 29-09-2005	NONE		
EP 1571171	A 07-09-2005	CN 1723230 A		18-01-2006
		WO 2004065451 A1		05-08-2004
		KR 20050091068 A		14-09-2005
		TW 255821 B		01-06-2006
		US 2006128905 A1		15-06-2006
EP 0683201	A 22-11-1995	JP 6172506 A		21-06-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 デイビッド ジェイ・リグリー

スイス シーエイチ-1285 アテネ シュマン デ ラ シャルボンヌ 14

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB07 AC01 AC02 AE01 BA05 CB06A HA01 HB01 JA263

JB131 JC563 JC573 JC583 JC593 JC603 JD05 JF321 KH08 KJ08