(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2008-519893
(P2008-519893A)
(43)公表日　平成20年6月12日(2008.6.12)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 63/85	(2006.01)	C08G 63/85		4F072
C08L 67/00	(2006.01)	C08L 67/00		4F204
C08K 3/00	(2006.01)	C08K 3/00		4F205
C08J 5/24	(2006.01)	C08J 5/24	CFD	4J002
B29C 41/04	(2006.01)	B29C 41/04		4J029

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 22 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-541297 (P2007-541297)
(86)(22)出願日　平成17年11月9日 (2005.11.9)
(85)翻訳文提出日　平成19年7月4日 (2007.7.4)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/040636
(87)国際公開番号　WO2006/053070
(87)国際公開日　平成18年5月18日 (2006.5.18)
(31)優先権主張番号　60/626,181
(32)優先日　平成16年11月9日 (2004.11.9)
(33)優先権主張国　米国 (US)

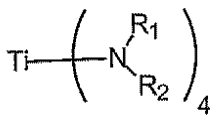
(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E．I．DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属アミドおよび金属アルコキシド触媒を使用する大環状ポリエステルオリゴマーの重合

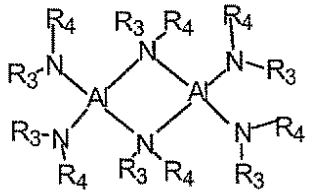
(57)【要約】
金属アミドおよび金属アルコキシド種が、大環状ポリエステルオリゴマーの開環重合を触媒することが見出された。この触媒によって迅速な重合、高いモノマー変換率、高分子量および機械的に良好な材料がもたらされる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式
【化１】



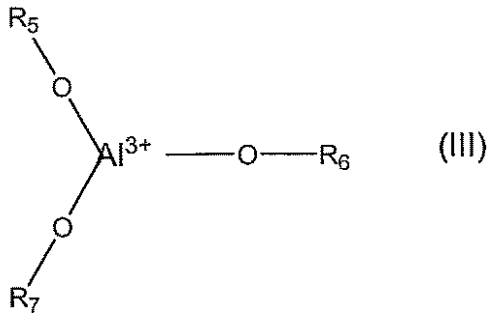
(I)

（式中、R_1およびR_2は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$脂肪族ヒドロカルビルまたは置換脂肪族ヒドロカルビル基である）によって表される触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性ポリエステルの調製法。
【請求項２】
少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式
【化２】



(II)

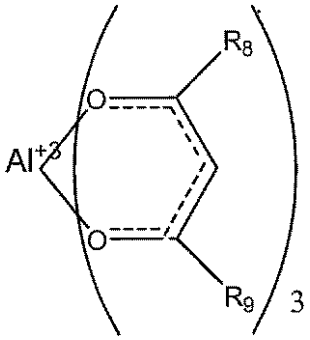
（式中、R_3およびR_4は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$脂肪族ヒドロカルビルまたは置換脂肪族ヒドロカルビル基である）によって表される触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性ポリエステルの調製法。
【請求項３】
少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式
【化３】



(III)

（式中、R、R_6およびR_7は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表される触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性ポリエステルの調製法。
【請求項４】
少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式

【化４】



(IV)

（式中、R_8およびR_9は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表される触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性ポリエステルの調製法。

【請求項５】

約１８０℃～約２８０℃の温度で実行されることを特徴とする請求項１、２、３または４に記載の方法。

【請求項６】

フィラーの存在下で大環状ポリエステルオリゴマーを触媒と接触させることを特徴とする請求項１、２、３または４に記載の方法。

【請求項７】

フィラーの重量が、オリゴマーおよび触媒およびフィラーおよびいずれかの他の存在する添加剤の総重量の０．１％～７０％であることを特徴とする請求項６に記載の方法。

【請求項８】

フィラーが、窒化ホウ素、ヒュームドシリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、チョップドファイバー、フライアッシュ、ガラスミクロスフィア、マイクロバルーン、砕石、ナノクレイ、直鎖状ポリマーおよびモノマーよりなる群の少なくとも一員であることを特徴とする請求項６に記載の方法。

【請求項９】

大環状ポリエステルオリゴマーから物品を製造する方法であって、次の工程：

（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒のいずれか１種もしくは複数を金型に提供する工程と、

（ｂ）オリゴマーの重合が生じる温度まで金型の内容物を加熱する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項１０】

大環状ポリエステルオリゴマーが溶融され、そして金型中に射出されることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１１】

内容物が金型の内側の意図された領域上を回転するように、二軸に対して同時に金型を回転させ、内容物が加熱される前に回転を開始し、そして内容物が重合および固化するまで金型を回転し続ける工程をさらに含むことを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１２】

触媒を含む大環状ポリエステルオリゴマーの層またはフィルムが、金型中で繊維状材料の乾燥層に隣接して配置され、そして金型の内容物が加熱されるときにオリゴマーおよび触媒が繊維状材料の乾燥層中に注入されることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１３】

金型が繊維状プレフォームを含有し、そして大環状ポリエステルオリゴマーおよび触媒がプレフォーム中に注入されることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１４】

オリゴマーおよび触媒がプレス内の上部ダイと下部ダイとの間に配置され、そして金型

がオリゴマーおよび触媒によって均一に充填されるように金型のダイが一緒にプレスされることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１５】

大環状ポリエステルオリゴマーおよび重合触媒からプレプレグを形成する方法であって、次の工程：

（ａ－１）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒のいずれか１種もしくは複数を溶媒中に溶解して、それらの溶液を形成する工程と；

（ａ－２）溶液を繊維状ベース材料と接触させる工程と；

（ａ－３）溶媒を除去する工程と；

を含むか、あるいは

（ｂ－１）剥離ベース材料を提供する工程と；

（ｂ－２）その上に、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒のいずれか１種もしくは複数の層をコーティングする工程と；

（ｂ－３）加熱下で繊維状ベース材料に対して剥離ベース材料をプレスする工程と；

を含むか、あるいは

（ｃ－１）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒のいずれか１種もしくは複数を粉体として提供する工程と；

（ｃ－２）工程ｃ－１の粉体のコーティングを繊維状ベース材料中に含浸させる工程と；

（ｃ－３）オリゴマーを軟化させる工程と；

（ｃ－４）熱および圧力をかけて、繊維状ベース材料中でオリゴマーの流動および重合を生じさせる工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項１６】

繊維状ベース材料が、布織物、繊維トウまたは一方向性プレプレグテープであることを特徴とする請求項１５に記載の方法。

【請求項１７】

繊維強化物品を製造するための引抜成形法であって、次の工程：

（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒のいずれか１種もしくは複数を提供する工程と；

（ｂ）繊維状ストランドを細長いダイ中に引き入れる工程と；

（ｃ）ダイ中で、大環状ポリエステルオリゴマーおよび触媒を繊維状ストランドと、その周囲で接触させる工程と；

（ｄ）加熱して、大環状ポリエステルオリゴマーの重合を生じさせ、繊維状ストランドの周囲で高分子量ポリエステル樹脂マトリックスを形成する工程と；

（ｅ）所望の断面を有するダイの出口部分にポリエステルマトリックスを引き入れ、それによって物品を形成する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項１８】

大環状ポリエステルオリゴマーが連続的にダイの外で溶融され、そして液体の形態でダイ中に注入されることを特徴とする請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】

大環状ポリエステルオリゴマーから中空プラスチック複合材物品を製造するためのフィラメントワインディング法であって、次の工程：

（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒のいずれか１種もしくは複数を提供する工程と；

（ｂ）大環状ポリエステルオリゴマーおよび重合触媒を繊維状ストランドと接触させる

工程と；
（ｃ）繊維状ストランドをマンドレル上に巻き上げる工程と；
（ｄ）重合が生じる温度まで大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。
【請求項２０】
大環状ポリエステルオリゴマーから管状物品を製造するためのロールラッピング法であって、次の工程：
（ａ）強化繊維のシートまたはテープを、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒のいずれか１種もしくは複数で含浸させることによって、プレプレグを形成する工程と
（ｂ）マンドレル上でプレプレグを回転させる工程と；
（ｃ）重合が生じる温度まで大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。
【請求項２１】
少なくとも１種のフィラーが大環状ポリエステルオリゴマーと接触して存在することを特徴とする請求項９、１５、１７、１９および２０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２２】
フィラーの重量が、オリゴマーおよび触媒およびフィラーおよびいずれかの他の存在する添加剤の総重量の０．１％～７０％であることを特徴とする請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
フィラーが、窒化ホウ素、ヒュームドシリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、チョップドファイバー、フライアッシュ、ガラスミクロスフィア、マイクロバルーン、砕石、ナノクレイ、直鎖状ポリマーおよびモノマーよりなる群の少なくとも一員であることを特徴とする請求項２１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、大環状ポリエステルオリゴマーの重合に関する。特に高いモノマー変換率で急速な重合を提供し、高分子量であって機械的に良好なポリマーを製造するかかる重合のための触媒の種類に関する。
【０００２】
（関連出願の相互参照）
本願は、２００４年１１月９日出願の米国特許公報（特許文献１）の利益を主張する。これは全目的に関して、本願の一部としてそのまま援用される。
【背景技術】
【０００３】
ポリ（アルキレンテレフタレート）のような直鎖状の熱可塑性ポリエステルは一般的に既知であり、そして市販品として入手可能である。ここでは、アルキレンは典型的に２～８個の炭素原子を有する。直鎖ポリエステルは、強度、強靭性、高い光沢および溶媒耐性を含む多くの価値の高い特徴を有する。直鎖ポリエステルは、従来、ジオールと、ジカルボン酸またはその官能性誘導体、典型的に二酸ハライドまたはジエステルとの反応によって調製される。直鎖ポリエステルは、押出、圧縮成形および射出成形を含む多くの既知の技術によって製造物品へと製造され得る。
【０００４】
最近、エンジニアリング熱可塑性物質複合材のためのマトリックスとして魅力的なユニークな特性を有する大環状ポリエステルオリゴマーが開発されている。所望の特性は、大環状ポリエステルオリゴマーが低い融解粘度を示すという事実から生じ、これによって、それらを高密度の繊維状プレフォームに含浸させることが容易となり、それに続いてポリエステルへの重合が行なわれる。さらに特定の大環状ポリエステルオリゴマーは、得られるポリマーの融点より十分低い温度で融解および重合する。融解時および適切な触媒の存

在下で、実質的に等温で重合および結晶化が生じ得る。

【０００５】

大環状ポリ（アルキレンジカルボキシレート）オリゴマーの調製および直鎖ポリエステルへのそれらの重合については、米国特許公報（特許文献２）、米国特許公報（特許文献３）、米国特許公報（特許文献４）、米国特許公報（特許文献５）および米国特許公報（特許文献６）に記載され；そしてＤ．Ｊ．ブルネル（Ｄ．Ｊ．Ｂｒｕｎｅｌｌｅ）によって、（非特許文献１）において概説されている。かかる重合のために利用される触媒としては様々な有機スズ化合物およびチタン酸エステルが挙げられ、通常、溶液重合プロセスで実行される。これらの触媒を使用する重合は低温で重合を実行可能であるため、特にポリ（ブチレンテレフタレート（「ＰＢＴ」）の場合に良好である。しかしながら、触媒性能は、大環状ポリエステルオリゴマー中に存在する不純物、特に酸性不純物に対する感応性のため制限される。またかかる触媒では、いくつかのポリエステル重合に関して必要とされる高温において十分な熱安定性が不足する。これは、ポリ（プロピレンテレフタレート）（「ＰＰＴ」）の場合に顕著である。

【０００６】

カマル（Ｋａｍａｕ）ら（非特許文献２）は、２時間、窒素下で３００℃においての環式ＰＰＴオリゴマーの混合物の開環重合を触媒するため、ジ－ｎ－ブチルスズオキシドを使用した。そのようにして製造された直鎖状ポリマーは、２２，５００のみの粘度平均分子量を有した。特に精製されたＰＰＴダイマーの使用によっても、粘度平均分子量は３０，３００までのみ増加された。長時間が必要とされ、そして製造された低分子量の脆性材料は、これが商業的に実行可能なプロセスではないことを示す。

【０００７】

米国特許公報（特許文献７）は、大環状ポリエステルオリゴマー重合触媒として、塩基性試薬、スズアルコキシド、有機スズ化合物（すなわち、Ｓｎ－Ｃ結合を含有する化合物）、チタン酸エステルおよび金属アセチルアセトネートの使用を教示する。金属アセチルアセトネートは、特に脂肪族アルコール、特に１，１２－ドデカンジオールのようなジオールと組み合わせて、Ｃｏ（ＩＩＩ）アセチルアセトネートおよびＦｅ（ＩＩＩ）アセチルアセトネートによって例示される。かかるアセチルアセトネートの熱安定性は、約１７５～２２０℃の範囲で行われるポリ（ブチレンテレフタレート）（「ＰＢＴ」）の大環状オリゴマーの開環重合に適切である。しかしながら、それらは、例えばＰＰＴの大環状オリゴマーの効率的な重合のために必要とされる高温においては熱安定性が不足する（例えば、（非特許文献３）；および（非特許文献４）を参照のこと）。

【０００８】

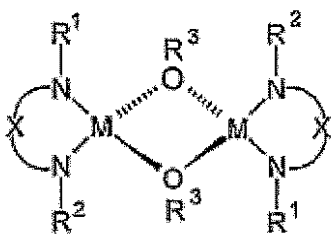
米国特許公報（特許文献８）において、ワング（Ｗａｎｇ）およびフェルプス（Ｐｈｅｌｐｓ）は、大環状ポリエステルオリゴマーの開環重合のための二成分触媒系、アルコールおよびアリール（Ａｒ）チタネート、例えばＴｉ－（Ｘ－Ａｒ）$_4$ （式中、ＸはＯ、ＮまたはＳであり、そして化合物中に１種類より多いアリール基Ａｒがあってもよい）の使用を教示する。

【０００９】

（特許文献９）は、次式：

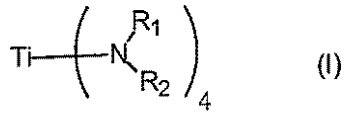
【００１０】

【化１】



【００１１】
（式中、ＭはＳｎ（ＩＩ）、Ｓｎ（ＩＶ）、Ａｌ（ＩＩＩ）またはＭｇ（ＩＩ）であり；
Ｒ１およびＲ２は、それぞれ独立してヒドロカルビルであり；
Ｒ３は、Ｈまたはヒドロカルビルであり；
そしてＸは$C_{1\sim4}$炭素骨格またはヘテロ原子含有$C_{1\sim4}$炭素骨格を含む）によって表される化合物を含むポリ（ラクチド）へのラクチドの重合のための触媒を開示する。例証された反応温度は－３０℃～＋６０℃の範囲であった。
【００１２】
従って、大環状ポリエステルオリゴマーから直鎖ポリエステルを調製するための有効かつ効率的な高温プロセスがなお必要とされる。
【００１３】
【特許文献１】米国仮特許出願第６０／６２６，１８１号
【特許文献２】米国特許第５，０３９，７８３号明細書
【特許文献３】米国特許第５，２１４，１５８号明細書
【特許文献４】米国特許第５，２３１，１６１号明細書
【特許文献５】米国特許第５，３２１，１１７号明細書
【特許文献６】米国特許第５，４６６，７４４号明細書
【特許文献７】米国特許第５，１９１，０１３号明細書
【特許文献８】米国特許出願公開第２００３／０１９５３２８号明細書
【特許文献９】国際公開第２００２／３８５７４号パンフレット
【特許文献１０】米国仮特許出願第６０／６２６，１８７号明細書
【特許文献１１】国際公開第２００３／０９３４９１号パンフレット
【特許文献１２】米国特許第５，４０７，９８４号明細書
【特許文献１３】米国特許第５，６６８，１８６号明細書
【特許文献１４】米国特許第６，３６９，１５７号明細書
【特許文献１５】国際公開第２００２／０６８４９６号パンフレット
【非特許文献１】サイクリック　ポリマーズ　第２版（Ｃｙｃｌｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ，Ｓｅｃｏｎｄ　Ｅｄｉｔｉｏｎ）［Ｊ．Ａ．セムリン（Ｊ．Ａ．Ｓｅｍｌｙｎ）（編集），（２０００），クルワー　アカデミック　パブリッシャーズ（Ｋｌｕｗｅｒ　Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ）（オランダ），第１８５～２２８頁］
【非特許文献２】ポリマーズ　フォー　アドバンスド　テクノロジーズ（Ｐｏｌｙｍｅｒｓ　ｆｏｒ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ），２００３，第１４巻，第４９２～５０１頁
【非特許文献３】Ｊ．フォン　ヘーネ（Ｊ．Ｖｏｎ　Ｈｏｅｎｅ）ら，ジャーナル　オブ　フィジカル　ケミストリー（Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．），１９５８，第６２巻，第１０９８～１１０１頁
【非特許文献４】Ｒ．Ｇ．チャールズ（Ｒ．Ｇ．Ｃｈａｒｌｅｓ）ら，ジャーナル　オブ　フィジカル　ケミストリー（Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．），１９５８，第６２巻，第４４０～４頁
【非特許文献５】Ａ．ラバレット（Ａ．Ｌａｖａｌｅｔｔｅ）ら，バイオマクロモレキュールス（Ｂｉｏｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ），第３巻，第２２５～２２８頁（２００２）
【発明の開示】
【課題を解決するための手段】
【００１４】
本発明の一実施形態は、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式
【００１５】

【化２】



(I)

【００１６】

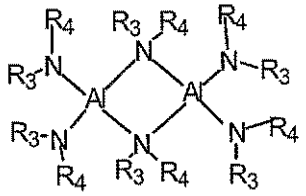
（式中、R_1およびR_2は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$脂肪族ヒドロカルビルまたは置換脂肪族ヒドロカルビル基である）によって表される触媒と接触させる工程を含む熱可塑性ポリエステルの調製法である。

【００１７】

本発明のもう１つの実施形態は、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式

【００１８】

【化３】



(II)

【００１９】

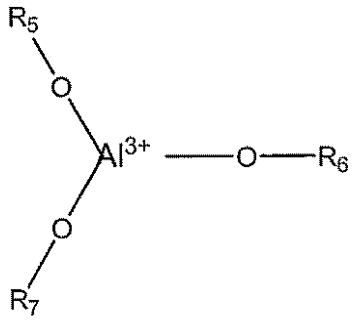
（式中、R_3およびR_4は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$脂肪族ヒドロカルビルまたは置換脂肪族ヒドロカルビル基である）によって表される触媒と接触させる工程を含む熱可塑性ポリエステルの調製法である。

【００２０】

本発明のさらなる実施形態は、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式

【００２１】

【化４】



(III)

【００２２】

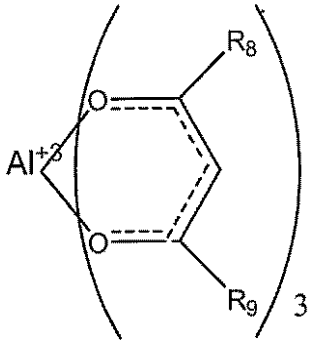
（式中、R_5、R_6およびR_7は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表される触媒と接触させる工程を含む熱可塑性ポリエステルの調製法である。

【００２３】

本発明のなおもう１つの実施形態は、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式

【００２４】

【化５】



(IV)

【００２５】
（式中、R_8およびR_9は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表される触媒と接触させる工程を含む熱可塑性ポリエステルの調製法である。
【００２６】
本発明のさらなる実施形態において、（フィラーの有無にかかわらず）大環状ポリエステルオリゴマー材料を使用して、物品の形成プロセスにおいてそれを重合させることによって、限定されないが、射出および回転成形、樹脂フィルムインフュージョン、樹脂トランスファー成形、フィラメントワインディング、プレプレグまたはフィルムを形成するための粉体コーティング、ホットメルトプレプレグ調製、圧縮成形、ロールラッピングおよび引抜成形を含むプロセスを使用して物品が製造される。これらは全て任意に強化材を伴う。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２７】
本開示の文脈において、多くの用語が利用される。
【００２８】
本明細書で使用される場合、用語「脂肪族ヒドロカルビル」は、炭素および水素のみを含有する完全飽和一価ラジカルを示す。
【００２９】
本明細書で使用される場合、用語「置換脂肪族ヒドロカルビル」は、重合触媒系の作用を阻害しない１つまたは複数（種類）の置換基を含有する脂肪族ヒドロカルビル基を示す。
【００３０】
本明細書で使用される場合、「大環状」分子は、環を形成するように共有結合した８個以上の原子を含有するその分子構造内に少なくとも１個の環を有する環式分子を意味する。
【００３１】
本明細書で使用される場合、「オリゴマー」は、同一または異なる式の２個以上の同定可能な構造繰り返し単位を含有する分子を意味する。
【００３２】
本明細書で使用される場合、「大環状ポリエステルオリゴマー」は、同一または異なる式の２個以上の同定可能なエステル官能性繰り返し単位を含有する大環状オリゴマーを意味する。大環状ポリエステルオリゴマーは、典型的に、変動する環サイズを有する１種の特定の式の多分子を指す。しかしながら、大環状ポリエステルオリゴマーは、また同一または異なる構造繰り返し単位の変動数を有する異なる式の多分子を含んでもよい。大環状ポリエステルオリゴマーは、コーオリゴエステルまたはマルチーオリゴエステル、すなわち、１個の環式分子内に、エステル官能性を有する二種以上の異なる構造繰り返し単位を有するポリエステルオリゴマーであってもよい。
【００３３】

本明細書で使用される場合、用語「アルキル」は、いずれかの炭素原子から水素原子を除去することによるアルカンから誘導される一価の基：－C_nH_{2n+1}　（式中、ｎ≧１である）を示す。

【００３４】

本明細書で使用される場合、用語「アリール」は、自由原子価が芳香族環の炭素原子にある一価基を示す。アリール部分は１個または複数の芳香族環を含有してもよく、そして不活発基、すなわちその存在が重合触媒系の作用を阻害しない基によって置換されてもよい。

【００３５】

本明細書で使用される場合、「アルキレン基」は、－C_nH_{2n}－　（式中、ｎ≧１である）を意味する。

【００３６】

本明細書で使用される場合、「シクロアルキレン基」は、環式アルキレン基－C_nH_{2n-x}－　（式中、ｘは環化によって置換されるＨの数を表す）を意味する。

【００３７】

本明細書で使用される場合、「モノ－またはポリオキシアルキレン基」は［－（CH_2）$_y$－Ｏ－］$_n$－（CH_2）$_y$　（式中、ｙは１より大きい整数であり、そしてｎは０より大きい整数である）を意味する。

【００３８】

本明細書で使用される場合、「脂環式基」は、その中に環式構造を含有する非芳香族炭化水素基を意味する。

【００３９】

本明細書で使用される場合、「二価の芳香族基」は、大環状分子の他の部分への結合を有する芳香族基を意味する。例えば、二価の芳香族の基は、メタ－またはパラ－結合された単環式芳香族基を含み得る。

【００４０】

本明細書で使用される場合、「ポリエステルポリマー複合材」は、繊維状材料または粒子材料のようなもう１つの基材と関連したポリエステルポリマーを意味する。粒子材料の実例は、チョップドファイバー、ガラスミクロスフィアおよび砕石である。従って、ポリエステルポリマー複合材を調製するために、特定のフィラーおよび添加剤を使用することができる。繊維状材料は、より連続的な基材、例えば、ガラス繊維、セラミック繊維、炭素繊維またはアラミド繊維のような有機ポリマーを意味する。

【００４１】

本明細書で使用される場合、「湿潤（ｗｅｔ－ｏｕｔ）」は、空気または他の気体の実質的な量が液体基材と固体基材との間に閉じ込められないような液体基材と固体基材との間の良好で持続した接触の物理的状態を生じるプロセスを意味する。

【００４２】

本明細書で使用される場合、「繊維」はポリマーまたは天然繊維のような細長い構造を有するいずれかの材料を意味する。材料は、ガラス繊維、セラミック繊維、炭素繊維またはアラミド繊維のような有機ポリマーであり得る。

【００４３】

本明細書で使用される場合、繊維「トウ」または「ストランド」は、繊維が一緒になった群または繊維の束であり、通常、スプール上に巻き上げられ、またねじれていても、ねじれていなくてもよい。

【００４４】

本明細書で使用される場合、「繊維プレフォーム」は所望の形状で一緒に保持された繊維トウのアセンブリおよび／または布である。

【００４５】

本明細書で使用される場合、「プレプレグ」は、複合材のマトリックスを提供するために、そして樹脂に対する繊維の比率が密接に制御されるように、十分な容積で樹脂材料に

よって含浸された炭素、ガラスまたは他の繊維のような繊維材料である。繊維配置はトウの形態にあり得るか、布へと織られるか、もしくは編まれるか、または一方向性テープにあり得る。

【００４６】

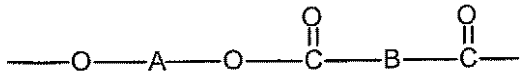
式（Ｉ）および（ＩＩ）によって表される金属アミド化合物、ならびに式（ＩＩＩ）および（ＩＶ）の化合物が大環状ポリエステルオリゴマーの開環重合を有効に触媒することがわかっている。かかる触媒は、重合間、高温で安定であり、そして高いモノマー変換率、高分子量および機械的に良好な材料をもたらす。重合は迅速であり、典型的に５～３０分で、ほぼ定量的な変換率である。

【００４７】

本発明で利用されてもよい大環状ポリエステルオリゴマーとしては、限定されないが、次式：

【００４８】

【化６】



【００４９】

（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレンまたはモノ－もしくはポリオキシアルキレン基であり；そしてＢは二価芳香族または脂環式基である）の構造繰り返し単位を有する大環状ポリ（アルキレンジカルボキシレート）オリゴマーが挙げられる。

【００５０】

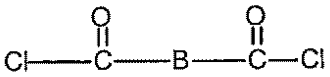
好ましい大環状ポリエステルオリゴマーは、１，４－ブチレンテレフタレート（ＣＢＴ）；１，３－プロピレンテレフタレート（ＣＰＴ）；１，４－シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（ＣＣＴ）；エチレンテレフタレート（ＣＥＴ）；１，２－エチレン２，６－ナフタレンジカルボキシレート（ＣＥＮ）；テレフタル酸およびジ（エチレングリコール）の環式エステルダイマー（ＣＰＥＯＴ）；ならびに上記構造繰り返し単位の二種以上を含む大環状コ－オリゴマーの大環状ポリエステルオリゴマーである。

【００５１】

大環状ポリエステルオリゴマーの合成は、少なくとも１種の式ＨＯ－Ａ－ＯＨのジオールを次式：

【００５２】

【化７】



【００５３】

（式中、ＡおよびＢは上記で定義された通りである）の少なくとも１種の二酸クロライドと接触させることによって達成され得る。この反応は、典型的に、塩基性窒素原子の周囲で立体的な阻害を実質的に有さない少なくとも１種のアミンの存在下で実行されるである。例えば、米国特許公報（特許文献２）を参照のこと。

【００５４】

大環状ポリエステルオリゴマーを調製するためのもう１つの方法は、同時係属の米国特許公報（特許文献１０）に記載されるように、Ｎ－複素環式カルベン触媒を使用して、少なくとも１種のＢのジエステルを少なくとも１種の式ＨＯ－Ａ－ＯＨのジオールと反応させることによる。ここで、ＡおよびＢは上記で定義された通りである。これによって、著

しい量の大環状ポリエステルオリゴマーを含有する混合物が導かれる。

【００５５】

高度に阻害されていない（ｕｎｈｉｎｄｅｒｅｄ）アミンまたはトリエチルアミンのような少なくとも１種の他の第三級アミンとのその混合物の存在下で、二酸クロライドとビス（４－ヒドロキシブチル）テレフタレートのような少なくとも１種のビス（ヒドロキシアルキル）エステルとの縮合によって、大環状ポリエステルオリゴマーを調製することも可能である。縮合反応は、実質的に不活性な有機溶媒、例えば、塩化メチレン、クロロベンゼンまたはそれらの混合物中で実行される。例えば、米国特許公報（特許文献４）を参照のこと。

【００５６】

最近の論文（非特許文献５）に、１，５－ペンタンジオールの使用は、いくつかの直鎖ポリエステルと一緒に比較的高収率のダイマー環式エステルを導くが、ジメチルテレフタレートおよびジ（エチレングリコール）またはビス（２－ヒドロキシエチル）チオエーテルの酵素触媒反応がダイマー環式エステルの本質的に完全な形成を導くプロセスが記載されている。

【００５７】

リパーゼ、プロテアーゼまたはエステラーゼのような酵素触媒を使用して、溶媒中の直鎖ポリエステルオリゴマーから大環状ポリエステルオリゴマーを調製することもできる（ブルゲル（Ｂｒｕｇｅｌ）およびジ　コシモ（Ｄｉ　Ｃｏｓｉｍｏ）への（特許文献１１））。

【００５８】

大環状ポリエステルオリゴマーまたは大環状コ－オリゴエステルのもう１つの調製方法は、有機スズまたはチタネート化合物の存在下での直鎖ポリエステルポリマーの解重合である。この方法において、直鎖ポリエステル、有機溶媒およびスズまたはチタン化合物のようなエステル転移反応触媒の混合物を加熱することによって、直鎖ポリエステルは大環状ポリエステルオリゴマーに変換される。ｏ－キシレンおよびｏ－ジクロロベンゼンのような通常使用される溶媒は、酸素および水を実質的に含まない（例えば、米国特許公報（特許文献１２）および米国特許公報（特許文献１３）を参照のこと）。

【００５９】

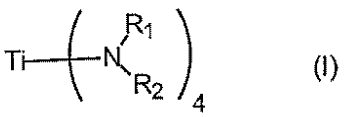
コポリエステルを製造するために大環状コ－オリゴエステルを利用することも本発明の範囲内である。従って、特記されない限り、大環状ポリエステルオリゴマーに関連する組成物、物品またはプロセスの実施形態は、大環状コ－オリゴエステルを利用する実施形態も含む。

【００６０】

本発明の一実施形態において、触媒は、次式

【００６１】

【化８】



(I)

【００６２】

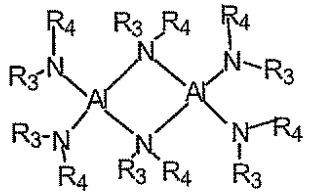
（式中、R_1およびR_2は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$脂肪族ヒドロカルビルまたは置換脂肪族ヒドロカルビル基である）によって表される化合物である。好ましい化合物は、$R_1 = R_2$＝メチルまたはエチルであるものである。

【００６３】

本発明のもう１つの実施形態において、触媒は、次式

【００６４】

【化９】



(II)

【００６５】

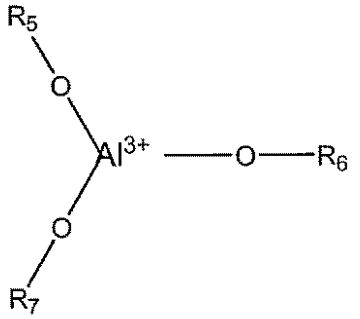
（式中、R_3およびR_4は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$脂肪族ヒドロカルビルまたは置換脂肪族ヒドロカルビル基である）によって表される化合物である。好ましい化合物は、R_3＝R_4＝メチルまたはエチルであるものである。

【００６６】

本発明のもう１つの実施形態において、触媒は、次式

【００６７】

【化１０】



(III)

【００６８】

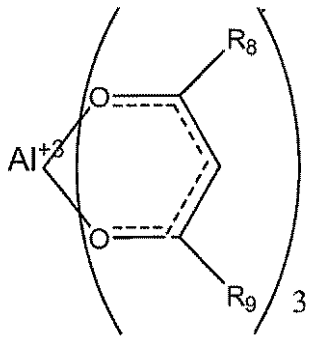
（式中、R、R_6およびR_7は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表される化合物である。典型的に、R_5＝R_6＝R_7である。一例は、R_5＝R_6＝R_7＝イソプロピルである場合である。

【００６９】

本発明のもう１つの実施形態において、触媒は、次式

【００７０】

【化１１】



(IV)

【００７１】

（式中、R_8およびR_9は、それぞれ独立して、$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表される化合物である。典型的に、R_8＝R_9である。１つのかかる例は、R_8＝R_9＝メチルであるアルミニウムアセチルアセトネートである。

【００７２】
重合反応は、重合が生じる温度まで反応混合物を加熱することによって、高温で、典型的に約１８０℃～約２８０℃の範囲で実行される。典型的に、大環状ポリエステルオリゴマーはその融点より高温まで加熱されるため、処理時に、それはより粘性が低くなり、そして操作がより容易となり得る。不活発な雰囲気下で撹拌を利用してもよい。
【００７３】
重合反応は、溶媒の有無にかかわらず実行されてもよい。溶媒は、１種または複数の反応物を溶解するため、そして／または反応物を混合するために使用されてよい。溶媒は、反応が実行される媒体としても使用されてよい。実例となる溶媒としては、ｏ－ジクロロベンゼンおよびメタ－テルフェニルのような高沸点化合物が挙げられる。好ましい実施形態において、重合反応において溶媒は使用されない。
【００７４】
使用される触媒の量は、典型的に、ポリマーを調製するために使用される大環状ポリエステルオリゴマーによって形成される反応混合物の重量に対して１０００～１０，０００ｐｐｍの範囲である。
【００７５】
本発明の一態様において、（フィラーの有無にかかわらず）大環状ポリエステルオリゴマー材料を使用して、物品の形成プロセスにおいてそれを重合させることによって、限定されないが、射出および回転成形、樹脂フィルムインフュージョン、樹脂トランスファー成形、フィラメントワインディング、プレプレグまたはフィルムを形成するための粉体コーティング、ホットメルトプレプレグ調製、圧縮成形、ロールラッピングおよび引抜成形を含むプロセスを使用して物品が製造される。これらは全て任意に強化材を伴う。唯一の条件は、高分子量ポリエステルを形成する大環状ポリエステルオリゴマーの重合が可能であることである。すなわち、大環状ポリエステルオリゴマーは少なくともその融点まで加熱されなければならない。一般的に、かかるプロセスの多くは、処理される樹脂が低い融解粘度を有することを必要とし；従って、低い融解粘度、粘度を有する大環状ポリエステルオリゴマーがかかる処理のために特に適切である（例えば、米国特許公報（特許文献１４）を参照のこと）。
【００７６】
例えば、大環状ポリエステルオリゴマーから物品を製造するための成形プロセスは、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよび式Ｉ～ＩＶのいずれかによって表される少なくとも１種の触媒を金型に配置する工程と、オリゴマーの重合が生じるように十分高い温度まで金型の内容物を加熱する工程とを含む。これはオリゴマーの融点よりも高く、典型的に約１８０℃～約２８０℃の範囲である。融解オリゴマーの低い粘度のため、射出成形プロセスで典型的な５，０００ｐｓｉ～２０，０００ｐｓｉよりも非常に低い圧力で融解オリゴマーおよび触媒を金型に射出することができる。
【００７７】
圧縮成形において、オリゴマーおよび触媒をプレス内の上部ダイと下部ダイとの間に配置する。オリゴマーおよび触媒は、典型的に繊維状ベース材料上に装填される。金型が均一に充填されるように十分な圧力によって金型のダイを一緒にプレスし、そして重合が生じるように十分高い温度まで金型の内容物を加熱する。圧縮成形は、トラックおよび自動車パネル、バンパービーム、様々なトレイおよび機械ハウジングのような穏やかな特徴および外形を有する、薄くて一般的に平坦なプラスチック複合材部品を製造するために使用される。
【００７８】
回転成形において、成形プロセスは、内容物が金型の内側の意図された領域上を回転するように、二軸に対して同時に金型を回転させ、内容物が加熱される前に回転を開始し、そして内容物が重合および固化するまで金型を回転し続ける工程をさらに含む。回転成形は、多種多様な流体貯蔵タンク、トラクターフェンダーおよび大型の子供用おもちゃのような中空熱可塑性物品を製造するためのプロセスである。

【００７９】
樹脂フィルムインフュージョンにおいて、触媒を含む大環状ポリエステルオリゴマーの層またはフィルムが、金型中で繊維状材料の乾燥層に隣接して配置され、そして金型の内容物が加熱される時にオリゴマーおよび触媒が繊維状材料の乾燥層中に注入される樹脂フィルムインフュージョンは、一表面において主に平坦であり、そして詳細特徴を有し得るプラスチック複合材物品を製造するためのプロセスである。かかる物品の実例は、典型的に炭素繊維およびエポキシ樹脂で製造された複合材から構成されるエアクラフトウイングスキンである。
【００８０】
様々な大環状ポリエステルオリゴマーから様々な大きさおよび形状の物品を製造するために、本発明の組成物および方法を使用することもできる。本発明によって製造され得る代表的な物品としては、限定されないが、自動車体パネルおよびシャシー部品、バンパービーム、エアクラフトウィングスキン、風車ブレード、流体貯蔵タンク、トラクターフェンダー、テニスラケット、ゴルフシャフト、ウィンドサーフィンマスト、おもちゃ、ロッド、チューブ、バーストック、自転車フォークおよび機械ハウジングが挙げられる。
【００８１】
物品の製造において、１種または複数の様々な種類のフィラーが含まれてもよい。特定のフィラーは、所望の目的または特性を達成するためにしばしば含まれ、そして得られるポリエステルポリマー中に存在してもよい。例えばフィラーの目的は、ポリエステルポリマー製品の強度を増加させることであり得る。高レベルの熱伝導性および低レベルの導電性を必要とする適用において、フィラーとして窒化ホウ素が使用される。またフィラーは、特定の密度を達成するため、より高価な材料の代替として、そして／または当業者に認識されるような他の所望の特性を提供するために、重量または容積を提供してもよい。
【００８２】
フィラーの実例は、特に、ヒュームドシリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、チョップドファイバー、フライアッシュ、ガラスミクロスフィア、マイクロバルーン、砕石、ナノクレイ、直鎖状ポリマーおよびモノマーである。フィラーは、大環状ポリエステルオリゴマーおよび環式エステルの間の重合反応の前、間または後に添加されてもよい。フィラーは一般的に、フィラーおよびフィラーを添加する目的次第で、全重合反応混合物（すなわち、オリゴマーおよび触媒およびフィラーおよびいずれかの存在する他の添加剤の合計）の重量に対して約０．１重量％と７０重量％との間の量で添加される。例えば、パーセンテージは、好ましくは、炭酸カルシウムの場合、２５重量％と５０重量％との間であり、ナノクレイの場合、２重量％と５重量％との間であり、そしてガラスミクロスフィアの場合、２５重量％と７０重量％との間である。ポリエステルポリマー複合材を調製するためにフィラーを使用することができる。
【００８３】
さらに、物品の製造において追加的な成分（例えば、添加剤）が添加されてもよい。実例となる添加剤としては、着色剤、顔料、磁気材料、酸化防止剤、ＵＶ安定剤、可塑剤、難燃剤、潤滑油および離型剤が挙げられる。
【００８４】
本明細書中に数値範囲が列挙されるが、特記されない限り、この範囲は、その終点、ならびに範囲内の全整数および分数を含むように意図される。範囲を定義する場合、本発明の範囲が列挙された具体的な値に限定される意図はない。
【実施例】
【００８５】
本発明を以下の実施例においてさらに定義する。これらの実施例は本発明の好ましい実施形態を示すが、実例として与えられているだけであることは理解されなければならない。上記の検討およびこれらの実施例から、当業者は本発明の本質的な特徴を確認することができ、そしてそれらの精神および範囲から逸脱することなく、様々な使用および条件に適応させるために、本発明の様々な変更および修正を実行することができる。

【００８６】
略語の意味は以下の通りである：「ｍｉｎ」は分を意味し、「ｇ」はグラムを意味し、「ｍｇ」はミリグラムを意味し、「ｍｍｏｌ」はミリモルを意味し、「M_n」は数平均分子量を意味し、「M_w」は重量平均分子量を意味し、そして「ＧＰＣ」はゲル透過クロマトグラフィーを意味する。
【００８７】
（実験）
（材料）
ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウム（「アルミニウムアミド」、ＣＡＳ番号３２０９３－３９－３、９５％）をストレム　ケミカルズ　インコーポレイテッド（Ｓｔｒｅｍ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｉｎｃ．）（マサチューセッツ州、ニューバリーポート（Ｎｅｗｂｕｒｙｐｏｒｔ，Ｍａｓｓａｃｈｕｓｅｔｔｓ））から得、そしてそのまま使用した。
【００８８】
テトラキス（ジメチルアミノ）チタン（ＣＡＳ番号３２７５－２４－９）およびテトラキス（ジエチルアミノ）チタン（ＣＡＳ番号４４１９－４７－０）をアルドリッチ　ケミカル　カンパニー（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ）（ウィスコンシン州、ミルウォーキー（Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，Ｗｉｓｃｏｎｓｉｎ））から得、そしてそのまま使用した。ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）の製造間の仕上げ工程の間に、バッグフィルター上で単離された直鎖オリゴマーから温グリコール抽出によって、ＣＰＴをポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）から単離した。（特許文献１５）に記載されるように、ＣＢＴをポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）から単離した。
【００８９】
ＣＰＥＯＴは以下の通り調製された：オーバーヘッドスターラーおよびディーン－スターク（Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ）トラップを備えた２２Ｌジャケット付き樹脂ケトルに、９．２４６Ｌのトルエン、２６５．３グラム（２．５０モル）のジエチレングリコールおよび４８５．５ｇ（２．５０モル）のジメチルテレフタレートを添加した。ジメチルテレフタレートが溶解するまで、得られた混合物を撹拌しながら８０℃まで加熱し、次いで３００ｇの固定化カンジダ　アンタルチカ　リパーゼ（Ｃａｎｄｉｄａ　ａｎｔａｒｔｉｃａ　ｌｉｐａｓｅ）Ｂ（ノボザイム（Ｎｏｖｏｚｙｍｅ）４３５）を添加した。８．５Ｌ／分で窒素をスパージングしながら、得られた混合物を８０℃に維持し、そしてスパージングによって消失するトルエンを定期的に置換した。２４時間後、窒素スパージングを休止して、そして反応混合物を８０℃でケトルから排出した。７０℃および５０ｍｍ真空下で生成物混合物からトルエンを蒸留し、得られた固体（１０５０ｇ）を三等分に分け、そして各部を１１Ｌの還流クロロホルムで３時間抽出した。熱クロロホルム抽出物を濾過し、酵素触媒を除去し、そして得られた濾液を約３．５Ｌまで濃縮し、室温まで冷却し、濾過し、そして回収された白色固体を空気乾燥させ、総量４９０ｇ（収率８３％、純度９９％）の３，６，９，１６，１９，２２－ヘキサオキサトリシクロ［２２．２．２．２１１，１４］トリアコンター１１，１３，２４，２６，２７，２９－ヘキサエン－２，１０，１５，２３－テトロンを得た。これは「環式ポリ（ジエチレングリコールテレフタレート）」またはＣＰＥＯＴとしても既知である。
【００９０】
（実施例１）
ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウムを使用するＣＰＥＯＴの重合
完全に融解するまで、ＣＰＥＯＴ（０．５ｇ、１．０６ｍｍｏｌ）を２５０℃までホットブロックにおいて加熱した。ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウム（０．００９ｇ、０．０２５２ｍｍｏｌ）を添加し、そして混合物を迅速に撹拌して、触媒および大環状エステルを完全に混合した。５分以内、混合物は非常に粘性であり、流動しなかった。

【００９１】
（実施例２）
ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウムを使用する環式ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）（ＣＰＴ）の重合
完全に融解するまで、ＣＰＴ（０．５ｇ、１．２１ｍｍｏｌ）を２６０℃までホットブロックにおいて加熱した。ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウム（０．００９ｇ、０．０２５２ｍｍｏｌ）を添加し、そして混合物を迅速に撹拌して、触媒および大環状エステルを完全に混合した。５分以内、混合物は非常に粘性であり、流動しなかった。
【００９２】
（実施例３）
ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウムを使用する環式ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）の重合
完全に融解するまで、ＣＢＴ（０．５ｇ、１．２０ｍｍｏｌ）を２５０℃までホットブロックにおいて加熱した。ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウム（０．００９ｇ、０．０２５２ｍｍｏｌ）を添加し、そして混合物を迅速に撹拌して、触媒および大環状エステルを完全に混合した。１分以内、混合物は非常に粘性であり、流動しなかった。
【００９３】
（実施例４）
アルミニウムアミドを使用する窒化ホウ素の存在下でのＣＰＴの重合
融解するまで、ＣＰＴ（５ｇ）を２６５℃までアルミニウム金型中で加熱した。窒化ホウ素（１．５ｇ）を融解モノマー中に撹拌した。ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウム（「アルミニウムアミド」）（０．０９ｇ、０．２８ｍｍｏｌ）によって重合を開始した。重合を１５分間続行し、硬質のオフホワイト色均質固体が得られた。ＧＰＣ分析によって、M_n＝１０，０００およびM_w＝１６，１００が示された。
【００９４】
（実施例５）
テトラキス（ジメチルアミノ）チタンを使用するＣＰＴの重合
１ｇのＣＰＴおよび１０ｍｇのテトラキス（ジメチルアミノ）チタンを含有する混合物を２７０℃のホットブロックに１０分間置いた。ＧＰＣ分析によって、M_n＝１４，７００およびM_w＝３２，０００が示され、変換率は９８％であった。
【００９５】
（実施例６）
テトラキス（ジエチルアミノ）チタンを使用するＣＰＴの重合
１ｇのＣ３ＧＴおよび１４ｍｇのテトラキス（ジエチルアミノ）チタンを含有する混合物を２７０℃のホットブロックに１０分間置いた。ＧＰＣ分析によって、M_n＝１２，８００およびM_w＝２８，９００が示され、変換率は９４％であった。
【００９６】
（実施例７）
テトラキス（ジメチルアミノ）チタンを使用するＣＰＥＯＴの重合
１ｇのＣＰＥＯＴおよび１１ｍｇのテトラキス（ジメチルアミノ）チタンを含有する混合物を２７０℃のホットブロックに１０分間置いた。ＧＰＣ分析によって、M_n＝９，４９０およびM_w＝３１，９００が示され、変換率は８３％であった。
【００９７】
（実施例８）
テトラキス（ジエチルアミノ）チタンを使用するＣＰＥＯＴの重合
１ｇのＣＰＥＯＴおよび１６ｍｇのテトラキス（ジエチルアミノ）チタンを含有する混合物を２７０℃のホットブロックに１０分間置いた。ＧＰＣ分析によって、M_n＝１３，

７００およびM_w＝２４，８００が示され、変換率は９３％であった。

【００９８】

（実施例９）

ビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウムダイマーを使用するＣＰＥＯＴおよびＣＰＴの混合物の重合

ＣＰＥＯＴおよびＣＰＴの１：１モル比混合物５ｇならびに０．０４３４ｇ（０．１３８ｍｍｏｌ）のビス（μ－ジメチルアミノ）テトラキス（ジメチルアミノ）ジアルミニウムダイマーを混合し、そして２４０℃で１時間加熱した。ＧＰＣ分析によって、M_n＝１６４００およびM_w＝３１８００が示され、変換率は９５．４％であった。

【００９９】

（実施例１０）

アルミニウムイソプロポキシドを使用する環式ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）の重合

融解するまで、環式ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）（５ｇ）を２６５℃までホットブロックにおいて加熱した。アルミニウムイソプロポキシド（１７ｍｇ、０．０７５１ｍｍｏｌ）を添加し、重合を開始した。重合を５分間続行し、硬質の半結晶ポリマーが得られた。ＧＰＣ分析によって、M_n＝８６１０およびM_w＝１５８００が示された。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional application No
/US2005/040636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/84 C08G63/85 B29C41/04 B29C67/24 B29C70/48
B29B15/12 B29C70/52 B29C63/06

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 B29C B29B

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 3 528 946 A (MARY J. STEWART ET AL) 15 September 1970 (1970-09-15) column 2, line 4 - line 21; claims; example 11	4
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200411 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 2004-102356 XP002368955 -& JP 2003 113229 A (TOYOBO KK) 18 April 2003 (2003-04-18) abstract	3,4
A	& JP 2003 113229 A 18 April 2003 (2003-04-18) paragraphs '0014!, '0015!, '0019!, '0020!	
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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
21 February 2006	13/03/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	Masson, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational application No
/US2005/040636

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/195328 A1 (WANG YI-FENG ET AL) 16 October 2003 (2003-10-16) cited in the application page 2, paragraphs 15,16	1
A	EP 1 332 148 A (IMPERIAL COLLEGE INNOVATIONS LIMITED) 6 August 2003 (2003-08-06) the whole document	2
A	US 6 316 584 B1 (SEIDEL ULF ET AL) 13 November 2001 (2001-11-13) column 2, line 7 - line 29; claims; examples	3
A	FR 1 426 192 A (TOYO RAYON KABUSHIKI KAISHA) 28 January 1966 (1966-01-28) page 2; examples	3
A	US 3 962 193 A (OKUZUMI ET AL) 8 June 1976 (1976-06-08) column 1, line 47 - column 2, line 30; example 10	1
A	ELDRED S.E. & AL.: "Catalytic transamidation under moderate conditions" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 125, 2003, pages 3422-3423, XP002368927 tables 2,3	2
A	US 2001/049430 A1 (WINCKLER STEVEN J ET AL) 6 December 2001 (2001-12-06) the whole document	1-23
A	US 5 191 013 A (COOK ET AL) 2 March 1993 (1993-03-02) cited in the application column 1, line 61 - line 29 column 7, line 37 - line 38	4
A	US 5 466 744 A (EVANS ET AL) 14 November 1995 (1995-11-14) example 27	4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational application No
/US2005/040636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3528946 A	15-09-1970	NONE	
JP 2003113229 A	18-04-2003	NONE	
US 2003195328 A1	16-10-2003	AU 2003218284 A1	08-10-2003
		EP 1485422 A1	15-12-2004
		WO 03080705 A1	02-10-2003
		US 2005227861 A1	13-10-2005
EP 1332148 A	06-08-2003	AU 1414102 A	21-05-2002
		WO 0238574 A1	16-05-2002
		JP 2004513175 T	30-04-2004
		US 2005004384 A1	06-01-2005
US 6316584 B1	13-11-2001	AT 262553 T	15-04-2004
		AU 8536498 A	30-12-1998
		BR 9810009 A	12-09-2000
		CA 2293676 A1	17-12-1998
		CN 1114643 C	16-07-2003
		WO 9856848 A1	17-12-1998
		EP 0990007 A1	05-04-2000
		JP 2002503274 T	29-01-2002
		TR 9902814 T2	21-02-2000
		TW 494113 B	11-07-2002
		ZA 9804987 A	12-01-1999
FR 1426192 A	28-01-1966	NONE	
US 3962193 A	08-06-1976	NONE	
US 2001049430 A1	06-12-2001	AU 2968901 A	31-07-2001
		US 6369157 B1	09-04-2002
US 5191013 A	02-03-1993	NONE	
US 5466744 A	14-11-1995	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		テーマコード（参考）
B29C 70/16	*(2006.01)*	B29C 67/14	A	
B29C 39/08	*(2006.01)*	B29C 39/08		
B29C 39/02	*(2006.01)*	B29C 39/02		
B29C 39/24	*(2006.01)*	B29C 39/24		
B29C 43/34	*(2006.01)*	B29C 43/34		
B29C 43/02	*(2006.01)*	B29C 43/02		
B29C 43/52	*(2006.01)*	B29C 43/52		
B29C 39/38	*(2006.01)*	B29C 39/38		
B29K 67/00	*(2006.01)*	B29K 67:00		
B29K 105/08	*(2006.01)*	B29K 105:08		

(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,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,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,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ウィルソン タム
アメリカ合衆国 １９０６１ ペンシルベニア州 ブースウィン ブルッククロフト レーン ３７８１
(72)発明者 デイビッド ティー．ウィリアムソン
アメリカ合衆国 １９７０７ デラウェア州 ホッケシン ウッドリッジ ドライブ ２７

Ｆターム(参考) 4F072 AA01 AA05 AA08 AB08 AB09 AD37 AK15
4F204 AA24 AB11 AB16 AB17 AB19 AB25 AC04 AC05 AD16 AG07
AH24 AH25 AH55 AH58 AH60 AH81 EA03 EA08 EB01 EB11
EE23 EF01 EF02 EF05 EF27 EK03 EK13 EK24 FA01 FB01
FE21 FF01 FF06 FF21 FN11 FN15 FQ01 FQ15
4F205 AA24 AB11 AC05 AD16 AG07 AG08 AH55 GA03 GB01 GC04
GE24 GN01 HA02 HA23 HA34 HA37 HA45 HA46 HB01 HC02
HC05 HK04 HL03 HT22
4J002 CF011 DE136 DE236 DJ016 DJ036 DK006 DL006 FA106 FD016 GC00
GM00 GN00
4J029 AA01 AB05 AD01 AE01 HE01 JB131 JC031 JF221 JF251 KB15
KD01 KE08