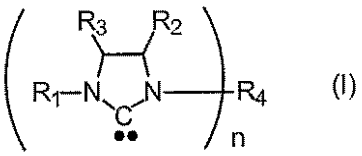
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成21年1月8日(2009.1.8)

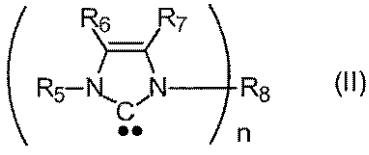
【公表番号】特表2008-519895(P2008-519895A)
【公表日】平成20年6月12日(2008.6.12)
【年通号数】公開・登録公報2008-023
【出願番号】特願2007-541299(P2007-541299)
【国際特許分類】
*Ｃ０８Ｇ　63/87　　(2006.01)*
*Ｃ０８Ｊ　 5/24　　(2006.01)*
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｇ　63/87
Ｃ０８Ｊ　 5/24　　ＣＦＤ

【手続補正書】
【提出日】平成20年11月10日(2008.11.10)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
巨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種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに、次のＩ－ＩＶで表されるＮ－複素環式カルベン前駆体含有触媒の１種または複数を金型に提供する工程と、
【化１】



(I)

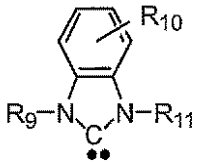
（式中、$R_1$は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
$R_2$および$R_3$は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、$R_4$は$R_1$に等しく、そしてｎが２に等しい場合、$R_4$はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒、または、
【化２】



(II)

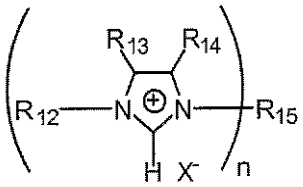
（式中、$R_5$は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
$R_6$および$R_7$は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして

ｎが１に等しい場合、$R_8$は$R_5$に等しく、そしてｎが２に等しい場合、$R_8$はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒、または、
【化３】



(III)

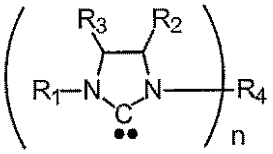
（式中、$R_9$および$R_{11}$は、それぞれ独立して、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、そして
$R_{10}$は、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒、または、
少なくとも１種の次式
【化４】



(IV)

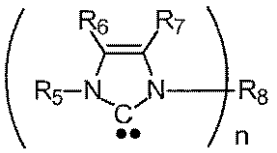
（式中、$R_{12}$は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
$R_{13}$および$R_{14}$は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎ＝１または２であり、
ｎ＝１である場合、$R_{15}$は$R_{12}$と同一であり、そしてｎ＝２である場合、$R_{15}$はアルキレン基であり、そして
Ｘは、ハロゲン、$BF_4$または$PF_6$である）によって表されるＮ－複素環式カルベン前駆体含有触媒、
（ｂ）オリゴマーの重合が生じる温度まで金型の内容物を加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１２７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１２７】
（実施例１３）
１，３－ジ－１－アダマンチル－イミダゾール－２－イリデンおよび窒化ホウ素を使用するＣＰＥＯＴの重合
５ｇのＣＰＥＯＴ、９０ｍｇの１，３－ジ－１－アダマンチル－イミダゾール－２－イリデンおよび１．５ｇの窒化ホウ素の混合物を２４０℃で１時間加熱した。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、$M_n$＝１８７００および$M_w$＝３２７００が示された。変換率は４４％であった。
なお、本発明の好ましい態様としては以下のものを挙げることができる。
１．少なくとも１種の巨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５】



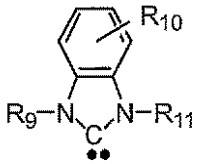
(I)

（式中、$R_1$は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
$R_2$および$R_3$は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、$R_4$は$R_1$に等しく、そしてｎが２に等しい場合、$R_4$はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有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方法。
２．少なくとも１種の巨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６】



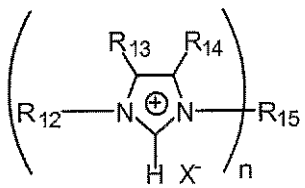
(II)

（式中、$R_5$は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
$R_6$および$R_7$は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、$R_8$は$R_5$に等しく、そしてｎが２に等しい場合、$R_8$はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有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方法。
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７】



(III)

（式中、$R_9$および$R_{11}$は、それぞれ独立して、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、そして
$R_{10}$は、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有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方法。
４．少なくとも１種の巨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８】



(IV)

（式中、$R_{12}$は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
$R_{13}$および$R_{14}$は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎ＝１または２であり、
ｎ＝１である場合、$R_{15}$は$R_{12}$と同一であり、そしてｎ＝２である場合、$R_{15}$はアルキレン基であり、そして
Ｘは、ハロゲン、$BF_4$または$PF_6$である）によって表されるＮ－複素環式カルベン前駆体含有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方法。
５．約１８０℃～約２８０℃の温度で実行されることを特徴とする１、２、３または４に記載の方法。
６．フィラーの存在下で巨大環状ポリエステルオリゴマーをＮ－複素環式カルベン前駆体含有触媒と接触させることを特徴とする１、２、３または４に記載の方法。
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６に記載の方法。
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一つまたは複数から選択されることを特徴とする６に記載の方法。
９．巨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種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに１、２、３および／または４に記載の触媒の１種また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。
１０．巨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９に記載の方法。
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凝固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９に記載の方法。
１２．触媒を含む巨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９に記載の方法。
１３．金型が繊維状プレフォームを含有し、そして巨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９に記載の方法。
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９に記載の方法。
１５．巨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、
（ａ－１）少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに１、２、３および／または４に記載の触媒の１種また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、
（ａ－２）溶液を繊維状ベース材料と接触させる工程及び、
（ａ－３）溶媒を除去する工程、
または
（ｂ－１）剥離ベース材料を提供する工程、
（ｂ－２）その上に、少なくとも１種の巨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１種または複数の層をコーティングする工程及び、
（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、
または
（ｃ－１）少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに１、２、３およ

び／または４に記載の触媒の１種または複数を粉体として提供する工程、
（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、
（ｃ－３）オリゴマーを軟化させる工程及び、
（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、
を含むことを特徴とする方法。
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１５に記載の方法。
１７．繊維強化物品を製造するための引出成形方法であって、
（ａ）少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに１、２、３および／または４に記載の触媒の１種または複数を提供する工程、
（ｂ）繊維状ストランドを延長ダイ中に引き入れる工程、
（ｃ）ダイ中で、巨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、
（ｄ）加熱して、巨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及び、
（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、
を含むことを特徴とする方法。
１８．巨大環状ポリエステルオリゴマーが連続的にダイの外側で溶融され、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１７に記載の方法。
１９．巨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方法であって、
（ａ）少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに１、２、３および／または４に記載の触媒の１種または複数を提供する工程、
（ｂ）巨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、
（ｃ）繊維状ストランドをマンドレル上に巻き上げる工程及び、
（ｄ）重合が生じる温度まで巨大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程、
を含むことを特徴とする方法。
２０．巨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方法であって、
（ａ）強化繊維のシートまたはテープを、少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに１、２、３および／または４に記載の触媒の１種また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、
（ｂ）マンドレル上でプレプレグを回転させる工程及び、
（ｃ）重合が生じる温度まで巨大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程、
を含むことを特徴とする方法。
２１．触媒が前記の式によって表されることを特徴とする９、１５、１７、１９または２０に記載の方法。
２２．少なくとも１種のフィラーが巨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９、１５、１７、１９または２０に記載の方法。
２３．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２２に記載の方法。
２４．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つであることを特徴とする２２に記載の方法。