

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-539401

(P2024-539401A)

(43)公表日 令和6年10月28日(2024.10.28)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 63/181 (2006.01)	C 0 8 G 63/181	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/02 (2006.01)	C 0 8 L 67/02	4 J 0 2 9
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 8 L 101/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全39頁)

(21)出願番号	特願2024-526880(P2024-526880)	(71)出願人	521568328
(86)(22)出願日	令和4年10月12日(2022.10.12)		ジャンスー・キンファ・サイ・アンド・
(85)翻訳文提出日	令和6年4月26日(2024.4.26)		テック・アドバンスド・マテリアルズ・
(86)国際出願番号	PCT/CN2022/124852		カンパニー・リミテッド
(87)国際公開番号	WO2023/071796		J I A N G S U K I N G F A S C I .
(87)国際公開日	令和5年5月4日(2023.5.4)		& T E C H . A D V A N C E D M A
(31)優先権主張番号	202111249166.3		T E R I A L S C O . , L T D .
(32)優先日	令和3年10月26日(2021.10.26)		中華人民共和国 2 1 5 3 0 0 ジャンスー
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		、スージョウ、クンシャン・エコノミック
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(71)出願人	524164163
			珠海金発生物材料有限公司
			中華人民共和国広東省珠海市金湾区南水 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半芳香族ポリエステルおよびその調製方法と応用

(57)【要約】

本発明は半芳香族ポリエステルおよびその調製方法と応用を開示し、半芳香族ポリエステル中の水酸基含有量を制御し、特に半芳香族ポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量を 1 7 ~ 4 0 m m o l / k g に制御し、半芳香族ポリエステル中の芳香族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量を 1 7 ~ 4 0 m m o l / k g に制御し、かつ水酸基の総含有量を 3 5 ~ 8 0 m m o l / k g に制御することにより、半芳香族ポリエステルとポリ乳酸などの材料との適合性を著しく向上させることができ、これによって高強度および耐引裂性のフィルム材料が得られる。

【選択図】 図 1

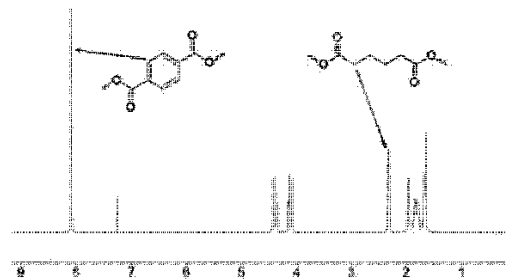


図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 成分 A の総モル量を基準として、

a 1) 40 ~ 60 mol % の少なくとも 1 種の脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体と

a 2) 40 ~ 60 mol % の少なくとも 1 種の芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とを含む第 1 成分 A と、

第 2 成分 B : 1, 4 - ブタンジオールとからなる繰り返し単位から誘導される半芳香族ポリエステルであって、

半芳香族ポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量が 17 ~ 40 mmol / kg であり、半芳香族ポリエステル中の芳香族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量が 17 ~ 40 mmol / kg であり、また、水酸基総含有量は 35 ~ 80 mmol / kg であることを特徴とする、半芳香族ポリエステル。

10

【請求項 2】

前記成分 a 1) が、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 11 - ウンデカンジカルボン酸、1, 10 - デカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、1, 12 - ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカン二酸、エイコサン二酸もしくはテトラコサン二酸、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの 1 種または複数種の混合物から選択され、好ましくはアジピン酸、セバシン酸、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの 1 種または 2 種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の半芳香族ポリエステル。

20

【請求項 3】

前記成分 a 2) が、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの 1 種または複数種の混合物から選択され、好ましくはテレフタル酸またはそのエステル誘導体もしくはその無水物誘導体であることを特徴とする、請求項 1 に記載の半芳香族ポリエステル。

【請求項 4】

第 1 成分 A の総モル量を基準として、前記半芳香族ポリエステルはまた、0.01 ~ 5.0 mol % の第 3 成分 C と、0.01 ~ 5.0 mol % の第 4 成分 D とを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステル。

30

【請求項 5】

前記第 3 成分 C が、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ポリエーテルトリオール、グリセリン、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸無水物、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、またはピロメリット酸二無水物のうちの 1 種または複数種から選択され、好ましくはトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはグリセリンであることを特徴とする、請求項 4 に記載の半芳香族ポリエステル。

【請求項 6】

前記第 4 成分 D が、2 つ以上の官能基を含有するイソシアネート、イソシアヌレート、過酸化物、エポキシド、オキサゾリン、オキサジン、ラクタム、カルボジイミドまたはポリカルボジイミドのうちの 1 種または複数種から選択されることを特徴とする、請求項 4 に記載の半芳香族ポリエステル。

40

【請求項 7】

GB / T 17931 - 1999 標準に従って、重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した前記半芳香族ポリエステルの粘度数が 150 ~ 350 ml / g であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステル。

【請求項 8】

50

前記半芳香族ポリエステルのカルボキシル基含有量が5～50 mmol/kg、好ましくは10～30 mmol/kgであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステル。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステルの調製方法であって、

比率に従って第1成分A中のa1と第2成分Bをスラリー調合釜に加え、調合したスラリーを第1エステル化反応器に輸送し、還流した第2成分Bと触媒を別経路から第1エステル化反応器に加え、150～200、30～110 kPaで2～4時間エステル化反応を行ってエステル化生成物Ba1を得て、そして、比率に従って第1成分A中のa2と第2成分Bをスラリー調合釜に加え、調合したスラリーを第2エステル化反応器に輸送し、還流した第2成分Bと触媒を別経路から第2エステル化反応器に加え、200～250、30～110 kPaで2～4時間エステル化反応を行ってエステル化生成物Ba2を得る工程S1と、

10

反応温度170～220、圧力1～10 kPaで工程S1のエステル化生成物Ba1に対して一次重縮合反応を行い、そして、反応温度230～270、圧力1～10 kPaで工程S1のエステル化生成物Ba2に対して一次重縮合反応を行い、それぞれの反応生成物が、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数15～60 ml/gに達するまで、両者に対してそれぞれ独立して一次重縮合反応を行って、それぞれ一次重縮合反応の生成物Pre-Ba1とPre-Ba2を得る工程S2と、

20

工程S2で得られた一次重縮合反応の生成物Pre-Ba1を反応温度180～230、圧力10～500 Paの第1最終重合釜に移し、そして、工程S2で得られた一次重縮合反応の生成物Pre-Ba2を反応温度220～270、圧力10～500 Paの第2最終重合釜に移し、反応生成物が、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数50～180 ml/gに達するまで、両者に対してそれぞれ独立して重縮合反応を行って、それぞれ最終重合生成物Poly-Ba1とPoly-Ba2を得る工程S3と、

工程S3で得られた最終重合生成物Poly-Ba1とPoly-Ba2をミキサーで混合して反応させ、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数150～300 ml/gに達した半芳香族ポリエステルを得る工程S4とを含むことを特徴とする、半芳香族ポリエステルの調製方法。

30

【請求項10】

S5をさらに含み、S5において、工程S4で得られた半芳香族ポリエステルの第4成分Dに加え、反応温度200～270で鎖延長反応を行い、反応滞留時間は0.5～1.5分、好ましくは2～5分であり、反応生成物が、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数150～350 ml/gに達すると完了することを特徴とする、請求項9に記載の半芳香族ポリエステルの調製方法。

40

【請求項11】

重量百分率で、

5～95重量%の請求項1～8のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステルと、

5～95重量%の添加剤および/または他のポリマーと、

0～70重量%の強化材および/または充填剤とを含むことを特徴とする半芳香族ポリエステル成形用組成物。

【請求項12】

堆肥化可能な分解性製品の製造における請求項1～8のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステルの応用であって、前記堆肥化可能な分解性製品が繊維、フィルムまたは容器であることを特徴とする、応用。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性ポリエステル分野に関し、具体的には、特定の水酸基含有量を有する半芳香族ポリエステルおよびその調製方法と応用に関する。

【背景技術】

【0002】

現在産業や日常生活で広く使用されている熱可塑性芳香族ポリエステルは、優れた熱安定性および機械的特性を有し、加工が容易で安価である。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）およびポリブチレンテレフタレート（PBT）はすでに繊維、フィルム、および容器の製造に広く使用されている。しかし、これらの芳香族ポリエステルは使用廃棄後に分解しにくく、これまでにPETやPBTなどの芳香族ポリエステルの微生物によるいかなる明らかな直接分解も観察されなかった。芳香族ポリエステルの優れた特性を組み合わせるために、1980年代以降、当業者は脂肪族-芳香族コポリエステルの合成、すなわち脂肪族ポリエステルに芳香族セグメントを導入する研究に取り組んできた。

10

【0003】

芳香族ポリエステルの代表はPBATであるが、その引張強度が小さく、弾性率が低い。機械的強度の欠点により、PBATの応用が制限され、改質する必要がある。

【0004】

ポリ乳酸（PLA）は、ジャガイモ、キャッサバ、コーンスターチなどのバイオベース原料から生物発酵および化学合成により得られる脂肪族ポリエステルであり、良好な生体適合性および生分解性、優れた機械的強度、透明性および加工性を有するため、医薬、包装フィルム、使い捨て日用品などの分野で幅広く使用されている。しかし、ポリ乳酸は脆性が大きく、韌性に劣るため、多くの分野での普及や応用が困難である。

20

【0005】

PBATとPLAはまったく異なる機械的特性を示すため、両者は常に相補的な材料として混合されて改質されることがよくあり、すなわち、PLAをマトリックスとし、PBATを使用して改質ポリ乳酸を強化するか、またはPBATをマトリックスとし、PLAを使用して改質PBATを強化する。最終的な改質効果は、両者の適合性によって異なる。しかし、PBATとポリ乳酸との適合性が悪いため、これらの強化改質剤はPLAの衝撃強度をわずかにしか高めることができず、PLAの延性を同時に高めることは多くの場合困難である。

30

【発明の概要】

【0006】

上記の問題を解決するために、本発明は、半芳香族ポリエステルを提供することを目的とし、この半芳香族ポリエステルは、特定の水酸基含有量を有するため、半芳香族ポリエステルとポリ乳酸などの材料との適合性を著しく向上させることができ、これによって高強度および耐引裂性のフィルム材料が得られる。

【0007】

本発明の別の目的は、上記半芳香族ポリエステルの調製方法を提供することである。

40

【0008】

本発明の上記の目的は、以下の技術的解決策によって達成される。

【0009】

半芳香族ポリエステルであって、

第1成分Aの総モル量を基準として、

a1) 40~60mol%の少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体と

、

a2) 40~60mol%の少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とを含む第1成分Aと、

第2成分B：1,4-ブタンジオールとからなる繰り返し単位から誘導され、

50

半芳香族ポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量は17~40 mmol/kgであり、半芳香族ポリエステル中の芳香族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量は17~40 mmol/kgであり、また、水酸基総含有量は35~80 mmol/kgである。

【0010】

ポリエステルの合成プロセスでは、原料モノマーの構造または割合の違い、触媒、分岐剤および鎖延長剤の種類の違い、製造プロセス、反応時間、重合温度などの多くの要因の影響により、最終的に得られるポリエステルの分子構造には大きな違いがある。本発明では、研究により、半芳香族ポリエステル中の水酸基含有量が、半芳香族ポリエステルとポリ乳酸などの材料との適合性に影響を及ぼし得ることが判明した。水酸基含有量が多すぎたり低すぎたりすると、半芳香族ポリエステルとポリ乳酸などの材料との適合性が悪くなる。

10

【0011】

本発明では、研究により、半芳香族ポリエステル中の水酸基含有量を制御し、特に半芳香族ポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量を17~40 mmol/kgに制御し、半芳香族ポリエステル中の芳香族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量を17~40 mmol/kgに制御し、かつ水酸基の総含有量を35~80 mmol/kgに制御することにより、半芳香族ポリエステルとポリ乳酸などの材料との適合性を著しく向上させることができ、これによって高強度および耐引裂性のフィルム材料が得られることが意外にも判明した。

20

【0012】

本発明において、成分a1)である脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカン二酸、エイコサン二酸もしくはテトラコサン二酸、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの1種または複数種の混合物から選択される。

【0013】

具体的な選択例として、成分a1)は、シュウ酸、シュウ酸ジメチル、マロン酸、マロン酸ジメチル、コハク酸、コハク酸ジメチル、メチルコハク酸、グルタル酸、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)、グルタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、グルタル酸ビス(4-ヒドロキシブチル)、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、アジピン酸、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ビス(2-ヒドロキシエチル)、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、アジピン酸ビス(4-ヒドロキシブチル)、3-メチルアジピン酸、2,2,5,5-テトラメチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカン二酸、エイコサン二酸、テトラコサン二酸、ダイマー酸、およびそれらのエステル誘導体またはそれらの無水物誘導体のうちの1種または複数種から選択され、好ましくは、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、およびそれらのエステル誘導体またはそれらの無水物誘導体のうちの1種または複数種であり、より好ましくは、アジピン酸、セバシン酸またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの1種または2種であり、最も好ましくは、アジピン酸またはそのエステル誘導体もしくはその無水物誘導体である。

30

40

【0014】

本発明において、成分a2)である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体は、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの1種または複数種の混合物から選択され、好ましくは、テレフタル酸またはそのエステル誘導体もしくはその無水物誘導体である。

【0015】

50

具体的な選択例として、成分 a 2) は、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)、テレフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、テレフタル酸ビス(4-ヒドロキシブチル)、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ビス(2-ヒドロキシエチル)、イソフタル酸ビス(3-ヒドロキシプロピル)、イソフタル酸ビス(4-ヒドロキシブチル)、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-フタル酸ジメチル、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,7-フタル酸ジメチル、3,4-ジフェニルエーテルジカルボン酸、3,4-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジメチル、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジメチル、3,4-フェニレンスルフィドジカルボン酸、3,4-フェニレンスルフィドジカルボン酸ジメチル、4,4'-ジフェニルスルフィドジカルボン酸、4,4'-フェニレンスルフィドジカルボン酸ジメチル、3,4-ジフェニルスルホンジカルボン酸、3,4-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジメチル、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸ジメチル、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジメチル、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジメチル、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、4,4'-メチレンビス(安息香酸)、4,4'-メチレンビス(安息香酸ジメチル)、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物のうちの1種または複数種から選択され、好ましくは、テレフタル酸またはそのエステル誘導体もしくはその無水物誘導体である。

10

20

本発明において、必要に応じて、半芳香族ポリエステルはまた、第3成分Cを含み、第3成分Cは好ましくは、少なくとも3つの官能基を有する化合物であり、好ましくは、3~6個の官能基を有する化合物である。好ましくは、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ポリエーテルトリオール、グリセリン、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、およびピロメリット酸二無水物のうちの1種または複数種から選択され、より好ましくはトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはグリセリンである。

【0016】

第1成分Aの総モル量を基準として、第3成分Cの含有量は、0.01~5.0mol%、好ましくは0.02~2.0mol%である。

30

【0017】

半芳香族ポリエステルは、鎖延長剤である第4成分Dをさらに含んでもよい。

【0018】

鎖延長剤は、2つ以上の官能基を含有するイソシアネート、イソシアヌレート、過酸化合物、エポキシド、オキサゾリン、オキサジン、ラクタム、カルボジイミド、またはポリカルボジイミドのうちの1種または複数種の混合物である。

【0019】

2つ以上の官能基を含有するイソシアネートは、芳香族イソシアネートまたは脂肪族イソシアネートであってもよく、好ましくは芳香族ジイソシアネートまたは脂肪族ジイソシアネートである。好ましくは、芳香族ジイソシアネートは、トルエン2,4-ジイソシアネート、トルエン2,6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,2'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン1,5-ジイソシアネートまたはキシレンジイソシアネートである。

40

【0020】

より好ましくは、芳香族ジイソシアネートは、ジフェニルメタン2,2'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,4'-ジイソシアネート、またはジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートである。

【0021】

50

2つ以上の官能基を含有するイソシアネートは、3つの環を有するトリス(4-イソシアナト-フェニル)メタンであってもよい。

【0022】

好ましくは、脂肪族ジイソシアネートは、2~20個の炭素原子、より好ましくは3~12個の炭素原子を含む任意の直鎖状または分岐状のアルキレンジイソシアネートまたはシクロアルキレンジイソシアネートである。脂肪族ジイソシアネートは、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートまたはメチレンビス(4-イソシアナトシクロヘキサン)であってもよく、最も好ましくはヘキサメチレン1,6-ジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートである。

【0023】

好ましくは、2つ以上の官能基を有するイソシアヌレートは、2~20個の炭素原子、好ましくは3~12個の炭素原子を有するアルキレンジイソシアネートまたはシクロアルキレンジイソシアネートに由来する脂肪族イソシアヌレート、例えば、イソホロンジイソシアネートまたはメチレンビス(4-イソシアナトシクロヘキサン)である。アルキレンジイソシアネートは、直鎖状または分岐状の化合物であってもよい。特にヘキサメチレン1,6-ジイソシアナートなどのn-ヘキサメチレンジイソシアナートの環状三量体、五量体またはそれ以上のオリゴマーに基づくイソシアヌレートが好ましい。

【0024】

好ましくは、2つ以上の官能基を有する過酸化物は、好ましくは、過酸化ベンゾイル、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)メチルシクロドデカン、4,4-ジ(ブチルペルオキシ)ペンタン酸n-ブチル、過酸化ジクミル、ペルオキシ安息香酸tert-ブチル、過酸化ジブチル、-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ジソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサ-3-イン、またはtert-ブチルクメンペルオキシドである。

【0025】

好ましくは、2つ以上の官能基を有するエポキシドは、好ましくは、ハイドロキノン、ジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル、フタル酸ジメチルジグリシジル、フェニレンジグリシジルエーテル、エチレンジグリシジルエーテル、トリメチレンジグリシジルエーテル、テトラメチレンジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテル、ソルビトールジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルまたはポリ1,4-ブチレングリコールジグリシジルエーテルである。

【0026】

2つ以上の官能基を有するエポキシドはまた、好ましくはスチレン、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルをベースとし、かつエポキシ基を含むコポリマーであり、エポキシ基は好ましくはメタクリル酸グリシジルである。有利であることが判明した化合物は、コポリマー中のメタクリル酸グリシジルの割合が20重量%を超え、より好ましくは30重量%を超え、さらに好ましくは50重量%を超えるコポリマーである。これらのコポリマー中のエポキシ当量重量は、好ましくは150~3000g/当量であり、より好ましくは200~500g/当量である。コポリマーの重量平均分子量Mwは

10

20

30

40

50

、好ましくは2000～25000であり、より好ましくは3000～8000である。コポリマーの数平均分子量M_nは、好ましくは400～6000であり、より好ましくは1000～4000である。多分散性指数(Q = M_w / M_n)は、好ましくは1.5～5である。

【0027】

2つ以上の官能基を有するオキサゾリンおよびオキサジン、好ましくはジオキサゾリンまたはジオキサジンであり、その架橋部分は単結合、(CH₂)_z-アルキレン(ここでz = 2、3または4である)、例えばメチレン、エト-1,2-ジイル、プロパ-1,3-ジイルもしくはプロパ-1,2-ジイル、またはフェニレンである。具体的には、ジオキサゾリンは、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニル)メタン、1,2-ビス(2-オキサゾリニル)エタン、1,3-ビス(2-オキサゾリニル)プロパンまたは1,4-ビス(2-オキサゾリニル)ブタン、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4,4'-ジエチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-プロピル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2,2'-ビス(4-フェニルメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-デカメチレンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレンビス(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-9,9'-ジフェノキシエタンビス(2-オキサゾリン)、2,2'-シクロヘキシレンビス(2-オキサゾリン)または2,2'-ジフェニレン(2-オキサゾリン)である。

【0028】

より好ましくは、1,4-ビス(2-オキサゾリニル)ベンゼン、1,2-ビス(2-オキサゾリニル)ベンゼン、または1,3-ビス(2-オキサゾリニル)ベンゼンである。具体的には、ジオキサジンは、2,2'-ビス(2-ジオキサジン)、ビス(2-ジオキサジニル)メタン、1,2-ビス(2-ジオキサジニル)エタン、1,3-ビス(2-ジオキサジニル)プロパン、1,4-ビス(2-ジオキサジニル)ブタン、1,4-ビス(2-ジオキサジニル)ベンゼン、1,2-ビス(2-ジオキサジニル)ベンゼンまたは1,3-ビス(2-ジオキサジニル)ベンゼンである。

【0029】

2つ以上の官能基を有するカルボジイミドまたはポリカルボジイミドは、好ましくは、N,N'-ジ-2,6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-o-トリルカルボジイミド、N,N'-ジフェニルカルボジイミド、N,N'-ジオクチルデシルカルボジイミド、N,N'-ジ-2,6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N-トリル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、N,N'-ジ-2,6-ジ-tert-ブチルフェニルカルボジイミド、N-トリル-N'-フェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-ニトロフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-アミノフェニルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N,N'-ジ-p-トリルカルボジイミド、p-フェニレンビスジ-o-トリルカルボジイミド、p-フェニレンビスジシクロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレンビスジシクロヘキシルカルボジイミド、4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、エチレンビスジフェニルカルボジイミド、N,N'-ベンジル-カルボジ

イミド、N - オクタデシル - N - フェニルカルボジイミド、N - ベンジル - N - フェニルカルボジイミド、N - オクタデシル - N - トリルカルボジイミド、N - シクロヘキシル - N - トリルカルボジイミド、N - フェニル - N - トリルカルボジイミド、N - ベンジル - N - トリルカルボジイミド、N, N - ジ - o - エチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - エチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - o - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - o - イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - p - イソブチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2, 6 - ジエチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2 - エチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2 - イソブチル - 6 - イソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2, 4, 6 - トリメチルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N, N - ジ - 2, 4, 6 - トリイソブチルフェニルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、tert - ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジ - ナフチルカルボジイミドまたはジ - tert - ブチルカルボジイミドである。

10

【0030】

好ましくは、第4成分Dの含有量は、第1成分Aの総モル量を基準として0.01~5モル%である。

【0031】

好ましくは、GB/T 17931 - 1999標準に従って、重量比1:1のフェノール/o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した半芳香族ポリエステルの粘度数は150~350 ml/gである。

20

【0032】

好ましくは、半芳香族ポリエステルのカルボキシル基含有量は5~50 mmol/kg、好ましくは10~30 mmol/kgである。

【0033】

本発明はまた、上記の半芳香族ポリエステルの調製方法を提供し、この調製方法は、比率に従って第1成分A中のa1と第2成分Bをスラリー調合釜に加え、調合したスラリーを第1エステル化反応器に輸送し、還流した第2成分Bと触媒を別経路から第1エステル化反応器に加え、150~200、30~110 kPaで2~4時間エステル化反応を行ってエステル化生成物Ba1を得て、そして、比率に従って第1成分A中のa2と第2成分Bをスラリー調合釜に加え、調合したスラリーを第2エステル化反応器に輸送し、還流した第2成分Bと触媒を別経路から第2エステル化反応器に加え、200~250、30~110 kPaで2~4時間エステル化反応を行ってエステル化生成物Ba2を得る工程S1と、

30

反応温度170~220、圧力1~10 kPaで工程S1のエステル化生成物Ba1に対して一次重縮合反応を行い、そして、反応温度230~270、圧力1~10 kPaで工程S1のエステル化生成物Ba2に対して一次重縮合反応を行い、それぞれの反応生成物が、GB/T 17931 - 1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数15~60 ml/gに達するまで、両者に対してそれぞれ独立して一次重縮合反応を行って、それぞれ一次重縮合反応の生成物Pre - Ba1とPre - Ba2を得る工程S2と、

40

工程S2で得られた一次重縮合反応の生成物Pre - Ba1を反応温度180~230、圧力10~500 Paの第1最終重合釜に移し、そして、工程S2で得られた一次重縮合反応の生成物Pre - Ba2を反応温度220~270、圧力10~500 Paの第2最終重合釜に移し、反応生成物が、GB/T 17931 - 1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数50~180 ml/gに達するまで、両者に対してそれぞれ独立して重縮合反応を行って、それぞれ最終重合生成物Poly - Ba1とPoly - Ba2を得る工程S3と、

50

工程 S 3 で得られた最終重合生成物 P o l y - B a 1 と P o l y - B a 2 をミキサーで混合して反応させ、G B / T 1 7 9 3 1 - 1 9 9 9 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $150 \sim 300 \text{ ml/g}$ に達した半芳香族ポリエステルを得る工程 S 4 とを含む。

【 0 0 3 4 】

本発明のプロセスに記載の圧力はすべて絶対圧力（絶対圧）である。

【 0 0 3 5 】

好ましくは、S 1 において、B a 2 エステル化生成物を調製するとき、最終的な半芳香族ポリエステルの重量の $0.001 \sim 1\%$ の触媒を加える。好ましくは、触媒の添加量は、最終的な半芳香族ポリエステルの重量の $0.02 \sim 0.2\%$ である。触媒の添加量を制御することで、後続の加工プロセスをより安定させることができる。さらに、触媒は、スズ化合物、アンチモン化合物、コバルト化合物、鉛化合物、亜鉛化合物、アルミニウム化合物またはチタン化合物であってもよく、より好ましくは亜鉛化合物、アルミニウム化合物またはチタン化合物であり、最も好ましくはチタン化合物である。オルトチタン酸テトラブチルまたはオルトチタン酸テトライソプロピルなどのチタン化合物が他の化合物に勝る利点は、製品または下流の製品に残留する残留量の毒性が低いことである。生分解性ポリエステルは堆肥袋または被覆フィルムの形で直接環境中に入るため、この特性は生分解性ポリエステルにおいて特に重要である。

10

【 0 0 3 6 】

S 1 において、第 2 成分 B の総モル量は通常、第 1 成分 A の $1.1 \sim 3.0$ 倍であり、過剰の第 2 成分 B は、エステル化反応器に接続された精製装置（通常、蒸留塔）を通じて回収され、エステル化反応器に入る。回収された第 2 成分 B の量は、通常、新鮮な第 2 成分 B の量の $20 \sim 50$ 重量 % である。

20

【 0 0 3 7 】

S 2 において、P r e - B a 1 プレポリマーを調製するとき、反応温度は、より好ましくは $180 \sim 200$ であり、反応圧力は、より好ましくは $2 \sim 5 \text{ kPa}$ である。

【 0 0 3 8 】

S 2 において、P r e - B a 2 プレポリマーを調製するとき、必要に応じて、S 1 での残りの触媒を工程 S 2 で加えることができる。反応温度は、より好ましくは $240 \sim 260$ であり、反応圧力は、より好ましくは $2 \sim 5 \text{ kPa}$ である。

30

【 0 0 3 9 】

S 2 において、P r e - B a 1 と P r e - B a 2 をそれぞれ調製するとき、一般的な反応時間は $2 \sim 5$ 時間であり、通常の場合では、この反応時間の後、G B / T 1 7 9 3 1 - 1 9 9 9 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $15 \sim 60 \text{ ml/g}$ の一次重縮合反応生成物 P r e - B a 1 および P r e - B a 2 を生成することができる。S 2 反応後の一次重縮合反応生成物である P r e - B a 1 および P r e - B a 2 のカルボキシル基含有量は、通常 $10 \sim 60 \text{ mmol/kg}$ である。

【 0 0 4 0 】

S 3 の重縮合反応工程において、必要に応じて、プレポリエステルに不動態化剤を混合することができる。使用可能な不動態化剤は通常、リン酸、亜リン酸およびそれらのエステルを含むリン化合物である。最終ポリエステルの重量を基準として、不動態化剤の用量は通常 $0.001 \sim 0.1$ 重量 %、好ましくは $0.01 \sim 0.05$ 重量 % である。

40

【 0 0 4 1 】

S 3 において、P o l y - B a 1 ポリエステルを調製するとき、反応温度は、より好ましくは $190 \sim 220$ であり、反応圧力は、より好ましくは $50 \sim 200 \text{ Pa}$ である。

【 0 0 4 2 】

S 3 において、P o l y - B a 2 ポリエステルを調製するとき、反応温度は、より好ましくは $240 \sim 260$ であり、反応圧力は、より好ましくは $20 \sim 100 \text{ Pa}$ である。

【 0 0 4 3 】

50

S 3において、重縮合の反応時間は好ましくは1～5時間、より好ましくは2～4時間である。生成されたPoly-Ba1とPoly-Ba1ポリエステルは、GB/T 17931-1999標準に従って、重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数が50～180 ml/gである。また、S 3反応後のPoly-Ba1およびPoly-Ba1ポリエステルのカルボキシル基含有量は通常、5～60 mmol/kgであり、より好ましくは10～30 mmol/kgである。

【0044】

S 4において、Poly-Ba1とPoly-Ba2の混合はミキサーで行われ、ミキサーは、原料注入システム、温度調整システム、高せん断均質化ポンプおよびホモジナイザーを含み、ミキサーの温度範囲は、200～280、好ましくは240～260であり、ミキサー内でのPoly-Ba1およびPoly-Ba2の滞留時間は1～4時間、好ましくは1.5～2時間である。ミキサーを通過した後、得られた反応生成物は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数150～300 ml/gに達する。

10

【0045】

好ましくは、必要に応じて調製方法は、S 5をさらに含み、S 5において、工程S 4で得られた半芳香族ポリエステルを第4成分Dに加え、反応温度200～270で鎖延長反応を行い、反応滞留時間は0.5～15分、好ましくは2～5分であり、反応生成物が、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数150～350 ml/gに達すると完了する。

20

【0046】

本発明はまた、堆肥化可能な分解性製品の製造における上記の半芳香族ポリエステルの応用を提供し、堆肥化可能な分解性製品は繊維、フィルムまたは容器などであってもよい。

【0047】

本発明はまた、半芳香族ポリエステル成形用組成物を提供し、これは、重量百分率で、5～95重量%の上記の半芳香族ポリエステルと、5～95重量%の添加剤および/または他のポリマーと、0～70重量%の強化材および/または充填剤とを含む。

30

【0048】

具体的な選択として、添加剤および/または他のポリマーは、脂肪族ポリエステル、ポリカプロラクトン、デンプン、セルロース、ポリヒドロキシアルカノエートおよびポリ乳酸から選択される少なくとも1種または複数種の成分であってもよい。

【0049】

従来技術と比較して、本発明は以下の有益な効果を有する。

【0050】

本発明は半芳香族ポリエステルを提供し、半芳香族ポリエステル中の水酸基含有量を制御し、特に半芳香族ポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量を17～40 mmol/kgに制御し、半芳香族ポリエステル中の芳香族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量を17～40 mmol/kgに制御し、かつ水酸基の総含有量を35～80 mmol/kgに制御することにより、半芳香族ポリエステルとポリ乳酸などの材料との適合性を著しく向上させることができ、これによって高強度および耐引裂性のフィルム材料が得られる。

40

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】テレフタル酸、アジピン酸、および1,4-ブタンジオールの反応で得られたPBATをBruker社製AV 500核磁気共鳴分光計で測定して得られた¹H NMR

50

Rである。

【図2】PBAT中のアジピン酸に結合した水酸基とテレフタル酸に結合した水酸基のCH₂に対応するピークである。

【発明を実施するための形態】

【0052】

特に断りのない限り、本発明で使用した原料、試薬、および溶媒は、何の処理もせずに商業的に購入されたものである。以下、実施例と合わせて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の実施形態は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の精神的本質および原理から逸脱しない他のいかなる変更、修正、置換、組み合わせ、および簡略化は、いずれも等価な置換形態であるべきであり、すべて本発明の保護範囲内に含まれる。なお、本明細書中における「部」および「%」は、特に断りのない限り、それぞれ「質量部」および「質量%」を意味する。

10

【0053】

性能試験方法：

半芳香族ポリエステル中の水酸基含有量試験（実施例1で得られたポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）を例とする）：

半芳香族ポリエステルサンプル20mgを重水素化クロロホルム0.6mlに溶解し、Bruker社製AV 500核磁気共鳴分光計を使用して室温で¹H NMRを測定し、クロロホルム溶媒のピークを7.26ppmに標定した。

【0054】

文献（Chen, X.; Chen, W.; Zhu, G.; Huang, F.; Zhang, J., *Synthesis*, 1H-NMR characterization, and biodegradation behavior of aliphatic-aromatic random copolyester. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104(4): 2643-2649.）を参照すると、テレフタル酸繰り返し単位中のベンゼン環の4つの水素原子は8.10ppm付近に現れ、アジピン酸繰り返し単位中のカルボニル基に隣接する2つのCH₂単位の4つの水素原子は2.33ppm付近に現れることがわかる。これは図1に示すとおりである。このように、二酸成分のモル含有量は、8.10ppmと2.33ppmの2つのピークの積分面積（ITとIA）で表すことができる。

20

30

PBAT中のテレフタル酸モル含有量 = $IT / (IT + IA) \times 100\%$

PBAT中のアジピン酸モル含有量 = $IA / (IT + IA) \times 100\%$

【0055】

文献（Herrera, R.; Franco, L.; Rodriguez-Galan, A.; Puiggali, J., *Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002, 40(23): 4141-4157）を参照すると、アジピン酸に結合した水酸基に隣接するCH₂は3.68ppm付近に現れ、テレフタル酸に結合した水酸基に隣接するCH₂は3.74ppm付近に現れることがわかる。

40

【0056】

図2から以下を計算することができる。

【0057】

半芳香族ポリエステルPBAT中の脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸）に結合した水酸基の含有量XA（単位mmol/kg）は以下であり、

【数1】

$$X_A = \left(\frac{\frac{I_2}{I_T + I_A}}{4} / M \right) \times 10^6 = 2 \frac{I_2}{(I_T + I_A)M} \times 10^6 \quad (1)$$

半芳香族ポリエステル P B A T 中の芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸）に結合した水酸基の含有量 X_T （単位 mmol / kg ）は以下であり、

【数 2】

$$X_T = \left(\frac{\frac{I_1}{I_T + I_A}}{4} / M \right) \times 10^6 = 2 \frac{I_1}{(I_T + I_A)M} \times 10^6 \quad (1)$$

10

水酸基総含有量 X は以下であり、

$$X = X_A + X_T$$

式中、

I_1 は、テレフタル酸に結合した水酸基に隣接する CH_2 上の 2 つの水素原子ピークの積分面積であり、

20

I_2 は、アジピン酸に結合した水酸基に隣接する CH_2 上の 2 つの水素原子ピークの積分面積であり、

I_T はテレフタル酸繰り返し単位中のベンゼン環上の 4 つの水素原子の積分面積であり、

I_T はアジピン酸繰り返し単位中のカルボニル基に結合した 2 つの $-\text{CH}_2-$ 上の 4 つの水素原子の積分面積であり、

M は半芳香族ポリエステル P B A T の繰り返し単位の平均分子量であり、実施例 1 では、テレフタル酸とアジピン酸のモル比が $0.468 : 0.532$ であるため、繰り返し単位の平均分子量 M は $M = 0.468 * M_{PBT} + 0.532 * M_{PBA}$ である。ここで、 M_{PBT} は、P B T 繰り返し単位分子量 $220 \text{ g} / \text{mol}$ であり、 M_{PBA} は、P B A 繰り返し単位分子量 $200 \text{ g} / \text{mol}$ であり、実施例 1 における半芳香族ポリエステル P B A T 繰り返し単位の平均分子量 $M = 209 \text{ g} / \text{mol}$ である。

30

【0058】

半芳香族ポリエステルの粘度数：

G B / T 17931 - 1999 標準に従って、重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定したサンプル濃度は $5 \text{ mg} / \text{ml}$ であった。

【0059】

カルボキシル基含有量：

まず、1998年10月の D I N E N 12634 に従って酸価 A N ($\text{mg KOH} / \text{g}$) を決定し、次にカルボキシル基含有量 (mmol / kg) = $(A N / 56) \times 10^3$ を決定した。使用した溶媒混合物は、1 体積部の D M S O、8 体積部のイソプロピルアルコール、および 7 体積部のトルエンを含み、溶媒体積は 100 ml であった。半芳香族ポリエステル 3 ~ 6 g を取り、 70°C に加熱してすべてのポリマーを溶解して澄んだ溶液にし、滴定プロセスでポリマーの析出を避けるために溶液温度を $60 \sim 70^\circ\text{C}$ に保った。毒性の高い水酸化テトラメチルアンモニウムを使用を避けるために、水酸化テトラブチルアンモニウムを滴定液とした。同時に、混合溶媒が空気中の CO_2 を吸収し、ブランク溶媒が消費する滴定液の量に影響を与えるのを防ぐために、ブランク溶媒が消費する滴定液の量を試験するとき、ブランク溶媒を 70°C に加熱した後、恒温で 0.5 時間保持し、加熱後のブランク溶媒がさらに空気中の CO_2 を吸収することを防止するために、その後すぐにアルカリ液を使用してブランク溶媒の滴定を行った。

40

50

【 0 0 6 0 】

引裂強度：

得られたポリエステル組成物をダブルエアリング式フィルムブロー機で吹き込み、フィルム厚さを $20\ \mu\text{m}$ とし、内側エアリングと外側エアリングの風量を $1 : 1 \sim 1 : 3$ の間に制御し、ブローアップ比を $2.5 \sim 4.0$ とした。

【 0 0 6 1 】

GB/T 1040.3 - 2006 のプラスチック引張特性測定の第 3 部分：フィルムおよびシートの試験条件に従って、横方向の引張強度と縦方向の引張強度をそれぞれ測定した。

【 0 0 6 2 】

GB/T 16578.2 - 2009 のプラスチックフィルムおよびシートの耐引裂性測定の第 2 部分：エルメンドルフ法に従って、横方向の引裂強度と縦方向の引裂強度をそれぞれ測定した。

【 0 0 6 3 】

実施例 1：

S1. アジピン酸 $355\ \text{kg/h}$ および $1,4$ -ブタンジオール $328\ \text{kg/h}$ をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 1 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の $1,4$ -ブタンジオールの流量を $109\ \text{kg/h}$ とし、同時にグリセリン $0.49\ \text{kg/h}$ およびチタン酸 *n*-ブチル $0.179\ \text{kg/h}$ を加え、反応器の圧力を $40\ \text{kPa}$ (絶対圧)、温度を 190 、滞留時間を $2 \sim 4$ 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba1 を得た。

【 0 0 6 4 】

テレフタル酸 $355\ \text{kg/h}$ および $1,4$ -ブタンジオール $289\ \text{kg/h}$ をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 2 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の $1,4$ -ブタンジオールの流量を $96\ \text{kg/h}$ とし、同時にグリセリン $0.43\ \text{kg/h}$ およびチタン酸 *n*-ブチル $0.331\ \text{kg/h}$ を加え、反応器の圧力を $40\ \text{kPa}$ (絶対圧)、温度を 240 、滞留時間を $2 \sim 4$ 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba2 を得た。

【 0 0 6 5 】

S2. エステル化生成物 Ba1 を第 1 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 *n*-ブチル $0.077\ \text{kg/h}$ およびリン酸トリフェニル $0.198\ \text{kg/h}$ を加え、温度を 200 、反応釜の圧力を $4\ \text{kPa}$ 、滞留時間を $2 \sim 3$ 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre-Ba1 は、GB/T 17931 - 1999 標準に従って重量比 $1 : 1$ のフェノール/*o*-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $45\ \text{ml/g}$ に達した。

【 0 0 6 6 】

エステル化生成物 Ba2 を第 2 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 *n*-ブチル $0.142\ \text{kg/h}$ およびリン酸トリフェニル $0.356\ \text{kg/h}$ を加え、温度を 250 、反応釜の圧力を $2\ \text{kPa}$ 、滞留時間を $2 \sim 3$ 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre-Ba2 は、GB/T 17931 - 1999 標準に従って重量比 $1 : 1$ のフェノール/*o*-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $35\ \text{ml/g}$ に達した。

【 0 0 6 7 】

S3. プレポリマー Pre-Ba1 をメルトポンプを通して第 1 最終重合釜に供給し、第 1 最終重合釜の温度を 220 、圧力を $120\ \text{Pa}$ 、反応時間を $3 \sim 4$ 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre-Ba1 は、GB/T 17931 - 1999 標準に従って重量比 $1 : 1$ のフェノール/*o*-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $146\ \text{ml/g}$ に達した。

10

20

30

40

50

【0068】

プレポリマーPre-Ba2をメルトポンプを通して第2最終重合釜に供給し、第2最終重合釜の温度を250、圧力を20Pa、反応時間を3~4時間とした。この時点で、反応生成物Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数135ml/gに達した。

【0069】

S4. 2つの最終重合生成物Poly-Ba1とPoly-Ba2をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を250、滞留時間を1.5時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)4.2kg/hを計量して加え、温度を250に設定した。3分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

10

【0070】

実施例2:

S1. セバシン酸491kg/hおよび1,4-ブタンジオール328kg/hをスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第1エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の1,4-ブタンジオールの流量を109kg/hとし、同時にグリセリン0.49kg/hおよびチタン酸n-ブチル0.179kg/hを加え、反応器の圧力を40kPa(絶対圧)、温度を190、滞留時間を2~4時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物Ba1を得た。

20

【0071】

テレフタル酸355kg/hおよび1,4-ブタンジオール289kg/hをスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第2エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の1,4-ブタンジオールの流量を96kg/hとし、同時にグリセリン0.43kg/hおよびチタン酸n-ブチル0.331kg/hを加え、反応器の圧力を40kPa(絶対圧)、温度を240、滞留時間を2~4時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物Ba2を得た。

30

【0072】

S2. エステル化生成物Ba1を第1予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.077kg/hおよびリン酸トリフェニル0.198kg/hを加え、温度を200、反応釜の圧力を4kPa、滞留時間を2~3時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数46ml/gに達した。

【0073】

エステル化生成物Ba2を第2予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.142kg/hおよびリン酸トリフェニル0.356kg/hを加え、温度を250、反応釜の圧力を2kPa、滞留時間を2~3時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数37ml/gに達した。

40

【0074】

S3. プレポリマーPre-Ba1をメルトポンプを通して第1最終重合釜に供給し、第1最終重合釜の温度を220、圧力を120Pa、反応時間を3~4時間とした。この時点で、反応生成物Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数151ml/gに達した。

50

【0075】

プレポリマーPre-Ba2をメルトポンプを通して第2最終重合釜に供給し、最終重合反応釜の温度を250、圧力を20Pa、反応時間を3~4時間とした。この時点で、反応生成物Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数132ml/gに達した。

【0076】

S4. 2つの最終重合生成物Poly-Ba1とPoly-Ba2をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を250、滞留時間を1.5時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)4.2kg/hを計量して加え、温度を250に設定した。3分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

10

【0077】

実施例3:

S1. アジピン酸355kg/hおよび1,4-ブタンジオール328kg/hをスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第1エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の1,4-ブタンジオールの流量を109kg/hとし、同時にチタン酸n-ブチル0.179kg/hを加え、反応器の圧力を40kPa(絶対圧)、温度を190、滞留時間を2~4時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物Ba1を得た。

20

【0078】

テレフタル酸355kg/hおよび1,4-ブタンジオール289kg/hをスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第2エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の1,4-ブタンジオールの流量を96kg/hとし、同時にチタン酸n-ブチル0.331kg/hを加え、反応器の圧力を40kPa(絶対圧)、温度を240、滞留時間を2~4時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物Ba2を得た。

【0079】

S2. エステル化生成物Ba1を第1予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.077kg/hおよびリン酸トリフェニル0.198kg/hを加え、温度を200、反応釜の圧力を4kPa、滞留時間を2~3時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数33ml/gに達した。

30

【0080】

エステル化生成物Ba2を第2予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.142kg/hおよびリン酸トリフェニル0.356kg/hを加え、温度を250、反応釜の圧力を2kPa、滞留時間を2~3時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数27ml/gに達した。

40

【0081】

S3. プレポリマーPre-Ba1をメルトポンプを通して第1最終重合釜に供給し、第1最終重合釜の温度を220、圧力を120Pa、反応時間を3~4時間とした。この時点で、反応生成物Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数134ml/gに達した。

【0082】

プレポリマーPre-Ba2をメルトポンプを通して第2最終重合釜に供給し、第2最

50

終重合釜の温度を 250、圧力を 20 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 128 ml / g に達した。

【0083】

S 4 . 2 つの最終重合生成物 Poly - Ba 1 と Poly - Ba 2 をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を 250、滞留時間を 1.5 時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリー押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 4.2 kg / h を計量して加え、温度を 250 に設定した。3 分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

10

【0084】

実施例 4 :

S 1 . アジピン酸 355 kg / h および 1,4 - ブタンジオール 328 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 1 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1,4 - ブタンジオールの流量を 109 kg / h とし、同時にグリセリン 0.49 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.179 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 190、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba 1 を得た。

20

【0085】

テレフタル酸 500 kg / h および 1,4 - ブタンジオール 407 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 2 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1,4 - ブタンジオールの流量を 136 kg / h とし、同時にグリセリン 0.61 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.466 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 240、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba 2 を得た。

【0086】

S 2 . エステル化生成物 Ba 1 を第 1 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.077 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.198 kg / h を加え、温度を 200、反応釜の圧力を 4 kPa、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre - Ba 1 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 44 ml / g に達した。

30

【0087】

エステル化生成物 Ba 2 を第 2 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.200 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.501 kg / h を加え、温度を 250、反応釜の圧力を 2 kPa、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 29 ml / g に達した。

40

【0088】

S 3 . プレポリマー Pre - Ba 1 をメルトポンプを通して第 1 最終重合釜に供給し、第 1 最終重合釜の温度を 220、圧力を 120 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 1 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 142 ml / g に達した。

【0089】

プレポリマー Pre - Ba 2 をメルトポンプを通して第 2 最終重合釜に供給し、第 2 最

50

終重合釜の温度を 250、圧力を 20 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 133 ml / g に達した。

【0090】

S 4 . 2 つの最終重合生成物 Poly - Ba 1 と Poly - Ba 2 をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を 250、滞留時間を 1.5 時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 5.03 kg / h を計量して加え、温度を 250 に設定した。3 分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

10

【0091】

実施例 5 :

S 1 . アジピン酸 355 kg / h および 1,4 - ブタンジオール 328 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 1 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1,4 - ブタンジオールの流量を 109 kg / h とし、同時にグリセリン 0.49 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.179 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 190、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba 1 を得た。

20

【0092】

テレフタル酸 355 kg / h および 1,4 - ブタンジオール 289 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 2 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1,4 - ブタンジオールの流量を 96 kg / h とし、同時にグリセリン 0.43 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.331 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 240、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba 2 を得た。

【0093】

S 2 . エステル化生成物 Ba 1 を第 1 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.077 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.198 kg / h を加え、温度を 200、反応釜の圧力を 8 kPa、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre - Ba 1 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 31 ml / g に達した。

30

【0094】

エステル化生成物 Ba 2 を第 2 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.142 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.356 kg / h を加え、温度を 250、反応釜の圧力を 8 kPa、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 21 ml / g に達した。

40

【0095】

S 3 . プレポリマー Pre - Ba 1 をメルトポンプを通して第 1 最終重合釜に供給し、第 1 最終重合釜の温度を 220、圧力を 300 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 1 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 116 ml / g に達した。

【0096】

プレポリマー Pre - Ba 2 をメルトポンプを通して第 2 最終重合釜に供給し、第 2 最

50

終重合釜の温度を 250、圧力を 200 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 105 ml / g に達した。

【0097】

S 4 . 2 つの最終重合生成物 Poly - Ba 1 と Poly - Ba 2 をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を 250、滞留時間を 1.5 時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 4.2 kg / h を計量して加え、温度を 250 に設定した。3 分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

10

【0098】

実施例 6 :

S 1 . アジピン酸 355 kg / h および 1,4 - ブタンジオール 219 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 1 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1,4 - ブタンジオールの流量を 66 kg / h とし、同時にグリセリン 0.49 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.179 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 190、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba 1 を得た。

20

【0099】

テレフタル酸 355 kg / h および 1,4 - ブタンジオール 193 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 2 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1,4 - ブタンジオールの流量を 58 kg / h とし、同時にグリセリン 0.43 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.331 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 240、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba 2 を得た。

【0100】

S 2 . エステル化生成物 Ba 1 を第 1 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.077 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.198 kg / h を加え、温度を 200、反応釜の圧力を 4 kPa、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre - Ba 1 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 28 ml / g に達した。

30

【0101】

エステル化生成物 Ba 2 を第 2 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.142 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.356 kg / h を加え、温度を 250、反応釜の圧力を 2 kPa、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 21 ml / g に達した。

40

【0102】

S 3 . プレポリマー Pre - Ba 1 をメルトポンプを通して第 1 最終重合釜に供給し、第 1 最終重合釜の温度を 220、圧力を 120 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 1 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 96 ml / g に達した。

【0103】

プレポリマー Pre - Ba 2 をメルトポンプを通して第 2 最終重合釜に供給し、第 2 最

50

終重合釜の温度を250、圧力を20 Pa、反応時間を3～4時間とした。この時点で、反応生成物 Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数83 ml/gに達した。

【0104】

S4. 2つの最終重合生成物 Poly-Ba1と Poly-Ba2をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を250、滞留時間を1.5時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)4.2 kg/hを計量して加え、温度を250に設定した。3分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

10

【0105】

実施例7：

S1. アジピン酸355 kg/hおよび1,4-ブタンジオール328 kg/hをスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第1エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の1,4-ブタンジオールの流量を109 kg/hとし、同時にグリセリン0.49 kg/hおよびチタン酸n-ブチル0.179 kg/hを加え、反応器の圧力を40 kPa(絶対圧)、温度を190、滞留時間を2～4時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba1を得た。

20

【0106】

テレフタル酸355 kg/hおよび1,4-ブタンジオール289 kg/hをスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第2エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の1,4-ブタンジオールの流量を96 kg/hとし、同時にグリセリン0.43 kg/hおよびチタン酸n-ブチル0.331 kg/hを加え、反応器の圧力を40 kPa(絶対圧)、温度を240、滞留時間を2～4時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba2を得た。

【0107】

S2. エステル化生成物 Ba1を第1予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.077 kg/hおよびリン酸トリフェニル0.198 kg/hを加え、温度を200、反応釜の圧力を4 kPa、滞留時間を2～3時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数43 ml/gに達した。

30

【0108】

エステル化生成物 Ba2を第2予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.142 kg/hおよびリン酸トリフェニル0.356 kg/hを加え、温度を250、反応釜の圧力を2 kPa、滞留時間を2～3時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数37 ml/gに達した。

40

【0109】

S3. プレポリマー Pre-Ba1をメルトポンプを通して第1最終重合釜に供給し、第1最終重合釜の温度を220、圧力を120 Pa、反応時間を3～4時間とした。この時点で、反応生成物 Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数136 ml/gに達した。

【0110】

プレポリマー Pre-Ba2をメルトポンプを通して第2最終重合釜に供給し、第2最

50

終重合釜の温度を 250、圧力を 20 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 129 ml / g に達した。

【0111】

S 4 . 2 つの最終重合生成物 Poly - Ba 1 と Poly - Ba 2 をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を 250、滞留時間を 2 時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

【0112】

実施例 8 :

S 1 . アジピン酸 355 kg / h および 1, 4 - ブタンジオール 328 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 1 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1, 4 - ブタンジオールの流量を 109 kg / h とし、同時にグリセリン 0.49 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.179 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 190、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba 1 を得た。

【0113】

テレフタル酸 355 kg / h および 1, 4 - ブタンジオール 289 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 2 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1, 4 - ブタンジオールの流量を 96 kg / h とし、同時にグリセリン 0.43 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.331 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 240、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 Ba 2 を得た。

【0114】

S 2 . エステル化生成物 Ba 1 を第 1 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.077 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.198 kg / h を加え、温度を 200、反応釜の圧力を 2 kPa、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre - Ba 1 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 51 ml / g に達した。

【0115】

エステル化生成物 Ba 2 を第 2 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.142 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.356 kg / h を加え、温度を 250、反応釜の圧力を 1 kPa、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 43 ml / g に達した。

【0116】

S 3 . プレポリマー Pre - Ba 1 をメルトポンプを通して第 1 最終重合釜に供給し、第 1 最終重合釜の温度を 220、圧力を 80 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 1 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 163 ml / g に達した。

【0117】

プレポリマー Pre - Ba 2 をメルトポンプを通して第 2 最終重合釜に供給し、第 2 最終重合釜の温度を 250、圧力を 10 Pa、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 Pre - Ba 2 は、GB / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1

10

20

30

40

50

： 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 147 ml / g に達した。

【 0 1 1 8 】

S 4 . 2 つの最終重合生成物 P o l y - B a 1 と P o l y - B a 2 をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を 250 、滞留時間を 1.5 時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) 4.2 kg / h を計量して加え、温度を 250 に設定した。3 分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

【 0 1 1 9 】

10

実施例 9 :

S 1 . アジピン酸 355 kg / h および $1,4$ - ブタンジオール 328 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 1 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の $1,4$ - ブタンジオールの流量を 109 kg / h とし、同時にグリセリン 0.49 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.179 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 190 、滞留時間を $2 \sim 4$ 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 B a 1 を得た。

【 0 1 2 0 】

テレフタル酸 355 kg / h および $1,4$ - ブタンジオール 289 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 2 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の $1,4$ - ブタンジオールの流量を 96 kg / h とし、同時にグリセリン 0.43 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.331 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 240 、滞留時間を $2 \sim 4$ 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 B a 2 を得た。

20

【 0 1 2 1 】

S 2 . エステル化生成物 B a 1 を第 1 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.077 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.198 kg / h を加え、温度を 200 、反応釜の圧力を 4 kPa 、滞留時間を $2 \sim 2.5$ 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 P r e - B a 1 は、G B / T $17931 - 1999$ 標準に従って重量比 $1 : 1$ のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 29 ml / g に達した。

30

【 0 1 2 2 】

エステル化生成物 B a 2 を第 2 予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.142 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.356 kg / h を加え、温度を 250 、反応釜の圧力を 2 kPa 、滞留時間を $2 \sim 2.5$ 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 P r e - B a 2 は、G B / T $17931 - 1999$ 標準に従って重量比 $1 : 1$ のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 18 ml / g に達した。

40

【 0 1 2 3 】

S 3 . プレポリマー P r e - B a 1 をメルトポンプを通して第 1 最終重合釜に供給し、第 1 最終重合釜の温度を 220 、圧力を 120 Pa 、反応時間を $2 \sim 3$ 時間とした。この時点で、反応生成物 P r e - B a 1 は、G B / T $17931 - 1999$ 標準に従って重量比 $1 : 1$ のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 106 ml / g に達した。

【 0 1 2 4 】

プレポリマー P r e - B a 2 をメルトポンプを通して第 2 最終重合釜に供給し、第 2 最終重合釜の温度を 250 、圧力を 20 Pa 、反応時間を $2 \sim 3$ 時間とした。この時点で、反応生成物 P r e - B a 2 は、G B / T $17931 - 1999$ 標準に従って重量比 1

50

： 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 95 ml / g に達した。

【 0 1 2 5 】

S 4 . 2 つの最終重合生成物 P o l y - B a 1 と P o l y - B a 2 をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を 250 、滞留時間を 1 時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) 4 . 2 k g / h を計量して加え、温度を 250 に設定した。3 分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

【 0 1 2 6 】

比較例 1 :

S 1 . テレフタル酸 355 kg / h 、アジピン酸 355 kg / h 、1, 4 - ブタンジオール 617 kg / h 、グリセリン 0.92 kg / h 、およびオルソチタン酸テトラブチル 0.51 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーをエステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1, 4 - ブタンジオールの流量を 206 kg / h とし、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 240 、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 B A を得た。

【 0 1 2 7 】

S 2 . エステル化生成物 B A を重力により予備重縮合反応釜に導入し、同時にチタン酸 n - ブチル 0.22 kg / h およびリン酸トリフェニル 0.55 kg / h を加え、温度を 250 、反応釜の圧力を 2 kPa 、滞留時間を 2 ~ 3 時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物 P r e - B A は、G B / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 35 ml / g に達した。

【 0 1 2 8 】

S 3 . プレポリマー P r e - B A をメルトポンプを通してディスク型反応器 (すなわち、最終重合反応釜) に供給し、最終重合反応釜の温度を 250 、圧力を 20 Pa 、反応時間を 3 ~ 4 時間とした。この時点で、反応生成物 P o l y - B A は、G B / T 17931 - 1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 133 ml / g に達した。

【 0 1 2 9 】

S 4 . 得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) 4 . 2 k g / h を計量して加え、温度を 250 に設定した。3 分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

【 0 1 3 0 】

比較例 2 :

S 1 . アジピン酸 355 kg / h および 1, 4 - ブタンジオール 153 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 1 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1, 4 - ブタンジオールの流量を 66 kg / h とし、同時にグリセリン 0.49 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.179 kg / h を加え、反応器の圧力を 40 kPa (絶対圧)、温度を 190 、滞留時間を 2 ~ 4 時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物 B a 1 を得た。

【 0 1 3 1 】

テレフタル酸 355 kg / h および 1, 4 - ブタンジオール 135 kg / h をスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第 2 エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の 1, 4 - ブタンジオールの流量を 58 kg / h とし、同時にグリセリン 0.43 kg / h およびチタン酸 n - ブチル 0.331 kg / h を加え、反応

10

20

30

40

50

器の圧力を40 kPa（絶対圧）、温度を240、滞留時間を2～4時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物Ba2を得た。

【0132】

S2．エステル化生成物Ba1を第1予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.077 kg/hおよびリン酸トリフェニル0.198 kg/hを加え、温度を200、反応釜の圧力を4 kPa、滞留時間を2～3時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数15 ml/gに達した。

10

【0133】

エステル化生成物Ba2を第2予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.142 kg/hおよびリン酸トリフェニル0.356 kg/hを加え、温度を250、反応釜の圧力を2 kPa、滞留時間を2～3時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数10 ml/gに達した。

【0134】

S3．プレポリマーPre-Ba1をメルトポンプを通して第1最終重合釜に供給し、第1最終重合釜の温度を220、圧力を120 Pa、反応時間を3～4時間とした。この時点で、反応生成物Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数83 ml/gに達した。

20

【0135】

プレポリマーPre-Ba2をメルトポンプを通して第2最終重合釜に供給し、第2最終重合釜の温度を250、圧力を20 Pa、反応時間を3～4時間とした。この時点で、反応生成物Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数62 ml/gに達した。

【0136】

S4．2つの最終重合生成物Poly-Ba1とPoly-Ba2をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を250、滞留時間を1.5時間とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュウ押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)4.2 kg/hを計量して加え、温度を250に設定した。3分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

30

【0137】

比較例3:

S1．アジピン酸355 kg/hおよび1,4-ブタンジオール328 kg/hをスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第1エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の1,4-ブタンジオールの流量を109 kg/hとし、同時にグリセリン0.49 kg/hおよびチタン酸n-ブチル0.179 kg/hを加え、反応器の圧力を40 kPa（絶対圧）、温度を190、滞留時間を2～3時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物Ba1を得た。

40

【0138】

テレフタル酸355 kg/hおよび1,4-ブタンジオール289 kg/hをスラリー調合釜に連続的に加え、調合したスラリーを第2エステル化反応器に連続的に供給し、プロセス塔底部からの別経路の1,4-ブタンジオールの流量を96 kg/hとし、同時にグリセリン0.43 kg/hおよびチタン酸n-ブチル0.331 kg/hを加え、反応

50

器の圧力を40kPa(絶対圧)、温度を240、滞留時間を2~3時間に制御し、反応により生成した水、テトラヒドロフラン、およびブタンジオールを除去してエステル化生成物Ba2を得た。

【0139】

S2. エステル化生成物Ba1を第1予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.077kg/hおよびリン酸トリフェニル0.198kg/hを加え、温度を200、反応釜の圧力を4kPa、滞留時間を1~2時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数25ml/gに達した。

10

【0140】

エステル化生成物Ba2を第2予備重縮合反応釜に移し、同時にチタン酸n-ブチル0.142kg/hおよびリン酸トリフェニル0.356kg/hを加え、温度を250、反応釜の圧力を2kPa、滞留時間を1~2時間とし、過剰のブタンジオールを抽出し、この時点で、反応生成物Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数13ml/gに達した。

【0141】

S3. プレポリマーPre-Ba1をメルトポンプを通して第1最終重合釜に供給し、第1最終重合釜の温度を220、圧力を120Pa、反応時間を30~60分とした。この時点で、反応生成物Pre-Ba1は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数95ml/gに達した。

20

【0142】

プレポリマーPre-Ba2をメルトポンプを通して第2最終重合釜に供給し、第2最終重合釜の温度を250、圧力を20Pa、反応時間を30~60分とした。この時点で、反応生成物Pre-Ba2は、GB/T 17931-1999標準に従って重量比1:1のフェノール/o-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数76ml/gに達した。

【0143】

S4. 2つの最終重合生成物Poly-Ba1とPoly-Ba2をミキサーに連続的に供給し、ミキサーの温度を250、滞留時間を30~60分とした。次に、得られたポリエステルを二軸スクリュ-押出機に導入し、同時にヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)4.2kg/hを計量して加え、温度を250に設定した。2分間の滞留時間の後、水中造粒機を使用して上記ポリエステルを造粒し、次いで乾燥させて最終ポリエステル生成物を得た。

30

40

50

【表 1】

表 1 実施例 1～9 および比較例 1～3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
分岐剤	グリセリン	グリセリン	0	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン	グリセリン
鎖延長剤	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI	0	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI
テレフタル酸 /mol%	46.8	46.7	46.5	55.5	46.6	46.9	46.5	46.6	46.7	46.7	46.9	46.5
アジピン酸 /mol%	53.2		53.5	44.5	53.4	53.1	53.5	53.4	53.3	53.3	53.1	53.5
セバシン酸 /mol%		53.3										
脂肪族二酸に結合した水酸基の含有量 X_A /mmol/kg	30	28	31	32	31	33	35	23	37	16	12	58
芳香族二酸に結合した水酸基の含有量 X_T /mmol/kg	28	27	28	27	29	30	32	21	35	14	8	52
水酸基総含有量 X /mmol/kg	58	55	59	59	60	63	67	44	72	30	20	110
カルボキシル基 /mmol/kg	22	26	24	28	32	40	29	32	19	39	89	13
粘度数 /ml/g	223	217	195	220	188	177	168	234	179	237	139	129

10

20

30

40

50

【0144】

以上の結果からわかるように、比較例 1 では、全プロセスにおいて混合エステル化工程を使用し、重合温度が比較的高いため、半芳香族ポリエステル中の脂肪族ポリエステルに由来する部分が熱劣化しやすく、副反応が比較的多く、カルボキシル基や他のいくつかの非ヒドロキシルカルボキシル基の末端（二重結合など）が生成され、得られた半芳香族ポリエステル中の水酸基含有量が比較的低い。

【0145】

比較例 2 では、アルコール対酸の比がわずかに 1.0 であるため、予備重合および重縮合生成物の粘度数が非常に低く、鎖延長が困難であり、また、得られた半芳香族ポリエステルの水酸基が非常に少なく、カルボキシル基が非常に多く、粘度数が低い。

【0146】

比較例 3 では、重合工程の反応時間が短いため、半芳香族ポリエステル中の水酸基含有量が高く、粘度数が低く、反応時間が短いため、熱劣化が少なく、カルボキシル基含有量が低い。

【0147】

実施例 10 ~ 18、比較例 4 ~ 6 :

以下の重量部で :

半芳香族ポリエステル : 67

PLA : 10

炭酸カルシウム : 22

エポキシコポリマー : 0.5

エルカ酸アミド : 0.2

上記各原料を混合して二軸スクリュウ押出機に投入し、170 ~ 210 で押出し、造粒して半芳香族ポリエステル組成物を得た。

【0148】

PLAは米国のNatureworks社から購入し、番号は4060Dである。炭酸カルシウムは江蘇億豊粉体原料有限会社から購入し、番号はYF-2350である。エポキシコポリマーはBASF社から購入し、番号はJoncryl(登録商標)ADR 4370である。エルカ酸アミドは、江西威科油脂化学有限会社から購入し、番号はWK1890である。

【表2】

表2

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 4	比較例 5	比較例 6
樹脂	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
横方向 の引張 強度 /MPa	588	550	503	591	450	455	433	571	463	389	391	379
縦方向 の引張 強度 /MPa	426	403	385	437	359	377	324	410	385	258	238	221
横方向 の引裂 強度/mN	3950	3843	3742	3910	3593	3621	3147	3845	3730	2141	2025	1956
縦方向 の引裂 強度/mN	2263	2095	1763	2058	1487	1547	1250	2153	1715	994	954	817

【0149】

上記の結果からわかるように、実施例10 ~ 18では、適切な水酸基を有するPBAT樹脂が使用され、得られた半芳香族ポリエステル組成物の引張強度は300MPa以上であり、引裂強度は1000mN以上であり、いずれも使用要件を満たすことができる。比較例4および5では、使用されたPBAT樹脂の水酸基含有量が低いため、PBATとPLAとの適合性が悪く、得られた半芳香族ポリエステル組成物の引張強度および引裂強度が大幅に低下する。比較例6では、使用されたPBAT樹脂の水酸基含有量が高すぎるため、得られた半芳香族ポリエステル組成物の引張強度および引裂強度も同様に非常に低かった。

10

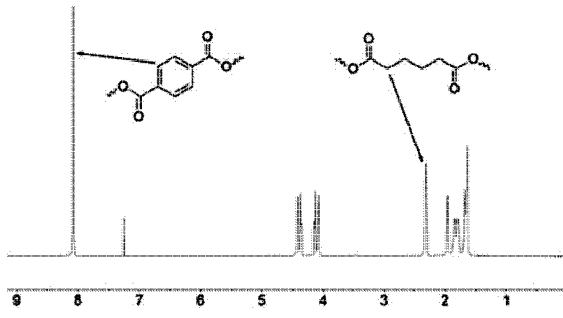
20

30

40

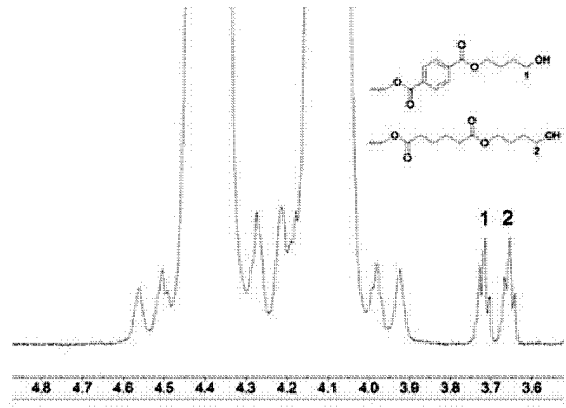
50

【 面 】
【 1 】



【图号】 图1

【 2 】



【图号】 图2

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年5月8日(2024.5.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

S3において、重縮合の反応時間は好ましくは1～5時間、より好ましくは2～4時間である。生成されたPoly-Ba1とPoly-Ba2ポリエステルは、GB/T 17931-1999標準に従って、重量比1：1のフェノール/ο-ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数が50～180ml/gである。また、S3反応後のPoly-Ba1およびPoly-Ba2ポリエステルのカルボキシル基含有量は通常、5～60mmol/kgであり、より好ましくは10～30mmol/kgである。

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和6年7月5日(2024.7.5)

【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】

第1成分Aの総モル量を基準として、

a1) 40~60mol%の少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体と

10

、
a2) 40~60mol%の少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とを含む第1成分Aと、

第2成分B：1,4-ブタンジオールとからなる繰り返し単位から誘導される半芳香族ポリエステルであって、

半芳香族ポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量が17~40mmol/kgであり、半芳香族ポリエステル中の芳香族ジカルボン酸に結合した水酸基の含有量が17~40mmol/kgであり、また、水酸基総含有量は35~80mmol/kgであることを特徴とする、半芳香族ポリエステル。

20

【請求項2】

前記成分a1)が、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,11-ウンデカンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカン二酸、エイコサン二酸もしくはテトラコサン二酸、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの1種または複数種の混合物から選択され、好ましくはアジピン酸、セバシン酸、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの1種または2種であることを特徴とする、請求項1に記載の半芳香族ポリエステル。

【請求項3】

前記成分a2)が、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、またはそれらのエステル誘導体もしくはそれらの無水物誘導体のうちの1種または複数種の混合物から選択され、好ましくはテレフタル酸またはそのエステル誘導体もしくはその無水物誘導体であることを特徴とする、請求項1に記載の半芳香族ポリエステル。

30

【請求項4】

第1成分Aの総モル量を基準として、前記半芳香族ポリエステルはまた、0.01~5.0mol%の第3成分Cと、0.01~5.0mol%の第4成分Dとを含むことを特徴とする、請求項1に記載の半芳香族ポリエステル。

【請求項5】

前記第3成分Cが、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ポリエーテルトリオール、グリセリン、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、またはピロメリット酸二無水物のうちの1種または複数種から選択され、好ましくはトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはグリセリンであることを特徴とする、請求項4に記載の半芳香族ポリエステル。

40

【請求項6】

前記第4成分Dが、2つ以上の官能基を含有するイソシアネート、イソシアヌレート、過酸化物、エポキシド、オキサゾリン、オキサジン、ラクタム、カルボジイミドまたはポリカルボジイミドのうちの1種または複数種から選択されることを特徴とする、請求項4

50

に記載の半芳香族ポリエステル。

【請求項 7】

GB/T 17931-1999 標準に従って、重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した前記半芳香族ポリエステルの粘度数が $150 \sim 350 \text{ ml/g}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の半芳香族ポリエステル。

【請求項 8】

前記半芳香族ポリエステルのカルボキシル基含有量が $5 \sim 50 \text{ mmol/kg}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \text{ mmol/kg}$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の半芳香族ポリエステル。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステルの調製方法であって、

比率に従って第 1 成分 A 中の a 1 と第 2 成分 B をスラリー調合釜に加え、調合したスラリーを第 1 エステル化反応器に輸送し、還流した第 2 成分 B と触媒を別経路から第 1 エステル化反応器に加え、 $150 \sim 200$ 、 $30 \sim 110 \text{ kPa}$ で 2 ~ 4 時間エステル化反応を行ってエステル化生成物 Ba 1 を得て、そして、比率に従って第 1 成分 A 中の a 2 と第 2 成分 B をスラリー調合釜に加え、調合したスラリーを第 2 エステル化反応器に輸送し、還流した第 2 成分 B と触媒を別経路から第 2 エステル化反応器に加え、 $200 \sim 250$ 、 $30 \sim 110 \text{ kPa}$ で 2 ~ 4 時間エステル化反応を行ってエステル化生成物 Ba 2 を得る工程 S 1 と、

20

反応温度 $170 \sim 220$ 、圧力 $1 \sim 10 \text{ kPa}$ で工程 S 1 のエステル化生成物 Ba 1 に対して一次重縮合反応を行い、そして、反応温度 $230 \sim 270$ 、圧力 $1 \sim 10 \text{ kPa}$ で工程 S 1 のエステル化生成物 Ba 2 に対して一次重縮合反応を行い、それぞれの反応生成物が、GB/T 17931-1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $15 \sim 60 \text{ ml/g}$ に達するまで、両者に対してそれぞれ独立して一次重縮合反応を行って、それぞれ一次重縮合反応の生成物 Pre - Ba 1 と Pre - Ba 2 を得る工程 S 2 と、

工程 S 2 で得られた一次重縮合反応の生成物 Pre - Ba 1 を反応温度 $180 \sim 230$ 、圧力 $10 \sim 500 \text{ Pa}$ の第 1 最終重合釜に移し、そして、工程 S 2 で得られた一次重縮合反応の生成物 Pre - Ba 2 を反応温度 $220 \sim 270$ 、圧力 $10 \sim 500 \text{ Pa}$ の第 2 最終重合釜に移し、反応生成物が、GB/T 17931-1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $50 \sim 180 \text{ ml/g}$ に達するまで、両者に対してそれぞれ独立して重縮合反応を行って、それぞれ最終重合生成物 Poly - Ba 1 と Poly - Ba 2 を得る工程 S 3 と、

30

工程 S 3 で得られた最終重合生成物 Poly - Ba 1 と Poly - Ba 2 をミキサーで混合して反応させ、GB/T 17931-1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $150 \sim 300 \text{ ml/g}$ に達した半芳香族ポリエステルを得る工程 S 4 とを含むことを特徴とする、半芳香族ポリエステルの調製方法。

40

【請求項 10】

S 5 をさらに含み、S 5 において、工程 S 4 で得られた半芳香族ポリエステルの第 4 成分 D に加え、反応温度 $200 \sim 270$ で鎖延長反応を行い、反応滞留時間は $0.5 \sim 15$ 分、好ましくは 2 ~ 5 分であり、反応生成物が、GB/T 17931-1999 標準に従って重量比 1 : 1 のフェノール / o - ジクロロベンゼン溶液中、 25 ± 0.05 の恒温水浴中で測定した粘度数 $150 \sim 350 \text{ ml/g}$ に達すると完了することを特徴とする、請求項 9 に記載の半芳香族ポリエステルの調製方法。

【請求項 11】

重量百分率で、

$5 \sim 95$ 重量 % の請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステルと、

50

5 ~ 95 重量%の添加剤および/または他のポリマーと、
0 ~ 70 重量%の強化材および/または充填剤とを含むことを特徴とする半芳香族ポリエステル成形用組成物。

【請求項 12】

堆肥化可能な分解性製品の製造における請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の半芳香族ポリエステルの応用であって、前記堆肥化可能な分解性製品が繊維、フィルムまたは容器であることを特徴とする、応用。

10

20

30

40

50

【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/124852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 63/183(2006.01)i; C08G 63/85(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i 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; C08L67; C08L63 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 practicable, search terms used) CNABS, CNTXT, VEN, WOTXT, USTXT, EPTXT, CNKI, 万方, WANFANG, 读秀, DUXIU, 谷歌, GOOGLE, 谷歌学术, GOOGLE SCHOLAR, 百度学术, BAIDU SCHOLAR, ISI, STN, CAPLUS, REGISTRY: 珠海万通, 金发, KINGFA, 张传辉, 陈平结, 叶南甌, 欧阳春平, 麦开锦, 董学腾, 曾祥斌, 卢昌利, 蔡彤昱, 芳香, 芳族, 脂肪, 脂族, 半芳香, 半芳族, 聚酯, PBAT, PBST, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 己二酸, 癸二酸, 丁二醇, 羟值, 羟基, aromatic, aliphatic, semi-aromatic, polyester, terephthalic acid, isophthalic acid, adipic acid, sebacic acid, butanediol, hydroxyl number, mmol/kg	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X	CN 112280026 A (JIANGSU KINGFA SCI. & TECH. ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 29 January 2021 (2021-01-29) embodiments 1-2, tables 1 and 14, and description, paragraphs 8, 15-45, and 63-64 1-12
X	CN 102443149 A (KINGFA SCI. & TECH. CO., LTD. et al.) 09 May 2012 (2012-05-09) description, paragraphs 14-42, and embodiments 1-3 1-12
A	CN 103881072 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 25 June 2014 (2014-06-25) entire document 1-12
A	CN 103483522 A (SHANGHAI GENIUS ADVANCED MATERIAL GROUP CO., LTD.) 01 January 2014 (2014-01-01) entire document 1-12
A	CN 103709679 A (KINGFA SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 April 2014 (2014-04-09) entire document 1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 13 December 2022	Date of mailing of the international search report 04 January 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/124852

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008031456 A (MITSUBISHI CHEM CORP. et al.) 14 February 2008 (2008-02-14) entire document	1-12
A	JP 2004035674 A (TEIJIN LTD.) 05 February 2004 (2004-02-05) entire document	1-12
A	JP 2013124291 A (TEIJIN LTD.) 24 June 2013 (2013-06-24) entire document	1-12

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/124852

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112280026	A	29 January 2021	CN	112280026	B	09 March 2021
				US	2022204753	A1	30 June 2022
				KR	20220097349	A	07 July 2022
				WO	2022142512	A1	07 July 2022
				JP	2022105312	A	13 July 2022
CN	102443149	A	09 May 2012	CN	102443149	B	10 September 2014
CN	103881072	A	25 June 2014	CN	103881072	B	11 May 2016
CN	103483522	A	01 January 2014	None			
CN	103709679	A	09 April 2014	CN	103709679	B	10 February 2016
JP	2008031456	A	14 February 2008	JP	5167502	B2	21 March 2013
JP	2004035674	A	05 February 2004	None			
JP	2013124291	A	24 June 2013	JP	5956148	B2	27 July 2016

10

20

30

40

50

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/124852

A. 主题的分类		
C08G 63/183(2006.01)i; C08G 63/85(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08L 67/04(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C08G63; C08L67; C08L63		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNABS, CNTXT, VEN, WOTXT, USTXT, EPTXT, CNKI, 万方, 读秀, 谷歌, 谷歌学术, 百度学术, ISI, STN, CAPLUS, REGISTRY, 珠海万通, 金发, KINGFA, 张传辉, 陈平绪, 叶南飏, 欧阳春平, 麦开锦, 董学腾, 曾祥斌, 卢昌利, 蔡彤旻, 芳香, 芳族, 脂肪, 脂族, 半芳香, 半芳族, 聚酯, PBAT, PBST, 对苯二甲酸, 间苯二甲酸, 己二酸, 癸二酸, 丁二醇, 羟值, 羟基, aromatic, aliphatic, semi-aromatic, polyester, terephthalic acid, isophthalic acid, adipic acid, sebacic acid, butanediol, hydroxyl number, mmol/kg		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 112280026 A (江苏金发科技新材料有限公司) 2021年1月29日 (2021 - 01 - 29) 实施例1-2, 表1, 14, 说明书第8、15-45、63-64段	1-12
X	CN 102443149 A (金发科技股份有限公司等) 2012年5月9日 (2012 - 05 - 09) 说明书第14-42段、实施例1-3	1-12
A	CN 103881072 A (北京化工大学) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25) 全文	1-12
A	CN 103483522 A (上海杰事杰新材料集团股份有限公司) 2014年1月1日 (2014 - 01 - 01) 全文	1-12
A	CN 103709679 A (金发科技股份有限公司) 2014年4月9日 (2014 - 04 - 09) 全文	1-12
A	JP 2008031456 A (MITSUBISHI CHEM CORP等) 2008年2月14日 (2008 - 02 - 14) 全文	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2022年12月13日		2023年1月4日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		尹梦岩
传真号 (86-10)62019451		电话号码 86-(20)-28958644

PCT/ISA/210 表(第2页) (2015年1月)

10

20

30

40

50

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/124852

G. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP 2004035674 A (TEIJIN LTD) 2004年2月5日 (2004 - 02 - 05) 全文	1-12
A	JP 2013124291 A (TEIJIN LTD) 2013年6月24日 (2013 - 06 - 24) 全文	1-12

10

20

30

40

50

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/124852

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	112280026	A	2021年1月29日	CN	112280026	B	2021年3月9日
				US	2022204753	A1	2022年6月30日
				KR	20220097349	A	2022年7月7日
				WO	2022142512	A1	2022年7月7日
				JP	2022105312	A	2022年7月13日
CN	102443149	A	2012年5月9日	CN	102443149	B	2014年9月10日
CN	103881072	A	2014年6月25日	CN	103881072	B	2016年5月11日
CN	103483522	A	2014年1月1日	无			
CN	103709679	A	2014年4月9日	CN	103709679	B	2016年2月10日
JP	2008031456	A	2008年2月14日	JP	5167502	B2	2013年3月21日
JP	2004035674	A	2004年2月5日	无			
JP	2013124291	A	2013年6月24日	JP	5956148	B2	2016年7月27日

10

20

30

40

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2015年1月)

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),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,J
M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,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,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

鎮石化九路 1 7 7 号

- (71)出願人 517393787
金癸科技股 分 有限公司
中華人民共和國広東省広州市高新技术産業開發区科学城科豊路 3 3 号
- (74)代理人 100131200
弁理士 河部 大輔
- (74)代理人 100221512
弁理士 山中 誠司
- (72)発明者 張伝輝
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- (72)発明者 陳平緒
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- (72)発明者 叶南 ビャオ
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- (72)発明者 欧陽春平
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- (72)発明者 麦開錦
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- (72)発明者 董学騰
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- (72)発明者 曾祥斌
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- (72)発明者 蘆昌利
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- (72)発明者 蔡 トン 旻
中華人民共和國江蘇省蘇州市昆山經濟技術開發区西江路 3 8 8 号
- F ターム (参考) 4J002 AA00X AB01X AB04X CF03W CF03X CF05W CF08W CF18X CF19X GG01
4J029 AA03 AC02 AD02 AD03 AE02 AE03 BA05 CA01 CA02 CA03
CA04 CA05 CA06 CB05A CB06A CC05A FC03 FC04 FC05 FC08 FC12
FC14 FC16 FC17 HB02 HB06 JB222 JC142 JC152 JC292 JE092 JE152
KB15 KC02 KD02 KD07 KE02 KE06 KH08