

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6416134号  
(P6416134)

(45) 発行日 平成30年10月31日(2018.10.31)

(24) 登録日 平成30年10月12日(2018.10.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 63/66 (2006.01)  
C08G 63/78 (2006.01)C08G 63/66  
C08G 63/78

請求項の数 15 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2015-561960 (P2015-561960)  
 (86) (22) 出願日 平成25年11月27日 (2013.11.27)  
 (65) 公表番号 特表2016-510084 (P2016-510084A)  
 (43) 公表日 平成28年4月4日 (2016.4.4)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2013/074882  
 (87) 國際公開番号 WO2014/139602  
 (87) 國際公開日 平成26年9月18日 (2014.9.18)  
 審査請求日 平成28年9月1日 (2016.9.1)  
 (31) 優先権主張番号 13159394.9  
 (32) 優先日 平成25年3月15日 (2013.3.15)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 505150095  
 スルザー ケムテック アクチエンゲゼル  
 シャフト  
 スイス国 シーエイチ-8404 ヴィン  
 ターツール、スルザーアレー 48  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (72) 発明者 コスタ、リボリオ イヴァノ  
 スイス国、ヴィンタートゥール、エトベル  
 クシュトラーセ 19ツェー  
 (72) 発明者 ニシンク、フィリップ  
 スイス国、エトヴィール アム ゼー、ラ  
 ングホルツシュトラーセ 82

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物を調製する方法、並びにそれにより得られるポリエステルポリマー組成物及びその使用

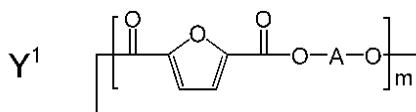
## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物を調製する方法であって、フラン単位を有するポリエステルポリマーを得るために十分な反応温度及び反応時間の条件下にて、開環重合工程において、触媒の存在下で環状ポリエステルオリゴマーを反応させる工程であり、

(I) 環状ポリエステルオリゴマーが、構造

## 【化 1】

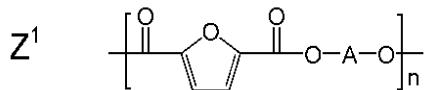


10

(式中、基Aのそれぞれは、任意選択で置換されている直鎖、分岐若しくは環状アルキル、フェニル、アリール又はアルキルアリール基であり、mは1から20、好ましくは2から15、最も好ましくは3から10の整数である)

を含み、フラン単位を有するポリエステルポリマーが、構造

## 【化2】



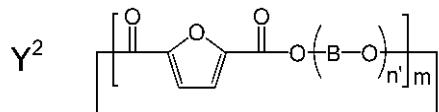
(式中、Aは、既に定義されている通りであり、nは10から1,000,000の整数である)

を含む、

又は(I I)環状ポリエステルオリゴマーが、構造

## 【化3】

10

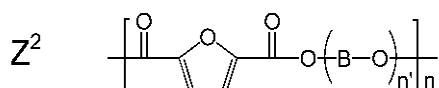


(式中、基Bのそれぞれは、任意選択で置換されている直鎖、分岐若しくは環状アルキル、フェニル、アリール又はアルキルアリール基であり、n'は1から20、好ましくは2から10の整数、mは既に定義されている通りである)

を含み、フラン単位を有するポリエステルポリマーが、構造

## 【化4】

20



(式中、B、n'及びnは既に定義されている通りである)

を含む

工程を含み、

ポリエステルポリマー組成物が、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>又はZ<sup>2</sup>を含む当該ポリエステルポリマーと、構造Y<sup>1</sup>又はY<sup>2</sup>を含む当該環状ポリエステルオリゴマーとを含む、上記方法。

30

## 【請求項2】

反応温度が25から350、好ましくは80から300、最も好ましくは110から280であり、反応時間が10から300分間、好ましくは20から240分間、最も好ましくは30から180分間である、請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

触媒が、塩基、好ましくは金属アルコキシド又はルイス酸触媒から選択され、開環重合工程が、好ましくは、少なくとも1つ又は複数のヒドロキシル基を有する開始剤の存在下で行われる、請求項1から2までのいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項4】

40

触媒が、ルイス酸触媒、好ましくはスズ又は亜鉛又はアルミニウム又はチタンのアルコキシド又はカルボキシラートであり、開始剤が存在し、開始剤が、水、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-デカノール、イソデシルアルコール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、2-メチル-2-プロパノール、4-フェニル-2-ブタノール、1,3-プロパンジオール及びペンタエリトロールからなる群から選択される、請求項3に記載の方法。

## 【請求項5】

ルイス酸触媒がスズオクトアートであり、開始剤が1-オクタノール又は2-エチルヘキサノールである、請求項4に記載の方法。

## 【請求項6】

触媒が、環状ポリエステルオリゴマーの質量に対して、1ppmから1質量%、好まし

50

くは10から1,000ppm、より好ましくは50から500ppmの量で存在する、請求項1から5までのいずれか一項に記載の方法。

**【請求項7】**

開始剤が、環状ポリエステルオリゴマー1kg当たり1から100mmol、好ましくは10から50mmolの量で存在する、請求項3から6までのいずれか一項に記載の方法。

**【請求項8】**

開環重合工程がループ反応器(100)及びプラグ流反応器(200)で行われ、反応器(100)及び(200)の一方又は両方が、好ましくは静的混合要素及び伝熱設備を備えている、請求項1から7までのいずれか一項に記載の方法。

10

**【請求項9】**

後続の脱揮工程をさらに含み、後続の脱揮工程において、開環重合工程から得られるフラン単位を有するポリエステルポリマーから未反応の環状オリゴマー又は他の揮発性成分が除去され、好ましくは脱揮工程が、真空及び/又は不活性雰囲気のページを使用して、溶融状態で行われる、請求項1から8までのいずれか一項に記載の方法。

**【請求項10】**

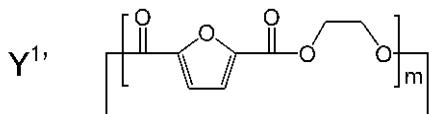
脱揮工程が、1つ又は複数の押出機、好ましくは二軸スクリュー押出機、ワイプトフィルム蒸発器、流下膜式蒸発器、回転脱揮装置、回転円盤脱揮装置、遠心分離脱揮装置、平板脱揮装置、特設の分散路を有する静的膨張チャンバ、又はそれらの組み合わせで行われる、請求項9に記載の方法。

20

**【請求項11】**

(A)構造Y<sup>1</sup>を含む環状ポリエステルオリゴマーが、特定の構造

**【化5】**

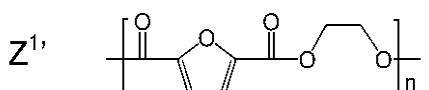


(式中、mは既に定義されている通りである)

を含み、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>を含むポリエステルポリマーが、特定の構造

30

**【化6】**

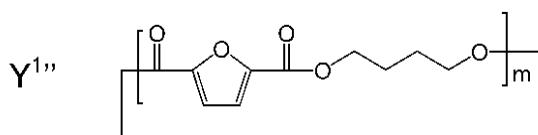


(式中、nは既に定義されている通りである)

を含む、

又は(B)構造Y<sup>1</sup>を含む環状ポリエステルオリゴマーが、特定の構造

**【化7】**

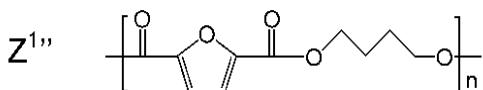


(式中、mは既に定義されている通りである)

を含み、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>を含むポリエステルポリマーが、特定の構造

40

**【化8】**



50

(式中、nは既に定義されている通りである)

を含む、

請求項1から10までのいずれか一項に記載の方法。

**【請求項12】**

請求項1から11までのいずれか一項に記載の方法により得られる、ポリエステルポリマー組成物であって、

- フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>又はZ<sup>2</sup>を含むポリエステルポリマーと、
- 構造Y<sup>1</sup>又はY<sup>2</sup>を含む環状ポリエステルオリゴマーと

を含む、ポリエステルポリマー組成物。

10

**【請求項13】**

フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>又はZ<sup>2</sup>を含むポリエステルポリマーがまた、3未満、好ましくは2.5、最も好ましくは2.1の多分散度を有する、請求項12に記載のポリエステルポリマー組成物。

**【請求項14】**

(A) フラン単位を有するポリエステルポリマーが、構造Z<sup>1</sup>、を含み、環状ポリエス

テルオリゴマーが、構造Y<sup>1</sup>、を含む、

又は

(B) フラン単位を有するポリエステルポリマーが、構造Z<sup>1</sup>、を含み、環状ポリエス

テルオリゴマーが、構造Y<sup>1</sup>、を含む、

20

請求項12又は13に記載のポリエステルポリマー組成物。

**【請求項15】**

押出、射出成形又は吹込み成形における、請求項12から14までのいずれか一項に記載のポリエステルポリマー組成物の使用。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物を調製する方法、並びに、前記方法により得られる前記ポリエステルポリマー組成物、及び、押出、射出成形、又は吹込み成形における前記ポリエステルポリマー組成物の使用に関する。

30

**【背景技術】**

**【0002】**

ポリエステルは、有用な物理的及び機械的性質、並びに多数の用途を有する、商用のポリマーの重要な種類である。ポリエステルには、例えば纖維、コーティング、フィルムとして、又は複合材料において幅広い実用性が見出されている。大半の産業用ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタラート(PE T)、ポリブチレンテレフタラート(PBT)及びポリアクリラートは、石油化学原料に由来するモノマーから生成される。限りある石油の備蓄、石油価格の変動、生産地域における政治不安及び環境についての意識の高まりのため、再生可能な原料から生成されるバイオベースのポリエステルに対して関心が高まっている。

40

**【0003】**

現在、商業又は試験生産でバイオベースのポリエステルはわずかしか存在しない。自然産出のポリエステルの代表例は、ポリヒドロキシアルカノアート(PHA)であり、これは、糖又は脂質に由来する微生物の発酵により生成される直鎖状ポリエステルである。しかしPHAは、生産収率及びダウンストリーム処理に制限があるため、幅広く産業化されていない。

**【0004】**

商業的に生成されているバイオベース半合成ポリエステルの別の例は、ポリ乳酸(PLA)であり、これは、乳酸の重縮合又は環状ジエステルラクチドの開環重合から調製され

50

得る。P L Aは幅広い用途を有するが、脂肪族ポリエステルであり、したがって、例えば、より高い温度での押出若しくは成形、又はボトルの製造用途においては、石油化学製品ベースの芳香族ポリエステルとの置き換えに適していない。大半のバイオベースの構成成分は、非芳香族化合物、例えば糖又はデンプンに由来するので、大半のバイオベースポリマーにはこの欠点がある。他のそのような脂肪族バイオベースポリマーの例は、コハク酸ポリブチレン(P B S)又はセバシン酸又はアジピン酸ベースのポリマーを含む。

#### 【0005】

これらの理由から、芳香族の構成成分を有するバイオベースポリマーが、今般高度に求められている。関心を集めている種類のバイオベース芳香族モノマーは、フラン系化合物、例えばフラン-2,5-ジカルボン酸(F D A)、5-(ヒドロキシメチル)フラン-2-カルボン酸(H M F A)並びに2,5-ビス(ヒドロキシルメチル)フラン(B H M F)であり、これは、中間体(ペントース(C 5)及びヘキソース(C 6))の酸触媒を用いた加熱脱水により生成され得るフルフラール(2-フランカルボキシアルデヒド)及び5-ヒドロキシメチル2-フランカルボキシアルデヒド(H M F)から調製され得る。フラン環のフェニル環に対する化学的類似点により、フェニルベースのポリマー、例えばポリエチレンテレフタラート(P E T)をフランベースのポリマーに置き換えることが可能になる。

#### 【0006】

有機金属又は酸触媒の存在下において、高温でジアルコール及び二酸又はジエステルの混合物を加熱することを伴う重縮合反応による、フランの構成成分に由来するポリエステルの生成は、例えば、U S 2,551,731及びU S 8,143,355 B 2から公知である。この平衡反応をポリマー形成へと進展させるために、形成された水又は副産物、例えばアルコールを、典型的には、プロセス中に上昇温度で圧力又はガス流を低下させることにより除去しなければならない。したがって、反応を推進して完了させる際に有効な、複雑且つコストのかかる反応及び脱揮設備には、きわめて粘性が高いポリマー溶融物から、著しい量の揮発性化合物を脱揮させること、及びこれらの揮発性化合物を除去し、縮合する能力を有することが必要である。その結果、重縮合及び脱揮が不十分である場合は、有用な機械的及び他の性質を有する高分子量ポリエステルは、生成されない。

#### 【0007】

さらに、重合及び脱揮を推進するために使用される高温及び長い滞留時間は、望ましくない副反応、例えばモノマー、オリゴマー又はポリマーの分解、分岐を生じる分子間結合の形成、及び最終生成物の酸化を生じることが多く、結果として色が発現する。さらに、著しい量の揮発性有機化合物、例えばアルコール副産物は、空気中に簡単に放出できず、代わりに、新たなモノマーを作るリサイクルのために、又は熱リサイクルのために、回収しなければならない。新たなモノマーを作るための、この回収及びリサイクルは、重合プラントが施設内のモノマー生成プラントと統合されない限り、コストのかかる保存及び運搬形態を伴う。

#### 【0008】

結論として、大量の水又はアルコール性副産物を生成しない、ひいては、重合を推進して完了させ、フランの構成成分からフラン単位を有する高分子量ポリマーを生成できるようにするために、複雑な反応及び脱揮能力が高い設備、又は激しい高温の反応及び脱揮(devolatization)工程を必要としない、フランの構成成分から、ポリエステルを調製する方法を有することが望ましい。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

この現状技術を発端として、本発明の目的は、フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物を調製するための単純化された方法であって、上記の欠点、特に高重合反応時間、特に高分子量ポリエステルポリマーを生成する場合に複雑且つコストのかかる能力が高い脱揮系を必要とする、大量の揮発性副産物、例えば水又は

10

20

30

40

50

アルコールを形成する傾向という欠点のない方法を提供することである。関連した目的は、高温及び長時間の厳しい重合及び脱揮条件による、熱分解及びポリマーの変色を避けることである。本発明のさらなる目的は、前記方法により得られるポリエステルポリマー組成物の提供、並びに押出、射出成形、又は吹込み成形における前記ポリエステルポリマーの使用を含む。

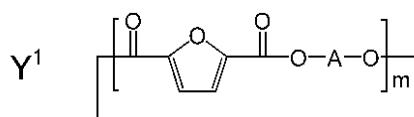
## 【0010】

本発明によれば、これらの目的は、フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物を調製する方法であって、フラン単位を有するポリエステルポリマーを得るために十分な反応温度及び反応時間の条件下にて、開環重合工程において、触媒の存在下で環状ポリエステルオリゴマーを反応させる工程を含み、

10

(I) 環状ポリエステルオリゴマーが、

## 【化1】

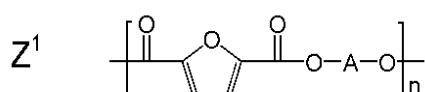


(式中、基Aのそれぞれは、任意選択で置換されている直鎖、分岐若しくは環状アルキル、フェニル、アリール又はアルキルアリール基であり、mは1から20の整数であり、好ましくは2から15、最も好ましくは3から10である)

20

の構造を含み、フラン単位を有するポリエステルポリマーが、

## 【化2】



(式中、Aは、既に定義されている通りであり、nは10から1,000,000の整数である)

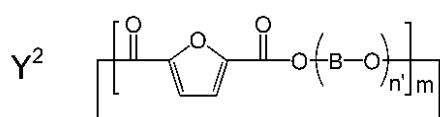
の構造を含む、

又は

30

(II) 環状ポリエステルオリゴマーが、

## 【化3】

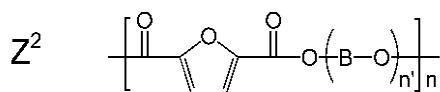


(式中、B基のそれぞれは、任意選択で置換されている直鎖、分岐若しくは環状アルキル、フェニル、アリール又はアルキルアリール基であり、n'は1から20、好ましくは2から10の整数であり、m'=1から20、好ましくは2から15、最も好ましくは3から10であり、mは既に定義されている通りである)

40

の構造を含み、フラン単位を有するポリエステルポリマーが、

## 【化4】



(式中、B、n'及びnは、既に定義されている通りである)  
の構造を含む、方法によって達成される。

## 【0011】

50

本発明によれば、これらのさらなる目的は、最初に、前記方法により得られるポリエステルポリマー組成物であって、フラン単位を有し且つ構造 $Z^1$ 又は $Z^2$ を含むポリエステルポリマーと、組成物中好ましくは5重量%未満、より好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満の濃度の、構造 $Y^1$ 又は $Y^2$ を含む環状ポリエステルオリゴマーとを含む、ポリエステルポリマー組成物によって達成される。

#### 【0012】

前記ポリエステルポリマー組成物は、押出、射出成形、又は吹込み成形において本発明に従って使用される。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明は、これらの目的を達成し、構造 $Y^1$ 又は $Y^2$ を含む環状ポリエステルオリゴマーによって、この問題の解決法を提供する。これらの環状オリゴマーは、好ましくは、縮合反応（高度に転化されるまで実行し、直鎖状不純物が除去される）により調製され、したがって、モノマー、例えば2,5-フランジカルボン酸又はエチレングリコール、プロパンジオール若しくはブタンジオールのようにカルボン酸又は遊離OH基を含有していない。したがって、本発明の環状オリゴマーをさらに反応させて、高分子量ポリマーを形成しても、それらのモノマーのように大量の水を放出しない。これらの環状オリゴマーも、2,5-フランジカルボン酸ジメチル又はジエチルエステルのように揮発性の单官能性アルコールのエステルを含有しない。したがって、本発明のこれらの環状オリゴマーをさらに反応させて、高分子量ポリマーを形成しても、それらのモノマーのように大量の揮発性アルコール副産物を放出しない。

#### 【0014】

重合中及び後続のあらゆる脱揮中における大量の揮発性の水又はアルコール成分の生成がないことにより、環状オリゴマーの重合後に、相対的に少量の揮発性化合物しかポリマー組成物に存在しないことから、より単純な脱揮系及びより温和な脱揮条件を使用できる。具体的には、分子量のために、環状オリゴマーはあまり揮発性ではない。さらに、環状オリゴマーは、遊離酸及び/又はヒドロキシル基を欠くので、残留した未反応の環状オリゴマー化学種は、ポリマー組成物の化学物質、色彩及び熱安定性に悪影響を及ぼさない。したがって、設計及び性質のために、環状ポリエステルオリゴマーにより、重合反応及び脱揮の両方に対して、時間及び温度の相対的に温和な条件で高分子量ポリマーを都合よく調製でき、その結果、ポリマー組成物の著しい熱分解を避けることができる。

#### 【0015】

次いで、これらの結果は、驚くべきことに、上昇温度にて長時間にわたる真空及び/又は不活性ガス流の適用を伴う、あらゆる特別な複雑反応及び脱揮装置の必要性なしで達成される。本発明において、著しい量の揮発性化学種、例えば水及びアルコールの形成を伴う反応及び操作は、いずれも都合よく、環状ポリエステルオリゴマーを生成する段階の開始段階へと上流に移行したので、比較的少量のそのような揮発性化学種のみが、この重合プロセスにおいて生成される。この方法では、そのような化学種の除去及び回収及び/又はリサイクルは、オリゴマー生成施設内で統合される。その結果、これにより、地理的に互いにかなり離れていることがあるモノマー及びポリマー生成プラント間で、そのような材料を運搬する必要性がなくなる。

#### 【0016】

本方法の好ましい実施形態において、反応温度は25から350、好ましくは80から300、最も好ましくは110から280であり、開環重合工程における反応時間は10から300、好ましくは、20から240、最も好ましくは30から180分である。そのような反応時間及び温度は、高分子量ポリマーを生成するが、望ましくない変色、鎖の切断、又は分岐を引き起こす著しい熱分解の発生を避けるために十分であることを見出した。

#### 【0017】

本方法の具体的な好ましい実施形態において、触媒は、塩基、好ましくは金属アルコキ

10

20

30

40

50

シド、又はルイス酸触媒から選択され、開環重合工程は、好ましくは、少なくとも1つ又は複数のヒドロキシリル基を有する開始剤の存在下で行われる。そのような触媒及び開始剤の使用により、比較的温和な温度及び時間の条件下にて、高分子量ポリエステルポリマー組成物を調製できる。次いで、これにより、生産性が改善され、生成物の分解及び変色が最小化される。

#### 【0018】

本方法のより具体的な好ましい実施形態において、触媒はルイス酸触媒であり、これは、好ましくはスズ、亜鉛若しくはアルミニウム又はチタンのアルコキシド又はカルボキシラート、並びに存在する場合は、水、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-デカノール、イソデシルアルコール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、2-メチル-2-プロパノール、4-フェニル-2-ブタノール、1,3-プロパンジオール及びペンタエリトロールからなる群から選択される開始剤である。本方法のより一層具体的な好ましい実施形態において、ルイス酸触媒は、スズオクトアートであり、開始剤は、1-オクタノール又は2-エチルヘキサノールである。そのような触媒及び開始剤は、本発明の方法に特に有効であることが見出されている。10

#### 【0019】

本方法の好ましい実施形態において、触媒は、環状ポリエステルオリゴマーの質量に対して、1 ppmから1質量%、好ましくは10から1,000 ppm、より好ましくは50から500 ppmの量で存在する。そのような触媒充填の使用により、温度及び時間の比較的温和な条件下にて、開環重合を起こすが、プロセス中に望ましくない副反応の触媒作用を避けることができると見出されている。後続の熱加工、例えば押出又は成形において、分解及び/又は変色を生じ得る大量のケンチしていない残留触媒により、ポリエステルポリマー組成物である生成物がさらに混入することを避けられる。また、触媒コスト及び生産性間における有効なバランスが得られる。20

#### 【0020】

同様に、本方法の別の好ましい実施形態において、開始剤は、存在する場合は、環状ポリエステルオリゴマー1kg当たり1から100、好ましくは10から50mmolの量である。そのような濃度により、本方法の生産性は高まる一方で、副反応、生じたポリエステルポリマー組成物である生成物の混入、原料消費及びコストが最小限に抑えられる。30

#### 【0021】

本方法の更に別の好ましい実施形態において、開環重合の工程は、ループ反応器及びプラグ流反応器において行われ、一方又は両方の反応器は、好ましくは、静的混合要素(エレメント)を備えている。ループ反応器において、加えられる環状オリゴマー及び触媒は、反応器に既に存在する部分的に重合された生成物と密接に混合され、予め重合される。或いは、環状オリゴマー及び触媒は、連続流装置中で予混合され、次いで、生じた混合物は、ループ反応器に供給される。このうち有益な結果の1つは、反応混合物のレオロジー挙動がループ反応器内でのみ徐々に変化することであり、これにより、反応器内の流量を制御しやすくする。粘度の、短い距離での大幅な上昇は避けられ、この反応により放出される熱は、反応器において均一に分散される。流量の増加及び好ましくは存在する混合要素のために、反応器からの熱除去の速度は著しく向上し、反応条件はさらに制御しやすくなる。より具体的には、高い流量及び混合要素の組み合わせにより、温度の均一性が向上し、したがって、ループ反応器における温度の分布がより一層均一になる。これは、滞留時間の分布も狭める。ホットスポットは避けられるので、ポリマーの変色が少なくなる。40

#### 【0022】

予め重合される反応混合物は、ループ反応器から連続的に取り出され、プラグ流反応器に連続的に供給され、少なくとも90%の転嫁率までさらに重合される。好ましくは静的混合要素及び/又は熱交換設備を備えているプラグ流反応器において、高度な転化率に至るまで重合を完遂させることができる。プラグ流反応器における、静的混合要素及び/又は熱交換設備の使用により、さらに強力な混合及び均一な温度分布が得られる。このため、分子量の分布、転化率、及び滞留時間の分布は、いずれも厳密に制御できる。さらに、50

プラグ流反応器に沿った反応の温度プロファイルは、高度に制御でき、重合プロセスの最適化が可能となる。

【 0 0 2 3 】

本方法の別的好ましい実施形態において、本方法は、未反応の環状オリゴマー又は他の揮発性成分が、ポリエステルポリマー組成物から除去される、後続の脱揮工程をさらに含む。好ましくは、脱揮工程は、真空及び／又は不活性雰囲気パージを使用して、溶融した状態で行われる。ポリエステルポリマー組成物に存在する未転化モノマー又はオリゴマー化学種のいずれかを含む、低分子量の残留化学種は、後続の熱加工、例えば押出又は成形中に変色及び／又は分子量減少を生じ得る。低分子量の残留化学種により、成形中の沈着(plate-out)も生じ得る、又は、高濃度で、ポリエステルポリマー組成物の機械的性質の劣化さえも生じ得る。本発明の方法は、高度な転化率による利益を全般的に有し、プロセス中に大量の揮発性成分を生成しないが、それにもかかわらず、環状ポリエステルオリゴマーに少量が不純物として存在し得る、及び／又は開環重合工程中に形成され得る。したがってこれらの他の揮発性化学種、並びに十分に低分子量の、残留する可能性があるあらゆる未反応オリゴマーは、開環重合工程後の脱揮工程により有利に除去されうる。本発明の利点の1つは、典型的には高分子量環状ポリエステルオリゴマーを反応物として適正に使用することが注目され、最終生成物であるポリマー組成物にて未転化のままである場合、そのような高分子量化学種は、劣化、変色又は沈着に起因する大きな問題を示す傾向はない。

10

[ 0 0 2 4 ]

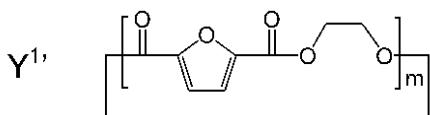
本方法の関連した好ましい実施形態において、1つ又は複数の押出機、好ましくは二軸スクリュー押出機、ワイプトフィルム蒸発器、流下膜式蒸発器、回転脱揮装置、回転円盤脱揮装置、遠心分離脱揮装置、平板脱揮装置、特設の分散路を有する静的膨張チャンバ、又はそれらの組み合わせで脱揮工程が行われる。そのような脱揮設備は、高度に粘性のポリマー溶融物から残留環状オリゴマー及び他の揮発性成分を除去するために有効である。

20

[ 0 0 2 5 ]

本方法のさらに別の好ましい実施形態において、構造Y<sup>1</sup>を含む環状ポリエステルオリゴマーは、特定の構造

【化 5】

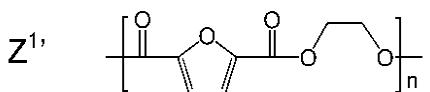


30

(式中、 $m$ が、既に定義されている通りである)

を含み、フラン単位を有し且つ構造 $Z^1$ を含むポリエステルポリマーは、特定の構造

【化 6】



10

(式中、 $n$  が既に定義されている通りである)

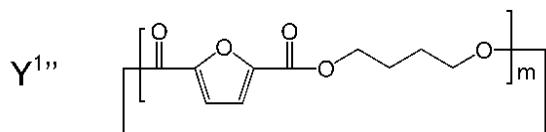
を含む。この方法は、ポリ(2,5-エチレンフランジカルボキシラート)(P EF)を生成する利点を有し、これは、最も重要な商用のポリエステルであるポリ(エチレンテレフタラート)(P ET)の複素環同族体である。P EFは、現在パイロット規模の開発中であり、包装及びボトル用途のP ETに対するバイオベース代用物として有望であることが示されている。

[ 0 0 2 6 ]

本方法の他の好ましい代替実施形態において、構造 Y<sup>1</sup> を含む環状ポリエステルオリゴマーは、特定の構造

50

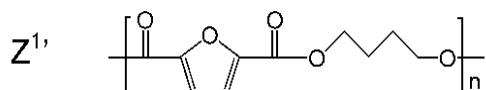
## 【化7】



(式中、 $m$ が既に定義されている通りである)

を含み、フラン単位を有し且つ構造 $Z^1$ を含むポリエステルポリマーは、特定の構造

## 【化8】



10

(式中、 $n$ が既に定義されている通りである)

を含む。この方法は、ポリ(2,5-ブチレンフランジカルボキシラート)(PBF)を生成する利点を有し、これは別の重要な商用のポリエステルであるポリ(ブチレンテレフタラート)(PBT)の複素環同族体である。PBTは、優れた機械的及び電気的性質を有し、非常に強い化学的耐性を備え、PBFは、バイオベース代用物として関心を集めている。

## 【0027】

20

本方法のこれらの2つの好ましい代替実施形態に関連して、その利点を共有するのは、(A)フラン単位を有するポリエステルポリマーが、より具体的には構造 $Z^1'$ を含み、環状ポリエステルオリゴマーが、より具体的には構造 $Y^1'$ を含み、又は(B)フラン単位を有するポリエステルポリマーが、より具体的には構造 $Z^1''$ を含み、環状ポリエステルオリゴマーが、より具体的には構造 $Y^1''$ を含む、ポリエステルポリマー組成物の好ましい実施形態である。

## 【0028】

本発明のポリエステルポリマー組成物の別の好ましい実施形態は、ポリエステルポリマーが3未満、好ましくは2.5、最も好ましくは2.1の多分散度を有する実施形態である。

30

## 【0029】

本発明のさらなる態様は、押出、射出成形、又は吹込み成形における本発明のポリエステルポリマー組成物の使用を含む。その結果、そのような使用は、本発明の組成物及び方法に関して既に論じられている利点から、利益となる。

## 【0030】

当業者は、本発明の様々なクレーム及び実施形態の主題の組み合わせは、そのような組み合わせが技術的に実行可能な限りで、本発明において限定されずに行い得ることを理解するであろう。この組み合わせにおいて、クレームいずれか1つの主題は、他のクレーム1つ又は複数の主題と組み合わせることができる。主題のこの組み合わせにおいて、方法クレームいずれか1つの主題は、他の方法クレーム1つ若しくは複数の主題、又は組成物クレーム1つ若しくは複数の主題、又は方法クレーム及び組成物クレーム1つ若しくは複数の混合の主題と組み合わせることができる。類推により、組成物クレームいずれか1つの主題は、他の組成物クレーム1つ若しくは複数の主題、又は方法クレーム1つ若しくは複数の主題、又は方法クレーム及びシステム(system)クレーム1つ若しくは複数の混合の主題と組み合わせができる。

40

## 【0031】

当業者は、本発明の様々な実施形態の主題の組み合わせは、そのような組み合わせが技術的に実行可能な限りで、本発明において限定されずにやはり行き得ることを理解するであろう。

## 【0032】

50

本発明を、本発明の様々な実施形態及び図を参照して以下でより詳細に説明する。概略図は以下の通りである。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】環状ポリエステルオリゴマーY<sup>1</sup>から、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>を含むポリエステルポリマーを合成する反応スキームを示す図である。

【図2】環状ポリエステルオリゴマーY<sup>2</sup>から、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>2</sup>を含むポリエステルポリマーを合成する反応スキームを示す図である。

【図3】環状ポリエステルオリゴマーY<sup>1'</sup>から、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1'</sup>を含む特定のポリエステルポリマーを合成する反応スキームを示す図である。  
10

【図4】環状ポリエステルオリゴマーY<sup>1''</sup>から、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1''</sup>を含む特定のポリエステルポリマーを合成する反応スキームを示す図である。

【図5】対応する環状ポリエステルオリゴマーから、フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物を調製するための、本発明による方法の実行に適している装置の概略図（原寸に比例していない）である。

【図6】例1：ポリエステルポリマー組成物（Z<sup>1'</sup>の実施形態）の<sup>1</sup>H NMRスペクトル（400MHz、d-TFA、25）を示す図である。

【図7】例1：a) 50から250の間の温度範囲（2度目の熱走査）で環状ポリエステルオリゴマー組成物（Y<sup>1'</sup>の実施形態）についてのDSCトレース；b) 30から250の間での温度範囲（2度目の熱走査）でポリエステルポリマー組成物（Z<sup>1'</sup>の実施形態）についてのDSCトレースを示す図である。  
20

【図8】例2：ポリエステルポリマー組成物（Z<sup>1''</sup>の実施形態）の<sup>1</sup>H NMRスペクトル（400MHz、d-TFA、25）を示す図である。

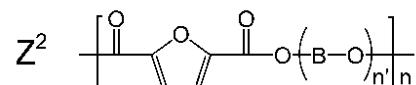
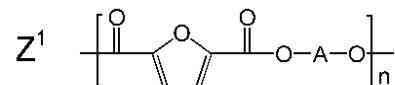
【図9】例2：a) 25から200の間の温度範囲（2度目の熱走査）で環状ポリエステルオリゴマー組成物（Y<sup>1''</sup>の実施形態）についてのDSCトレース；b) 0から200の間の温度範囲（2度目の熱走査）でポリエステルポリマー組成物（Z<sup>1''</sup>の実施形態）についてのDSCトレースを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

権利主張する本発明は、フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物を調製する方法であって、フラン単位を有するポリエステルポリマーが、構造Z<sup>1</sup>又はZ<sup>2</sup>  
30

【化9】



（式中、n'は1から20、好ましくは2から10の整数であり、nは10から1,000,000の整数である）

を含む、方法に関する。

【0035】

本発明のポリエステルポリマー組成物は、具体的に限定されず、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>又はZ<sup>2</sup>を含むポリエステルポリマーに加えて、他の成分を含み得る。例えば、ポリエステルポリマー組成物は、少量の、未反応及び/又は未除去の反応成分、例えば環状オリゴマー、触媒、開始剤、触媒クエンチ剤、エンドキャッピング剤又は溶媒の1種又  
40

は複数種をさらに含み得る。さらに、ポリエステルポリマー組成物は、反応成分の1つに異物として導入される、又は開環重合工程、若しくは任意の追加の工程、例えば後続の脱揮工程中における副反応に起因して形成される低濃度の不純物をさらに含み得る。最終的に、ポリエステルポリマー組成物は、化合中にポリマーに加えられる追加の成分、例えば典型的なポリマー添加剤（可塑剤、流動性改良剤、放出剤、又は、酸化、熱分解、光もしくはUV放射線に対する安定剤など）をさらに含み得る。当業者は、様々なポリマーの好みしい性質を組み合わせるために、他のポリマーとのブレンドも本発明の範囲内にあるものとして考慮されることを理解するであろう。

## 【0036】

本発明のポリエステルポリマー組成物の利点の1つは、ポリエステルを調製する従来技術の方法、例えば二酸及びジオール又はアシドールモノマーの直接反応とは対照的に、本発明の組成物は、そのような二酸、ジオール、又はアシドールモノマーの残留物をほとんど、又はまったく含有しないということである。一実施形態において、二酸、ジオール又はアシドールモノマーの含有量は、1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満、最も好ましくは、FTIR若しくはNMR分光法又は可溶性化学種の抽出、続いてGC-MS又はHPLC分析で検出され得ない。本出願では、二酸、ジオール、又はアシドールモノマーの含有量は、可溶性化学種の抽出、続いてGC-MS分析により測定した含有量とみなす。

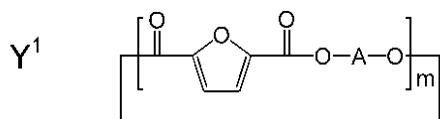
## 【0037】

本発明の方法は、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>又はZ<sup>2</sup>を含むポリエステルポリマーを得るために十分な反応温度及び反応時間の条件下にて、開環重合工程において、触媒の存在下で、環状ポリエステルオリゴマーを反応させる工程を含む。

## 【0038】

一実施形態において、図1の反応スキームに示されているように、環状ポリエステルオリゴマーは、構造Y<sup>1</sup>

## 【化10】



10

20

30

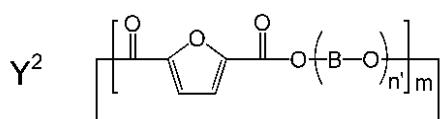
（式中、基Aのそれぞれは、任意選択で置換されている直鎖、分岐若しくは環状アルキル、フェニル、アリール又はアルキルアリール基であり、mは1から20、好ましくは2から15、最も好ましくは3から10の整数である）

を含み、ポリエステルポリマーは、構造Z<sup>1</sup>（式中、Aは既に定義された通りであり、nは10から1,000,000の整数である）を含む。

## 【0039】

代替実施形態において、図2の反応スキームにおいて示されているように、環状ポリエステルオリゴマーは、構造Y<sup>2</sup>

## 【化11】



40

（式中、基Bのそれぞれは、任意選択で置換されている直鎖、分岐若しくは環状アルキル、フェニル、アリール又はアルキルアリール基であり、mは1から20、好ましくは2から15、最も好ましくは3から10の整数である）

を含み、ポリエステルポリマーは、構造Z<sup>2</sup>（式中、B、n'及びnは既に定義されている通りである）を含む。

50

## 【0040】

図3は、環状ポリエステルオリゴマーY<sup>1</sup>から、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>を含む特定のポリエステルポリマーを合成する反応スキームを示し、図4は、環状ポリエステルオリゴマーY<sup>1</sup>から、フラン単位を有し且つ構造Z<sup>1</sup>を含む特定のポリエステルポリマーを合成する反応スキームを示し、m及びnは、いずれの図についても既に定義されている通りである。

## 【0041】

本発明の環状ポリエステルオリゴマーは、具体的には限定されず、構造Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>又はY<sup>1</sup>に加えて他の成分を含み得る。例えば、環状ポリエステルオリゴマーは、環状ポリエステルオリゴマー調製に使用される低濃度の不純物、例えば直鎖オリゴマー、残留触媒、水、溶媒又は未反応の二酸、ジオール、若しくはアシドール試薬を含有し得る。環状ポリエステルオリゴマーにおけるこれらの不純物の量は、環状ポリエステルオリゴマーの合計質量に基づいて、好ましくは10質量%未満、より好ましくは5質量%未満、最も好ましくは1質量%未満である。10

## 【0042】

開環重合方法は、例えば、「開環重合ハンドブック(Hand book of Ring-Opening Polymerization)」、P. Dubois、O. Coulombier及びJ.-M. Roquez著、2009年、Wiley-VCH刊、Weinheim (ISBN 978-3-527-31953-4)又は「開環重合：速度論、機構及び合成(Ring-Opening Polymerization: Kinetics, Mechanisms, and Synthesis)」、ACS Symposium Series 286、J. E. McGrath著、1985年、ACS刊 (ISBN-13: 978-0894645464)で開示されているように、当業界で周知である。20

## 【0043】

別段に示されない限り、従来の開環重合方法及びそれらの様々な試薬、操作パラメータ並びに条件が、本発明による方法、及び構造Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>又はY<sup>1</sup>を含む環状ポリエステルオリゴマーの利用に使用できる。

## 【0044】

開環重合工程において、フラン単位を有するポリエステルポリマーを得るために十分な反応温度及び反応時間の条件は、具体的に限定されない。ここでは、十分という語は、反応温度及び時間が開環反応を発生させるために十分であり、その結果、発明の規定範囲内のn値を有するポリマーが環状オリゴマーから生成されることを意味する。当業者は、適切な特定の反応温度及び反応時間は、反応温度及び時間の間ににおける相互作用のためにやや変化し得ることを理解するであろう。30

## 【0045】

例えば、反応温度の上昇により、短時間で反応を起こすことができ、又は反応時間の増加により、より低い反応温度を使用できる。より低い分子量のポリエステルポリマーを生成する予定である場合、及び/又は環状ポリエステルオリゴマーのポリマーへのより低度な転化が許容され得る場合は、より低い反応温度及び/又はより短い反応時間が、適切になり得る。或いは、より高い分子量のポリエステルポリマーを生成する予定である場合、及び/又は環状ポリエステルオリゴマーのより高度な転化が望ましい場合、より高い反応温度及び/又はより長い反応時間が、適切になり得る。40

## 【0046】

さらにより有効な触媒若しくはより高い濃度の触媒の使用、又は任意の開始剤の使用により、使用される反応条件はより温和にできる（例えばより低い反応温度及びより短い反応時間にできる）。反対に不純物が存在する場合、特に触媒をクエンチする、又は鎖成長を妨害する不純物は、より強力な反応条件を必要とすることがある。

## 【0047】

一実施形態において、反応温度は25から350、好ましくは80から300、最も好50

ましくは110から280であり、反応時間は10から300、好ましくは、20から240、最も好ましくは30から180分である。ある具体的な実施形態において、これらの開示された範囲のいずれかを組み合わせることにより得られる、様々な特定の温度及び時間範囲の組み合わせが使用され得る。

#### 【0048】

本発明を行うとき、環状ポリエステルオリゴマーの、対応するポリマー形態への重合を触媒できるいかなる触媒も使用され得る。本発明における使用に適切な触媒は、環状エステルの重合用に当業界で公知のもの、例えば塩基、好ましくは金属アルコキシド又はルイス酸触媒である。ルイス酸触媒は、1種超の安定な酸化状態を有する金属イオンを含む金属配位化合物であってよい。この種類の触媒のうち、スズ-又は亜鉛-又はアルミニウム-又はチタンを含有する化合物が好ましく、それらのうちアルコキシド及びカルボキシラートがより好ましく、スズオクトアートが最も好ましい触媒である。環状ポリエステルオリゴマーは、触媒と混合される場合、固相であり得る。しかし、環状ポリエステルオリゴマーを溶融相の形態に転換し、次いで、その後触媒を加えることが好ましい。

#### 【0049】

開環重合工程は、好ましくは、少なくとも1つ又は複数のヒドロキシル基を有する任意の開始剤の存在下で行う。開始剤は具体的に限定されず、一実施形態において、水、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-デカノール、イソデシルアルコール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、2-メチル-2-プロパノール、4-フェニル-2-ブタノール、1,3-プロパンジオール及びペンタエリトロールからなる群から選択される。

#### 【0050】

触媒及び開始剤の特定の組み合わせは、特に有効であり、その使用は好ましいことが証明されている。好ましい一実施形態において、触媒はルイス酸触媒、好ましくはスズ若しくは亜鉛又はアルミニウム若しくはチタンアルコキシド若しくはカルボキシラートであり、開始剤が存在し、水、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-デカノール、イソデシルアルコール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、2-メチル-2-プロパノール、4-フェニル-2-ブタノール、1,3-プロパンジオール及びペンタエリトロールからなる群から選択される。より具体的な好ましい実施形態において、ルイス酸触媒は、スズオクトアートであり、開始剤は1-オクタノール又は2-エチルヘキサノールである。

#### 【0051】

本発明の方法における触媒の量は、具体的に限定されない。一般に、触媒の量は、選択した反応温度及び時間において開環反応を発生させるために十分なものであり、その結果、発明の規定範囲内のn値を有するポリマーが、環状オリゴマーから生成される。一実施形態において、触媒は、環状ポリエステルオリゴマーの質量に対して、1 ppmから1質量%、好ましくは10から1,000 ppm、より好ましくは50から500 ppmの量で存在する。同様に、任意の開始剤の量は、具体的に限定されず、一実施形態において、開始剤は、環状ポリエステルオリゴマー1kg当たり1から100、好ましくは10から50mmolの量で存在する。触媒及び開始剤の濃度は、環状ポリエステルオリゴマーの質量又は質量流量に対して、これらの試薬が使用される質量又は質量流量の割合によって容易に決定できる。

#### 【0052】

本発明のポリエステルポリマー組成物を調製する方法は、具体的に限定されず、バッチ式、半連続式又は連続式で実施され得る。本発明のポリエステルポリマー組成物の調製に適している重合方法は、2つの群、すなわち溶媒の存在下の重合、例えば懸濁重合、沈殿重合または乳化重合、並びに、実質的に溶媒を伴わない重合、例えば、環状オリゴマー及びポリマーの溶融温度を上回る温度で実行される溶融重合、又はポリマーの溶融温度未満の温度で実行される塊状重合に分けることができる。いくつかの実施形態において、後者は、溶融した状態では達成できない値に平均分子量を上昇させるために、溶融重合の後で

10

20

30

40

50

固相の後重合 (solid-state post-polymerization: S SP) を施すことができる。

#### 【0053】

本発明の方法の実行に適している装置は、具体的には限定されない。例えば、バッチ反応器、連続攪拌槽型反応器、プラグ流反応器及びそれらのいずれかの組み合わせ（例えば攪拌槽型反応器のカスケード）が使用できる。

#### 【0054】

一実施形態において、開環重合工程は、ループ反応器(100)、及びプラグ流反応器(200)で行われ、反応器(100)及び(200)の一方又は両方は、好ましくは、静的混合要素(static mixing elements)及び伝熱設備を備えている。適切な静的混合要素は、US4,314,606及びUS2008/0219086に記載されている。静的混合要素の使用により、伝熱設備により得られる反応熱を最適に除去することと合わせて、重合された生成物を含む反応混合物の良好な均一性を確保される。

10

#### 【0055】

そのようなループ反応器において、加えられる環状ポリエステルオリゴマー及び触媒は、反応器に既に存在する部分的に重合した生成物と密接に混合される。この有益な結果の1つは、反応混合物のレオロジー挙動がループ反応器内でのみ徐々に変化し、したがって反応器内の流量を制御しやすいということである。

#### 【0056】

20

ループ反応器において、反応混合物は予め重合される。連続混合反応器における転化率は、一般的に少なくとも5重量%、より具体的には少なくとも10重量%である。転化率は、40重量%に達し、50重量%に達することさえある。転化率は、一般的に90重量%未満、より具体的には多くとも85重量%である。転化率は、重量%で表現された、全体の反応混合物（例えば直鎖形態ポリマー+環状形態オリゴマー）の重量に対する直鎖形態ポリマーの重量として定義されている。連続混合反応器を対象とするときの理想的な転化率は、他の要因の中でも、反応混合物の粘度に依存する。

#### 【0057】

予め重合された反応混合物は、ループ反応器から連続的に取り出され、プラグ流反応器に連続的に供給され、好ましくは、少なくとも90%の転化率にさらに重合される。好ましくは静的混合要素及び伝熱設備を備えるプラグ流反応器において、転化率が高度になるまで、重合を優先的に仕上げることができる。さらに強力な混合、及び均一且つ制御できる温度の分布により、重合方法の最適化が可能となる。

30

#### 【0058】

ポリエステルポリマー組成物中に相当量の未反応の環状ポリエステルオリゴマー又は他の揮発性化学種が存在することによって、ポリマー組成物の機械的性質及び加工挙動に有害に影響を及ぼすことがあるので、ポリマー組成物はまた、好ましくは、脱揮工程にかけられる。先に述べたように、相対的に高分子量であるため、未反応の環状ポリエステルオリゴマーの大半は、さほど揮発性ではない。遊離酸又はヒドロキシル基の欠如のため、未反応の環状ポリエステルオリゴマーが存在することは、一般的にポリマー組成物の性質に有害ではない。したがって、好ましい実施形態において、本方法は後続の脱揮工程をさらに含み、その脱揮工程では、未反応の環状オリゴマー又は好ましくは他の揮発性成分が、開環重合工程から得られるフラン単位を有するポリエステルポリマーから除去され、さらに、脱揮工程は、好ましくは真空及び/又は不活性雰囲気のページを使用して、溶融した状態で行われる。代替実施形態において、未反応の環状ポリエステルオリゴマー、又は他の揮発性化学種は、適切な溶媒を用いた抽出、又は溶液からの沈殿、又は適切なカラム若しくはベッド（床）による処理により除去され得る。

40

#### 【0059】

脱揮工程を実行して、揮発性物質、特に遊離したモノマー化学種、未反応の反応物、不純物、又は分解生成物を、溶融又は固体ポリマー組成物から除去する。揮発性物質は、減

50

圧下、例えば真空下、好ましくは 10 mbar 未満にて好ましくは上昇した温度で除去される。さらに、溶融した液相において、ポリマー組成物に不活性ガスを通過させてバージすることができる。

#### 【0060】

脱揮工程後に得られるポリエステルポリマー組成物である生成物において、環状ポリエステルオリゴマーは、一般的に、2重量%未満の量、より具体的には1重量%未満の量、より一層具体的には0.5重量%未満の量で存在する。

#### 【0061】

脱揮器の例は、押出機、特に二軸スクリュー押出機、ワイヤトフィルム蒸発器、流下膜式蒸発器、回転脱揮装置、回転円盤脱揮装置、遠心分離脱揮装置、平板脱揮装置、及び特設の分散路を伴う静的膨張チャンバ（例えば、EP 1800724に記載されているSuzerの脱揮技術）を含む。静的膨張チャンバの使用が好ましいと考えられる。様々な段階の脱揮及び／又は様々な種類の装置の組み合わせも可能である。ストリッピングガス、例えば窒素は、脱揮を促進するために、1つ又はいくつかの段階に加えられ得る。脱揮はまた、固相の後重合設備において、又は、固体ペレット化したポリエステルポリマー組成物である生成物を、真空下で乾燥させることによって、又は、例えば、回転乾燥器中に不活性ガス流で乾燥させることによって実施され得る。任意選択で、結晶化工程は、乾燥工程の前に行うことができる。

10

#### 【0062】

図5は、商業規模で経済的に魅力的な手段にて、環状ポリエステルオリゴマーから高分子量のポリエステルポリマー組成物を高い品質で調製する、連続プロセスに適している好ましい装置の概略図を示す。図5において、連続した重合装置1の実施形態が描写されており、これは、注入口2、ループ反応器3、プラグ流反応器4並びに脱揮槽5及び6を含有する二段階真空脱揮ユニット、並びに流出口7を含む。この種類の連続重合装置は、公報番号WO 2010/012770-A1の国際特許出願により詳細に記載されている。

20

#### 【0063】

ポリエステルポリマー組成物が調製されるはずの環状ポリエステルオリゴマー、及び重合触媒は、溶融形態で混合され、注入口2を経由して重合装置へと加えられる。混合物の温度は、混合物が液体形態で留まるように選択される。少なくとも1つ又は複数のヒドロキシル基を有する開始剤が加えられる場合は、それらは系内で同一の位置に、例えばアルコールとして導入され得る。混合物を連続した経路で運搬し、ループ反応器3内で循環させる。部分的に重合した混合物の一部を、ループ反応器3から分離し、プラグ流反応器4を通して連続した経路で運搬する。いくつかの実施形態において、ループ中の再循環比は、1から50の間、好ましくは2から20の間であり、2から4の間がより好ましい。本出願において、「再循環比」という用語は、ループ反応器の低部における流量及びループ反応器に供給される新しいモノマー流の流量の間の比と定義される。反応条件（温度、流速、触媒濃度など）は、反応混合物における環状ポリエステルオリゴマーの転化が、（ほとんど）完了され、プラグ流反応器4の末端で対応するポリマーとほぼ平衡となるように選択される。ループ及びプラグ流反応器のいずれも、異なる温度を有する異なる区域に小分けしてよい。その結果、ポリエステルポリマー組成物は槽5及び6で脱揮され、流出口7を経由して重合装置1から除去される。

30

#### 【0064】

除去した後で、ポリエステルポリマー組成物に、第2の操作、例えば化合（コンパウンドィング）、ブレンド、ペレット化、押出、成形、又はこれらの作業の様々な組み合わせを施すことができる。

#### 【0065】

本発明は、フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物に関し、フラン単位を有するポリエステルポリマーは、構造Z<sup>1</sup>又はZ<sup>2</sup>を含み、上記の方法を用いてポリエステルポリマー組成物が得られる。前記ポリエステルポリマー組成物は、フラン単位を有するポリエステルポリマーが、ポリスチレン標準物質に対して、ゲ

40

50

ル浸透クロマトグラフィー（ G P C、サイズ排除クロマトグラフィーとも呼ばれる）により測定して 10 , 0 0 0 から 10 , 0 0 0 , 0 0 0 g / mol の間の数平均モル質量 ( M<sub>n</sub> ) を有することを特徴とする。そのようなポリマーは、本出願により提示される大半の必要性に応じることができる。ポリエステルポリマー組成物の M<sub>n</sub> は、好ましくは少なくとも 30 , 0 0 0 、より一層好ましくは少なくとも 50 , 0 0 0 g / mol である。モル質量の上限は、本発明による方法には重大ではない。一般的に、これは、500 , 0 0 0 g / mol 未満、より具体的には 300 , 0 0 0 g / mol 未満である。

#### 【 0 0 6 6 】

本発明のポリエステルポリマー組成物は、組成物中好ましくは 5 重量 % 未満、より好ましくは 1 重量 % 未満、より好ましくは 0 . 5 重量 % 未満の濃度の、構造 Y<sup>1</sup> 又は Y<sup>2</sup> を含む環状ポリエステルオリゴマーをさらに含む。組成物中の環状ポリエステルオリゴマーの濃度は、先に記載されているように、当業界で公知の分析法により測定できる。

#### 【 0 0 6 7 】

ポリエステルポリマー組成物の好ましい実施形態において、フラン単位を有し且つ構造 Z<sup>1</sup> 又は Z<sup>2</sup> を含むポリエステルポリマーはまた、3 未満、好ましくは 2 . 5 、最も好ましくは 2 . 1 の多分散度を有する。

#### 【 0 0 6 8 】

組成物の別の好ましい実施形態において、( A ) フラン単位を有するポリエステルポリマーは、より具体的には構造 Z<sub>1'</sub> を含み、環状ポリエステルオリゴマーは、より具体的には構造 Y<sub>1'</sub> を含み、又は( B ) フラン単位を有するポリエステルポリマーは、より具体的には構造 Z<sub>1''</sub> を含み、環状ポリエステルオリゴマーは、より具体的には構造 Y<sub>1''</sub> を含む。

#### 【 0 0 6 9 】

本発明のさらに別の態様は、押出、射出成形又は吹込み成形における本発明のポリエステルポリマー組成物の使用である。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 7 0 】

以下の例は、本明細書において権利請求される方法、ポリエステルポリマー組成物、及び使用がどのように評価されるかについて詳細な説明を当業者に示すために明記されており、それらは、本発明者らが、自分たちの発明とみなすものの範囲を限定することを意図していない。

#### 【 0 0 7 1 】

これらの例では、以下の特徴づけの方法及びパラメータを、その例で調製されるポリエステルポリマー組成物の特徴づけに使用した。

#### 【 0 0 7 2 】

##### <sup>1</sup> H N M R

B r u k e r A V 4 0 0 分光計を行い、周波数 4 0 0 M H z で作動させ、溶媒として d - T F A を使用して測定を行った。

#### 【 0 0 7 3 】

##### M A L D I - T O F

マトリックスは T - 2 - [ 3 - ( 4 - t - ブチル - フェニル ) - 2 - メチル - 2 - プロペニリデン ] マロノニトリル ( D C T B ) + N a M i c k s 1 0 : 1 であり、機器の種類は、B r u k e r D a l t o n i c s U l t r a f l e x I I であり、収集 ( a c q u i s i t i o n ) モードはリフレクタであった。

#### 【 0 0 7 4 】

##### D S C

示差走査熱量計「M e t t l e r T o l e d o P o l y m e r D S C」又は「P e r k i n E l m e r D S C 8 0 0 0 」で分析を行い、インジウム標準物質を用いて較正した。標準的なアルミニウムパンを分析に使用した。

#### 【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

50

例1：ポリエステルポリマー組成物（Z<sup>1</sup>の実施形態）

この例には、図3で示されているポリエステルポリマーの調製が記載される。Mettler Toledo Polymer DSCでこの反応を行った。乾燥テトラヒドロフラン（THF）に溶解したPEF環式化合物の溶液に対して0.1mol%の比で、テトラキス（2-エチルヘキシル）チタナートを加えた。真空蒸発によりTHFを除去し、生じた固体混合物を窒素下でグローブボックスに移した。40μLアルミニウムDSCパン中で15mgの得られた固体を秤量し、これに不活性雰囲気下で封をした。DSC機器にてパンを15分間にわたり270℃に加熱した。15分後、パンを室温に冷却し、開封し、固体残留物をトリフルオロ酢酸（TFA）に溶解した。THFを添加することにより、溶液からポリエステルポリマーを沈殿させた。混合物を遠心分離し、デカンテーションにより上澄みを除去した。分離手順をもう2回繰り返した。PEFポリエステルポリマー（Z<sup>1</sup>）の精製した混合物からなる残った固体残留物を、最終的に真空下で乾燥させ、分析した。図6及び7bは、Z<sup>1</sup>（PEFポリエステルポリマー）の実施形態について、代表的な<sup>1</sup>H NMRスペクトル及びDSCトレースをそれぞれ特徴づける。

## 【0076】

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, d-TFA, 25℃) : δ = 4.06 (H<sup>a</sup>)、4.90 (H<sup>a</sup>+H<sup>b</sup>)、7.48 (H<sup>b</sup>+H<sup>c</sup>+H<sup>d</sup>)、原子のラベリングに関しては図6を参照されたい；MALDI-TOF-MS: m/z (HO-[M]<sub>n</sub>-C(=O)C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>OOC(=O)OHに対して、[M] = [C(=O)C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>OOC(=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>による) : 1271.45 ([M<sub>6</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 1271.13)、1453.53 ([M<sub>7</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 1453.15)、1635.56 ([M<sub>8</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 1635.17)、1817.56 ([M<sub>9</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 1817.19)；1999.54 ([M<sub>10</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 1999.21)、2181.48 ([M<sub>11</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 2181.23)、2363.39 ([M<sub>12</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 2363.25)、2545.29 ([M<sub>13</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 2545.28)、2728.12 ([M<sub>14</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 2727.30)、2909.97 ([M<sub>15</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 2909.32)、3091.80 ([M<sub>16</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 3093.17)、3273.58 ([M<sub>17</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 3273.36)、3455.34 ([M<sub>18</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>9</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 3455.38)、3637.14 ([M<sub>19</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>10</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 3637.40)、3818.90 ([M<sub>20</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 3819.43)、4000.58 ([M<sub>21</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>11</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 4001.45)、4182.29 ([M<sub>22</sub>+Na]<sup>+</sup>、C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>11</sub>Na<sup>+</sup>に対する計算値: 4183.47)；DSC（温度プログラム: 10℃/分で30から250℃に加熱；液体窒素で直接クエンチすることにより -196℃に冷却；30℃で較正；10℃/分で30から250℃に加熱；2度目の熱走査から得たデータ）: T<sub>g</sub> = 73であり、T<sub>冷結晶化</sub>（ピーク）= 156、T<sub>m</sub>（ピーク）= 203℃。

## 【0077】

例2：ポリエステルポリマー組成物（Z<sup>1</sup>の実施形態）

この例では、図4で示されているポリエステルポリマーの調製が記載される。Mettler Toledo Polymer DSCで反応を行った。乾燥THFに溶解させたPBF環式化合物の溶液に対して0.1mol%比でテトラキス（2-エチルヘキシル）チタナートを加えた。真空蒸発によりTHFを除去し、生じた固体混合物を窒素下でグローブボックスに移した。15mgの得られた固体を40μLアルミニウムDSCパン中

で秤量し、これに不活性雰囲気下で封をした。DSC機器にてパンを15分間にわたり270℃に加熱した。15分後、パンを室温に冷却し、開封し、固体残留物をトリフルオロ酢酸(TFA)に溶解させた。THFを添加することにより、溶液からポリエステルポリマーを沈殿させた。混合物を遠心分離し、デカンテーションにより上澄みを除去した。分離手順をもう2回繰り返した。PBFポリエステルポリマー( $Z^1$ )を精製した混合物からなる残った固体残留物は、最終的に真空下で乾燥させ、分析した。図8及び9bは、 $Z^1$ (PBFポリエステルポリマー)の実施形態について、典型的な<sup>1</sup>H NMRスペクトル及び代表的なDSCトレースをそれぞれ示す。

#### 【0078】

<sup>1</sup>H NMR(400MHz, d-TFA, 25℃) : δ = 1.46(H<sup>a</sup><sub>b</sub>)、2.19(H<sup>b</sup><sub>b</sub>+H<sup>c</sup><sub>b</sub>)、4.09(H<sup>a</sup><sub>a</sub>)、4.72(H<sup>a</sup><sub>a</sub>+H<sup>c</sup><sub>a</sub>)、7.54(H<sup>c</sup><sub>c</sub>+H<sup>a</sup><sub>c</sub>)、7.62(H<sup>a</sup><sub>c</sub>)、原子のラベリングに関しては図8を参照されたい; DSC(温度プログラム: 0℃で1分間保持; 10.00/分で0から200℃の加熱; 200℃で3分間保持; -150.00/分で200から0℃に冷却; 0℃で2分間保持; 10.00/分で0から200℃に加熱; 2度目の熱走査から得たデータ): T<sub>g</sub> = 36、T<sub>冷却結晶化(ピーク)</sub> = 94、T<sub>m(ピーク)</sub> = 170℃。

#### 【0079】

これらのさらなる例において、一連の小規模なオリゴマー化及び重合反応は、ガラスチューブ反応器で実行できる。バッチ反応器のチューブには、周囲温度及び圧力で、環状ポリエステルオリゴマー、及び触媒、及び1つ又は複数のヒドロキシル基を有する任意の開始剤を充填することができる。充填後、反応器を封止し、反応器を窒素でバージすることにより脱酸素できる。

#### 【0080】

砂浴又は油浴を使用して、反応器のチューブを加熱できる。反応器チューブの温度を段階的に上昇させることにより、開環重合を開始し、実行できる。好ましくは、反応器チューブは、重合反応中に混合される。この反応条件により、十分な反応温度及び反応時間用意して、フラン単位を有するポリエステルポリマーを得た後で、ポリエステルポリマー生成物を、反応器のチューブから除去し、分析できる。好ましくは、GPC分析を使用して、ポリエステルポリマー生成物の分子量の性質が測定され、MALDI分析を使用して、環状ポリエステルオリゴマーが、直鎖ポリエステルポリマーに転化されていることを確認できる。例えば二酸、ジオール若しくはアシドールモノマー又は分解生成物のいずれかの含有量に関わるポリエステルポリマーの組成情報は、NMR、FTIR及び/又はラマン分光法により得ることができる。そのようなモノマー及び環状ポリエステルオリゴマーの含有量は、これらの可溶性化学種の抽出、続いてGC-MS分析により測定できる。

#### 【0081】

一組の例において、フラン単位を有し且つ特定の構造 $Z^1$ を含むポリエステルポリマーは、特定の構造 $Y^1$ を含む環状ポリエステルオリゴマーから調製できる。この例では、ポリエステルオリゴマーは、触媒としてのスズオクトアート(環状オリゴマーの質量に対して500ppmの濃度の触媒)及び開始剤としての2-エチルヘキサノール(環状ポリエステルオリゴマー1kg当たり100mmol)と共に反応器に充填される。反応器を280℃の温度まで徐々に加熱し、この温度で数時間にわたり反応器を維持する。試料を反応器から20分間隔で規則的に取り出し、既に記載されているように分析した。試料分析により、環状ポリエステルオリゴマーの転化の程度、及び得られたポリエステルポリマーの分子量が、少なくとも約80%の転化が達成されるまで、漸進的に上昇することが示される。これらの分析データ、及び転化率が高度なポリマーの性質は、当業界で公知の方法により調製されるPEFのデータ及び性質、例えば、J. Ma、Y. Pang、M. Wang、J. Xu、H. Ma及びX. Nie、J. Mater. Chem.の刊行物、2012年、22、3457~3461頁で開示されているデータ及び性質に好都合に匹敵する。反応時間及び温度に応じて、そのような例を実行することにより、環状ポリエステルオリゴマーの詳細な投入量、並びに触媒及び開始剤の種類及び濃度について、望まし

10

20

30

40

50

い分子量及び転化特性を得るために十分な、必要とされる反応温度及び反応時間条件を決定できる。

### 【0082】

別の一組の例において、フラン単位を有し且つ特定の構造 Y<sup>1</sup> を含むポリエステルポリマーは、特定の構造 Y<sup>1</sup> を含む環状ポリエステルオリゴマーから調製でき、環状ポリエステルオリゴマーの詳細な投入量並びに触媒及び開始剤の種類及び濃度について、望ましい分子量及び転化特性を得るために十分な、必要とされる反応温度及び反応時間条件を決定できる。これらの分析データ及び転化率が高度なポリマーの性質は、当業界で公知の方法により調製される PBF のデータ及び性質、例えば、J. Ma、Y. Pang、M. Wang、J. Xu、H. Ma 及び X. Nie、J. Mater. Chem. の刊行物、2012 年、22、3457~3461 頁で開示されているデータ及び性質に、好都合に匹敵する。

### 【0083】

様々な実施形態が例示の目的で明記されているが、先述の説明は、本発明の範囲を限定することになるとみなすべきではない。したがって、当業者は、本発明の本質及び範囲から逸脱することなく、様々な変更、翻案及び代替手段に想到し得る。

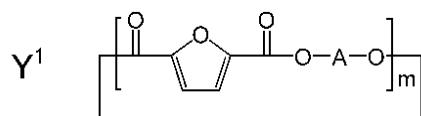
本発明に包含され得る諸態様は、以下のとおりである。

#### [ 様様 1 ]

フラン単位を有するポリエステルポリマーを含むポリエステルポリマー組成物を調製する方法であって、フラン単位を有するポリエステルポリマーを得るために十分な反応温度及び反応時間の条件下にて、開環重合工程において、触媒の存在下で環状ポリエステルオリゴマーを反応させる工程であり、

(I) 環状ポリエステルオリゴマーが、構造

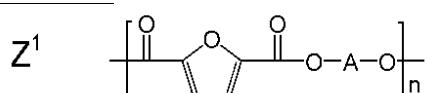
#### [ 化 1 ]



(式中、基 A のそれぞれは、任意選択で置換されている直鎖、分岐若しくは環状アルキル、フェニル、アリール又はアルキルアリール基であり、m は 1 から 20、好ましくは 2 から 15、最も好ましくは 3 から 10 の整数である)

を含み、フラン単位を有するポリエステルポリマーが、構造

#### [ 化 2 ]

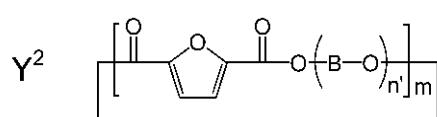


(式中、A は、既に定義されている通りであり、n は 10 から 1,000,000 の整数である)

を含む、

又は (II) 環状ポリエステルオリゴマーが、構造

#### [ 化 3 ]



(式中、基 B のそれぞれは、任意選択で置換されている直鎖、分岐若しくは環状アルキル、フェニル、アリール又はアルキルアリール基であり、n' は 1 から 20、好ましくは 2

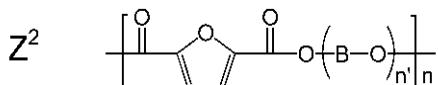
10

20

40

50

から 10 の整数、m は既に定義されている通りである )  
を含み、フラン単位を有するポリエステルポリマーが、構造  
[ 化 4 ]



( 式中、B、n' 及び n は既に定義されている通りである )  
を含む

工程を含む、上記方法。

10

[ 態様 2 ]

反応温度が 25 から 350 、好ましくは 80 から 300 、最も好ましくは 110 から 280 であり、反応時間が 10 から 300 分間、好ましくは 20 から 240 分間、最も好ましくは 30 から 180 分間である、上記態様 1 に記載の方法。

[ 態様 3 ]

触媒が、塩基、好ましくは金属アルコキシド又はルイス酸触媒から選択され、開環重合工程が、好ましくは、少なくとも 1 つ又は複数のヒドロキシル基を有する開始剤の存在下で行われる、上記態様 1 から 2 までのいずれか一項に記載の方法。

[ 態様 4 ]

触媒が、ルイス酸触媒、好ましくはスズ又は亜鉛又はアルミニウム又はチタンのアルコキシド又はカルボキシラートであり、開始剤が存在し、開始剤が、水、1 - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、1 - デカノール、イソデシルアルコール、1 - ウンデカノール、1 - ドデカノール、2 - メチル - 2 - プロパノール、4 - フェニル - 2 - ブタノール、1, 3 - プロパンジオール及びペンタエリトロールからなる群から選択される、上記態様 3 に記載の方法。

20

[ 態様 5 ]

ルイス酸触媒がスズオクトアートであり、開始剤が 1 - オクタノール又は 2 - エチルヘキサノールである、上記態様 4 に記載の方法。

[ 態様 6 ]

触媒が、環状ポリエステルオリゴマーの質量に対して、1 ppm から 1 質量 % 、好ましくは 10 から 1,000 ppm 、より好ましくは 50 から 500 ppm の量で存在する、上記態様 1 から 5 までのいずれか一項に記載の方法。

30

[ 態様 7 ]

開始剤が、環状ポリエステルオリゴマー 1 kg 当たり 1 から 100 mmol 、好ましくは 10 から 50 mmol の量で存在する、上記態様 3 から 6 までのいずれか一項に記載の方法。

[ 態様 8 ]

開環重合工程がループ反応器 (100) 及びプラグ流反応器 (200) で行われ、反応器 (100) 及び (200) の一方又は両方が、好ましくは静的混合要素及び伝熱設備を備えている、上記態様 1 から 7 までのいずれか一項に記載の方法。

40

[ 態様 9 ]

後続の脱揮工程をさらに含み、後続の脱揮工程において、開環重合工程から得られるフラン単位を有するポリエステルポリマーから未反応の環状オリゴマー又は他の揮発性成分が除去され、好ましくは脱揮工程が、真空及び / 又は不活性雰囲気のバージを使用して、溶融状態で行われる、上記態様 1 から 8 までのいずれか一項に記載の方法。

[ 態様 10 ]

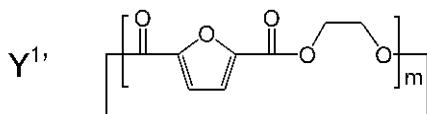
脱揮工程が、1 つ又は複数の押出機、好ましくは二軸スクリュー押出機、ワイプトフィルム蒸発器、流下膜式蒸発器、回転脱揮装置、回転円盤脱揮装置、遠心分離脱揮装置、平板脱揮装置、特設の分散路を有する静的膨張チャンバ、又はそれらの組み合わせで行われる、上記態様 9 に記載の方法。

50

[ 態 樣 1 1 ]

( A ) 構造 Y<sup>1</sup> を含む環状ポリエステルオリゴマーが、特定の構造

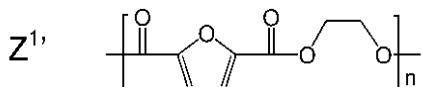
「化 5 」



(式中、 $m$ は既に定義されている通りである)

を含み、フラン単位を有し且つ構造 Z<sup>1</sup>を含むポリエステルポリマーが、特定の構造

[ 化 6 ]

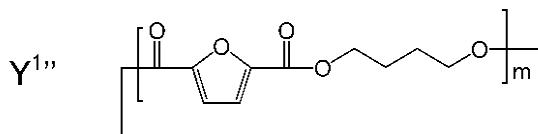


(式中、 $n$  は既に定義されている通りである)

を含む、

又は( B )構造 Y<sup>1</sup> を含む環状ポリエステルオリゴマーが、特定の構造

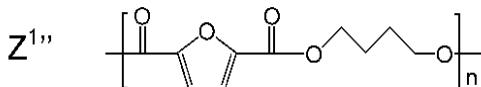
[ 化 7 ]



(式中、 $m$ は既に定義されている通りである)

を含み、フラン単位を有し且つ構造 Z<sup>1</sup> を含むポリエステルポリマーが、特定の構造

[ 化 8 ]



(式中、 $n$  は既に定義されている通りである)

を含む、

上記態様 1 から 10 までのいずれか一項に記載の方法。

「 態 樣 1 2 1

上記態様 1 から 11までのいずれか一項に記載の方法により得られる、ポリエステルポリマー組成物であって、

- フラン単位を有し且つ構造 Z<sup>1</sup> 又は Z<sup>2</sup> を含むポリエステルポリマーと、
  - 組成物中好ましくは 5 重量 % 未満、より好ましくは 1 重量 % 未満、より好ましくは 0.5 重量 % 未満の濃度の、構造 Y<sup>1</sup> 又は Y<sup>2</sup> を含む環状ポリエステルオリゴマーとを含む、ポリエステルポリマー組成物。

「 應 樣 1 3 1

フラン単位を有し且つ構造 Z<sup>1</sup> 又は Z<sup>2</sup> を含むポリエステルポリマーがまた、3未満、好ましくは2.5、最も好ましくは2.1の多分散度を有する、上記態様12に記載のポリエステルポリマー組成物。

「 態 樣 1 4 1

(A) フラン単位を有するポリエステルポリマーが、より具体的には構造Z<sup>1</sup>、を含み  
、環状ポリエステルオリゴマーが、より具体的には構造Y<sup>1</sup>、を含む、  
又は

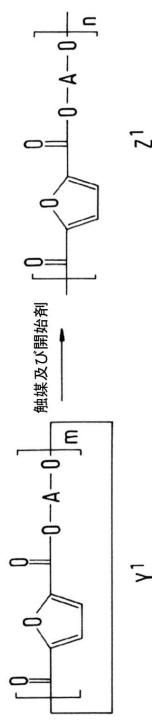
(B) フラン単位を有するポリエステルポリマーが、より具体的には構造 Z<sup>1</sup>”を含み、

環状ポリエステルオリゴマーが、より具体的には構造 Y<sup>1</sup>”を含む、  
上記態様 1 2 又は 1 3 に記載のポリエステルポリマー組成物。

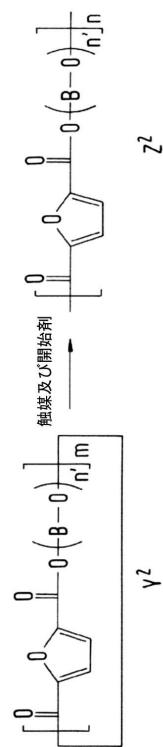
【態様 1 5】

押出、射出成形又は吹込み成形における、上記態様 1 2 から 1 4 までのいずれか一項に  
記載のポリエステルポリマー組成物の使用。

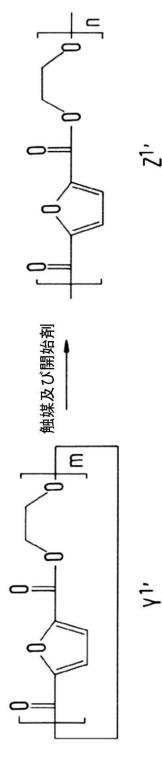
【図 1】



【図 2】



【図3】



【図4】



【図5】

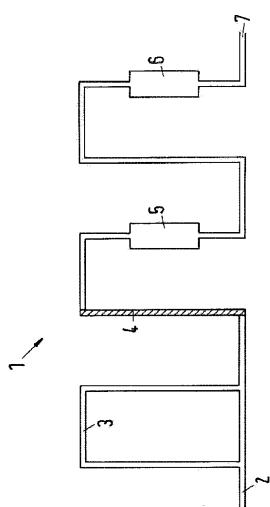


Fig.5

【図6】

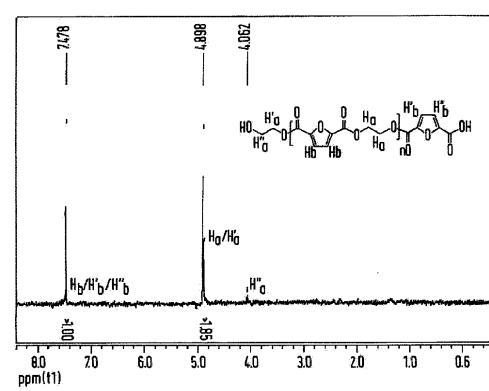
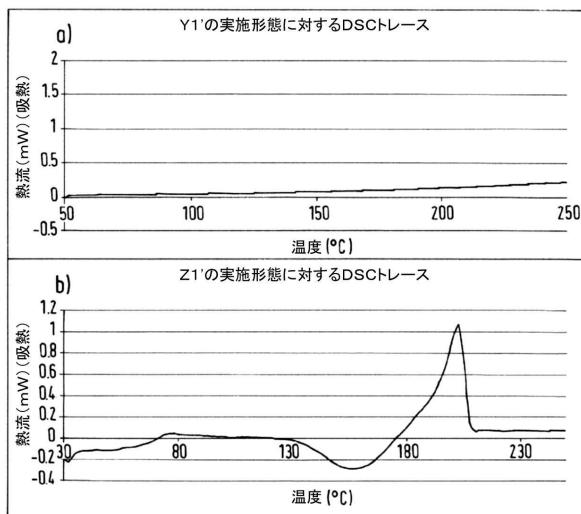


Fig.6

### 【図 7 a - 7 b】



【 四 8 】

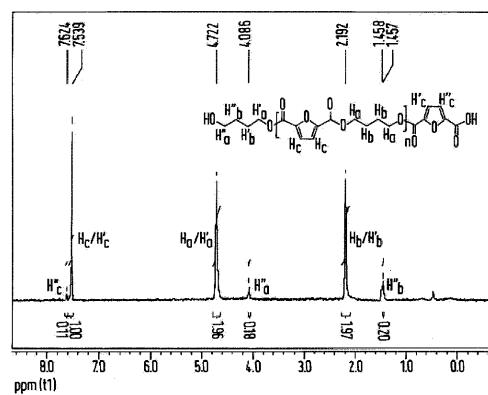
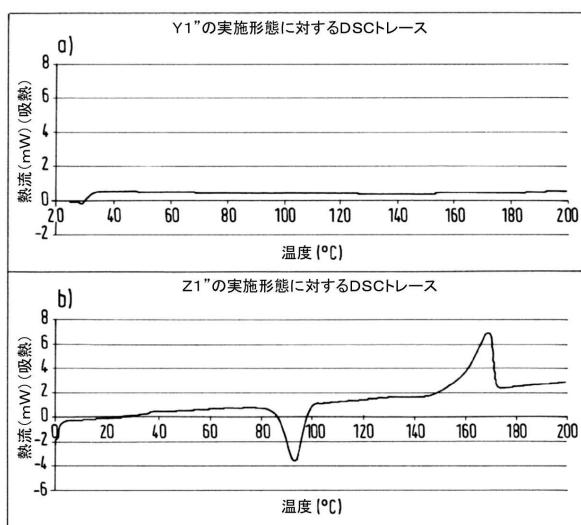


Fig.8

【図 9 a - 9 b】



---

フロントページの続き

(72)発明者 タンシーニ、フランチェスカ  
スイス国、ヴェッティンゲン、ゼミナーシュトラーセ 66  
(72)発明者 ブフィスター、ダヴィッド  
スイス国、チューリッヒ、アイスフェルトシュトラーセ 9  
(72)発明者 ストルティ、ジュゼッペ  
スイス国、チューリッヒ、オブスタークルデンシュトラーセ 63  
(72)発明者 モルビデッリ、マッシモ  
スイス国、チューリッヒ、ヴェーンタラーシュトラーセ 291

審査官 水野 明梨

(56)参考文献 特開2009-197110(JP,A)  
特開2010-254827(JP,A)  
特開2002-293903(JP,A)  
国際公開第2010/077133(WO,A1)  
米国特許第05039783(US,A)  
特表2016-512811(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 64/42