(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2008-519895
(P2008-519895A)
(43)公表日　平成20年6月12日(2008.6.12)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 63/87	(2006.01)	C08G 63/87		4F072
C08J 5/24	(2006.01)	C08J 5/24	CFD	4J029

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 27 頁）

(21)出願番号	特願2007-541299 (P2007-541299)
(86)(22)出願日	平成17年11月9日 (2005.11.9)
(85)翻訳文提出日	平成19年7月4日 (2007.7.4)
(86)国際出願番号	PCT/US2005/040641
(87)国際公開番号	WO2006/053075
(87)国際公開日	平成18年5月18日 (2006.5.18)
(31)優先権主張番号	60/626,189
(32)優先日	平成16年11月9日 (2004.11.9)
(33)優先権主張国	米国 (US)

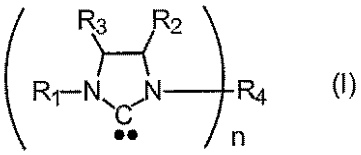
(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E．I．DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｎ－複素環式カルベン触媒を使用する巨大環状ポリエステルオリゴマーの重合

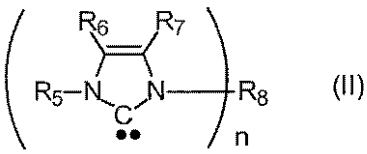
(57)【要約】
Ｎ－複素環式カルベンは、巨大環状ポリエステルオリゴマーの重合に有効な触媒である。この触媒によって迅速な重合、高いモノマー変換率、高分子量および機械的に良好な材料がもたらされる。

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



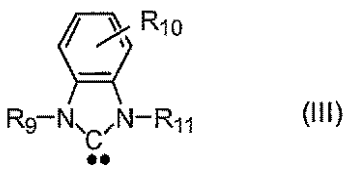
(I)

（式中、R_1は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_2およびR_3は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、R_4はR_1に等しく、そしてｎが２に等しい場合、R_4はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性ポリエステルの調製方法。
【請求項２】
少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式
【化２】



(II)

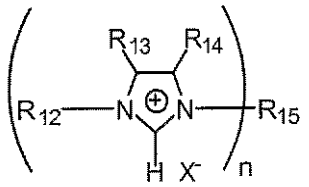
（式中、R_5は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_6およびR_7は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、R_8はR_5に等しく、そしてｎが２に等しい場合、R_8はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性ポリエステルの調製方法。
【請求項３】
少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式
【化３】



(III)

（式中、R_9およびR_{11}は、それぞれ独立して、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、そして
R_{10}は、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性ポリエステルの調製方法。
【請求項４】
少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式

【化４】



(IV)

（式中、R_{12}は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_{13}およびR_{14}は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎ＝１または２であり、
ｎ＝１である場合、R_{15}はR_{12}と同一であり、そしてｎ＝２である場合、R_{15}はアルキレン基であり、そして
Ｘは、ハロゲン、BF_4またはPF_6である）によって表されるＮ－複素環式カルベン前駆体含有触媒と接触させる工程を含むことを特徴とする熱可塑性ポリエステルの調製方法。

【請求項５】
約１８０℃～約２８０℃の温度で実行されることを特徴とする請求項１、２、３または４に記載の方法。

【請求項６】
フィラーの存在下で巨大環状ポリエステルオリゴマーをＮ－複素環式カルベン前駆体含有触媒と接触させることを特徴とする請求項１、２、３または４に記載の方法。

【請求項７】
フィラーの重量が、オリゴマーおよび触媒およびフィラーおよびいずれか他の存在する添加剤の総重量の０．１％～７０％であることを特徴とする請求項６に記載の方法。

【請求項８】
フィラーが、窒化ホウ素、ヒュームドシリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、チョップドファイバー、フライアッシュ、ガラスミクロスフィア、マイクロバルーン、砕石、ナノクレイ、直鎖状ポリマーおよびモノマーよりなる群の一つまたは複数から選択されることを特徴とする請求項６に記載の方法。

【請求項９】
巨大環状ポリエステルオリゴマーから物品を製造する方法であって、次の工程：
（ａ）少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒の１種または複数を金型に提供する工程と、
（ｂ）オリゴマーの重合が生じる温度まで金型の内容物を加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。

【請求項１０】
巨大環状ポリエステルオリゴマーが溶融され、そして金型中に射出されることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１１】
内容物が金型の内側の意図された領域上を回転するように、二軸に対して同時に金型を回転させ、内容物が加熱される前に回転を開始し、そして内容物が重合および凝固するまで金型を回転し続ける工程をさらに含むことを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１２】
触媒を含む巨大環状ポリエステルオリゴマーの層またはフィルムが、金型中で繊維状材料の乾燥層に隣接して配置され、そして金型の内容物が加熱されるときにオリゴマーおよび触媒が繊維状材料の乾燥層中に注入されることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１３】
金型が繊維状プレフォームを含有し、そして巨大環状ポリエステルオリゴマーおよび触媒がプレフォーム中に注入されることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１４】

オリゴマーおよび触媒がプレス内の上部ダイと下部ダイとの間に配置され、そして金型がオリゴマーおよび触媒によって均一に充填されるように金型のダイが一緒にプレスされることを特徴とする請求項９に記載の方法。

【請求項１５】

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

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

（ａ－２）溶液を繊維状ベース材料と接触させる工程及び、

（ａ－３）溶媒を除去する工程、

または

（ｂ－１）剥離ベース材料を提供する工程、

（ｂ－２）その上に、少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒の１種または複数の層をコーティングする工程及び、

（ｂ－３）加熱下で繊維状ベース材料に対して剥離ベース材料をプレスする工程、

または

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

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

（ｃ－３）オリゴマーを軟化させる工程及び、

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

を含むことを特徴とする方法。

【請求項１６】

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

【請求項１７】

繊維強化物品を製造するための引出成形方法であって、

（ａ）少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒の１種または複数を提供する工程、

（ｂ）繊維状ストランドを延長ダイ中に引き入れる工程、

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

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

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

を含むことを特徴とする方法。

【請求項１８】

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

【請求項１９】

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

（ａ）少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒の１種または複数を提供する工程、

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

（ｃ）繊維状ストランドをマンドレル上に巻き上げる工程及び、
（ｄ）重合が生じる温度まで巨大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程、
を含むことを特徴とする方法。
【請求項２０】
巨大環状ポリエステルオリゴマーから管状物品を製造するためのロールラッピング方法であって、
（ａ）強化繊維のシートまたはテープを、少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーならびに請求項１、２、３および／または４に記載の触媒の１種または複数で含浸させることによって、プレプレグを形成する工程、
（ｂ）マンドレル上でプレプレグを回転させる工程及び、
（ｃ）重合が生じる温度まで巨大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程、
を含むことを特徴とする方法。
【請求項２１】
触媒が前記の式によって表されることを特徴とする請求項９、１５、１７、１９または２０に記載の方法。
【請求項２２】
少なくとも１種のフィラーが巨大環状ポリエステルオリゴマーと接触して存在することを特徴とする請求項９、１５、１７、１９または２０に記載の方法。
【請求項２３】
フィラーの重量が、オリゴマーおよび触媒およびフィラーおよびいずれか他の存在する添加剤の総重量の０．１％～７０％であることを特徴とする請求項２２に記載の方法。
【請求項２４】
フィラーが、窒化ホウ素、ヒュームドシリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、チョップドファイバー、フライアッシュ、ガラスミクロスフィア、マイクロバルーン、砕石、ナノクレイ、直鎖状ポリマーおよびモノマーよりなる群の少なくとも一つであることを特徴とする請求項２２に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、巨大環状ポリエステルオリゴマーの重合に関する。特に高いモノマー変換率で急速な重合を提供し、高分子量であって機械的に良好なポリマーを製造するかかる重合のための触媒の種類に関する。
【０００２】
（関連出願の相互参照）
本願は、２００４年１１月９日出願の米国特許公報（特許文献１）の利益を主張する。これは全目的に関して、本願の一部としてそのまま援用される。
【背景技術】
【０００３】
ポリ（アルキレンテレフタレート）のような直鎖状の熱可塑性ポリエステルは一般的に既知であり、そして市販品として入手可能である。ここでは、アルキレンは典型的に２～８個の炭素原子を有する。直鎖ポリエステルは、強度、強靭性、高い光沢および溶媒耐性を含む多くの価値の高い特徴を有する。直鎖ポリエステルは、従来、ジオールと、ジカルボン酸またはその官能性誘導体、典型的に二酸ハライドまたはジエステルとの反応によって調製される。直鎖ポリエステルは、押出、圧縮成形および射出成形を含む多くの既知の技術によって製造物品へと製造され得る。
【０００４】
最近、エンジニアリング熱可塑性物質複合材のためのマトリックスとして魅力的なユニークな特性を有する巨大環状ポリエステルオリゴマーが開発されている。所望の特性は、巨大環状ポリエステルオリゴマーが低い融解粘度を示すという事実から生じ、これによって、それらを高密度の繊維状プレフォームに含浸させることが容易となり、それに続いて

ポリエステルへの重合が行なわれる。さらに特定の巨大環状ポリエステルオリゴマーは、得られるポリマーの融点より十分低い温度で融解および重合する。融解時および適切な触媒の存在下で、実質的に等温で重合および結晶化が生じ得る。

【０００５】

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

【０００６】

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

【０００７】

Ｎ－複素環式カルベンは、脂肪族ポリエステルおよびラクトンの開環重合を触媒するために使用されている。コナー（Ｃｏｎｎｏｒ）らは、Ｌ－ラクチド、ε－カプロラクトンおよびβ－ブチロラクトンの開環重合を触媒する１，３－ビス－（２，４，６－トリメチルフェニル）イミダゾール－２－イリデンの使用を実証した。アルコール開始剤の存在下、室温で、テトラヒドロフラン中で重合を実行した（非特許文献３）。

【０００８】

従って、巨大環状ポリエステルオリゴマーから直鎖ポリエステルを調製するための有効かつ効率的な高温プロセスがなお必要とされる。

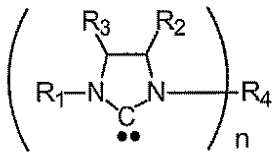
【０００９】

【特許文献１】米国仮特許出願第６０／６２６，１８９号明細書
【特許文献２】米国特許第５，０３９，７８３号明細書
【特許文献３】米国特許第５，２１４，１５８号明細書
【特許文献４】米国特許第５，２３１，１６１号明細書
【特許文献５】米国特許第５，３２１，１１７号明細書
【特許文献６】米国特許第５，４６６，７４４号明細書
【特許文献７】米国仮特許出願第６０／６２６，１８７号明細書
【特許文献８】国際公開第２００３／０９３４９１号パンフレット
【特許文献９】米国特許第５，４０７，９８４号明細書
【特許文献１０】米国特許第５，６６８，１８６号明細書
【特許文献１１】国際公開第２００２／０６８４９６号パンフレット
【特許文献１２】米国特許第６，３６９，１５７号明細書
【非特許文献１】サイクリック　ポリマーズ　第２版（Ｃｙｃｌｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ，Ｓｅｃｏｎｄ　Ｅｄｉｔｉｏｎ）［Ｊ．Ａ．セムリン（Ｊ．Ａ．Ｓｅｍｌｙｎ）（編集），（２０００），クルワー　アカデミック　パブリッシャーズ（Ｋｌｕｗｅｒ　Ａｃａｄｅｍｉｃ　Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒｓ）（オランダ），第１８５～２２８頁］
【非特許文献２】ポリマーズ　フォー　アドバンスド　テクノロジーズ（Ｐｏｌｙｍｅｒ

ｓ ｆｏｒ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ），２００３，第１４巻，第４９２～５０１頁
【非特許文献３】ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．），２００２，第１２４巻，第９１４～９１５頁
【非特許文献４】Ａ．ラバレット（Ａ．Ｌａｖａｌｅｔｔｅ）ら，バイオマクロモレキュールス（Ｂｉｏｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ），第３巻，第２２５～２２８頁（２００２）
【非特許文献５】セチンカヤ，Ｅ．（Ｃｅｔｉｎｋａｙａ，Ｅ．）；ヒッチコック，Ｐ．Ｂ．（Ｈｉｔｃｈｃｏｃｋ，Ｐ．Ｂ．）；キューキュークベイ，Ｈ．（Ｋｕｅｃｕｅｋｂａｙ，Ｈ．）；ラッパート，Ｍ．Ｆ．（Ｌａｐｐｅｒｔ，Ｍ．Ｆ．）；アルージュエイド，Ｓ．（Ａｌ－Ｊｕａｉｄ，Ｓ．）；ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー（Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ）（１９９４），４８１，８９－９５
【非特許文献６】テレス，Ｊ．Ｈ．（Ｔｅｌｅｓ，Ｊ．Ｈ．）；メルダー，Ｊ．－Ｐ．（Ｍｅｌｄｅｒ，Ｊ．－Ｐ．）；エベル，Ｋ．（Ｅｂｅｌ，Ｋ．）；シュナイダー，Ｒ．（Ｓｃｈｎｅｉｄｅｒ，Ｒ．）；ゲーラー，Ｅ．（Ｇｅｈｒｅｒ，Ｅ．）；ハーダー，Ｗ．（Ｈａｒｄｅｒ，Ｗ．）；ブロド，Ｓ．（Ｂｒｏｄｅ，Ｓ．）；エンダース，Ｄ．（Ｅｎｄｅｒｓ，Ｄ．）；ブルアー，Ｋ．（Ｂｒｅｕｅｒ，Ｋ．）；ラーベ，Ｇ．（Ｒａａｂｅ，Ｇ．）；ヘルベチカ ケミカ アクタ（Ｈｅｌｖｅｔｉｃａ Ｃｈｉｍｉｃａ Ａｃｔａ）（１９９６），７９（１），６１－８３
【非特許文献７】Ｍ．ニーヒュエス（Ｍ．Ｎｉｅｈｕｅｓ），Ｇ．ケーア（Ｇ．Ｋｅｈｒ），Ｇ．エーカー（Ｇ．Ｅｒｋｅｒ），Ｂ．ウィベリング（Ｂ．Ｗｉｂｂｅｌｉｎｇ），Ｒ．フローリッヒ（Ｒ．Ｆｒｏｈｌｉｃｈ），Ｏ．ブラックエ（Ｏ．Ｂｌａｃｑｕｅ），Ｈ．バーク（Ｈ．Ｂｅｒｋｅ），ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー（Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃ Ｃｈｅｍ．），２００２，第６６３巻，第１９２－２０３頁
【非特許文献８】Ｗ．Ａ．ハーマン（Ｗ．Ａ．Ｈｅｒｒｍａｎｎ），Ｃ．コッヘル（Ｃ．Ｋｏｃｈｅｒ），Ｌ．Ｊ．ゴーゼン（Ｌ．Ｊ．Ｇｏｏｚｅｎ）およびＧ．Ｒ．Ｊ．アルタス（Ｇ．Ｒ．Ｊ．Ａｒｔｕｓ），ケミストリー：ヨーロピアン ジャーナル（Ｃｈｅｍ．Ｅｕｒ．Ｊ．）１９９６，ｐ．１６２７
【非特許文献９】Ａ．Ｊ．アルデュンゴ，ＩＩＩ（Ａ．Ｊ．Ａｒｄｕｅｎｇｏ，ＩＩＩ），Ｒ．カラフコジック（Ｒ．Ｋｒａｆｃｚｙｋ），Ｒ．シュムツラー（Ｒ．Ｓｃｈｍｕｔｚｌｅｒ），Ｈ．Ａ．クレイグ（Ｈ．Ａ．Ｃｒａｉｇ），Ｊ．Ｒ．ゴアリッチ（Ｊ．Ｒ．Ｇｏｅｒｌｉｃｈ），Ｗ．Ｊ．マーシェル（Ｗ．Ｊ．Ｍａｒｓｈａｌｌ），Ｍ．アンベルガジット（Ｍ．Ｕｎｖｅｒｚａｇｔ），テトラヘドロン（Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ），１９９９，第５５巻，第１４５２３－１４５３４頁
【非特許文献１０】Ｍ．アルブレクト（Ｍ．Ａｌｂｒｅｃｈｔ），Ｊ．Ｒ．ミエコニコフスキー（Ｊ．Ｒ．Ｍｉｅｃｚｎｉｋｏｗｓｋｉ），Ａ．サムエル（Ａ．Ｓａｍｕｅｌ），Ｊ．Ｗ．フォーラー（Ｊ．Ｗ．Ｆａｌｌｅｒ），Ｒ．Ｈ．クラブトリー（Ｒ．Ｈ．Ｃｒａｂｔｒｅｅ），オルガノメタリクス（Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ），２００２，２１，３５９６－３６０４

【発明の開示】
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明の一実施形態は、少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーを、少なくとも１種の次式
【００１１】

【化１】



(I)

【００１２】

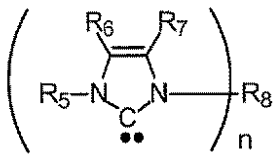
（式中、R_1は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_2およびR_3は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、R_4はR_1に等しく、そしてｎが２に等しい場合、R_4はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒と接触させる工程を含む熱可塑性ポリエステルの調製方法である。

【００１３】

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

【００１４】

【化２】



(II)

【００１５】

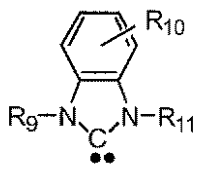
（式中、R_5は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_6およびR_7は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、R_8はR_5に等しく、そしてｎが２に等しい場合、R_8はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒と接触させる工程を含む熱可塑性ポリエステルの調製方法である。

【００１６】

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

【００１７】

【化３】



(III)

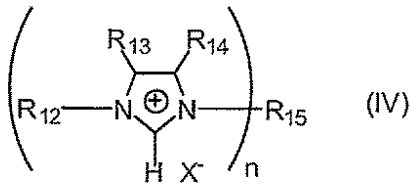
【００１８】

（式中、R_9およびR_{11}は、それぞれ独立して、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、そして
R_{10}は、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン含有触媒と接触させる工程を含む熱可塑性ポリエステルの調製方法である。

【００１９】

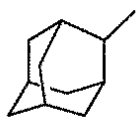
本発明のなおもう１つの実施形態は、少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマ

ーを、少なくとも１種の次式
【００２０】
【化４】



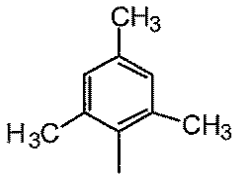
(IV)

【００２１】
（式中、R_{12}は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_{13}およびR_{14}は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
Ｘは、ハロゲン、BF_4またはPF_6であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、R_{15}はR_{12}に等しく、そしてｎが２に等しい場合、R_{15}はアルキレン基である）によって表されるＮ－複素環式カルベン前駆体含有触媒と接触させる工程を含む熱可塑性ポリエステルの調製方法である。
【００２２】
本発明のさらなる実施形態において、（フィラーの有無にかかわらず）巨大環状ポリエステルオリゴマー材料を使用して、物品の形成プロセスにおいてそれを重合させることによって、限定されないが、射出および回転成形、樹脂フィルムインフュージョン、樹脂トランスファー成形、フィラメントワインディング、プレプレグまたはフィルムを形成するための粉体コーティング、ホットメルトプレプレグ調製、圧縮成形、ロールラッピングおよび引出成形を含むプロセスを使用して物品が製造される。これらは全て任意に強化材を伴う。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２３】
本開示の文脈において、多くの用語が利用される。
【００２４】
本明細書で使用される場合、用語「Ｎ－複素環式カルベン」は、少なくとも１個の窒素環原子と、二価の炭素である環原子とを含有する閉鎖環系を示す。
【００２５】
用語「Ｎ－複素環式カルベン前駆体」は、本明細書に記載の重合条件下で、順番に重合を触媒するＮ－複素環式カルベンを生じる化合物を示す。
【００２６】
本明細書で使用される場合、用語「アダマンチル」は、アダマンタン（$C_{10}H_{16}$）から水素原子の喪失によって形成される基を意味する。２－異性体を以下に示す。
【００２７】
【化５】



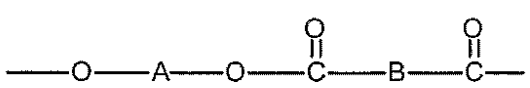
【００２８】
本明細書で使用される場合、用語「メシチル」は、１，３，５－トリメチルベンゼンから環水素の喪失によって形成される基、すなわち、２，４，６－（CH_3）$_3C_6H_2$－
【００２９】

【化６】



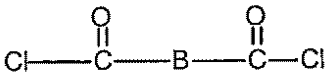
【００３０】
を意味する。
【００３１】
本明細書で使用される場合、「巨大環状」分子は、環を形成するように共有結合した８個以上の原子を含有するその分子構造内に少なくとも１個の環を有する環式分子を意味する。
【００３２】
本明細書で使用される場合、「オリゴマー」は、同一または異なる式の２個以上の同定可能な構造繰り返し単位を含有する分子を意味する。
【００３３】
本明細書で使用される場合、「巨大環状ポリエステルオリゴマー」は、同一または異なる式の２個以上の同定可能なエステル官能性繰り返し単位を含有する巨大環状オリゴマーを意味する。巨大環状ポリエステルオリゴマーは、典型的に、変動する環サイズを有する１種の特定の式の多分子を指す。しかしながら、巨大環状ポリエステルオリゴマーは、また同一または異なる構造繰り返し単位の変動数を有する異なる式の多分子を含んでもよい。巨大環状ポリエステルオリゴマーは、コ－オリゴエステルまたはマルチ－オリゴエステル、すなわち、１個の環式分子内に、エステル官能性を有する二種以上の異なる構造繰り返し単位を有するポリエステルオリゴマーであってもよい。
【００３４】
本明細書で使用される場合、用語「アルキル基」は、いずれかの炭素原子から水素原子を除去することによるアルカンから誘導される一価の基：－C_nH_{2n+1}　（式中、ｎ≧１である）を示す。
【００３５】
本明細書で使用される場合、「アリール基」は、環炭素原子から水素原子の除去による単環式または多環式芳香族化合物から誘導される一価基を意味する。
【００３６】
本明細書で使用される場合、「アルカリル」は少なくとも１個のアルキル基を持つアリール基を示す。この例は、メシチル基（すなわち、２，４，６－トリメチルフェニル）および２，６－ジイソプロピルフェニル基（すなわち、$(CH_3CHCH_3)_2C_6H_3$基）である。
【００３７】
本明細書で使用される場合、「アルキレン基」は、－C_nH_{2n}－　（式中、ｎ≧１である）を意味する。
【００３８】
本明細書で使用される場合、「シクロアルキレン基」は、環式アルキレン基－C_nH_{2n-x}－　（式中、ｘは環化によって置換されるＨの数を表す）を意味する。
【００３９】
本明細書で使用される場合、「モノ－またはポリオキシアルキレン基」は［－$(CH_2)_y$－Ｏ－］$_n$－$(CH_2)_y$　（式中、ｙは１より大きい整数であり、そしてｎは０より大きい整数である）を意味する。
【００４０】
本明細書で使用される場合、「脂環式基」は、その中に環式構造を含有する非芳香族炭化水素基を意味する。

【００４１】
本明細書で使用される場合、「二価の芳香族基」は、巨大環状分子の他の部分への結合を有する芳香族基を意味する。例えば、二価の芳香族の基は、メターまたはパラー結合された単環式芳香族基を含み得る。
【００４２】
本明細書で使用される場合、「ポリエステルポリマー複合材」は、繊維状材料または粒子材料のようなもう１つの基材と関連したポリエステルポリマーを意味する。粒子材料の実例は、チョップドファイバー、ガラスミクロスフィアおよび砕石である。従って、ポリエステルポリマー複合材を調製するために、特定のフィラーおよび添加剤を使用することができる。「繊維状材料」あるいは「繊維状基材」は、より連続的な基材、例えば、ガラス繊維、セラミック繊維、炭素繊維またはアラミド繊維のような有機ポリマーを意味する。
【００４３】
本明細書で使用される場合、「湿潤（ｗｅｔ－ｏｕｔ）」は、空気または他の気体の実質的な量が液体基材と固体基材との間に閉じ込められないような液体基材と固体基材との間の良好で持続した接触の物理的状態を生じるプロセスを意味する。
【００４４】
本明細書で使用される場合、「繊維」はポリマーまたは天然繊維のような細長い構造を有するいずれかの材料を意味する。材料は、ガラス繊維、セラミック繊維、炭素繊維またはアラミド繊維のような有機ポリマーであり得る。
【００４５】
本明細書で使用される場合、繊維「トウ」または「ストランド」は、繊維が一緒になった群または繊維の束であり、通常、スプール上に巻き上げられ、またねじれていても、ねじれていなくてもよい。
【００４６】
本明細書で使用される場合、「繊維プレフォーム」は所望の形状で一緒に保持された繊維トウのアセンブリおよび／または布である。
【００４７】
本明細書で使用される場合、「プレプレグ」は、複合材のマトリックスを提供するために、そして樹脂に対する繊維の比率が密接に制御されるように、十分な容積で樹脂材料によって含浸された炭素、ガラスまたは他の繊維のような繊維材料である。繊維配置はトウの形態にあり得るか、布へと織られるか、もしくは編まれるか、または一方向性テープにあり得る。
【００４８】
Ｎ－複素環式カルビンまたはＮ－複素環式カルベン前駆体を含有する化合物が巨大環状ポリエステルオリゴマーの開環重合を有効に触媒することがわかっている。かかる触媒は、重合に必要とされる温度で安定であり、そして高いモノマー変換率、高分子量および機械的に良好な材料をもたらす。重合は迅速であり、典型的に５～６０分で、ほぼ定量的な変換率である。本発明で利用されてもよい巨大環状ポリエステルオリゴマーとしては、限定されないが、次式：
【００４９】
【化７】



【００５０】
（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレンまたはモノーもしくはポリオキシアルキレン基であり、そしてＢは二価芳香族または脂環式基である）の構造繰り返し単位を有する巨大環状ポリ（アルキレンジカルボキシレート）

オリゴマーが挙げられる
【００５１】
好ましい巨大環状ポリエステルオリゴマーは、１，４－ブチレンテレフタレート（ＣＢＴ）；１，３－プロピレンテレフタレート（ＣＰＴ）；１，４－シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート（ＣＣＴ）；エチレンテレフタレート（ＣＥＴ）；１，２－エチレン２，６－ナフタレンジカルボキシレート（ＣＥＮ）；テレフタル酸およびジエチレングリコールの環式エステルダイマー（ＣＰＥＯＴ）；ならびに上記構造繰り返し単位の二種以上を含む巨大環状コ－オリゴマーの巨大環状ポリエステルオリゴマーである。
【００５２】
巨大環状ポリエステルオリゴマーの合成は、少なくとも１種の式ＨＯ－Ａ－ＯＨのジオールを次式：
【００５３】
【化８】



【００５４】
（式中、ＡおよびＢは上記で定義された通りである）の少なくとも１種の二酸クロライドと接触させることによって達成され得る。この反応は、典型的に、塩基性窒素原子の周囲で立体的な阻害を実質的に有さない少なくとも１種のアミンの存在下で実行されるである。例えば、米国特許公報（特許文献２）を参照のこと。
【００５５】
巨大環状ポリエステルオリゴマーを調製するためのもう１つの方法は、同時係属の米国特許公報（特許文献７）（全目的に関して、本願の一部としてそのまま援用される）に記載されるように、Ｎ－複素環式カルベン触媒を使用して、少なくとも１種のＢのジエステルを少なくとも１種の式ＨＯ－Ａ－ＯＨのジオールと反応させることによる。ここで、ＡおよびＢは上記で定義された通りである。これによって、著しい量の巨大環状ポリエステルオリゴマーを含有する混合物が導かれる。
【００５６】
高度に阻害されていない（ｕｎｈｉｎｄｅｒｅｄ）アミンまたはトリエチルアミンのような少なくとも１種の他の第三級アミンとのその混合物の存在下で、二酸クロライドとビス（４－ヒドロキシブチル）テレフタレートのような少なくとも１種のビス（ヒドロキシアルキル）エステルとの縮合によって、巨大環状ポリエステルオリゴマーを調製することも可能である。縮合反応は、実質的に不活性な有機溶媒、例えば、塩化メチレン、クロロベンゼンまたはそれらの混合物中で実行される。例えば、米国特許公報（特許文献４）を参照のこと。
【００５７】
最近の論文（非特許文献４）に、１，５－ペンタンジオールの使用は、いくつかの直鎖ポリエステルと一緒に比較的高収率のダイマー環式エステルを導くが、ジメチルテレフタレートおよびジ（エチレングリコール）またはビス（２－ヒドロキシエチル）チオエーテルの酵素触媒反応がダイマー環式エステルの本質的に完全な形成を導くプロセスが記載されている。
【００５８】
リパーゼ、プロテアーゼまたはエステラーゼのような酵素触媒を使用して、溶媒中の直鎖ポリエステルオリゴマーから巨大環状ポリエステルオリゴマーを調製することもできる（ブルゲル（Ｂｒｕｇｅｌ）およびジ　コシモ（Ｄｉ　Ｃｏｓｉｍｏ）への（特許文献８））。
【００５９】
巨大環状ポリエステルオリゴマーまたは巨大環状コ－オリゴエステルのもう１つの調製

方法は、有機スズまたはチタネート化合物の存在下での直鎖ポリエステルポリマーの解重合である。この方法において、直鎖ポリエステル、有機溶媒およびスズまたはチタン化合物のようなエステル転移反応触媒の混合物を加熱することによって、直鎖ポリエステルは巨大環状ポリエステルオリゴマーに変換される。ｏ－キシレンおよびｏ－ジクロロベンゼンのような通常使用される溶媒は、酸素および水を実質的に含まない。例えば、米国特許公報（特許文献９）および米国特許公報（特許文献１０）を参照のこと。

【００６０】

直鎖ポリエステルからの抽出によって、巨大環状ポリエステルオリゴマーを得ることができる。例えば、ＰＣＴ特許出願である（特許文献１１）においてブルゲル（Ｂｒｕｇｅｌ）は、融解した直鎖ポリエステルから巨大環状エステルオリゴマーを抽出するためにｎ－アルカンまたはペルフルオロ化合物のような流体を使用する連続反応抽出プロセスを教示する。また低分子量直鎖ポリエステルからの抽出によって、巨大環状ポリエステルオリゴマーを得ることもできる。例えばグリコール抽出によって、ＣＰＴを直鎖ＰＰＴオリゴマーから単離することができる。直鎖ＰＰＴオリゴマーは、製造プロセスの仕上げ工程間にバッグフィルター上で収集されるため、ＰＰＴ製造の間に都合よく得られる。

【００６１】

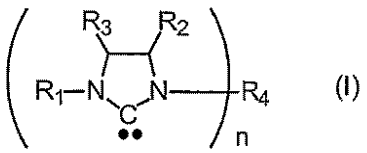
コポリエステルを製造するために巨大環状コ－オリゴエステル、または少なくとも２種類の異なる巨大環状オリゴエステルの混合物を利用することも本発明の範囲内である。従って、特記されない限り、巨大環状ポリエステルオリゴマーに関連する組成物、物品またはプロセスの実施形態は、巨大環状コ－オリゴエステルを利用する実施形態および少なくとも２種類の異なる巨大環状オリゴエステルを利用する実施形態も含む。

【００６２】

本発明の一実施形態において、Ｎ－複素環式カルベン含有触媒は、次式

【００６３】

【化９】



(I)

【００６４】

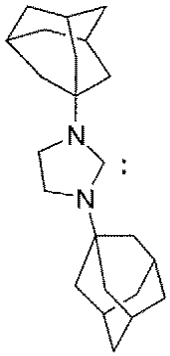
（式中、R_1は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_2およびR_3は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、R_4はR_1に等しく、そしてｎが２に等しい場合、R_4はアルキレン基である）の化合物である。

【００６５】

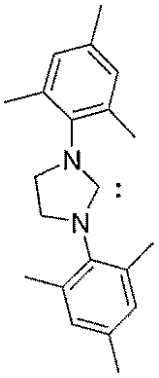
好ましくは、R_1がアダマンチルまたはメシチルであり、R_2およびR_3が水素であり、そして$R_4 = R_1$である化合物である。いくつかの実例は：

【００６６】

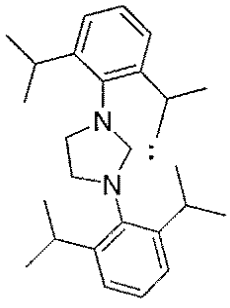
【化１０】



【００６７】
１，３－ビス（１－アダマンチル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン
【００６８】
【化１１】

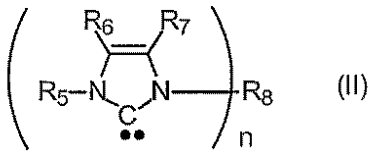


【００６９】
１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン
および
【００７０】
【化１２】

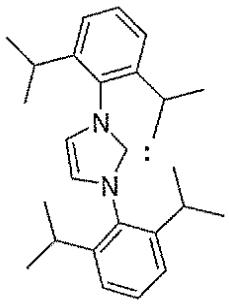


【００７１】
１，３－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）－４，５ジヒドロイミダゾール－２－イリデン
である。
【００７２】
本発明のもう１つの実施形態において、Ｎ－複素環式カルベン含有触媒は、次式
【００７３】

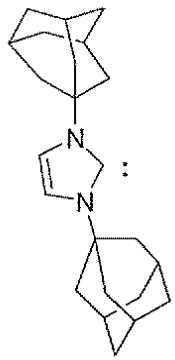
【化１３】



【００７４】
（式中、R_5は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_6およびR_7は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、R_8はR_5に等しく、そしてｎが２に等しい場合、R_8はアルキレン基である）の化合物である。
【００７５】
好ましくは、R_5がアダマンチルまたはメシチルであり、R_6およびR_7が水素であり、そしてR_8＝R_5である化合物である。
【００７６】
式（ＩＩ）の化合物の非限定的な例は、
【００７７】
【化１４】

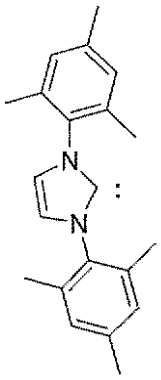


【００７８】
１，３－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）イミダゾール－２－イリデン
【００７９】
【化１５】

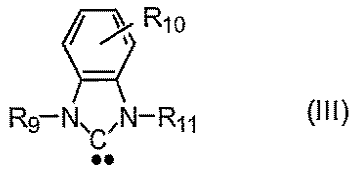


【００８０】
１，３－ジ－１－アダマンチル－イミダゾール－２－イリデン
および
【００８１】

【化１６】

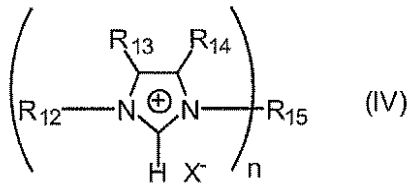


【００８２】
１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）イミダゾール－２－イリデン
である。
【００８３】
本発明のなおもう１つの実施形態において、Ｎ－複素環式カルベン含有触媒は、次式
【００８４】
【化１７】



(III)

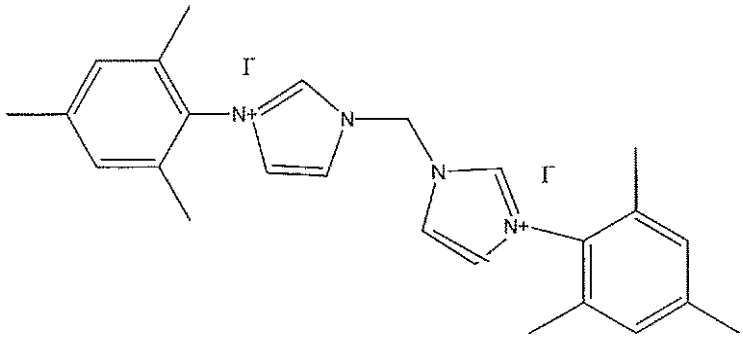
【００８５】
（式中、R_9およびR_{11}は、それぞれ独立して、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、そして
R_{10}は、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基である）の化合物である。
【００８６】
好ましくは、R_9＝R_{11}＝アダマンチルまたはメシチルであり、そしてR_{10}が水素である化合物である。
【００８７】
構造（ＩＩＩ）によって明示されるカルベンは、（非特許文献５）、ならびに（非特許文献６）に記載される。
【００８８】
本発明のさらなる実施形態において、触媒は、次式
【００８９】
【化１８】



(IV)

【００９０】
（式中、R_{12}は、アダマンチル、アルカリルまたはアルキル基であり、
R_{13}およびR_{14}は、それぞれ独立して、水素または$C_{1\sim12}$アルキル基であり、
Ｘは、ハロゲン、BF_4またはPF_6であり、
ｎは１または２に等しく、そして
ｎが１に等しい場合、R_{15}はR_{12}に等しく、そしてｎが２に等しい場合、R_{15}はアルキレ

ン基である）のＮ－複素環式カルベン含有前駆体である。
【００９１】
好ましくは、R_{12}がアダマンチルまたはメシチルであり、R_{13}およびR_{14}が水素であり、そしてR_{15}＝R_{12}である化合物である。
【００９２】
これらの化合物は、塩基、例えば水素化ナトリウムまたはカリウム第三級－ブトキシドと一緒に加熱される場合、相当するＮ－複素環式カルベンを生じる。また巨大環状ポリエステルオリゴマーの重合間、Ｎ－複素環式カルベンをその位置で製造することもでき、この場合、塩基が添加されない場合であっても有効な触媒となり得る。１つのかかる例はメチルブチルイミダゾリウムクロリドであり、すなわち、式中、R_{12}＝ｎ－ブチル、R_{13}＝R_{14}＝Ｈ、R_{15}＝メチルおよびＸ＝Ｃｌである。もう１つの例は、以下に示されるジイミダゾリウム塩である：
【００９３】
【化１９】



【００９４】
重合反応は、重合が生じる温度まで加熱することによって、高温で、典型的に約１８０℃～約２８０℃の範囲で実行される。典型的に、巨大環状ポリエステルオリゴマーはその融点より高温まで加熱されるため、処理時に、それはより粘性が低くなり、そしてより容易に操作可能である。不活発な雰囲気下で撹拌を利用してもよい。
【００９５】
重合反応は、溶媒の有無にかかわらず実行されてもよい。溶媒は、１種または複数の反応物を溶解するため、そして／または反応物を混合するために使用されてよい。溶媒は、反応が実行される媒体としても使用されてよい。実例となる溶媒としては、ｏ－ジクロロベンゼンおよびメター－テルフェニルのような高沸点化合物が挙げられる。好ましい実施形態において、重合反応において溶媒は使用されない。
【００９６】
使用される触媒の量は、典型的に、使用される巨大環状ポリエステルオリゴマーによって形成される混合物の重量に対して１０００～１０，０００ｐｐｍの範囲である。
【００９７】
本発明の一態様において、（フィラーの有無にかかわらず）巨大環状ポリエステルオリゴマー材料を使用して、物品の形成プロセスにおいてそれを重合させることによって、限定されないが、射出および回転成形、樹脂フィルムインフュージョン、樹脂トランスファー成形、フィラメントワインディング、プレプレグまたはフィルムを形成するための粉体コーティング、ホットメルトプレプレグ調製、圧縮成形、ロールラッピングおよび引出成形を含むプロセスを使用して物品が製造される。これらは全て任意に強化材を伴う。唯一の条件は、高分子量ポリエステルを形成する巨大環状ポリエステルオリゴマーの重合が可能であることである。すなわち、巨大環状ポリエステルオリゴマーは少なくともその融点まで加熱されなければならない。一般的に、かかるプロセスの多くは、処理される樹脂が

低い融解粘度を有することを必要とし；従って、低い融解粘度、粘度を有する巨大環状ポリエステルオリゴマーがかかる処理のために特に適切である（例えば、米国特許公報（特許文献１２）を参照のこと）。

【００９８】

例えば、巨大環状ポリエステルオリゴマーから物品を製造するための成形プロセスは、少なくとも１種の巨大環状ポリエステルオリゴマーおよび式Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩあるいはＩＶのいずれかによって表される少なくとも１種の触媒を金型に配置する工程と、オリゴマーの重合が生じるように十分高い温度まで金型の内容物を加熱する工程とを含む。これはオリゴマーの融点よりも高く、典型的に約１８０℃～約２８０℃の範囲である。融解オリゴマーの低い粘度のため、射出成形プロセスで典型的な５，０００ｐｓｉ～２０，０００ｐｓｉよりも非常に低い圧力で融解オリゴマーおよび触媒を金型に射出することができる。

【００９９】

圧縮成形において、オリゴマーおよび触媒をプレス内の上部ダイと下部ダイとの間に配置する。オリゴマーおよび触媒は、典型的に繊維状ベース材料上に装填される。金型が均一に充填されるように十分な圧力によって金型のダイを一緒にプレスし、そして重合が生じるように十分高い温度まで金型の内容物を加熱する。圧縮成形は、トラックおよび自動車パネル、バンパービーム、様々なトレイおよび機械ハウジングのような穏やかな特徴および外形を有する、薄くて一般的に平坦なプラスチック複合材部品を製造するために使用される。

【０１００】

回転成形において、成形プロセスは、内容物が金型の内側の意図された領域上を回転するように、二軸に対して同時に金型を回転させ、内容物が加熱される前に回転を開始し、そして内容物が重合および凝固するまで金型を回転し続ける工程をさらに含む。回転成形は、多種多様な流体貯蔵タンク、トラクターフェンダーおよび大型の子供用おもちゃのような中空熱可塑性物品を製造するためのプロセスである。

【０１０１】

樹脂フィルムインフュージョンにおいて、触媒を含む巨大環状ポリエステルオリゴマーの層またはフィルムが、金型中で繊維状材料の乾燥層に隣接して配置され、そして金型の内容物が加熱される時にオリゴマーおよび触媒が繊維状材料の乾燥層中に注入される樹脂フィルムインフュージョンは、一表面において主に平坦であり、そして詳細特徴を有し得るプラスチック複合材物品を製造するためのプロセスである。かかる物品の実例は、典型的に炭素繊維およびエポキシ樹脂で製造された複合材から構成されるエアクラフトウイングスキンである。

【０１０２】

様々な巨大環状ポリエステルオリゴマーから様々な大きさおよび形状の物品を製造するために、本発明の組成物および方法を使用することもできる。本発明によって製造され得る代表的な物品としては、限定されないが、自動車体パネルおよびシャシー部品、バンパービーム、エアクラフトウィングスキン、風車ブレード、流体貯蔵タンク、トラクターフェンダー、テニスラケット、ゴルフシャフト、ウィンドサーフィンマスト、おもちゃ、ロッド、チューブ、バーストック、自転車フォークおよび機械ハウジングが挙げられる。

【０１０３】

物品の製造において、１種または複数の様々な種類のフィラーが含まれてもよい。特定のフィラーは、所望の目的または特性を達成するためにしばしば含まれ、そして得られるポリエステルポリマー中に存在してもよい。例えばフィラーの目的は、ポリエステルポリマー製品の強度を増加させることであり得る。高レベルの熱伝導性および低レベルの導電性を必要とする適用において、フィラーとして窒化ホウ素が使用される。またフィラーは、特定の密度を達成するため、より高価な材料の代替として、そして／または当業者に認識されるような他の所望の特性を提供するために、重量または容積を提供してもよい。

【０１０４】

フィラーの実例は、特に、ヒュームドシリカ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、チョップドファイバー、フライアッシュ、ガラスミクロスフィア、マイクロバルーン、砕石、ナノクレイ、直鎖状ポリマーおよびモノマーである。フィラーは、重合反応の前、間または後に添加されてもよい。フィラーは一般的に、フィラーおよびフィラーを添加する目的次第で、全重合性混合物（すなわち、オリゴマーおよび触媒およびフィラーおよびいずれかの存在し得る他の添加剤）の重量に対して約０．１重量％と７０重量％との間で添加される。例えば、パーセンテージは、好ましくは、炭酸カルシウムの場合、２５重量％と５０重量％との間であり、ナノクレイの場合、２重量％と５重量％との間であり、そしてガラスミクロスフィアの場合、２５重量％と７０重量％との間である。ポリエステルポリマー複合材を調製するためにフィラーを使用することができる。

【０１０５】

さらに、物品の製造において追加的な成分（例えば、添加剤）が添加されてもよい。実例となる添加剤としては、着色剤、顔料、磁気材料、酸化防止剤、ＵＶ安定剤、可塑剤、難燃剤、潤滑油および離型剤が挙げられる。

【０１０６】

本明細書中に数値範囲が列挙されるが、特記されない限り、この範囲は、その終点、ならびに範囲内の全整数および分数を含むように意図される。範囲を定義する場合、本発明の範囲が列挙された具体的な値に限定される意図はない。

【実施例】

【０１０７】

本発明を以下の実施例においてさらに定義する。これらの実施例は本発明の好ましい実施形態を示すが、実例として与えられているだけであることは理解されなければならない。上記の検討およびこれらの実施例から、当業者は本発明の本質的な特徴を確認することができ、そしてそれらの精神および範囲から逸脱することなく、様々な使用および条件に適応させるために、本発明の様々な変更および修正を実行することができる。

【０１０８】

略語の意味は以下の通りである：「ｍｉｎ」は分を意味し、「ｇ」はグラムを意味し、「ｍｇ」はミリグラムを意味し、「ｍｍｏｌ」はミリモルを意味し、「ＭＰａ」はメガパスカルを意味し、「M_n」は数平均分子量を意味し、「M_w」は重量平均分子量を意味し、そして「ＧＰＣ」はゲル透過クロマトグラフィーを意味する。

【０１０９】

（実験）

（材料）

ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）の製造間の仕上げ工程の間に、バッグフィルター上で単離された直鎖オリゴマーから温グリコール抽出によって、ＣＰＴをポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）から単離した。（特許文献１１）に記載されるように、ＣＢＴをポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）から単離した。

【０１１０】

ＣＰＥＯＴは以下の通り調製された：オーバーヘッドスターラーおよびディーン－スターク（Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ）トラップを備えた２２Ｌジャケット付き樹脂ケトルに、９．２４６Ｌのトルエン、２６５．３グラム（２．５０モル）のジエチレングリコールおよび４８５．５ｇ（２．５０モル）のジメチルテレフタレートを添加した。ジメチルテレフタレートが溶解するまで、得られた混合物を撹拌しながら８０℃まで加熱し、次いで３００ｇの固定化カンジダ　アンタルチカ　リパーゼ（Ｃａｎｄｉｄａ　ａｎｔａｒｔｉｃａ　ｌｉｐａｓｅ）Ｂ（ノボザイム（Ｎｏｖｏｚｙｍｅ）４３５）を添加した。８．５Ｌ／分で窒素をスパージングしながら、得られた混合物を８０℃に維持し、そしてスパージングによって消失するトルエンを定期的に置換した。

【０１１１】

２４時間後、窒素スパージングを休止して、そして反応混合物を８０℃でケトルから排出した。７０℃および５０ｍｍ真空下で生成物混合物からトルエンを蒸留し、得られた固

体（１０５０ｇ）を三等分に分け、そして各部を１１Ｌの還流クロロホルムで３時間抽出した。熱クロロホルム抽出物を濾過し、酵素触媒を除去し、そして得られた濾液を約３．５Ｌまで濃縮し、室温まで冷却し、濾過し、そして回収された白色固体を空気乾燥させ、総量４９０ｇ（収率８３％、純度９９％）の３，６，９，１６，１９，２２－ヘキサオキサトリシクロ［２２．２．２．２１１，１４］トリアコンター１１，１３，２４，２６，２７，２９－ヘキサエン－２，１０，１５，２３－テトロンを得た。これは「環式ポリ（ジエチレングリコールテレフタレート）」またはＣＰＥＯＴとしても既知である。

【０１１２】

Ｎ－複素環式カルベンおよびモノマー性イミダゾリウム塩は、（非特許文献７）；（非特許文献８）；ならびに（非特許文献９）に記載の通りに調製された。ジイミダゾリウム塩は、（非特許文献１０）の方法に従って調製された。

【０１１３】

（ポリマー特性評価）

分子量特性評価のため、ウォーターズ（Ｗａｔｅｒｓ）４１０（商標）屈折率検出器（ＤＲＩ）と、静的直角光散乱および示差毛管粘度計検出器を組み入れるビスコテック　コーポレイション（Ｖｉｓｃｏｔｅｋ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）（テキサス州、ヒューストン（Ｈｏｕｓｔｏｎ，ＴＸ））モデルＴ－６０Ａ（商標）二重検出器モジュールとを備えたウォーターズ　コーポレイション（Ｗａｔｅｒｓ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ）（マサチューセッツ州、ミルフォード（Ｍｉｌｆｏｒｄ，ＭＡ））からのモデル　アライアンス（Ｍｏｄｅｌ　Ａｌｌｉａｎｃｅ）２６９０（商標）から構成されるサイズ排除クロマトグラフィー系を使用した。移動相は、０．０１Ｍトリフルオロ酢酸ナトリウムを含む１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロパノール（ＨＦＩＰ）であった。ポリマーに関してｄｎ／ｄｃを測定し、そして測定間に全ての試料が完全に溶出されることを仮定した。

【０１１４】

（実施例１）

１，３－ジ－１－アダマンチル－イミダゾール－２－イリデンを使用する環式ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）の重合

融解するまで、ＣＰＴ（５ｇ）を２６５℃まで加熱した。１，３－ジ－１－アダマンチル－イミダゾール－２－イリデン（２６ｍｇ、０．０７５１ｍｍｏｌ）を添加し、重合を開始した。重合を５分間続行し、硬質の半結晶ポリマーが得られた。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝６９８０およびM_w＝１１３００が示された。

【０１１５】

（実施例２）

１，３－ビス（１－アダマンチル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデンを使用する環式ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）の重合

１０ｍｇの１，３－ビス（１－アダマンチル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデンおよび９９５ｍｇのＣＰＴの混合物をガラス瓶中で混合し、そしてガラス瓶を２７０℃のホットブロックに置いた。６０分後、ガラス瓶をホットブロックから取り出した。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝４４４０およびM_w＝９７００が示された。変換率は９３％であった。

【０１１６】

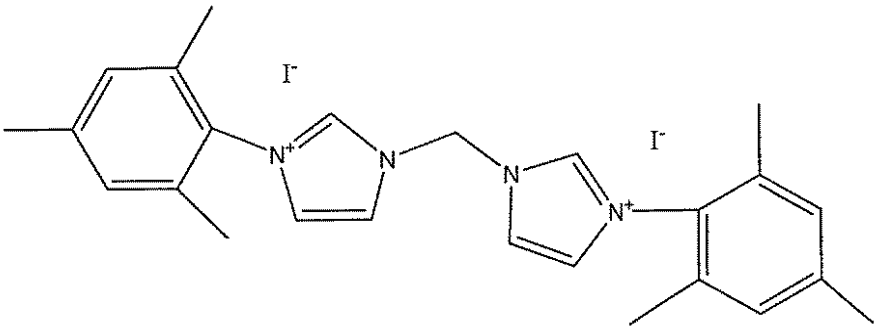
（実施例３）

１，３－ビス（１－アダマンチル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデンを使用するＣＰＥＯＴの重合

１０ｍｇの１，３－ビス（１－アダマンチル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデンおよび９９６ｍｇのＣＰＥＯＴの混合物を２７０℃のホットブロックに置いた。６０分後、ガラス瓶をホットブロックから取り出した。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝１７，０００およびM_w＝３０，０００が示された。変換率は９２％であった。

【０１１７】
（実施例４）
イミダゾリウム塩を使用する環式ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）の重合
１．０ｇのＣＰＴおよび１５ｍｇのメチルブチルイミダゾリウムクロリドの混合物を２７０℃のホットブロックに２０分間置いた。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝３２０およびM_w＝１０，４００が示された。変換率は７０％であった。
【０１１８】
（実施例５）
イミダゾリウム塩を使用するＣＰＥＯＴの重合
１．０１５ｇのＣＰＥＯＴおよび１５ｍｇのメチルブチルイミダゾリウムクロリドの混合物を２７０℃のホットブロックに２０分間置いた。黄色液体を冷却すると、黄色固体が得られた。固体のＧＰＣ分析によって、M_n＝４，６２０およびM_w＝７，４９０が示された。変換率は７２％であった。
【０１１９】
（実施例６）
１，３－ビス（１－アダマンチル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデンを使用する環式ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）の重合
１．１１２ｇのＣＰＢＴおよび１０ｍｇの１，３－ビス（１－アダマンチル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデンの混合物を１８０℃のホットブロックに１９分間置いた。試料をホットブロックに入れたまま、温度を２００℃まで増加させた。温度設定を変更後、試料をホットブロックにさらに２６分間置いた。温度設定を２７０℃まで増加させ、そして試料をホットブロックにさらに１５分間置いた。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝２４，０００およびM_w＝５４，０００が示された。変換率は８５％であった。
【０１２０】
（実施例７）
１，３－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）イミダゾール－２－イリデンを使用する環式ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）の重合
１．０１５ｇのＣＰＢＴおよび９ｍｇの１，３－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）イミダゾール－２－イリデンの混合物を１８０℃のホットブロックに置き、そして実施例６の手順に従って加熱した。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝１５，０００およびM_w＝２３，０００が示された。変換率は７％であった。
【０１２１】
（実施例８）
ジイミダゾリウム塩を使用する環式ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）の重合
１．０１５ｇのＣＰＢＴおよび６ｍｇの以下に示されるジイミダゾリウム塩の混合物を１８０℃のホットブロックに置き、そして実施例６の手順に従って加熱した。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝７４００およびM_w＝１２７００が示された。変換率は７５％であった。
【０１２２】

【化２０】



【０１２３】

（実施例９）

１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）イミダゾール－２－イリデンを使用する環式ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）の重合

１．０８５ｇのＣＰＢＴおよび９ｍｇの１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）イミダゾール－２－イリデンの混合物を２７０℃のホットブロックに１５分間置いた。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝２２７００およびM_w＝３８４００が示された。変換率は９８％であった。

【０１２４】

（実施例１０）

メチルブチルイミダゾリウムクロリドおよび水素化ナトリウムを使用する環式ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）の重合

０．１７２ｇのメチルブチルイミダゾリウムクロリドおよび２３ｍｇの水素化ナトリウム（「ＮａＨ」）の混合物を調製した。ガラス瓶に１０ｍｇのメチルブチルイミダゾリウムクロリド／ＮａＨ混合物および０．９００ｇのＣＰＢＴを添加した。ガラス瓶を２７０℃のホットブロックに１０分間置いた。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝１４８００およびM_w＝２２４００が示された。変換率は７４％であった。

【０１２５】

（実施例１１）

メチルブチルイミダゾリウムクロリドおよびカリウム第三級－ブトキシドを使用する環式ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）の重合

０．１１５ｇのメチルブチルイミダゾリウムクロリドおよび７２ｍｇのカリウム第三級－ブトキシドの混合物を調製した。ガラス瓶に１０ｍｇのメチルブチルイミダゾリウムクロリド／カリウム第三級－ブトキシド混合物および０．９０５ｇのＣＰＢＴを添加した。ガラス瓶を２７０℃のホットブロックに１０分間置いた。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝２８９００およびM_w＝４６１００が示された。変換率は３６％であった。

【０１２６】

（実施例１２）

メチルブチルイミダゾリウムクロリドを使用する環式ポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）の重合

１．０２０ｇのＣＰＢＴおよび１５ｍｇのメチルブチルイミダゾリウムクロリドを含有する混合物を２７０℃のホットブロックに１０分間置いた。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝１３５００およびM_w＝１８８００が示された。変換率は７６％であった。

【０１２７】

（実施例１３）

１，３－ジ－１－アダマンチル－イミダゾール－２－イリデンおよび窒化ホウ素を使用するＣＰＥＯＴの重合

５ｇのＣＰＥＯＴ、９０ｍｇの１，３－ジ－１－アダマンチル－イミダゾール－２－イリデンおよび１．５ｇの窒化ホウ素の混合物を２４０℃で１時間加熱した。得られたポリマーのＧＰＣ分析によって、M_n＝１８７００およびM_w＝３２７００が示された。変換率は４４％であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US2005/040641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G63/87 B29C41/04 B29C67/24 B29C70/48 B29B15/12
B29C70/52 B29C63/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G B29B B29C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/130477 A1 (WINCKLER STEVEN J ET AL) 10 July 2003 (2003-07-10) table 8	4
A	US 3 462 395 A (MARIA V. WIENER) 19 August 1969 (1969-08-19) the whole document	1-4

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 April 2006	20/04/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, P

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2005/040641

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NYCE G W ET AL: "In Situ Generation of Carbenes: A General and Versatile Plattform for Organocatalytic Living Polymerisation" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 125, no. 10, 12 March 2003 (2003-03-12), pages 3046-3056, XP002283820 ISSN: 0002-7863 cited in the application the whole document	1-4
A	US 5 527 976 A (TAKEKOSHI ET AL) 18 June 1996 (1996-06-18) column 1, line 56 - column 2, line 41; claims	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/US2005/040641

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003130477 A1	10-07-2003	AT 291602 T	15-04-2005
		DE 60109575 D1	28-04-2005
		DE 60109575 T2	09-02-2006
		EP 1250374 A1	23-10-2002
		JP 2003520875 T	08-07-2003
		WO 0153379 A1	26-07-2001
US 3462395 A	19-08-1969	NONE	
US 5527976 A	18-06-1996	DE 69519624 D1	18-01-2001
		DE 69519624 T2	12-04-2001
		EP 0725098 A2	07-08-1996
		ES 2153018 T3	16-02-2001
		JP 3441272 B2	25-08-2003
		JP 8253573 A	01-10-1996
		JP 2004002417 A	08-01-2004
		US 5591800 A	07-01-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

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

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

Ｆターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB06 AB09 AB22 AB28 AD37 AG02 AG06 AH21 AJ04 AJ22 AK11 AK14 AK17 AL02 AL03 AL04 AL05 AL07 AL16
4J029 AA03 AC01 AD01 AE01 BA03 BA04 BA05 BD04A BF09 CB06A CC06A HE01 JC261 KC01