

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/048438 A1

- (51) 国際特許分類: **C08G 63/82, B01J**
31/12, C08K 3/34, 5/5419, C08L 67/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/012227
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 22 日 (22.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯田 陽介 (HIDA, Yosuke) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 瀬戸山 亨 (SETOYAMA, Tohru) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR POLYCONDENSATION AND PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 重縮合反応用触媒およびそれを用いるポリエステル製造方法

(57) Abstract: A highly active catalyst for polyester production which is safe from an environmental standpoint and is effective in reducing catalyst cost. The polycondensation catalyst has an organosiloxane compound skeleton containing at least one metal M, other than silicon, selected from Groups 3 to 15 of the Periodic Table.

(57) 要約:

環境面でも安全で、且つ触媒コストの低減可能な、高活性のポリエステル製造用触媒を提供する。オルガノシロキサン化合物の骨格中に、周期表の第 3 ~ 15 族から選ばれるケイ素以外の少なくとも 1 種の金属 M を含有する重縮合反応用触媒。

WO 2004/048438 A1

明 細 書

重縮合反応用触媒およびそれを用いるポリエステル製造方法

産業上の利用分野

本発明は重縮合用触媒とそれを用いるポリエステルの製造方法に関するものである。

技術分野

ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステルは、機械的強度、化学的安定性など、その優れた性質のゆえに、広く種々の分野、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物など、広く種々の分野で用いられている。中でも、ガスバリア性、衛生性などに優れ、比較的安価で軽量であるために、各種食品、飲料包装容器として幅広く用いられ、かつその応用分野はますます拡大している。

一般にポリエステルは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールを原料として多段階法で製造される。まず、ジカルボン酸と過剰のジオールとのエステル化、またはジカルボン酸エステルとジオールとのエステル交換により、重縮合すべきエステルまたは重縮合すべきエステルとオリゴエステルの混合物からなる比較的低分子量のポリエステル予備縮合物を製造する。次いでこのポリエステル予備縮合物を、重縮合反応用触媒の存在下、副生するアルコールおよび／または水を分離しながら重縮合させ、目的とする高分子量のポリエステルとする。

重縮合反応用触媒としては多数のものが提案されているが、ほとんど全ての商業的プロセスにおいては、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物が重縮合反応用触媒として用いられている。

背景技術

アンチモン化合物、なかでも Sb_2O_3 は、安価でかつ優れた活性を有する触媒であるが、 Sb_2O_3 触媒を用いて製造されたポリエステル中に残留する触媒残渣は、比較的大きな粒子状となり易く、ポリエステルの品質を低下させる。

ゲルマニウム化合物触媒としては、 GeO_2 等が知られており、アンチモン触媒と比較し、高い品質のポリエステルを製造することができ、環境面からの問題も少ない。しかし、ゲルマニウム化合物は高価であり、ポリエステル製造コストを著しく上昇させる。従って、アンチモン化合物あるいはゲルマニウム化合物にかわるポリエステル製造用触媒が求められている。

アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物にかわるポリエステル製造用触媒を提供するための研究は、これまでも繰り返行われてきており、既に例えば、テトラブチルチタネートのようなアルキルチタネート触媒が提案されている（例えば、特公昭49-11474、特開昭55-23136参照）。しかしながら、チタン化合物の使用は、ポリエステルに強い着色を起こすほか、得られたポリエステルの加熱成形時の熱安定性が低いという問題点があった。

ポリエステルの着色を抑制し、加熱成形時の熱安定性を向上させるために、リン化合物を添加する方法が広く知られているが、リン化合物の添加はチタン化合物触媒の重縮合活性を低下させるという欠点があり、チタン化合物触媒の効果が限定的なものになってしまうという問題点があった。

発明の開示

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、重縮合反応用触媒として、オルガノシロキサン化合物の骨格中に特定の金属を含有する触媒を使用することにより、従来公知のアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物或いはチタン化合物を用いた場合と比較し非常に高い活性を有し、ポリエステル成分に対する金属使用量が少なく済み、また、リン化合物を添加剤として用いた場合にも、従来のチタン化合物のような活性低下がおこらないことを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、オルガノシロキサン化合物の骨格中に、周期表の第3～15族から選ばれる少なくとも1種の金属M（但し、Siを除く）を含有する重縮合反応用触媒及び、それを用いるポリエステルの製造方法、に存する。

発明を実施するための最良の形態

（重縮合反応用触媒）

本発明により開示される重縮合反応用触媒は、具体的にはオルガノシロキサン化合物骨格中の少なくとも1つのケイ素を、周期表(IUPAC無機化学命名法1990

年規則)の第3～15より選ばれるケイ素以外の少なくとも1種の金属Mで置換してなる化合物である。

金属Mとしては、Sc, Ti, Zr, Hf, Al, Ga, Ge, Sn, Sb等の第3、4、13、14及び15族の金属が好ましく、更に好ましくは、Ti, Zr, Hf, Ge, Sn等の第4および14族の金属が好ましく、なかでもTiおよびGeが特に好ましく、Tiが最も好ましい。

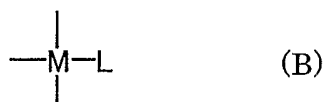
本発明において、オルガノシロキサン化合物とは、1つのSiに対し少なくとも1つ以上の有機基、例えば水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を有する、Si-O-Si結合を有する化合物である。

本発明の重縮合反応用触媒は、好ましくは、下記式(2')で表されるオルガノシロキサン化合物中の下記(A)で表される少なくとも1つの部位を、下記(B)で置換した化合物である。

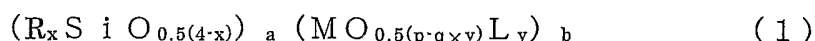


(式(2')中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基(Rが複数ある場合にはRはそれぞれ同じでも異なってもよい)を表し、xは1～2の数、 $m' \geq 2$ である)

また、式(2')中の好ましいRは後述の式(1)中のRと同様である。



特に好ましくは、下記一般式(1)で表される構造の触媒である。



(式(1)中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基(Rが複数ある場合にはRはそれぞれ同じでも異なってもよい)、Mは周期表の第3～15族から選ばれる少なくとも1種の金属(但しSiを除く)、LはMと結合している基(Lが複数ある場合にはLは

それぞれ同じでも異なってもよい)、 x は 1 ~ 2 の数、 y は 0 以上の整数、 p は M の価数の絶対値、 q は L の価数の絶対値、 $(p - q \times y) \geq 1$ 、 a 、 b はそれぞれ 0 より大きな数を表す)

R としては好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の鎖状アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 8 の環状アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基である。

中でも、置換基を有していてもよい、炭素数 5 ~ 8 の飽和環状アルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 の鎖状アルキル基で置換されていてもよい、炭素数 5 ~ 8 の環状アルキル基であるのが最も好ましい。

L としては、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、または OR' で表される置換基 (R' は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、オルガノシロキサン基) が好ましい。

中でも OR' で表される置換基が好ましく、 R' は通常、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の鎖状アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 8 の環状アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基であって、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはパラ位が電子吸引性基で置換されたフェニル基がより好ましい。

該電子吸引性置換基とは、ハメット定数が正の置換基であり、具体的にはニトロ基、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、ホルミル基、アシル基、有機スルホニル基、ハロゲン原子等が挙げられるが、中でもニトロ基、ハロゲン化アルキル基、またはハロゲン原子が好ましく、ニトロ基、ハロゲン化メチル基またはハロゲン原子が最も好ましい。該ハロゲン化アルキルのハロゲンまたはハロゲン原子としては、フッ素、塩素が好ましい。

ここで、 R および L が有していてもよい置換基としては、反応を妨げず、反応系中で安定であるものであれば特に限定されないが、通常分子量 200 以下の置換基であって、具体的には炭素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、フェニル基等が挙げられる。

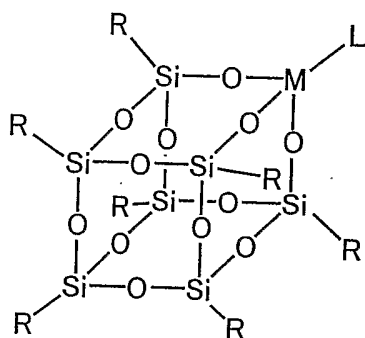
本発明の重縮合用触媒中の金属 M とケイ素とのモル比 ($M : Si$) (一般式 (1) においては、 $(b : a)$ で表される) は、通常 1 : 99 ~ 99 : 1 であり、好ましくは 1 : 99 ~ 1 : 1 であり、より好ましくは 1 : 20 ~ 1 : 1 であり、更に好ましくは 1 : 7 ~ 1 : 1 であり、最も好ましくは 1 : 7 である。

上記一般式（１）において、 a は通常１～９９、好ましくは１～２０の数であり、より好ましくは７である。

x は１～２の数であるが、１または２が好ましく、１が最も好ましい。

y は M １原子に対する L の個数であり、０以上の整数であるが、 M の種類によって０～７の範囲で取りうる値が変わる。例えば Al の場合には通常０～２、好ましくは０であり、 Ti や Ge の場合には通常１～３、好ましくは１である。

一般式（１）において、最も好ましい態様である a が ７ の場合には、本発明の触媒は下記構造式で表されるような立体構造（式（１）において、 $x = 1$ 、 $p = 4$ 、 $q = 1$ 、 $y = 1$ 、 $b = 1$ である）の形態となっているものがあり、本発明の触媒として特に好ましい。



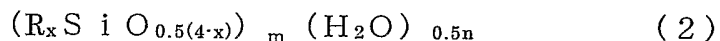
（重縮合反応用触媒の調製方法）

本発明の重縮合反応用触媒は、オルガノシロキサン化合物と周期表第３～１５族から選ばれる金属 M の化合物を反応させることにより製造できる。

反応に共する金属 M の化合物としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸との塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸との塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸との塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸との塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸との塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸との塩、メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸との塩、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、 i so-プロポキシ、 n -ブトキシ、 t er-ブトキシなどの金属アルコキシド、アセチルアセトナートなどのキレート化合物、クロリド、ブロミドなどの金属ハロゲン化物が挙げられる。これらのなかでも好ましいのは飽和脂肪族カ

ルボン酸との塩、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物であり、特に好ましくは金属アルコキシド、金属ハロゲン化物である。

オルガノシロキサン化合物としては、下記一般式（２）で表される化合物が好ましい。



（式（２）中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基（Rが複数ある場合にはRはそれぞれ同じでも異なってもよい）を表し、xは１～２の数、 $m \geq 1$ 、nは２以上の整数である。）

また、式（２）中の好ましいRは前述の式（１）のRと同様である。

重縮合反応用触媒の重縮合反応への添加形態は特に限定されず、あらかじめ金属Mの化合物と、式（２）のオルガノシロキサン化合物とを反応させ、得られた化合物を単離した後に、重縮合反応用触媒として重縮合反応系に添加してもよいし、金属Mの化合物とオルガノシロキサン化合物とを反応させた反応液をそのまま重縮合反応用触媒溶液またはスラリーとして用いてもよい。

あらかじめ金属Mの化合物とオルガノシロキサン化合物とを反応させ、得られた化合物を単離する場合は、上記オルガノシロキサン化合物を溶解または分散させた有機溶媒中に、上記金属Mの化合物を混合し、室温～溶媒の沸点温度にて１～２４時間、好ましくは１～１０時間、より好ましくは１～４時間程度反応させた後、得られた化合物を有機溶媒より分離することにより得ることができる。

金属Mの化合物とオルガノシロキサン化合物とを反応させた反応液を、そのまま重縮合反応用触媒溶液として用いる場合には、上記オルガノシロキサン化合物を溶解または分散させた有機溶媒中に、上記金属Mの化合物を混合し、室温～溶媒の沸点温度にて１～２４時間、好ましくは１～１０時間、より好ましくは１～４時間程度反応させた後、得られた反応液をそのまま重縮合反応用触媒として用いることができる。

このとき、有機溶媒としては、好ましくは炭化水素類、エーテル類、アルコール類が挙げられ、より好ましくは、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール等が例示され、特に好ましくはヘキサン、トルエン、ジエチルエーテ

ル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が例示される。

(重縮合反応方法)

本発明の重縮合反応用触媒は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂およびメラミン樹脂を製造する重縮合反応に用いることができる。中でも、ポリエステルおよびポリカーボネートを製造する重縮合反応に好ましく用いることができ、ポリエステルを製造する重縮合反応がもっとも好ましく用いることができる。ポリエステルを製造する重縮合反応は、前記オルガノシロキサン化合物の骨格中に、周期表の第3～15族から選ばれる少なくとも1種の金属M(但しSiを除く)を含有する触媒の存在下、ジカルボン酸成分と、ジオール成分を重縮合反応させる。

以下、ポリエステル製造工程を具体的に説明する。本発明の触媒は、ポリエステル製造工程の任意の段階で添加することができるが、好ましくはジカルボン酸成分と、ジオール成分よりポリエステル予備縮合物を製造後、重縮合反応の直前または重縮合反応の初期の段階である。

本発明において使用される、前記重縮合用触媒の使用量は、生成するポリエステルの全重量に対し、金属M換算で通常0.1～5000ppm、好ましくは0.5～500ppm、より好ましくは0.5～100ppmを用いるとよい。

ジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、又はそのエステル形成性誘導体等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、具体的には、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ジブロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、並びに、テレフタル酸ジメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル等、上記芳香族ジカルボン酸の炭素数1～4程度のアルキルエステル等やハロゲン化物が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、具体的には、例えば、シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、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、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、並びに、これらの脂環式ジカルボン酸や脂肪族ジカルボン酸の炭素数1～4程度のアルキルエ

ステル等や、ハロゲン化物等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、並びに、テレフタル酸ジメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルであり、より好ましくはテレフタル酸、テレフタル酸ジメチルエステルである。

ジオールまたはそのエステル形成性誘導体としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオールが挙げられる。

また、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール、2,5-ノルボルナジメチロール等の脂環式ジオール、及び、キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の芳香族ジオール、並びに、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

これらのうち、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の脂肪族ジオールや、1,4-シクロヘキサジメチロールが好ましく、より好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールである。

本発明においては、更に、本発明の効果を逸脱しない範囲で単官能成分や多官能成分を少量含んでもよい。具体的には、例えば、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p- β -ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、及び、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分が挙げられる。

生成するポリエステルの色調、加熱成形時の熱安定性などを向上させる目的で、重縮合反応系にリン化合物を添加してもよい。添加するリン化合物は特に限定されないが、具体的には、例えば、正リン酸、ポリリン酸、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、モノブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート等の5価のリン化合物、亜リン酸、次亜リン酸、ジエチルホスファイト、トリسدデシルホスファイト、トリスノニルデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト等の3価のリン化合物等が挙げられる。中でも、正リン酸、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート、亜リン酸が好ましく、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェートが特に好ましい。

本発明の重縮合反応方法は、特に限定されないが、例えば二段階で反応させる方法としては、第一段階にてポリエステル予備縮合物を製造し、第二段階で該ポリエステル予備縮合物の重縮合反応を行う、次の様な方法が挙げられる。

第一段階のポリエステル予備縮合物の製造をエステル化反応にて行う場合には、ジカルボン酸と過剰のジオールとを、通常1.02～2.0、好ましくは1.03～1.7の比率で、230℃～280℃、好ましくは250～270℃の温度、0～0.3MPa、好ましくは0～0.2MPaの圧力下、無触媒、またはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物などのエステル化触媒の存在下エステル化反応させることにより達成される。また、ポリエステル予備縮合物の製造をエステル交換反応にて行う場合には、ジカルボン酸エステルとジオールとを、通常1.02～2.0、好ましくは1.03～1.7の比率で、230℃～280℃、好ましくは250～270℃の温度、0～0.3MPa、好ましくは0～0.2MPaの圧力下、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物などのエステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることにより達成される。エステル化反応、エステル

交換反応のいずれの手法を用いても、第二段階の重縮合反応の原料として何ら問題のない、ポリエステル予備縮合物を得ることができる。

第二段階の重縮合反応は、本発明の重合触媒の存在下、ポリエステル予備縮合物を、副生するアルコールおよび／または水を分離しながら重縮合させ、目的とする高分子量のポリエステルとする。重縮合反応は、通常 250～300℃、好ましくは 260～295℃にて、常圧から漸次減圧にして、最終的に通常 1500～10Pa、好ましくは 650Pa～50Pa の減圧下で、1～20 時間で熔融重縮合させることにより達成される。これらは連続式、または回分式でなされる。

通常、熔融重縮合により得られたポリエステルは、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口よりストランド状に抜き出して、水冷しながらまたは水冷後、カッターで切断されてペレット状、チップ状等の粒状体（通常、固有粘度は 0.4～1.5 dL/g）とされる。

このようにして得られたポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合してもよい。固相重縮合は、固相重縮合反応に供するポリエステル樹脂が熔融しない程度の高温度下、好ましくは 190～250℃、特に好ましくは 195～240℃の温度条件下、窒素、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガス雰囲気中で反応を行う場合には常圧下、もしくは常圧に対して 0.1MPa 以下、好ましくは 0.02MPa 以下の微加圧下、または減圧雰囲気下で反応を行う場合には 10Pa～7000Pa、好ましくは 65Pa～1300Pa の減圧下にて加熱することにより行われる。固相重縮合の温度、圧力、反応時間、不活性ガス流量などは、ポリエステル生成物が所望の物性を有するよう、適宜選択されるが、本発明で開示するポリエステル製造用触媒を用いると、固相重縮合反応においても高い活性を有するため、従来既知の触媒に対し、反応時間を短くできる点で有利である。

以上のように、本発明の重縮合反応用触媒は、熔融重縮合、固相重縮合いずれにおいても高い活性を有し、また得られるポリエステルの色調や熱安定性向上のためにリン化合物を添加した際にも、従来のチタン化合物のような活性低下が起これないため、例えばボトル成形に用いるような高分子量ポリエステルを、高品質に、かつ効率よく製造するために好適に用いることができる。

実施例

以下、本発明を下記の実施例により詳細に説明するが、本発明はその要旨を越

えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、固有粘度の測定は下記により行った。

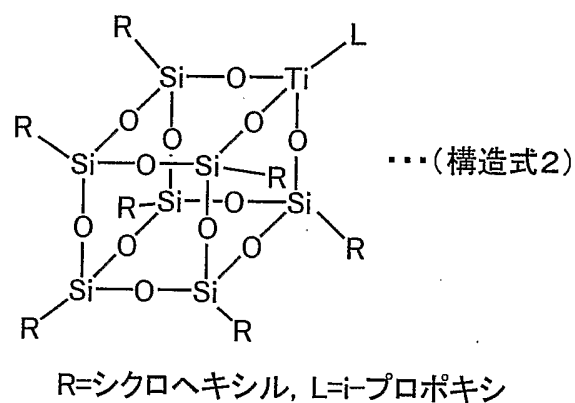
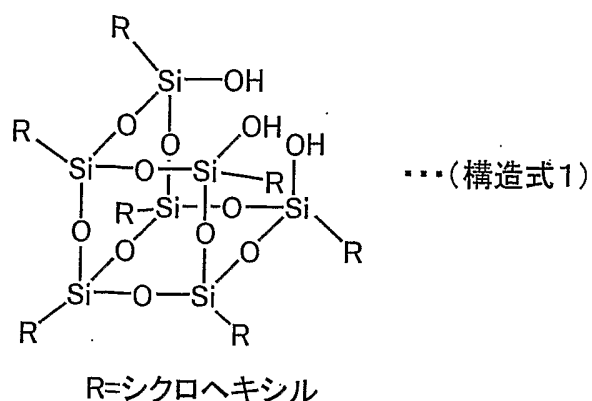
(固有粘度の測定)

樹脂試料 0.5 g を、フェノール / 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (重量比 1 / 1) 混合溶媒に、濃度 (c) を 1.0 g / dl として、110℃で30分間で溶解させる。この溶液についてウベローデ型毛細粘度管を用いて、30℃で相対粘度 (η_{rel}) を測定する。この相対粘度から求めた比粘度 (η_{sp}) について濃度 (c) との比 (η_{sp}/c) を求める。濃度 (c) を 0.5 g / dl、0.2 g / dl、0.1 g / dl とした溶液についても同様にしてそれぞれ濃度との比 (η_{sp}/c) を求め、これらの値より、濃度 (c) を 0 に外挿したときの比 (η_{sp}/c) を固有粘度 $[\eta]$ (dl / g) として求めた。

[実施例 1]

(触媒溶液の調製)

テトライソプロピルチタネート 0.63 g (2.2 ミリモル)、および、下記構造式 1 (式 (3) において、 $m=7$ 、 $n=3$ である) で表されるヘプタシクロヘキシルトリシクロヘプタシロキサントリオール (シクロヘキシルシルセスキオキサントリオール) 2.15 g (2.2 ミリモル) を 50 ml のテトラヒドロフラン中に溶解し、室温で 3 時間攪拌した。得られた溶液より、減圧下、溶媒を留去し、チタニウムとシクロヘキシルシルセスキオキサンよりなる触媒 2.40 g を得た。得られた触媒の構造を紫外可視吸光スペクトル、EXAFS、NMR により分析したところ、下記構造式 2 で表される触媒 ($Ti/Si=1/7$) であることを確認した。得られた触媒をトルエンに溶解し、1 重量% 触媒溶液とした。



回分式反応槽内に、別途調製したテレフタル酸とエチレングリコールとの無触媒直接エステル化反応により得られたポリエステル予備縮合物（数平均重合度＝7）100gを仕込み、反応槽内を窒素置換するとともに260℃に昇温した。常圧で約1時間かけて熔融させた後、ポリエステルオリゴマーに対し、P原子換算で13ppmとなるように正リン酸の1.64重量％エチレングリコール溶液を添加し、さらに5分後に、Ti金属換算で20ppmとなるように上記触媒溶液を添加した。

続いて系内を285℃まで20分で加熱するとともに、400Paに20分で減圧し、285℃、400Paの条件で100rpmにて攪拌した。285℃、400Paの条件に到達してから89分後に攪拌トルク0.45Nmとなった時点で重縮合を終了した。

反応器底部の抜き出し口よりポリエステル生成物をストランド状に抜き出して、水冷後カッターでチップ状に切断した。得られたポリエステルの固有粘度は0.60dl/gであった。

[実施例 2]

ポリエステルオリゴマーに対し、P 原子換算で 6.5 ppm となるように正リン酸の 1.64 重量%エチレングリコール溶液を添加し、さらに 5 分後に、Ti 金属換算で 20 ppm となるように上記触媒溶液を添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして 285℃、400 Pa の条件に維持し、100 rpm にて攪拌した。

285℃、400 Pa の条件に到達してから 69 分後、攪拌トルク 0.45 Nm となった時点で重縮合を終了した。反応器底部の抜き出し口よりストランド状に抜き出して、水冷後カッターでチップ状に切断した。得られたポリエステルの固有粘度は 0.56 dl/g であった。

[実施例 3]

ポリエステルオリゴマーに対し、P 原子換算で 6.6 ppm となるように正リン酸の 1.64 重量%エチレングリコール溶液を添加し、さらに 5 分後に、Ti 金属換算で 20 ppm となるように上記触媒溶液を添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして 285℃、400 Pa の条件に維持し、100 rpm にて攪拌した。

285℃、400 Pa の条件に到達してから 190 分後、攪拌トルク 0.45 Nm となった時点重縮合を終了し、反応器底部の抜き出し口よりストランド状に抜き出して、水冷後カッターでチップ状に切断した。得られたポリエステルの固有粘度は 0.57 dl/g であった。

[実施例 4]

実施例 1 で得られたポリエステルチップ 2 g を、ガラス内筒付き管型反応器に充填し、反応器内に、流量 20 ml/分にて He を流通しながら、210℃にて 4 時間加熱し、固相重縮合反応を行った。固相重縮合反応により得られたポリエステルの固有粘度は 0.64 dl/g であった。

[比較例 1]

ポリエステルオリゴマーに対し、P 原子換算で 1.3 ppm となるように正リン酸の 1.64 重量%エチレングリコール溶液を添加し、さらに 5 分後に、Ti 金属換算で 20 ppm となるように触媒溶液としてテトラブチルチタネートの 1 重量%トルエン溶液を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして 285℃、400 Pa の条件に維持し、100 rpm にて攪拌した。285℃、400 Pa の条件に到達してから 238 分後、攪拌トルク 0.45 Nm となった時点で重縮合を終了した。反応器底部の抜き出し口よりストランド状に抜き出して、水冷後カッタ

ーでチップ状に切断した。得られたポリエステルの固有粘度は 0.56 dl/g であった。

[比較例 2]

ポリエステルオリゴマーに対し、P 原子換算で 6.5 ppm となるように正リン酸の 1.64 重量%エチレングリコール溶液を添加し、さらに5分後に、Ti 金属換算で 20 ppm となるようにテトラブチルチタネートの 1 重量%トルエン溶液を添加したこと以外は、実施例 2 と同様にして 285°C 、 400 Pa の条件に維持し、 100 rpm にて攪拌した。 285°C 、 400 Pa の条件に到達してから 180 分間攪拌を継続した時点での攪拌トルクは 0.33 Nm であり、目標の 0.45 Nm に到達しなかったため、この時点で重縮合を終了した。

[比較例 3]

ポリエステルオリゴマーに対し、P 原子換算で 66 ppm となるように正リン酸の 1.64 重量%エチレングリコール溶液を添加し、さらに5分後に、Ti 金属換算で 20 ppm となるようにテトラブチルチタネートの 1 重量%トルエン溶液を添加したこと以外は、実施例 3 と同様にして 285°C 、 400 Pa の条件に維持し、 100 rpm にて攪拌した。 285°C 、 400 Pa の条件に到達してから 240 分間攪拌を継続した時点での攪拌トルクは 0.34 Nm であり、目標の 0.45 Nm に到達しなかったため、この時点で重縮合を終了した。

[比較例 4]

実施例 1 で得られたポリエステルチップ 2 g を、ガラス内筒付き管型反応器に充填し、反応器内に、流量 20 ml/分 にてHeを流通しながら、 210°C にて4時間加熱し、固相重縮合反応を行った。固相重縮合反応により得られたポリエステルの固有粘度を 0.57 dl/g であった。

実施例 1、2、3 および比較例 1、2、3 の結果を表-1 に、また実施例 4 および比較例 4 の結果を表-2 にそれぞれまとめて示す。

表-1

	撈拌トルク 0.45 Nm に達するのに要する時間 (分)
実施例 1 (P 濃度: 13 ppm)	89
比較例 1 (P 濃度: 13 ppm)	238
実施例 2 (P 濃度: 6.5 ppm)	69
比較例 2 (P 濃度: 6.5 ppm)	180 分反応後も撈拌トルク 0.45 Nm に達せず
実施例 3 (P 濃度: 66 ppm)	190
比較例 3 (P 濃度: 66 ppm)	240 分反応後も撈拌トルク 0.45 Nm に達せず

表-2

	固相重縮合前固有粘度 dl/g	固相重縮合後固有粘度 dl/g
実施例 4	0.60	0.64
比較例 4	0.56	0.57

表-1 から明らかなように、従来公知のアルキルチタネート触媒に比べて、本発明の特定の触媒を使用すると、重縮合反応の活性が著しく向上することが分かる。

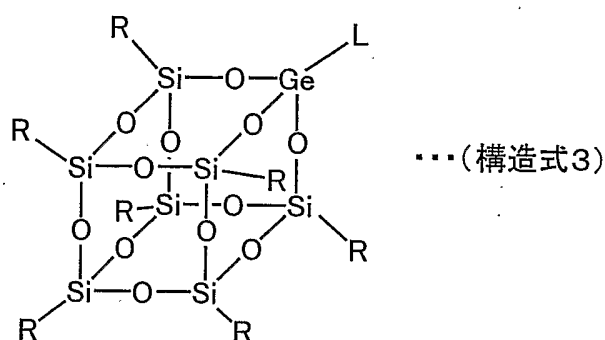
さらに、金属 M としてチタンに換えてゲルマニウム、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛を用いた触媒についても重縮合反応を実施した。

[実施例 5]

(触媒溶液の調製)

ゲルマニウムテトラエトキシド 0.07 g (0.24 ミリモル) および、上記構造式 1 (ただし、R = シクロペンチル) (式 (2) において、m = 7、n = 3 である) で表されるヘプタシクロペンチルトリシクロヘプタシロキサントリオール (シクロペンチルシルセスキオキサントリオール) 0.21 g (0.24 ミリモル) を 7 ml のテトラヒドロフラン中に溶解し、60℃で3時間撈拌した。得ら

れた溶液にアセトニトリル 30 ml を添加したところ、白色の固体が析出した。得られた混合物を冷蔵庫にて 60 時間熟成した後、固体を回収し、アセトニトリルにて洗浄し、50℃で 4 時間減圧乾燥したところ、0.23 g の白色固体を得た。得られた白色固体の構造を NMR により分析したところ、ゲルマニウムとシクロペンチルシルセスキオキサンよりなる、下記構造式 3 で表される触媒 (Ge/Si = 1/7) であることを確認した。得られた触媒をトルエンに溶解し、1 重量%触媒溶液とした。



R=シクロペンチル, L=エトキシ

(重縮合反応)

重縮合反応器に、ポリエステルオリゴマー 100 g を仕込み、260℃、常圧で熔融させた中に、ポリエステルオリゴマーに対し、Ge 金属換算で 20 ppm となるように上記触媒溶液を添加した。

系内を 285℃まで 20 分で加熱するとともに、400 Pa に 20 分で減圧し、285℃、400 Pa の条件で 100 rpm にて攪拌した。285℃、400 Pa の条件に到達してから 169 分後に攪拌トルク 0.48 Nm となった時点で重縮合を終了した。

反応器底部の抜き出し口よりポリエステル生成物をストランド状に抜き出して、水冷後カッターでチップ状に切断した。得られたポリエステルの固有粘度は 0.58 dl/g であった。

[比較例 5]

(重縮合反応)

重縮合反応器に、ポリエステルオリゴマー 100 g を仕込み、260℃、常圧で熔融させた中に、ポリエステルオリゴマーに対し、Ge 金属換算で 20 ppm となるように二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール溶液 (Ge 金属換算 0.51 重量%) を添加した。

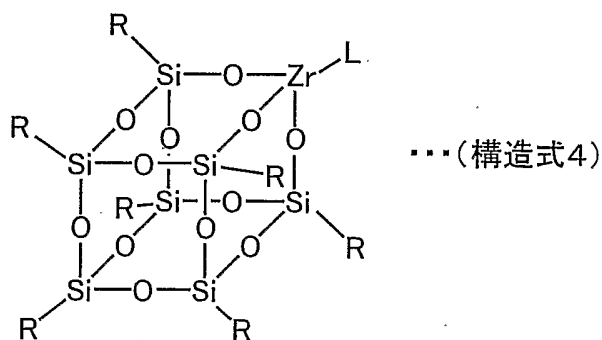
系内を285℃まで20分で加熱するとともに、400Paに20分で減圧し、285℃、400Paの条件で100rpmにて攪拌した。285℃、400Paの条件に到達してから180分間攪拌を継続した時点での、攪拌トルクは0.30Nmであり、目標の0.45Nmに達しなかったため、この時点で重縮合反応を終了した。

[実施例6]

(触媒溶液の調製)

上記構造式1（ただし、R=シクロペンチル）（式（2）において、 $m=7$ 、 $n=3$ である）で表されるヘプタシクロペンチルトリシクロヘプタシロキサントリオール（シクロペンチルシルセスキオキサントリオール）0.35g（0.40ミリモル）を5mlのジオキサン中に溶解した中に、ジルコニウムトリ（*n*-プロポキシド）の70重量% *n*-プロピルアルコール溶液0.19g（ジルコニウムトリ（*n*-プロポキシド）換算0.41ミリモル）を添加した後、得られた溶液を3時間加熱還流した。

得られた溶液を室温まで放冷した後、アセトニトリル30mlを加えたところ、白色の固体が析出した。得られた混合物を冷蔵庫中で15時間熟成した後、固体を回収し、アセトニトリルにて洗浄し、50℃で4時間減圧乾燥したところ、0.41gの白色固体を得た。得られた白色固体の構造をNMRにより分析したところ、ジルコニウムとシクロペンチルシルセスキオキサンよりなる、下記構造式4で表される触媒（Zr/Si=1/7）であることを確認した。得られた触媒をトルエンに溶解し、1重量%触媒溶液とした。



R=シクロペンチル, L=*n*-プロポキシ

(重縮合反応)

重縮合反応器に、ポリエステルオリゴマー100gを仕込み、260℃、常圧で溶融させた中に、ポリエステルオリゴマーに対し、Zr金属換算で100pp

mとなるように上記触媒溶液を添加した。

系内を285℃まで20分で加熱するとともに、400Paに20分で減圧し、285℃、400Paの条件で100rpmにて攪拌した。285℃、400Paの条件に到達してから235分後に攪拌トルク0.46Nmとなった時点で重縮合を終了した。

反応器底部の抜き出し口よりポリエステル生成物をストランド状に抜き出して、水冷後カッターでチップ状に切断した。得られたポリエステルの固有粘度は0.55dl/gであった。

[実施例7]

(触媒スラリーの調製)

上記構造式1(ただし、R=シクロペンチル)(式(2)において、m=7、n=3である)で表されるヘプタシクロペンチルトリシクロヘプタシロキサントリオール(シクロペンチルシルセスキオキサントリオール)0.35g(0.40ミリモル)を7mlのテトラヒドロフラン中に溶解した中に、トリエチルアルミニウムのヘキサン溶液(アルミニウム金属濃度1.0mol/l)0.4mlを加えたところ、気泡を発生しながら反応が進行し、白色の沈殿が生成した。得られた溶液を室温で3時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去し、アルミニウムとシクロペンチルシルセスキオキサンよりなる触媒0.36gを得た。得られた触媒をトルエン中に分散し、1重量%触媒スラリーとした。

(重縮合反応)

重縮合反応器に、ポリエステルオリゴマー100gを仕込み、260℃、常圧で溶融させた中に、ポリエステルオリゴマーに対し、Al金属換算で50ppmとなるように上記触媒溶液を添加した。

系内を285℃まで20分で加熱するとともに、400Paに20分で減圧し、285℃、400Paの条件で100rpmにて攪拌した。285℃、400Paの条件に到達してから263分後に攪拌トルク0.47Nmとなった時点で重縮合を終了した。

反応器底部の抜き出し口よりポリエステル生成物をストランド状に抜き出して、水冷後カッターでチップ状に切断した。得られたポリエステルの固有粘度は0.57dl/gであった。

[比較例6]

重縮合反応器に、ポリエステルオリゴマー100gを仕込み、260℃、常圧

で熔融させた中に、ポリエステルオリゴマーに対し、Al金属換算で20ppmとなるようにトリイソプロピルアルミニウムのトルエン溶液を添加した。系内を285℃まで20分で加熱するとともに、400Paに20分で減圧し、285℃、400Paの条件で100rpmにて攪拌した。285℃、400Paの条件に到達してから240分間攪拌を継続した時点での、攪拌トルクは0.17Nmであり、目標の0.45Nmに達しなかったので、重縮合反応を打ち切った。

[実施例8]

(触媒溶液の調製)

上記構造式1(ただし、R=シクロペンチル)(式(2)において、 $m=7$ 、 $n=3$ である)で表されるヘプタシクロペンチルトリシクロヘプタシロキサントリオール(シクロペンチルシルセスキオキサントリオール)0.21g(0.24ミリモル)を5mlのテトラヒドロフラン中に溶解した中に、ジエチル亜鉛のヘキサン溶液(亜鉛金属濃度1.0モル/l)0.25mlを加えた。

得られた溶液を室温で3時間攪拌した後、アセトニトリル30mlを添加したところ、白色固体が析出した。得られた混合物を冷蔵庫中で15時間熟成した後、固体を回収し、アセトニトリルで洗浄し、減圧下50℃で4時間乾燥したところ、亜鉛とシクロペンチルシルセスキオキサンよりなる触媒0.22gを得た。得られた触媒をトルエン中に溶解し、1重量%触媒溶液とした。

(重縮合反応)

重縮合反応器に、ポリエステルオリゴマー100gを仕込み、260℃、常圧で熔融させた中に、ポリエステルオリゴマーに対し、Zn金属換算で30ppmとなるように上記触媒溶液を添加した。

系内を285℃まで20分で加熱するとともに、400Paに20分で減圧し、285℃、400Paの条件で100rpmにて攪拌した。285℃、400Paの条件に到達してから140分後に攪拌トルク0.46Nmとなった時点で重縮合を終了した。

反応器底部の抜き出し口よりポリエステル生成物をストランド状に抜き出して、水冷後カッターでチップ状に切断した。得られたポリエステルの固有粘度は0.58dl/gであった。

産業上の利用可能性

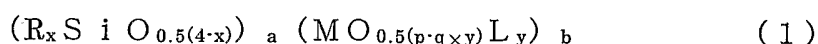
本発明の特定の触媒を重合反応の用いることにより、従来公知の触媒に比べて

活性が著しく向上する。また、重合反応系にリン化合物を添加した場合にも、従来のチタン化合物のような活性低下がおこらず、そして、触媒の構造が安定であるため保存安定性に優れ、工業的な利用価値が高いものである。

請求の範囲

1. オルガノシロキサン化合物の骨格中に、周期表の第3～15族から選ばれる少なくとも1種の金属M（但しSiを除く）を含有することを特徴とする重縮合反応用触媒。

2. 下記一般式（1）で表される請求項1に記載の重縮合反応用触媒。



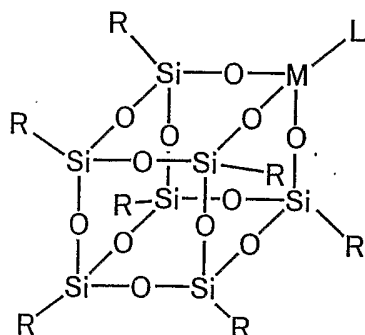
（式（1）中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基（Rが複数ある場合にはRはそれぞれ同じでも異なってもよい）、Mは周期表の第3～15族から選ばれる少なくとも1種の金属（但しSiを除く）、LはMと結合している基（Lが複数ある場合にはLはそれぞれ同じでも異なってもよい）、xは1～2の数、yは0以上の整数、pはMの価数の絶対値、qはLの価数の絶対値、 $(p - q \times y) \geq 1$ 、a、bはそれぞれ0より大きな数を表す）

3. 金属Mとケイ素との比率が、1：99～99：1である請求項1又は2に記載の重縮合反応用触媒。

4. 金属Mとケイ素との比率が、1：99～1：1である請求項3に記載の重縮合反応用触媒。

5. 重縮合反応用触媒が、式（1）において、 $a = 7$ で表される触媒である請求項2～4のいずれか1項に記載の重縮合反応用触媒。

6. 重縮合反応用触媒が、下記構造式で表されるような立体構造を有する触媒である請求項1～5のいずれか1項に記載の重縮合用触媒。



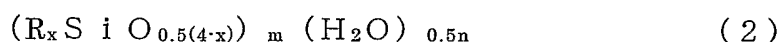
7. Rが、置換基を有していてもよい、炭素数5～8の飽和環状アルキル基である請求項2～6のいずれか1項に記載の重縮合反応用触媒。

8. Lが、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、

またはOR'で表される置換基(R'は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、オルガノシロキサン基)である請求項2～7のいずれか1項に記載の重縮合反応用触媒。

9. Lが、OR'で表される置換基であって、R'が炭素数1～5のアルキル基である請求項2～8のいずれか1項に記載の重縮合用触媒。

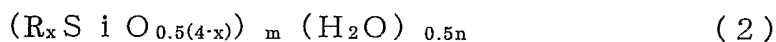
10. 下記一般式(2)で表されるオルガノシロキサン化合物と、金属Mの化合物とを反応させることにより得られる請求項1～9のいずれか1項に記載の重縮合反応用触媒。



(式(2)中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基(Rが複数ある場合にはRはそれぞれ同じでも異なってもよい)を表し、xは1～2の数、 $m \geq 1$ 、nは2以上の整数である。)

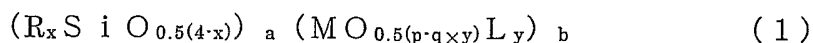
11. ジカルボン酸又はそのアルキルエステルとジアルコールとを、エステル化又はエステル交換反応させてポリエステル予備縮合物を製造し、次いで、該予備縮合物を、重縮合用触媒の存在下反応させてポリエステルを製造する方法において、重縮合用触媒として、オルガノシロキサン化合物の骨格中に周期表の第3～15族から選ばれる少なくとも1種の金属M(但し、Siを除く)を含有する触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

12. 下記一般式(2)で表されるシロキサン化合物と、周期表の第3～15族から選ばれる少なくとも1種の金属M(但し、Siを除く)の化合物とを反応させることにより得られる触媒を用いる請求項11に記載のポリエステルの製造方法。



(式(2)中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基(Rが複数ある場合にはRはそれぞれ同じでも異なってもよい)を表し、xは1～2の数、 $m \geq 1$ 、nは2以上の整数である。)

13. 下記一般式(1)で表される触媒を用いる請求項11または12に記載のポリエステルの製造方法。



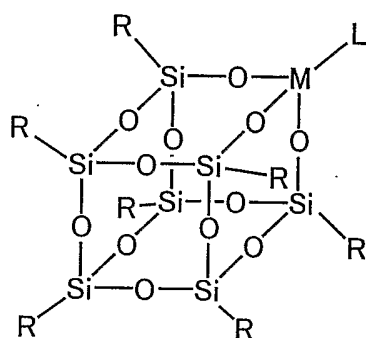
(式(1)中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基(Rが複数ある場合にはRはそれぞれ同じでも

異なっても良い)、M は周期表の第 3 ～ 15 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属 (但し Si を除く)、L は M と結合している基 (L が複数ある場合には L はそれぞれ同じでも異なってもよい)、x は 1 ～ 2 の数、y は 0 以上の整数、p は M の価数、q は L の価数の絶対値、 $(p - q \times y) \geq 1$ 、a, b はそれぞれ 0 より大きな数を表す)

14. 金属 M とケイ素との比率が、1 : 99 ～ 1 : 1 である触媒を用いる請求項 11 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。

15. ポリエステル製造用触媒が、式 (1) において、 $a = 7$ で表される触媒である請求項 13 または 14 に記載のポリエステル製造方法。

16. 重縮合反応用触媒が下記構造式で表されるような立体構造を有する触媒である請求項 11 ～ 15 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。



17. R が、置換基を有していてもよい、炭素数 5 ～ 8 の飽和環状アルキル基である請求項 12 ～ 16 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。

18. L が、酸素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、または OR' で表される置換基 (R' は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、オルガノシロキサン基) である請求項 13 ～ 17 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。

19. L が、OR' で表される置換基であって、R' が炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である請求項 13 ～ 18 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。

20. オルガノシロキサン化合物中の骨格中に、周期表の第 3 ～ 15 族の少なくとも 1 種の金属 M (但し、Si を除く) を含有する触媒を残渣として含有するポリエステル組成物。

21. ポリエステル組成物中の触媒残渣の含有量が金属 M 原子換算で 0.001 ～ 5000 ppm である請求項 16 に記載のポリエステル組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/12227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G63/82, B01J31/12, C08K3/34, C08K5/5419, C08L67/02

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)

Int.Cl⁷ B01J31/12, C08G63/00-63/91

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-19751 A (Toray Industries, Inc.), 23 January, 2001 (23.01.01), Column 1, lines 2 to 12 (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
06 January, 2003 (06.01.03)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2003 (21.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 63/82、B01J 31/12、C08K 3/34、C08K 5/5419、C08L 67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J 31/12、C08G 63/00- 63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2002年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-19751 A (東レ株式会社) 2001. 01. 23、第1欄第2-12行 (ファミリーなし)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 03

国際調査報告の発送日

21.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456