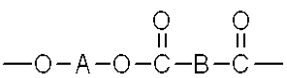
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成21年1月8日(2009.1.8)

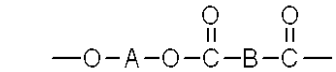
【公表番号】特表2008-519894(P2008-519894A)
【公表日】平成20年6月12日(2008.6.12)
【年通号数】公開・登録公報2008-023
【出願番号】特願2007-541298(P2007-541298)
【国際特許分類】
Ｃ０８Ｇ　63/82　(2006.01)
Ｃ０８Ｊ　 5/24　(2006.01)
Ｂ２９Ｃ　33/02　(2006.01)
Ｂ２９Ｃ　35/02　(2006.01)
Ｂ２９Ｃ　70/52　(2006.01)
Ｂ２９Ｃ　41/06　(2006.01)
Ｂ２９Ｃ　70/16　(2006.01)
Ｂ２９Ｃ　43/02　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ０８Ｇ　63/82
Ｃ０８Ｊ　 5/24　ＣＦＤ
Ｂ２９Ｃ　33/02
Ｂ２９Ｃ　35/02
Ｂ２９Ｃ　67/14　D
Ｂ２９Ｃ　41/06
Ｂ２９Ｃ　67/14　A
Ｂ２９Ｃ　67/14　B
Ｂ２９Ｃ　43/02

【手続補正書】
【提出日】平成20年11月7日(2008.11.7)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、ランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の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であり、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含むことを特徴とする調整方法。
【化１】

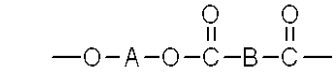


（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレン、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）
【請求項２】
大環状ポリエステルオリゴマーから物品を製造する方法であって、次の工程：
（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素ま

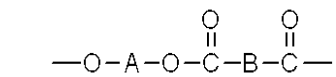
たはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を金型に提供する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化２】



（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、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ｂ）オリゴマーの重合が起こ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３】
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、次の工程：
（ａ－１）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を溶媒中に溶解して、それらの溶液を形成する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化３】

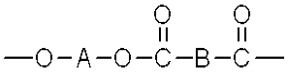


（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレン、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ａ－２）溶液を繊維状ベース材料と接触させる工程と；
（ａ－３）溶媒を除去する工程と；
を含むか、あるいは
（ｂ－１）剥離ベース材料を提供する工程と；
（ｂ－２）その上に、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよび少なくとも１種のランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する触媒の層をコーティングする工程と；
（ｂ－３）加熱下で繊維状ベース材料に対して剥離ベース材料をプレスする工程と；
を含むか、あるいは
（ｃ－１）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を粉体として提供する工程と；
（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と；
（ｃ－３）オリゴマーを軟化させる工程と、
（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起こさせる工程と
を含むことを特徴とする方法。
【請求項４】
繊維強化物品を製造するための引抜成形法であって、次の工程：
（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を提供する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化４】

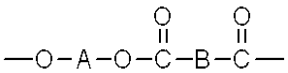


（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレン、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基であ

る。）；
（ｂ）繊維状ストランドを細長いダイ中に引き入れる工程と；
（ｃ）ダイ中で、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、およびその周囲で接触させる工程と；
（ｄ）加熱して、大環状ポリエステルオリゴマーの重合を起こさせ、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と；
（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と
を含むことを特徴とする方法。
【請求項５】
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法であって、次の工程：
（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を提供する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化５】



（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、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ｂ）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と；
（ｃ）繊維状ストランドをマンドレル上に巻き上げる工程と；
（ｄ）重合が起こる温度まで大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。
【請求項６】
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法であって、次の工程：
（ａ）強化繊維のシートまたはテープを、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒で含浸させることによって、プレプレグを形成する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化６】



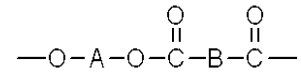
（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレン、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ｂ）マンドレル上でプレプレグを回転させる工程と；
（ｃ）重合が起こる温度まで大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００８９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００８９】
（比較例１）
ジブチルスズオキシドを使用する環式ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）の重合

環式ポリ（１，３－プロピレンテレフタレート）（１０．００ｇ、４８．５５ｍｍｏｌ）を乾燥丸底フラスコに添加し、そして融解するまで２８０℃まで加熱した。ジブチルスズオキシド（０．１４５６５ｍｍｏｌ、０．０３６ｇ）を添加し、そして重合を３０分間続行させた。ポリマーは低粘度材料のままであった。ＧＰＣ分析：M_n＝３９０、M_w＝７９３０。

本出願は、特許請求の範囲に記載した発明を含む以下の発明を包含する。

（１）　少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーを、ランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の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であり、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含むことを特徴とする調整方法。

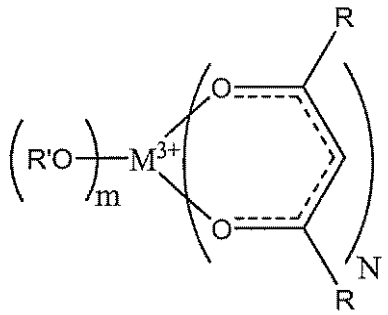
【化１】



（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、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）

（２）　触媒が一般的に次式：

【化２】



（式中、

Ｍはランタニド希土類元素またはイットリウムであり；

ＲはＨ、アルキルまたはアラルキルであり；

Ｒ’は脂肪族ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり；

Ｎは２または３であり；そして

ｍは１または０である）

によって表されることを特徴とする（１）に記載の方法。

（３）　Ｒがアラルキル基であり、そしてアルキルでの結合によって結合されることを特徴とする（２）に記載の方法。

（４）　約１８０℃～約２８０℃の温度で行われることを特徴とする（１）または（２）に記載の方法。

（５）　フィラーの存在下で大環状ポリエステルオリゴマーを触媒と接触させることを特徴とする（１）または（２）に記載の方法。

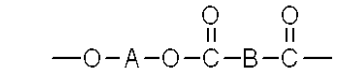
（６）　フィラーの重量が、オリゴマーおよび触媒およびフィラーおよびいずれかの他の存在する添加剤の総重量の０．１％～７０％であることを特徴とする（５）に記載の方法。

（７）　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員であることを特徴とする（５）に記載の方法。

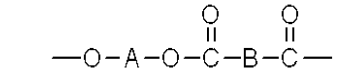
（８）　大環状ポリエステルオリゴマーから物品を製造する方法であって、次の工程：

（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を金型に提供する工程であって、前記

大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化３】

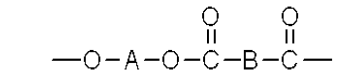


（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレン、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ｂ）オリゴマーの重合が起こる温度まで金型の内容物を加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。
（９）　大環状ポリエステルオリゴマーが溶融され、そして金型中に射出されることを特徴とする（８）に記載の方法。
（１０）　内容物が金型の内側の意図された領域上を回転するように、二軸について同時に金型を回転させ、内容物が加熱される前に回転を開始し、そして内容物が重合および固化するまで金型を回転し続ける工程をさらに含むことを特徴とする（８）に記載の方法。
（１１）　触媒を含む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強制的に注入されることを特徴とする（８）に記載の方法。
（１２）　金型が繊維状プレフォームを含有し、そして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強制的に注入されることを特徴とする（８）に記載の方法。
（１３）　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（８）に記載の方法。
（１４）　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、次の工程：
（ａ－１）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を溶媒中に溶解して、それらの溶液を形成する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化４】

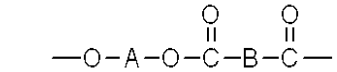


（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレン、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ａ－２）溶液を繊維状ベース材料と接触させる工程と；
（ａ－３）溶媒を除去する工程と；
を含むか、あるいは
（ｂ－１）剥離ベース材料を提供する工程と；
（ｂ－２）その上に、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよび少なくとも１種のランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する触媒の層をコーティングする工程と；
（ｂ－３）加熱下で繊維状ベース材料に対して剥離ベース材料をプレスする工程と；
を含むか、あるいは
（ｃ－１）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を粉体として提供する工程と；
（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と；
（ｃ－３）オリゴマーを軟化させる工程と、
（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

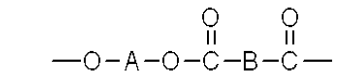
を起こさせる工程と
を含むことを特徴とする方法。
（１５）　繊維状ベース材料が、布織物、繊維トウまたは一方向性プレプレグテープであることを特徴とする（１４）に記載の方法。
（１６）　繊維強化物品を製造するための引抜成形法であって、次の工程：
（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を提供する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化５】



（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、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ｂ）繊維状ストランドを細長いダイ中に引き入れる工程と；
（ｃ）ダイ中で、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、およびその周囲で接触させる工程と；
（ｄ）加熱して、大環状ポリエステルオリゴマーの重合を起こさせ、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と；
（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と
を含むことを特徴とする方法。
（１７）　大環状ポリエステルオリゴマーが連続的にダイの外で溶融され、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（１６）に記載の方法。
（１８）　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法であって、次の工程：
（ａ）少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒を提供する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化６】

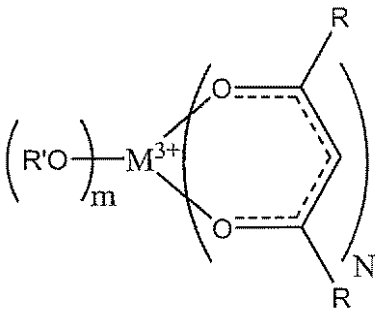


（式中、Ａは少なくとも２個の炭素原子を含有するアルキレン基、シクロアルキレン、またはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ｂ）大環状ポリエステルオリゴマーおよび重合触媒を繊維状ストランドと接触させる工程と；
（ｃ）繊維状ストランドをマンドレル上に巻き上げる工程と；
（ｄ）重合が起こる温度まで大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。
（１９）　大環状ポリエステルオリゴマーから管状物品を製造するためのロールラッピング法であって、次の工程：
（ａ）強化繊維のシートまたはテープを、少なくとも１種の大環状ポリエステルオリゴマーおよびランタニド希土類元素またはイットリウムを含有する少なくとも１種の触媒で含浸させることによって、プレプレグを形成する工程であって、前記大環状ポリエステルオリゴマーが、以下の繰返し単位を含む工程と
【化７】



（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

たはモノもしくはポリオキシアルキレン基であり、Ｂは二価の芳香族または脂環式基である。）；
（ｂ）マンドレル上でプレプレグを回転させる工程と；
（ｃ）重合が起こる温度まで大環状ポリエステルオリゴマーを加熱する工程と
を含むことを特徴とする方法。
（２０）　ランタニド含有触媒が次式
【化８】



（式中、
Ｍはランタニド希土類元素またはイットリウムであり；
ＲはＨ、アルキルまたはアラルキルであり；
Ｒ’は脂肪族ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり；
Ｎは２または３であり；そして
ｍは１または０である）によって表されることを特徴とする（８）、（１４）、（１６）、（１８）または（１９）に記載の方法。
（２１）　少なくとも１種のフィラーが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（８）、（１４）、（１６）、（１８）または（１９）に記載の方法。
（２２）　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の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（２１）に記載の方法。
（２３）　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員であることを特徴とする（２１）に記載の方法。