

【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2月12日(2009.2.12)

【公表番号】特表2008-525593(P2008-525593A)

【公表日】平成20年7月17日(2008.7.17)

【年通号数】公開・登録公報2008-028

【出願番号】特願2007-548419(P2007-548419)

【国際特許分類】

C 0 8 G	63/78	(2006.01)
C 0 8 L	67/00	(2006.01)
C 0 8 K	7/10	(2006.01)
B 6 0 J	5/04	(2006.01)
B 6 0 K	15/05	(2006.01)
B 6 2 D	29/04	(2006.01)
B 6 0 R	19/03	(2006.01)
B 6 2 D	25/16	(2006.01)
B 6 2 D	25/02	(2006.01)

【F I】

C 0 8 G	63/78	Z N M
C 0 8 L	67/00	
C 0 8 K	7/10	
B 6 0 J	5/04	R
B 6 0 K	15/04	B
B 6 2 D	29/04	
B 6 0 R	19/03	C
B 6 2 D	25/16	A
B 6 2 D	25/02	

【手続補正書】

【提出日】平成20年12月4日(2008.12.4)

【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】

熱可塑性ポリエステル含有組成物を製造する方法であつて、

- a . 少なくとも1種の二酸またはジエステル、および少なくとも1種のジオール、
- b . 少なくとも1種の重合可能なポリエ斯特ルモノマー、
- c . 少なくとも1種の線状ポリエ斯特ルオリゴマー、
- d . 少なくとも1種の大環状ポリエ斯特ルオリゴマー、

からなる群から選択された少なくとも1種の熱可塑性ポリエ斯特ル前駆体と海泡石型クレーを混合する工程と、

続いて、溶媒の存在下または溶媒の存在しない状態で前記少なくとも1種のポリエ斯特ル前駆体を重合させる工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記海泡石型クレーが海泡石またはアタバアルジャイトであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法の生成物。

【請求項 4】

外観部品である、請求項 1 または 2 に記載の方法の生成物を含むことを特徴とする製造物品。

【請求項 5】

ポリエステルから成形部品を形成する方法であって、

- a . (i) 少なくとも 1 種の二酸またはジエステル、および少なくとも 1 種のジオール、
- (i i) 少なくとも 1 種の重合可能なポリエステルモノマー、
- (i i i) 少なくとも 1 種の線状ポリエステルオリゴマー、および
- (i v) 少なくとも 1 種の大環状ポリエステルオリゴマー

からなる群から選択された少なくとも 1 種の熱可塑性ポリエステル前駆体と海泡石型クレーを混合し、続いて溶媒の存在下または溶媒の存在しない状態で前記少なくとも 1 種のポリエステル前駆体を重合させてポリエステルを生成することによってポリエステル含有組成物を製造する工程と、

b . 前記ポリエステル組成物を含む第 2 の組成物を前記ポリエステルの融点より高い温度に、あるいは前記ポリエステルが非晶質である場合、前記ポリエステルのガラス転移点より高い温度に加熱する工程と、

c . ポリエステルナノ複合材を所望の形状に成形する工程と、

d . 前記ポリエステルの融点より高い温度から前記融点より低い温度に前記組成物を冷却して前記所望の形状を保持する工程と、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 6】

金属部品と少なくとも 1 つのプラスチック部品から組み立てられた、可視プラスチック表面を有する基材を被覆する方法であって、

a . 基材を電着コーティングし、前記基材から非沈着電着コーティング薬剤を除去し、沈着した電着コーティングを熱架橋し、それにより金属表面上に電着コーティングプライマを形成する工程と、

b . 前記プラスチック部品の少なくとも一部が前記基材の前記可視プラスチック表面を構成し、前記プラスチック部品の少なくとも一部が請求項 3 に記載の生成物を含む組成物を有することを条件として、少なくとも可視金属表面および可視プラスチック表面すべての上に少なくとも 1 種の追加のコーティングを適用し、硬化させる工程、

の逐次工程を含み、ポリエステルの融点が約 200 以上であることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法により被覆されていることを特徴とする被覆基材。

【請求項 8】

請求項 5 または 6 に記載の方法を含む方法により製造されることを特徴とする自動車車両。

【請求項 9】

前記海泡石型クレーが、まず前記少なくとも 1 種のジオールの一部と混合されてスラリーを形成し、この後、前記スラリーが、前記少なくとも 1 種の二酸またはジエステル、および前記少なくとも 1 種のジオールの残りと混合されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記重合工程が連続的であり、前記連続重合工程が連続重合反応器中で行われ、前記反応器がエステル交換モノマー反応容器を含み、前記容器は頂部および底部が画定されており、前記スラリーが前記容器の前記底部に供給されることを特徴とする請求項 1 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記スラリーが、前記海泡石型クレーの形態で約 9 重量パーセントの固形分を有するこ

とを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

連続ポリエステル重合法が使用されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記海泡石型クレーが、まず前記少なくとも 1 種のジオールの少なくとも一部と混合されてスラリーを形成し、この後、前記スラリーが、前記少なくとも 1 種の二酸および前記少なくとも 1 種のジオールの残りと混合されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記連続重合工程が連続重合反応器中で行われ、前記反応器がエステル交換モノマー反応容器を含み、前記容器は頂部および底部が画定されており、前記スラリーが前記容器の前記底部に供給されることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記スラリーが、前記海泡石型クレーの形態で約 9 重量パーセントの固形分を有することを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0155】

(実施例 14)

窒素フラッシュ付きアダプター、攪拌付きミキサー、コントローラー、真空トラップに接続されたドライアイストラップ付きコンデンサに 250 mL の三口丸底フラスコを接続した。次に、1,4-ブタンジオール (100 g) およびパンゲル (Pangeli) (登録商標) B20 (2 g) を添加し、窒素下で 30 分にわたり攪拌した。ジメチルテレフタレート (106 g) および Ti (ブトキシド)4 (0.06 g) をフラスコに添加した。軽微な窒素フラッシュをゆっくり行いつつ反応混合物を 2 時間にわたり 190℃ に加熱した。その後、反応を高真空下で 3 時間にわたり 260℃ に加熱した。サイズ排除クロマトグラフィの結果は $M_n = 28100$ 、 $M_w = 58600$ であり、DSC による結果は $T_g = 44.0$ 、 $T_m = 223.1$ であった。この組成物の透過電子顕微鏡写真は、その最小径が 100 nm 未満である、しばしば纖維様の多くの粒子を示した。

本出願は、特許請求の範囲に記載の発明を含め、以下の発明を包含する。

- (1) 熱可塑性ポリエステル含有組成物を製造する方法であって、
 a. 少なくとも 1 種の二酸またはジエステルおよび少なくとも 1 種のジオール、
 b. 少なくとも 1 種の重合可能なポリエステルモノマー、
 c. 少なくとも 1 種の線状ポリエステルオリゴマー、
 d. 少なくとも 1 種の大環状ポリエステルオリゴマー、
 からなる群から選択された少なくとも 1 種の熱可塑性ポリエステル前駆体と海泡石型クレーを混合する工程と、

続いて、溶媒の存在下または溶媒の存在しない状態で前記少なくとも 1 種のポリエステル前駆体を重合させる工程を含むことを特徴とする方法。

(2) 製造された組成物中の海泡石型クレー含有率が、存在する前記クレーおよび前記ポリエステルの全重量を基準にして 0.1 ~ 20 重量% であることを特徴とする (1) に記載の方法。

(3) 前記ポリエステルがテレフタル酸、イソフタル酸および 2,6-ナフタレンジカルボン酸の 1 つまたは複数から誘導された反復単位と、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、1,4-シクロヘキサンジメタノール、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ および $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (式中、n は 2 ~ 10 の整数であり、m は平均 1 ~ 4 であり、z は平均約 7 ~ 約 40 である) の 1 つまたは複数から誘導された反復単位から本質的になることを特徴とする (1) または (2) に記載の方法。

(4) 前記ポリエステルが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)またはポリ(1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)あるいはそれらの修飾された変種であることを特徴とする(1)または(2)に記載の方法。

(5) 連続ポリエステル重合法を用いることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1項に記載の方法。

(6) バッチまたは半バッチのポリエステル重合法を用いることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1項に記載の方法。

(7) 追加のポリエステル重合触媒が存在しないことを特徴とする(1)~(6)のいずれか1項に記載の方法。

(8) 1種または複数の追加の化学的に不活性な固体粒状材料が存在することを特徴とする(1)~(7)のいずれか1項に記載の方法。

(9) 液体状態にある前記組成物を剪断応力にかける追加の工程を含むことを特徴とする(1)~(8)のいずれか1項に記載の方法。

(10) 前記海泡石型クレーが海泡石またはアタパルジャイトであることを特徴とする(1)~(9)のいずれか1項に記載の方法。

(11) 前記ポリエステルが約100以上融点を有することを特徴とする(1)~(9)のいずれか1項に記載の方法。

(12) (1)~(11)のいずれか1項に記載の方法の生成物。

(13) 前記海泡石型クレーを除く固体粒状充填剤を更に含むことを特徴とする(1)~(7)および(8)~(9)のいずれか1項に記載の生成物。

(14) 前記海泡石型クレーを除く固体粒状充填剤、可塑剤、エポキシ化合物若しくはエポキシ樹脂および強化剤の1つまたは複数を更に含むことを特徴とする(12)に記載の生成物。

(15) 海泡石型クレーを除く固体粒状充填剤が全組成物の約0.1~約50重量%で存在することを特徴とする(13)に記載の生成物。

(16) (12)~(15)のいずれか1項に記載の生成物を含むことを特徴とする製造物品。

(17) 前記物品が外観部品であることを特徴とする(16)に記載の物品。

(18) 着色されていることを特徴とする(17)に記載の物品。

(19) 被覆されていることを特徴とする(17)に記載の物品。

(20) 自動車ボディパネル、電気器具部品、電動工具ハウジング、電子キャビネットまたはハウジング、車両の外装パネルまたは内装パネル、建物の装飾内装パネル、家具あるいは電話機または電話装置であることを特徴とする(16)~(19)のいずれか1項に記載の物品の部品。

(21) ポリエステルから成形部品を形成する方法であって、

a. (i) 少なくとも1種の二酸またはジエステルおよび少なくとも1種のジオール、

(ii) 少なくとも1種の重合可能なポリエステルモノマー、

(iii) 少なくとも1種の線状ポリエステルオリゴマー、

(iv) 少なくとも1種の大環状ポリエステルオリゴマー、

からなる群から選択された少なくとも1種の熱可塑性ポリエステル前駆体と海泡石型クレーを混合し、続いて溶媒の存在下または溶媒の存在しない状態で前記少なくとも1種のポリエステル前駆体を重合させてポリエステルを生成することによってポリエステル含有組成物を製造する工程と、

b. 前記ポリエステル組成物を含む第2の組成物を前記ポリエステルの融点より高い温度に、あるいは前記ポリエステルが非晶質である場合、前記ポリエステルのガラス転移点より高い温度に加熱する工程と、

c. ポリエステルナノ複合材を所望の形状に成形する工程と、

d. 前記ポリエステルの融点より高い温度から前記融点より低い温度に前記組成物を冷却して前記所望の形状を保持する工程と、

を含むことを特徴とする方法。

(22) 前記ポリエステル組成物中の海泡石型クレー含有率が、海泡石型クレーを加えたポリエステルの重量を基準にして0.1~20重量%であることを特徴とする(21)に記載の方法。

(23) 前記ポリエステルが約100以上の融点を有することを特徴とする(21)または(22)に記載の方法。

(24) 前記ポリエステルがテレフタル酸、イソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸の1つまたは複数から誘導された反復単位と、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、1,4-シクロヘキサンジメタノール、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\text{H}$ および $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\text{H}$ (式中、nは2~10の整数であり、mは平均1~4であり、zは平均約7~約40である)の1つまたは複数から誘導された反復単位から本質的になることを特徴とする(21)~(23)のいずれか1項に記載の方法。

(25) 前記ポリエステルが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)またはポリ(1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)あるいはそれらの修飾された変種であることを特徴とする(21)~(23)のいずれか1項に記載の方法。

(26) 前記第2の組成物が前記海泡石型クレーを除く固体粒状充填剤を更に含むことを特徴とする(21)~(25)のいずれか1項に記載の方法。

(27) 前記海泡石型クレーを除く固体粒状充填剤、可塑剤、エポキシ化合物若しくはエポキシ樹脂または強化剤の1つまたは複数を更に含むことを特徴とする(21)~(25)のいずれか1項に記載の方法。

(28) 海泡石型クレーを除く前記固体粒状充填剤が全組成物の約0.1~約50重量%で存在することを特徴とする(27)に記載の方法。

(29) 金属部品と少なくとも1つのプラスチック部品から組み立てられた、可視プラスチック表面を有する基材を被覆する方法であって、

a. 基材を電着コーティングし、前記基材から非沈着電着コーティング薬剤を除去し、沈着した電着コーティングを熱架橋し、それにより金属表面上に電着コーティングプライマを形成する工程と、

b. 前記プラスチック部品の少なくとも一部が前記基材の前記可視プラスチック表面を構成し、前記プラスチック部品の少なくとも一部が請求項22に記載の生成物を含む組成物を有することを条件として、少なくとも可視金属表面および可視プラスチック表面すべての上に少なくとも1種の追加のコーティングを適用し、硬化させる工程、

の逐次工程を含み、ポリエステルの融点が約200以上であることを特徴とする方法。

(30) 基材が車両ボディであることを特徴とする(31)に記載の方法。

(31) プラスチック部品がフェンダー、フード、ドア、リフトアップテールゲート、トランクの蓋、タンクキャップ、バンパー、保護用成形品、サイドパネル、ボディシル、ミラーハウジング、ハンドル、spoイラーおよびハブキャップからなる群から選択されることを特徴とする(29)または(30)に記載の方法。

(32) (29)~(31)のいずれか1項に記載の方法により被覆されていることを特徴とする被覆基材。

(33) (29)~(31)のいずれか1項に記載の方法を含む方法により製造されることを特徴とする自動車車両。

(34) 前記車両が自動車、トラック、スノーモービル、建設車両または農場装備車両であることを特徴とする(33)に記載の自動車車両。