

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 17 日 (17.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/108462 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 63/85 (74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目 10 番 1 号 九段勤業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008209
- (22) 国際出願日: 2005 年 4 月 28 日 (28.04.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-140366 2004 年 5 月 10 日 (10.05.2004) JP
- (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]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目 3 番 8 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): 山本 正規 (YAMAMOTO, Masanori) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 濱野 俊之 (HAMANO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 松園 真一郎 (MATSUZONO, Shinichirou) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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: PROCESS FOR PRODUCING POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE

(54) 発明の名称: ポリブチレンテレフタレート製造方法

(57) Abstract: A process by which polybutylene terephthalate (PBT) excellent in color tone, transparency, and quality stability and reduced in foreign matter content is produced while preventing the loss of raw materials. The process for producing PBT comprises using a one-stage or multiple-stage esterification reactor to continuously esterify terephthalic acid with 1,4-butanediol in the presence of a titanium compound catalyst and successively conducting polycondensation, wherein the esterification of terephthalic acid with 1,4-butanediol is conducted in the presence of the titanium compound catalyst used in a specific concentration at a specific pressure in a specific molar ratio between the raw materials.

(57) 要約: 色調や透明性、品質安定性に優れ、異物の低減されたポリブチレンテレフタレート (PBT) を、原料の損失を防ぎながら製造する方法を提供する。1 段または複数段のエステル化反応槽を使用し、チタン化合物触媒の存在下、テレフタル酸と 1, 4-ブタンジオールを連続的にエステル化反応させ、続いて重縮合反応させて PBT を製造する方法において、特定濃度のチタン化合物触媒の存在下、特定の圧力で且つ特定の原料モル比でテレフタル酸と 1, 4-ブタンジオールのエステル化反応を行う。

WO 2005/108462 A1

明 細 書

ポリブチレンテレフタレートの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリブチレンテレフタレートの製造方法に関し、詳しくは、テレフタル酸を原料として連続的にエステル化反応させる際に、副反応を抑制して原料の損失を最小限にし、しかも、色調、透明性に優れ、異物が低減されたポリブチレンテレフタレートを製造する方法に関する。

背景技術

- [0002] 熱可塑性ポリエステル樹脂の中で代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレートは、成形加工の容易さ、機械的物性、耐熱性、耐薬品性、保香性、その他の物理的、化学的特性に優れていることから、自動車部品、電気・電子部品、精密機器部品などの射出成形品に広く使用されている。近年は、その優れた性質を活かし、フィルム、シート、モノフィラメント、繊維などの分野でも広く使用されるようになってきた。
- [0003] ところで、通常、ポリブチレンテレフタレートの製造には原料として、テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルと1, 4-ブタンジオールが使用されるが、原料の使用効率の高さ、副生低分子量物の回収処理のし易さ、原料の入手安定性などの理由から、近年、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールを使用するいわゆる直接重合法、中でも、製品品質の安定性、生産設備の小型化、エネルギー効率の有利さ等から、連続的に原料を供給し、連続的に製品を得る直接連続重合法が注目されてきた。
- [0004] 直接重合法では、一般的に、テレフタル酸を過剰の1, 4-ブタンジオールとエステル化反応させてオリゴマー化した後、オリゴマー分子内に取り込まれた過剰の1, 4-ブタンジオール及び縮合で発生する水を、減圧状態で除去しながら高分子量化させる重縮合段階を経てポリブチレンテレフタレートを製造するが、多くの場合、初期のエステル化反応を促進させ、副反応によるテトラヒドロフランの発生を抑制するためにチタン化合物が触媒として使用される(例えば特許文献1)。
- [0005] ところが、チタン化合物はエステル化反応の途中でその一部が失活し、異物が生成

したり、製品の透明性を悪化させたりすることが知られており(例えば特許文献2)、この問題は、連続法で顕著である(例えば特許文献3)。

[0006] 更に、エステル化反応段階で失活したチタン化合物は重縮合段階でも失活したままであるため、所望の分子量を有するポリブチレンテレフタレートを得んとした場合、結果的に、温度を上げたり、圧力を下げたりして重縮合の反応条件を厳しくせざるを得ないが、高い温度はポリマーの色調の悪化や末端カルボキシル基濃度の上昇を招き、低い圧力を達成するためには過大な設備が必要である等の問題がある。一方、失活したチタン化合物を補うために更に多くのチタン化合物を使用すると、失活するチタン化合物もそれに応じて多くなり、更に上記のような問題を助長するジレンマに陥ることになる。

[0007] 他方、直接重合法のエステル化反応段階においては、原料である1, 4-ブタンジオールを無駄にしないために、1, 4-ブタンジオールからテトラヒドロフランが生成する副反応を抑制することも重要である。そして、1, 4-ブタンジオールからテトラヒドロフランが生成する反応は、酸触媒下で容易に起こるため、テレフタル酸が常時存在する直接連続エステル化反応においては、正反応であるテレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとのエステル化反応の速度を如何に大きくするかが課題となっており、その解決手段として、チタン化合物の添加が有効であるとされている(例えば非特許文献1)。なお、この場合のテトラヒドロフラン副生の抑制は、添加したチタン化合物が1, 4-ブタンジオールのテトラヒドロフランへの転化を抑制するのではなく、正反応を促進することが要因と考えられる。

[0008] 一方、テトラヒドロフランの副生速度は1, 4-ブタンジオール濃度に依存するため、副生テトラヒドロフラン量の低減を、エステル化反応系中の1, 4-ブタンジオール濃度を下げることによって達成しようという試みもある(例えば特許文献2及び3)。

[0009] ところが、エステル化反応系中の1, 4-ブタンジオール濃度の低減は、正反応であるテレフタル酸のエステル化反応速度の低下も招き、上述のように1, 4-ブタンジオールからテトラヒドロフランが生成する反応は酸触媒下容易に起こるため、結局は所望の転化率(エステル化率)に達するまで正反応であるエステル化反応を推し進めようとするれば、テトラヒドロフランの副生量を思ったように低減できないというジレンマに

あり、さらに触媒失活による溶液ヘイズも高いままである。

[0010] 他方、エステル化反応において、高いチタン化合物濃度で正反応を促進し、比較的高い1, 4-ブタンジオール濃度を維持しながら、副生テトラヒドロフラン量を低減しようという試みもある(例えば特許文献4)。

[0011] ところが、チタン化合物の失活は、チタン化合物が水やテレフタル酸の作用で高分子量化することが原因と考えられ、この反応は、チタン化合物濃度が大きいほど促進されるため、上記に提案されるような高いチタン化合物濃度では失活反応が避けられず、異物生成や透明性の悪化は依然解決できないという問題がある。また、ポリブチレンテレフタレート製造においては通常触媒の除去は行われず、全て製品中に混入するため、触媒残渣に起因する着色や熱安定性の低下が必然的に大きくなってしまいうという問題がある。

[0012] また、ポリブチレンテレフタレート製造の際に添加する有機チタン化合物の量を規定し、初期のエステル化反応段階で有機スズ化合物を共存させる方法(例えば特許文献2及び5)、更に、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールを連続的にエステル化する反応を2段階に分け、第1段階のエステル化反応では有機スズ化合物のみを添加し、第2段階のエステル化反応で有機チタン化合物を追添加し、触媒由来の異物やヘイズを低減する方法が提案されている(例えば特許文献6)。

[0013] ところが、上記の方法においても、異物やヘイズの問題は解決されておらず、更には、スズ化合物の添加によるポリブチレンテレフタレートの色調の悪化を招くという問題がある。

[0014] 上述のようにポリブチレンテレフタレートの直接連続製造方法においては、初期のエステル化反応段階でチタン化合物の失活を防止しながら、同時に副生するテトラヒドロフラン量を低減することは困難である。

[0015] 特許文献1:特開昭48-47594号公報

特許文献2:特開2002-284868号公報

特許文献3:特開2002-284870号公報

特許文献4:特開昭62-195017号公報

特許文献5:特開平10-330469号公報

特許文献6:特開平10-330468号公報

非特許文献1:繊維学会誌、43巻、No. 1、P. 35

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、色調や透明性、品質安定性に優れ、異物の低減されたポリブチレンテレフタレート、原料の損失を防ぎながら製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、エステル化反応におけるチタン化合物濃度、反応圧力、および、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとのモル比の関係を特定範囲にすることによりチタン化合物触媒の失活量を著しく低減でき、上記の課題を容易に解決し得ることを見出し、本発明の完成に至った。
- [0018] 本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その要旨は、1段または複数段のエステル化反応槽を使用し、チタン化合物触媒の存在下、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールを連続的にエステル化反応させ、続いて重縮合反応させてポリブチレンテレフタレートを製造する方法において、以下の(A)～(C)の条件を満たすことを特徴とするポリブチレンテレフタレートの製造方法に存する。
- [0019] (A)少なくとも1つのエステル化反応槽における圧力(P)が20～90kPaである。
- (B)エステル化反応で使用されるチタン化合物触媒の濃度が、最終的に得られるポリブチレンテレフタレートに対するチタン原子の重量濃度(α)として90ppm以下である。
- (C)単位時間あたりに供給するテレフタル酸のモル数をTM、単位時間あたりに各エステル化反応槽に供給する全1, 4-ブタンジオールのモル数をBM、エステル化反応で使用されるチタン化合物触媒の濃度を α (最終的に得られるPBTに対するチタン原子の重量濃度)、エステル化反応槽の圧力をPとした際、以下の式(I)及び(I I)が成立する。

- [0020] [数1]

$$\beta = BM / TM - 0.03 \times \alpha + 0.045 \times P \cdots (I)$$

$$\beta = 4.0 \sim 7.0 \cdots (II)$$

(α の単位はppm、Pの単位はkPaである。)

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、副反応を抑制しながら、色調、透明性に優れ、しかも、異物の低減された、フィルム、モノフィラメント、繊維、電気電子部品、自動車部品などに好適に使用することが出来るPBTが提供される。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]本発明で採用するエステル化反応工程の一例の説明図
[図2]本発明で採用するエステル化反応工程の他の一例の説明図
[図3]本発明で採用するエステル化反応工程の他の一例の説明図
[図4]本発明で採用する重縮合工程の一例の説明図
[図5]本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図
[図6]本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図
[図7]本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図

符号の説明

- [0023] 1:原料供給ライン
2:再循環ライン
3:触媒供給ライン
4:拔出ライン
5:留出ライン
6:拔出ライン
7:循環ライン
8:拔出ライン
9:ガス拔出ライン
10:凝縮液ライン
11:拔出ライン

- 12:循環ライン
- 13:拔出ライン
- 14:ベントライン
- 15:追加供給または回収ライン
- 16:バイパスライン
- A:反応槽
- B:拔出ポンプ
- C:精留塔
- D、E:ポンプ
- F:タンク
- G:コンデンサ
- H:リボイラ
- L1:拔出ライン
- L3、L5:拔出ライン
- L2、L4、L6:ベントライン
- a:第1重縮合反応槽
- d:第2重縮合反応槽
- k:第3重縮合反応槽
- c、e、m:拔出用ギヤポンプ
- f:フィルター
- g:ダイスヘッド
- h:回転式カッター

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、これらの内容に本発明は限定されるものではない。

[0025] 本発明のポリブチレンテレフタレート(以下、PBTと略記する)とは、テレフタル酸単位および1, 4-ブタンジオール単位がエステル結合した構造を有し、ジカルボン酸単位の50モル%以上がテレフタル酸単位から成り、ジオール成分の50モル%以上

が1, 4-ブタンジオール単位から成るポリエステルを言う。全ジカルボン酸単位中のテレフタル酸単位の割合は、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは95モル%以上であり、全ジオール単位中の1, 4-ブタンジオール単位の割合は、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である。テレフタル酸単位または1, 4-ブタンジオール単位が50モル%より少ない場合は、PBTの結晶化速度が低下し、成形性の悪化を招く。

[0026] 本発明において、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分には特に制限はなく、例えば、フタル酸、イソフタル酸、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'-ベンゾフェノンジカルボン酸、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などの芳香族ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、マロン酸、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、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることが出来る。これらのジカルボン酸成分は、ジカルボン酸として、または、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハライド等のジカルボン酸誘導体を原料として、ポリマー骨格に導入することが出来る。

[0027] 本発明において、1, 4-ブタンジオール以外のジオール成分には特に制限はなく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリ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、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 1-シクロヘキサンジメチロール、1, 4-シクロヘキサンジメチロール等の脂環式ジオール、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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等の芳香族ジオール等を挙げることが出来る。

[0028] 本発明においては、更に、乳酸、グリコール酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロ

キシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、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などの単官能成分、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、ペンタエリスリール等の三官能以上の多官能成分などを共重合成分として使用することが出来る。

[0029] 本発明においては、主原料としてテレフタル酸と1,4-ブタンジオールとを、チタン化合物触媒の存在下、連続的にエステル化反応させてオリゴマーを得、続いて重縮合反応させてPBTを得る。

[0030] 触媒として使用されるチタン化合物の具体例としては、酸化チタン、四塩化チタン等の無機チタン化合物、テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコール、テトラフェニルチタネート等のチタンフェノレート等が挙げられ、中でもテトラアルキルチタネートが好ましく、特にテトラブチルチタネートが好ましい。

[0031] チタン化合物の他に、スズ化合物が触媒として使用されていてもよい。その具体例としては、ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシルスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸などが挙げられる。

[0032] スズはPBTの色調を悪化させるため、その添加量はスズ原子として、通常200ppm以下、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは10ppm以下、中でも添加しないことが好ましい。

[0033] また、チタン化合物の他に、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、リン酸水素マグネシウム等のマ

グネシウム化合物、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキサイド、磷酸水素カルシウム等のカルシウム化合物の他、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、マンガン化合物、亜鉛化合物、ジルコニウム化合物、コバルト化合物、正磷酸、亜磷酸、次亜磷酸、ポリ磷酸、それらのエステルや金属塩などの燐化合物、水酸化ナトリウム、安息香酸ナトリウムなどの反応助剤を使用してもよい。

[0034] 本発明のエステル化反応において使用されるチタン化合物の濃度は、最終的に得られるPBTに対するチタン原子の重量(α)として、90ppm以下であることが必要である。

[0035] 本発明において、上記のチタン含有量(α)の下限は、通常20ppm、好ましくは25ppm、更に好ましくは30ppm、特に好ましくは35ppmであり、上限は、好ましくは80ppm、更に好ましくは60ppm、特に好ましくは50ppm、中でも40ppmが最適である。

チタン化合物の濃度が高過ぎる場合は、エステル化反応で失活し、色調やヘイズの悪化、異物の増加につながり、少な過ぎる場合は、副生テトラヒドロフラン(以下、THFと略記することがある)量の増加、重縮合反応性の低下を招く。

[0036] チタン原子などの含有量は、湿式灰化などの方法でポリマー中の金属を回収した後、原子発光、原子吸光、ICP(Inductively Coupled Plasma)等の方法を使用して測定することが出来る。

[0037] 本発明におけるエステル化反応は、1段または複数段の反応槽で行うことが出来、中でも設備が過大になるのを防ぐため、1槽1段で行うことが好ましい。また、エステル化反応槽としては、攪拌装置を有する反応槽であることが好ましく、これらの具体例としては、縦型攪拌完全混合槽、縦型熱対流式混合槽、塔型連続反応槽などの型式が挙げられる。攪拌装置は公知のものが使用でき、動力部および軸受、軸、攪拌翼からなる通常のタイプの他、タービンステーター型高速回転式攪拌機、ディスクミル型攪拌機、ローターミル型攪拌機などの高速回転するタイプも使用することが出来る。

[0038] 攪拌の形態にも制限はなく、エステル化反応槽中の反応液を反応槽の上部、下部、横部などから直接攪拌する通常の攪拌方法の他、反応液の一部を反応器の外部に配管などで持ち出してラインミキサー等で攪拌し、反応液を循環させる方法もとることが出来る。

[0039] 攪拌翼の種類も公知のものが選択でき、具体的にはプロペラ翼、スクリュウ翼、タービン翼、ファンタービン翼、ディスクタービン翼、ファウドラー翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼などが挙げられる。

[0040] 本発明におけるエステル化反応槽と重縮合反応槽との区別は、下式(III)で表されるオリゴマーのエステル化率が反応器の入口で90%以下の場合をエステル化反応槽とし、90%を越える場合を重縮合反応槽とする。

[0041] [数2]

$$\text{エステル化率} = \left(\frac{\text{ケン化価} - \text{酸価}}{\text{ケン化価}} \right) \times 100 \quad \dots (III)$$

(ここで、酸価はジメチルホルムアミドにオリゴマーを溶解しアルカリ滴定した値であり、ケン化価はアルカリでオリゴマーを加水分解し、酸で逆滴定して得た値である。)

[0042] 本発明におけるエステル化反応の圧力は、少なくとも1つのエステル化反応槽において20～90kPa(絶対圧力、以下同じ)であることが必要で、好ましくは30～75kPa、更に好ましくは35～70kPa、さらに好ましくは40～70kPa、特に好ましくは50～70kPaである。

[0043] エステル化反応の圧力が20kPaより小さいと、反応系中の1, 4-ブタンジオールの濃度が低下し、チタン化合物触媒の失活が増大する傾向にあり、90kPaより大きいと1, 4-ブタンジオールの濃度が増大しTHFの副生量が増加するだけでなく、系中の水分濃度も増大するため、チタン化合物の失活が避けられなくなる。

[0044] 本発明においては、単位時間あたりに供給するテレフタル酸のモル数をTM、単位時間あたりに各エステル化反応槽に供給する全1, 4-ブタンジオールのモル数をBM、エステル化反応で使用されるチタン化合物触媒の濃度を α (最終的に得られるPBTに対するチタン原子の重量濃度)、エステル化反応槽の圧力をPとした際、以下の式(I)及び(I I)が成立することが重要である。

[0045] [数3]

$$\beta = \text{BM} / \text{TM} - 0.03 \times \alpha + 0.045 \times P \cdots (I)$$

$$\beta = 4.0 \sim 7.0 \cdots (II)$$

(α の単位はppm、Pの単位はkPaである。)

[0046] 式(I)及び(II)は、PBTをテレフタル酸と1,4-ブタンジオールを原料として、連続的にエステル化して製造する方法において、エステル化反応でのチタン化合物触媒の失活を防止し、副生するTHF量を最小限にするための、エステル化反応の最適な条件を示したものであり、チタン化合物触媒の失活は、エステル化反応におけるチタン化合物濃度が低いほど、また1,4-ブタンジオール濃度が高いほど、さらには水分濃度が低いほど抑制されるという発見に基づいている。

[0047] ここで言う単位時間あたりに供給するテレフタル酸のモル数(TM)とは、原料として通常1,4-ブタンジオールとの混合スラリーとして供給されるテレフタル酸のモル数を示し、一般的にはPBTの単位時間あたりの生産量に比例する量である。

[0048] 一方、単位時間あたりに各エステル化反応槽に供給する全1,4-ブタンジオールのモル数(BM)とは、原料スラリーとして、テレフタル酸と共に供給される1,4-ブタンジオールの他、これとは独立に供給する1,4-ブタンジオール、触媒の溶媒として使用される1,4-ブタンジオール等、エステル化反応槽外部から反応槽内に入る1,4-ブタンジオールの総和であり、エステル化反応槽が複数ある場合には、それぞれの反応槽に外部から入る1,4-ブタンジオールを全て足し合わせたものであり、テレフタル酸と過剰の1,4-ブタンジオールとを反応させる直接重合法では、基本的には生産量とは独立にコントロールすることが出来る。

[0049] また、エステル化反応槽の圧力(P)とは、エステル化反応槽が1槽の場合にはその反応槽の圧力、エステル化反応槽が複数ある場合で、その中の複数のエステル化反応槽の圧力が20～90kPaを満足する場合には低い方の反応槽の圧力、エステル化反応槽が複数ある場合で、1つのエステル化反応槽のみが20～90kPaを満足する場合にはその圧力とする。

[0050] β の値は、4.0以上7.0以下であり、好ましくは4.5～6.5、更に好ましくは5.0～6.0である。 β の値が4.0より小さいとチタン化合物の失活が増大する傾向にあり、7.0より大きいとTHFの副生量が増大し、さらにはエステル化反応槽での1,4-ブタ

ンジオールは、蒸発量が増加するためエネルギー的にも不利になる。

- [0051] 中でもBM/TMの値の下限としては、好ましくは2.1、更に好ましくは2.5、特に好ましくは3.1、最適には3.3である。一方、上限としては好ましくは6.5、更に好ましくは6.0、特に好ましくは5.5、最適には5.0である。BM/TMの値が低すぎるとチタン化合物の失活が増大する傾向にあり、高すぎると副生THFの量が増加し、エネルギー的にも不利になる傾向がある。
- [0052] また、エステル化反応の温度は、少なくとも1つのエステル化反応槽においては、反応時間短縮のため1,4-ブタンジオールの沸点以上の温度で行うことが好ましい。1,4-ブタンジオールの沸点は反応の圧力に依存するが、50kPaでは205℃である。
- [0053] 中でも反応速度を維持し、着色や副反応を抑制するためのエステル化反応の温度は、通常180～260℃、好ましくは200～240℃、特に好ましくは210～235℃であり、エステル化反応槽が複数ある場合には、少なくとも1つの反応槽において210～235℃であることがより好ましい。
- [0054] エステル化反応の時間に制限はないが、長すぎると副生THFの増加やオリゴマーの着色、劣化が進むため、通常、エステル化反応槽におけるテレフタル酸ユニットを基準とした平均滞留時間として、0.5～12時間、好ましくは1～8時間、特に好ましくは2～6時間である。
- [0055] 本発明の製造方法で得られるオリゴマーの数平均重合度は、テレフタル酸と1,4-ブタンジオール1分子ずつからなるユニットを1量体と定義した場合、好ましくは5量体以下、更に好ましくは4量体以下、特に好ましくは3量体以下である。反応系中の1,4-ブタンジオール濃度が低い場合、オリゴマーの数平均重合度が上昇する傾向にあるが、このような条件下では上記のようにチタン化合物の失活が起こりやすいため、所望のエステル化率のオリゴマーを得ようとする副生THF量が増える傾向にあり、またエステル化反応工程に続く重縮合工程での重縮合反応速度低下を招く。
- [0056] エステル化反応で得られたオリゴマーの数平均重合度は、蒸気浸透圧計、末端基滴定、NMRによる末端基定量などによって求めることが出来る。
- [0057] 本発明においては、好ましくは、エステル化反応槽にて、チタン化合物触媒の存在

下、少なくとも一部の1, 4-ブタンジオールをテレフタル酸とは独立にエステル化反応槽に供給しながら、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとを連続的にエステル化する工程を採用する。

- [0058] すなわち、本発明においては、触媒に由来するヘイズや異物を低減し、触媒活性を低下させないため、原料スラリー又は溶液として、テレフタル酸と共に供給される1, 4-ブタンジオールとは別に、しかも、テレフタル酸とは独立に1, 4-ブタンジオールをエステル化反応槽に供給することが好ましい。以後、当該1, 4-ブタンジオールを「別供給1, 4-ブタンジオール」と称することがある。
- [0059] 上記の「別供給1, 4-ブタンジオール」には、プロセスとは無関係の新鮮な1, 4-ブタンジオールを当てることが出来る。また、「別供給1, 4-ブタンジオール」は、エステル化反応槽から留出した1, 4-ブタンジオールをコンデンサ等で捕集し、そのまま、または、一時タンク等へ保持して反応槽に還流させたり、不純物を分離、精製して純度を高めた1, 4-ブタンジオールとして供給することも出来る。以後、コンデンサ等で捕集された1, 4-ブタンジオールから構成される「別供給1, 4-ブタンジオール」を「再循環1, 4-ブタンジオール」と称することがある。資源の有効活用、設備の単純さの観点からは、「再循環1, 4-ブタンジオール」を「別供給1, 4-ブタンジオール」に当てることが好ましい。
- [0060] 通常、エステル化反応槽より留出した1, 4-ブタンジオールは、1, 4-ブタンジオール成分以外に、水、THF、アルコール等の成分を含んでいる。従って、上記の留出物した1, 4-ブタンジオールは、コンデンサ等で捕集した後、または、捕集しながら、これらの成分と分離、精製し、エステル化反応槽に戻すことが好ましい。
- [0061] そして、本発明においては、「別供給1, 4-ブタンジオール」の内、10重量%以上を反応液液相部に直接戻すことが好ましい。ここで、反応液液相部とは、エステル化反応槽の気液界面の液相側を示し、反応液液相部に直接戻すとは、配管などを使用して「別供給1, 4-ブタンジオール」が気相部を経由せずに直接液相部分に供給されることを表す。反応液液相部に直接戻す割合は、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。反応液液相部に直接戻す「別供給1, 4-ブタンジオール」が少ない

場合は、チタン化合物触媒が失活する傾向にある。

[0062] また、反応器に戻す際の「別供給1, 4-ブタンジオール」の温度は、通常50～220℃、好ましくは100～200℃、更に好ましくは150～190℃である。「別供給1, 4-ブタンジオール」の温度が高過ぎる場合はTHFの副生量が多くなる傾向にあり、低過ぎると場合は熱負荷が増すためエネルギーロスを招く傾向がある。

[0063] また、本発明においては、触媒の失活を防ぐため、エステル化反応に使用されるチタン化合物触媒の内、10重量%以上をテレフタル酸とは独立に反応液液相部に直接供給することが好ましい。ここで、反応液液相部とは、エステル化反応槽中の気液界面の液相側を示し、反応液液相部に直接供給するとは、配管などを使用し、チタン化合物触媒が気相部を経由せずに直接液相部分に供給されることを表す。反応液液相部に直接添加するチタン化合物触媒の割合は、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、特に好ましくは80重量%以上、最も好ましくは90重量%以上である。

[0064] 反応液液相部に直接供給するチタン化合物触媒が30重量%より少ないと、失活や着色の原因となるだけでなく、チタン化合物の蒸発や昇華、飛沫同伴によってエステル化反応槽の気相部に異物が生成しやすくなり、種々のトラブルの原因となる。

[0065] 上記のチタン化合物触媒は、溶媒などに溶解させたり又は溶解させずに直接エステル化反応槽またはエステル交換反応槽の反応液液相部に供給することも出来るが、供給量を安定化させ、反応器の熱媒ジャケット等からの熱による変性などの悪影響を軽減するためには、1, 4-ブタンジオール等の溶媒で希釈することが好ましい。この際の濃度は、溶液全体に対するチタン化合物触媒の濃度として、通常0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%、更に好ましくは0.08～8重量%とする。また、異物やヘイズを増加させないためには、該溶液中の水分濃度は、好ましくは0.05～1.0重量%、更に好ましくは0.1～0.5重量%とする。溶液調製の際の温度は、チタン化合物の失活や凝集を防ぐ観点から、通常20～150℃、好ましくは30～100℃、更に好ましくは40～80℃とする。また、該触媒溶液は、劣化防止、析出防止、失活防止、安定供給の点から、別供給1, 4-ブタンジオールと配管などで混合してエステル化反応槽に供給することが好ましい。

- [0066] 直接重合法によるPBTの製造においては、通常、初期のエステル化反応に引き続き、重縮合反応が行われるが、本発明においては、生産性や製品品質の安定性、本発明による改良効果の観点から、連続的にエステル化反応させた後、続く重縮合反応も連続的に行ういわゆる連続法が好ましい。
- [0067] PBTの重縮合反応工程は、単数の反応槽を使用しても、複数の反応槽を使用してもよいが、好ましくは複数の反応槽を使用する。重縮合工程を連続的に行う場合は、複数の反応槽を使用し、圧力設定を変えて直列に配された2～5段の重縮合反応槽を使用することが好ましい。
- [0068] 反応槽の形態は、縦型攪拌完全混合槽、縦型熱対流式混合槽、塔型連続反応槽などの何れの型式であってもよく、また、これらを組み合わせることも出来る。中でも、攪拌装置を有する反応槽が好ましく、攪拌装置としては、動力部、軸受、軸、攪拌翼から成る通常のタイプの他、タービンステーター型高速回転式攪拌機、ディスクミル型攪拌機、ローターミル型攪拌機などの高速回転するタイプも使用することが出来る。
- [0069] 攪拌の形態は、特に制限されず、反応槽中の反応液を反応槽の上部、下部、横部などから直接攪拌する通常の攪拌方法の他、配管などで反応液の一部を反応器の外部に持ち出してラインミキサー等で攪拌し、反応液を循環させる方法も採ることが出来る。中でも、少なくとも重縮合反応槽の1つは、水平方向に回転軸を有する表面更新とセルフクリーニング性、プラグフロー性に優れた横型の反応器を使用することが推奨される。
- [0070] また、着色や劣化を抑え、ビニル基などの末端の増加を抑制するため、少なくとも1つの反応槽において、通常1.3kPa以下、好ましくは0.5kPa以下、更に好ましくは0.3kPa以下の高真空下で、通常225～255℃、好ましくは230～250℃、更に好ましくは233～245℃の温度で行う。また、得られるPBTで換算した平均滞留時間は、通常0.5～12時間、好ましくは1～8時間、特に好ましくは2～6時間で行う。
- [0071] 更に、PBTの重縮合反応工程は、一旦、熔融重縮合で比較的分子量の小さい、例えば、固有粘度0.1～1.0dL/g程度のPBTを製造した後、引き続き、PBTの融点以下の温度で固相重縮合(固相重合)させることも出来る。

- [0072] 本発明の製造方法により得られたPBTは、触媒由来の異物が飛躍的に低減されているため、当該異物を除去しなくても優れた品質を有しているが、ポリマー前駆体やポリマーの流路にフィルターを設置することにより、更に品質の優れたPBTが得られる。本発明においては、上述の理由により、従来のPBTの製造設備で使用されているものと同じ目開きのフィルターを使用した場合は、その交換までの寿命を長くすることが可能である。また、交換までの寿命を同じに設定するならば、更に目開きの小さいフィルターを設置することが可能になる。
- [0073] フィルターの設置位置が製造プロセスの余りにも上流側の場合は、下流側で発生する異物の除去が行えず、下流側の粘度が高い所ではフィルターの圧力損失が大きくなり、流量を維持するためには、フィルターの目開きを大きくしたり、フィルターの濾過面積や配管などの設備を過大にする必要があったり、また、流体通過時に高剪断を受けるため、剪断発熱によるPBTの劣化が不可避となる。従って、フィルターの設置位置は、PBT又はその前駆体の固有粘度が通常0.1～1.2dL/g、好ましくは0.2～1.0dL/g、更に好ましくは0.5～0.9dL/gの位置が選択される。
- [0074] フィルターを構成する濾材としては、金属ワインド、積層金属メッシュ、金属不織布、多孔質金属板などの何れでもよいが、濾過精度の観点から、積層金属メッシュ又は金属不織布が好ましく、特に、その目開きが焼結処理により固定されているものが好ましい。フィルターの形状としては、バスケットタイプ、ディスクタイプ、リーフディスクタイプ、チューブタイプ、フラット型円筒タイプ、プリーツ型円筒タイプ等の何れの型式であってもよい。また、運転に影響を与えないようにするため、複数のフィルターを設置し、切り替えて使用できる構造にしたり、オートスクリーンチェンジャーを設置することが好ましい。
- [0075] フィルターの絶対濾過精度は、特に制限されないが、通常0.5～200 μ m、好ましくは1～100 μ m、更に好ましくは5～50 μ m、特に好ましくは10～30 μ mである。絶対濾過精度が大きすぎる場合は製品中の異物低減効果がなくなり、小さすぎる場合は生産性の低下やフィルター交換頻度の増大を招く。絶対濾過精度とは、粒径が既知でかつ揃ったガラスビーズ等の標準粒径品を使用し濾過テストを行った場合に、完全に濾別除去される場合の最低粒径を示す。

- [0076] 重縮合反応時は、通常エステル化反応時に添加した触媒を引き続いて重縮合反応触媒として使用するが、エステル化反応終了時または重縮合反応時に新たに触媒や助触媒を添加しても良く、新たに添加する触媒や助触媒は、エステル化反応で利用したものと同じでもよいし、異なってもよい。
- [0077] 触媒や助触媒の添加量に制限はないが、多すぎると、製品PBTの色調の悪化や、熱安定性の低下、末端カルボキシル基の上昇などを招くため、得られるPBTに対する金属原子の濃度として、好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下、特に好ましくは20ppm以下である。
- [0078] 本発明の製造方法で得られるPBTの固有粘度は、通常0.60～2.00dL/g、好ましくは0.65～1.50dL/g、更に好ましくは0.68～1.30dL/gである。固有粘度が0.60dL/g未満の場合は成形品の機械的強度が不十分となり、2.00dL/gを超える場合は熔融粘度が高くなり、流動性が悪化して、成形性が悪化する傾向にある。上記の固有粘度は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合液を溶媒とし、30℃で測定した値である。
- [0079] 本発明の製造方法で得られるPBTの末端カルボキシル基濃度は、通常0.1～50 $\mu\text{eq/g}$ 、好ましくは1～40 $\mu\text{eq/g}$ 、更に好ましくは1～30 $\mu\text{eq/g}$ 、特に好ましくは1～25 $\mu\text{eq/g}$ である。末端カルボキシル基濃度が高すぎる場合はPBTの耐加水分解性が悪化する。
- [0080] 本発明の製造方法で得られるPBTの降温結晶化温度は、通常170～190℃、好ましくは172～185℃、更に好ましくは175～180℃である。本発明における降温結晶化温度とは、示差走査熱量計を使用して樹脂が熔融した状態から降温速度20℃/minで冷却した際に現れる結晶化による発熱ピークの温度である。降温結晶化温度は、結晶化速度と対応し、降温結晶化温度が高いほど結晶化速度が速いため、射出成形に際して冷却時間を短縮し、生産性を高めることが出来る。降温結晶化温度が低い場合は、射出成形に際して結晶化に時間が掛かり、射出成形後の冷却時間を長くせざるを得なくなり、成形サイクルが伸びて生産性が低下する傾向にある。
- [0081] 本発明の製造方法で得られるPBTの溶液ヘイズは、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比3/2)20mLにPBT2.7gを溶解させて光路長10mmで測定した

際の濁度を溶液ヘイズとして、通常3%以下、好ましくは2%以下、更に好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下である。溶液ヘイズは、チタン化合物触媒の失活量に依存し、失活が大きい場合に上昇する傾向があり、3%を上回る値であれば、長期の運転によりプロセスの流動性の悪い部分などに蓄積し、やがて凝集して異物に成長する。この異物はPBTをフィルムやシートに成形した際のフィッシュアイの原因物質となったり、フィラメントや繊維に成形する際の糸切れの原因物質となったりする。

[0082] 以下、添付図面に基づき、PBTの製造方法の好ましい実施態様を説明する。図1は、本発明で採用するエステル化反応工程の一例の説明図、図2及び図3は、本発明で採用するエステル化反応工程の他の一例の説明図、図4は、本発明で採用する重縮合工程の一例の説明図、図5～7は、本発明で採用する重縮合工程の他の一例の説明図である。

[0083] 図1において、原料のテレフタル酸は、通常、原料混合槽(図示せず)で1,4-ブタンジオールと混合され、原料供給ライン(1)からスラリーの形態で反応槽(A)に供給される。一方、チタン化合物触媒は、好ましくは触媒調整槽(図示せず)で1,4-ブタンジオールの溶液とした後、触媒供給ライン(3)から供給される。図1では再循環1,4-ブタンジオールの再循環ライン(2)に触媒供給ライン(3)を連結し、両者を混合した後、反応槽(A)の液相部に供給する態様を示した。

[0084] 反応槽(A)から留出するガスは、留出ライン(5)を経て精留塔(C)で高沸成分と低沸成分とに分離される。通常、高沸成分の主成分は1,4-ブタンジオールであり、低沸成分の主成分は水およびTHFである。

[0085] 精留塔(C)で分離された高沸成分は拔出ライン(6)から抜き出され、ポンプ(D)を経て、一部は再循環ライン(2)から反応槽(A)に循環され、一部は循環ライン(7)から精留塔(C)に戻される。また、余剰分は拔出ライン(8)から外部に抜き出される。なお、反応槽(A)に1,4-ブタンジオールを供給する必要がある場合は、追加供給または回収ライン(15)を利用して1,4-ブタンジオールの供給を行う。一方、精留塔(C)で分離された軽沸成分はガス拔出ライン(9)から抜き出され、コンデンサ(G)で凝縮され、凝縮液ライン(10)を経てタンク(F)に一時溜められる。タンク(F)に集められ

た軽沸成分の一部は、拔出ライン(11)、ポンプ(E)及び循環ライン(12)を経て精留塔(C)に戻され、残部は、拔出ライン(13)を経て外部に抜き出される。コンデンサ(G)はベントライン(14)を経て排気装置(図示せず)に接続されている。反応槽(A)内で生成したオリゴマーは、拔出ポンプ(B)及び拔出ライン(4)を経て抜き出される。

[0086] 図1に示す工程においては、再循環ライン(2)に触媒供給ライン(3)が連結されているが、両者は独立していてもよい。また、原料供給ライン(1)は反応槽(A)の液相部に接続されていてもよい。

[0087] 図2に示す工程は、図1に示す工程に比し、精留塔(C)にリボイラ(H)が装備されている点異なる。リボイラ(H)の設置により精留塔(C)の運転制御が容易になる。

[0088] 図3に示す工程は、図1に示す工程に比し、循環ライン(7)から分岐させたバイパスライン(16)が反応槽(A)の気相部に接続されている点異なる。従って、図3に示す工程の場合、再循環1, 4-ブタンジオールの一部は、反応槽(A)の気相部を経由して反応液に戻る。

[0089] 図4において、前述の図1～図3に示す拔出ライン(4)から供給されたオリゴマーは、第1重縮合反応槽(a)で減圧下に重縮合されてプレポリマーとなった後、拔出用ギヤポンプ(c)及び拔出ライン(L1)を経て第2重縮合反応槽(d)に供給される。第2重縮合反応槽(d)では、通常、第1重縮合反応槽(a)よりも低い圧力で更に重縮合が進みポリマーとなる。得られたポリマーは、拔出用ギヤポンプ(e)及び拔出ライン(L3)を経てダイスヘッド(g)から熔融したストランドの形態で抜き出され、水などで冷却された後、回転式カッター(h)で切断されてペレットとなる。符号(L2)は第1重縮合反応槽(a)のベントライン、符号(L4)は第2重縮合反応槽(d)のベントラインである。

[0090] 図5に示す工程は、図4に示す工程に比し、拔出ライン(L3)の流路にフィルター(f)が装備されている点異なる。

[0091] 図6に示す工程は、図4に示す工程に比し、第2重縮合反応槽(d)の後に第3重縮合反応槽(k)が設けられている点異なる。第3重縮合反応槽(k)は、複数個の攪拌翼ブロックで構成され、2軸のセルフクリーニングタイプの攪拌翼を具備した横型の反応槽である。拔出ライン(L3)を通じて第2重縮合反応槽(d)から第3重縮合反応槽(k)に導入されたポリマーは、ここで更に重縮合が進められた後、拔出用ギヤポンプ(

m) 及び拔出ライン(L5)を経てダイスヘッド(g)から熔融したストランドの形態で抜き出され、水などで冷却された後、回転式カッター(h)で切断されてペレットとなる。符号(L6)は第3重縮合反応槽(k)のベントラインである。

[0092] 図7に示す工程は、図6に示す工程に比し、第2重縮合反応槽(d)と第3重縮合反応槽(k)との間の拔出ライン(L3)の途中にフィルター(f)が装備されている点が異なる。

[0093] 本発明の製造方法で得られるPBTには、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-オクチルフェノール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3', 5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のフェノール化合物、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-ラウリルチオジプロピオネート)等のチオエーテル化合物、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等の燐化合物などの抗酸化剤、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、モンタン酸やモンタン酸エステルに代表される長鎖脂肪酸およびそのエステル、シリコーンオイル等の離型剤などを添加してもよい。

[0094] 本発明の製造方法で得られるPBTには、強化充填材を配合することが出来る。強化充填材としては、特に制限されないが、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、ホウ素繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素チタン酸カリウム繊維、金属繊維などの無機繊維、芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂繊維などの有機繊維などが挙げられる。これらの強化充填材は、2種以上を組み合わせで使用することが出来る。上記の強化充填材の中では、無機充填材、特にガラス繊維が好適に使用される。

[0095] 強化充填材が無機繊維または有機繊維である場合、その平均繊維径は、特に制限されないが、通常1~100 μm 、好ましくは2~50 μm 、更に好ましくは3~30 μm 、特に好ましくは5~20 μm である。また、平均繊維長は、特に制限されないが、通常0.1~20mm、好ましくは1~10mmである。

[0096] 強化充填材は、PBTとの界面密着性を向上させるため、収束剤または表面処理剤で表面処理して使用することが好ましい。収束剤または表面処理剤としては、例えば

、エポキシ系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物が挙げられる。強化充填材は、収束剤または表面処理剤により予め表面処理しておくことが出来、または、PBT組成物の調製の際に、収束剤または表面処理剤を添加して表面処理することも出来る。強化充填材の添加量は、PBT樹脂100重量部に対し、通常150重量部以下、好ましくは5～100重量部である。

[0097] 本発明の製造方法で得られるPBTには、強化充填材と共に他の充填材を配合することが出来る。配合する他の充填材としては、例えば、板状無機充填材、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレー、マイカ、ゼオライト、カオリン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。板状無機充填材を配合することにより、成形品の異方性およびソリを低減することが出来る。板状無機充填材としては、例えば、ガラスフレーク、雲母、金属箔などを挙げることが出来る。これらの中ではガラスフレークが好適に使用される。

[0098] 本発明の製造方法で得られるPBTには、難燃性を付与するために難燃剤を配合することが出来る。難燃剤としては、特に制限されず、例えば、有機ハロゲン化合物、アンチモン化合物、リン化合物、その他の有機難燃剤、無機難燃剤などが挙げられる。有機ハロゲン化合物としては、例えば、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化ポリフェニレンエーテル樹脂、臭素化ポリスチレン樹脂、臭素化ビスフェノールA、ポリペンタブロモベンジルアクリレート等が挙げられる。アンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられる。リン化合物としては、例えば、リン酸エステル、ポリリン酸、ポリリン酸アンモニウム、赤リン等が挙げられる。その他の有機難燃剤としては、例えば、メラミン、シアヌール酸などの窒素化合物などが挙げられる。その他の無機難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ素化合物、ホウ素化合物などが挙げられる。

[0099] 本発明の製造方法で得られるPBTには、必要に応じ、慣用の添加剤などを配合することが出来る。斯かる添加剤としては、特に制限されず、例えば、酸化防止剤、耐

熱安定剤などの安定剤の他、滑剤、離型剤、触媒失活剤、結晶核剤、結晶化促進剤などが挙げられる。これらの添加剤は、重合途中または重合後に添加することが出来る。更に、PBTに、所望の性能を付与するため、紫外線吸収剤、耐候安定剤などの安定剤、染料料などの着色剤、帯電防止剤、発泡剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することが出来る。

[0100] 本発明の製造方法で得られるPBTには、必要に応じて、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸エステル、ABS樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を配合することが出来る。これらの熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂は、2種以上を組み合わせ使用することも出来る。

[0101] 前記の種々の添加剤や樹脂の配合方法は、特に制限されないが、ベントロから脱揮できる設備を有する1軸または2軸の押出機を混練機として使用する方法が好ましい。各成分は、付加的成分を含めて、混練機に一括して供給することが出来、あるいは、順次供給することも出来る。また、付加的成分を含めて、各成分から選ばれた2種以上の成分を予め混合しておくことも出来る。

[0102] 本発明の製造方法で得られるPBTの成形加工方法は、特に制限されず、熱可塑性樹脂について一般に使用されている成形法、すなわち、射出成形、中空成形、押し出し成形、プレス成形などの成形法を適用することが出来る。

[0103] 本発明の製造方法で得られるPBTは、色調、熱安定性、透明性、品質安定性に優れ、異物が低減されているため、電気、電子部品、自動車用部品などの射出成形部品、フィルム、モノフィラメント、繊維などの用途において改良効果が顕著である。

実施例

[0104] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の諸例で採用した物性および評価項目の測定方法は次の通りである。

[0105] (1) エステル化率:

以下の計算式(IV)によって酸価およびケン化価から算出した。酸価は、ジメチルホルムアミドにオリゴマーを溶解させ、0.1NのKOH/メタノール溶液を使用して滴定により求めた。ケン化価は0.5NのKOH/エタノール溶液でオリゴマーを加水分解し、0.5Nの塩酸で滴定し求めた。

[0106] [数4]

$$\text{エステル化率} = ((\text{ケン化価} - \text{酸価}) / \text{ケン化価}) \times 100 \quad \cdots (IV)$$

[0107] (2)オリゴマーの数平均重合度:

重クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール=7/3(体積比)の混合溶媒1mLにオリゴマー約20mgを溶解させ、分光計(Varian社製「UnityPlus400」)を使用して室温下で ^1H -NMRスペクトルを測定し、1.6~2.2ppm付近に現れる1,4-ブタンジオールユニットの β -メチレンのシグナル(但し、未反応の1,4-ブタンジオールに由来する量は3.7ppm付近に現れる α -メチレンのシグナルによって定量し差し引いた)と、8ppm付近に現れるテレフタル酸ユニットのシグナルの比より求めた。

[0108] (3)THF副生量:

ガスクロマトグラフィーで定量し、単位時間当たりの生成量(モル)を単位時間当たりのテレフタル酸供給量(モル)で除して求めた。値が低い方が、副生するTHF量が少ない。

[0109] (4) β の算出:

BM/TM、触媒濃度、圧力から式(I)を使用して算出した。

[0110] (5)固有粘度(IV):

ウベローデ型粘度計を使用し次の要領で求めた。すなわち、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合溶媒を使用し、30℃において、濃度1.0g/dLのポリマー溶液および溶媒のみの落下秒数を測定し、以下の式(V)より求めた。

[0111] [数5]

$$IV = ((1 + 4 K_H \eta_{sp})^{0.5} - 1) / (2 K_H C) \quad \cdots (V)$$

(但し、 $\eta_{sp} = \eta / \eta_0 - 1$ であり、 η はポリマー溶液落下秒数、 η_0 は溶媒の落下秒数、 C はポリマー溶液濃度(g/dL)、 K_H はハギンズの定数である。 K_H は0.33を採用した。)

[0112] (6) 末端カルボキシル基濃度:

ベンジルアルコール25mLにPBT又はオリゴマー0.5gを溶解し、水酸化ナトリウムの0.01モル/Lベンジルアルコール溶液を使用して滴定した。

[0113] (7) PBT中のチタン濃度:

電子工業用高純度硫酸および硝酸でPBTを湿式分解し、高分解能ICP (Inductively Coupled Plasma) - MS (Mass Spectrometer) (サーモクエスト社製) を使用して測定した。

[0114] (8) 末端ビニル基濃度:

重クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール=7/3(体積比)の混合溶媒1mLにPBT約100mgを溶解させ、重ピリジン36 μ Lを添加し、50°Cで¹H-NMRを測定し求めた。NMR装置には日本電子(株)製「 α -400」又は「AL-400」を使用した。

[0115] (9) 溶液ヘイズ:

フェノール/テトラクロロエタン=3/2(重量比)の混合溶媒20mLにPBT2.70gを110°Cで30分間溶解させた後、30°Cの恒温水槽で15分間冷却し、日本電色(株)製濁度計(NDH-300A)を使用し、セル長10mmで測定した濁度を溶液ヘイズとした。値が低いほど透明性が良好であることを示す。

[0116] (10) ペレット色調:

日本電色(株)製色差計(Z-300A型)を使用し、L、a、b表色系におけるb値で評価した。値が低いほど黄ばみが少なく色調が良好であることを示す。

[0117] (11) フィッシュアイ数:

PBTペレットを窒素雰囲気下120°Cで8時間乾燥し、オプティカルコントロールシステムズ社製フィルム成形機(型式ME-20/26V2)を使用し、厚さ50 μ mのフィルムを得た。シリンダ及びダイの温度は250°Cとした。得られたフィルムをFilm Quality Testing System[オプティカルコントロールシステムズ社 形式FS-5]を使用し、該フィルム1m²当たりの200 μ mを超えるフィッシュアイの数を測定し、以下の3段階の基準で評価した。

[0118] [表1]

○：フィッシュアイ数 < 20

△：フィッシュアイ数 20～100

×：フィッシュアイ数 > 100

[0119] 実施例1:

図1に示すエステル化反応工程と図4に示す重縮合反応工程を通し、次の要領でPBTの製造を行った。まず、テレフタル酸1.00モルに対して、1,4-ブタンジオール1.80モルの割合で混合した60℃のスラリーをスラリー調製槽から原料供給ライン(1)を通じ、予め、エステル化率99%のPBTオリゴマーを充填した攪拌機を有するエステル化のための反応槽(A)に、41.0kg/hとなるように連続的に供給した。同時に、再循環ライン(2)から純度98重量%以上の1,4-ブタンジオールを17.2kg/hで供給し、触媒供給ライン(3)から触媒として65℃のテトラブチルチタネートの3.0重量%1,4-ブタンジオール溶液を194g/hで供給した(理論ポリマー収量に対し30ppm)。この溶液中の水分は0.20重量%であった。

[0120] 反応槽(A)の内温は228℃、圧力は65kPaとし、生成する水とTHF及び余剰の1,4-ブタンジオールを、留出ライン(5)から留出させ、精留塔(C)で高沸成分と低沸成分とに分離した。系が安定した後の塔底の高沸成分は、98重量%以上が1,4-ブタンジオールであり、精留塔(C)の液面が一定になるように、拔出ライン(8)と追加供給ライン(15)の1,4-ブタンジオール流量を調整した。一方、低沸成分は塔頂よりガスの形態で抜き出し、コンデンサ(G)で凝縮させ、タンク(F)の液面が一定になるように、拔出ライン(13)より外部に抜き出した。この留出液の主成分は水とTHFであり、ガスクロマトグラフィーを使用してTHFの含有量を測定し、単位時間当たりに留出したTHF量を求めた。

[0121] 反応槽(A)で生成したオリゴマーの一定量は、ポンプ(B)を使用し、拔出ライン(4)から抜き出し、系が安定した後、該オリゴマーのエステル化率が96.5～97.0%になるように滞留時間を制御した(この場合の反応槽(A)内液の平均滞留時間は3.3hrであった)。この場合のオリゴマーの数平均重合度は2.9であった。拔出ライン4から抜き出したオリゴマーは、第1重縮合反応槽(a)に連続的に供給した。

[0122] 第1重縮合反応槽(a)の内温は241℃、圧力2.1kPaとし、滞留時間が120分にな

るように液面制御を行った。減圧機(図示せず)に接続されたベントライン(L2)から、水、THF、1, 4-ブタンジオールを抜き出しながら、初期重縮合反応を行った。抜き出した反応液は第2重縮合反応槽(d)に連続的に供給した。

- [0123] 第2重縮合反応槽(d)の内温は243℃、圧力130Paとし、滞留時間が80分になるように液面制御を行い、減圧機(図示せず)に接続されたベントライン(L4)から、水、THF、1, 4-ブタンジオールを抜き出しながら、更に重縮合反応を進めた。得られたポリマーは、ダイスヘッド(g)からストランド状に連続的に抜き出し、回転式カッター(h)でカッティングした。得られたPBTのIVは0.80、末端カルボキシル基濃度は12 μ eq/gであり、THF副生量が少なく、色調や透明性に優れ、フィッシュアイの少ないPBTが得られた。分析値はまとめて表2に示した。

- [0124] 実施例2:

実施例1において、触媒溶液を260g/hで供給し、第2重縮合反応槽(d)の内温を242℃、圧力140Paとし、滞留時間を60分にした他は、実施例1と同様に行った。THF副生量が少なく、色調や透明性に優れ、フィッシュアイの少ないPBTが得られた。分析値はまとめて表2に示した。

- [0125] 実施例3:

実施例1において、触媒溶液を520g/hで供給し、再循環ライン(2)からの1, 4-ブタンジオールの供給量が30.0kg/hになるように供給し、第2重縮合反応槽(d)の内温を241℃、圧力180Paとし、滞留時間を60分にした他は、実施例1と同様に行った。THF副生量が少なく、色調や透明性に優れ、フィッシュアイの少ないPBTが得られた。分析値はまとめて表2に示した。

- [0126] 実施例4:

実施例2において、エステル化反応の圧力を88kPaにした他は、実施例2と同様に行った。THF副生量が少なく、色調や透明性に優れ、フィッシュアイの少ないPBTが得られた。分析値はまとめて表2に示した。

- [0127] 比較例1:

実施例3において、再循環ライン(2)からの塔底成分を17.2kg/hで供給し、第2重縮合反応槽(d)の内温を246℃にした他は、実施例3と同様に行った。ポリマーの

色調や溶液ヘイズが悪化し、フィッシュアイが増加した。分析値はまとめて表3に示した。

[0128] 比較例2:

実施例3において、触媒溶液を650g/hで供給し、第2重縮合反応槽(d)の内温を244℃、圧力を170Paにした他は、実施例3と同様に行った。ポリマーの色調や溶液ヘイズが悪化し、フィッシュアイが増加した。分析値はまとめて表3に示した。

[0129] 比較例3:

実施例2においてエステル化反応の圧力を15kPaにし、第2重縮合反応槽(d)の内温を250℃、圧力を130Pa、滞留時間を90分にした他は、実施例2と同様に行った。ポリマーの色調や溶液ヘイズが悪化し、フィッシュアイが増加した。分析値はまとめて表3に示した。

[0130] 比較例4:

実施例2において、再循環ライン(2)からの供給量が43kg/hになるように供給した他は、実施例2と同様に行った。THF副生量が多く、ポリマーの色調が悪化した。

[0131] [表2]

		実施例			
		1	2	3	4
エステル 化条件	エステル槽に供給さ れる 1, 4 - ブタン ジオール	原料供給ライン (1) 經由	mol/mol-TPA	1.80	1.80
		触媒ライン (3) 經由	mol/mol-TPA	0.02	0.02
		再循環ライン (2) 經由	mol/mol-TPA	1.53	1.53
		合計 (BM/TM)	mol/mol-TPA	3.34	3.35
		T i 濃度	ppm	30	40
	オリゴマーの数平均重合度	圧力	kPa	65	65
		滞留時間	hr	3.3	2.9
		反応温度	℃	228	228
		β		5.4	5.1
				2.9	2.9
P B T 物性	T H F 副生量		mol/mol-TPA	0.36	0.29
		I V	dL/g	0.80	0.80
	P B T 物性	末端カルビニル基濃度	μ eq/g	12	14
		末端ビニル基濃度	μ eq/g	5	5
		溶液ヘイズ	%	0.3 以下	0.3 以下
		ペレット b 値		-2.0	-1.3
		フィジアイ 数		○	○

[0132] [表3]

		比較例			
		1	2	3	4
エステル 化条件	原料供給ライン(1)經由	mol/mol-TPA	1.80	1.80	1.80
	触媒ライン(3)經由	mol/mol-TPA	0.04	0.06	0.02
	再循環ライン(2)經由	mol/mol-TPA	1.53	2.67	1.53
	合計(BM/TM)	mol/mol-TPA	3.37	4.52	3.35
	Ti濃度	ppm	80	100	40
	圧力	kPa	65	65	15
オリゴマーの数平均重合度	滞留時間	hr	3.0	2.8	5.0
	反応温度	°C	228	228	228
	β		3.9	4.5	2.8
			2.8	2.5	4.0
THF副生量		mol/mol-TPA	0.32	0.30	0.27
PB物性	IV	dL/g	0.80	0.80	0.80
	末端カルボキシル基濃度	μ eq/g	20	21	20
	末端ヒドロキシル基濃度	μ eq/g	8	10	10
	溶液ヘイズ	%	9.5	14.3	7.5
	ペレットb値		-0.5	0.0	-0.5
フィッシュアイ数			×	×	×
			×	×	○

[0133] なお、本出願は、2004年5月10日付で出願された日本特許出願(特願2004-140366)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [1] 1段または複数段のエステル化反応槽を使用し、チタン化合物触媒の存在下、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールを連続的にエステル化反応させ、続いて重縮合反応させてポリブチレンテレフタレートを製造する方法において、以下の(A)～(C)の条件を満たすことを特徴とするポリブチレンテレフタレートの製造方法。

(A) 少なくとも1つのエステル化反応槽における圧力(P)が20～90kPaである。

(B) エステル化反応で使用されるチタン化合物触媒の濃度が、最終的に得られるポリブチレンテレフタレートに対するチタン原子の重量濃度(α)として90ppm以下である。

(C) 単位時間あたりに供給するテレフタル酸のモル数をTM、単位時間あたりに各エステル化反応槽に供給する全1, 4-ブタンジオールのモル数をBM、エステル化反応で使用されるチタン化合物触媒の濃度を α (最終的に得られるPBTに対するチタン原子の重量濃度)、エステル化反応槽の圧力をPとした際、以下の式(I)及び(I I)が成立する。

[数1]

$$\beta = BM / TM - 0.03 \times \alpha + 0.045 \times P \cdots (I)$$

$$\beta = 4.0 \sim 7.0 \cdots (II)$$

(α の単位はppm、Pの単位はkPaである。)

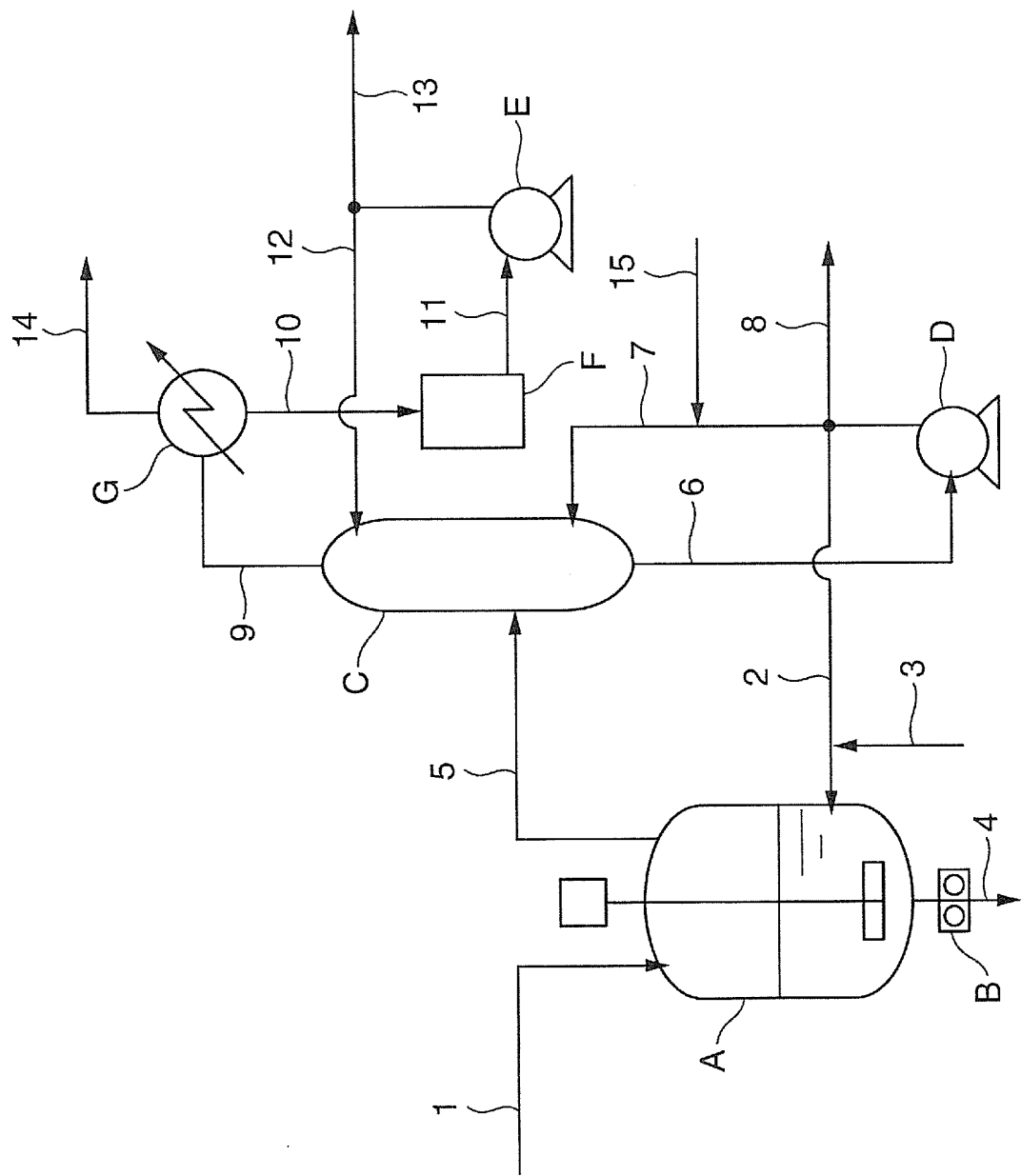
- [2] 少なくとも1つのエステル化反応槽における圧力(P)が75kPa以下である請求項1に記載の製造方法。
- [3] 式(I)におけるBM/TMが3.1以上である請求項1又は2に記載の製造方法。
- [4] 式(II)における β が5.0～6.0である請求項1～3の何れかに記載の製造方法。
- [5] チタン原子の重量濃度(α)が50ppm以下である請求項1～4の何れかに記載の製造方法。
- [6] エステル化反応槽における圧力(P)が50～70kPaである請求項1～5の何れかに記載の製造方法。
- [7] フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比3/2)20mLにポリブチレンテレフタレート2.7gを溶解させて測定した際の溶液ヘイズが3%以下である請求項1～6の

何れかに記載の製造方法。

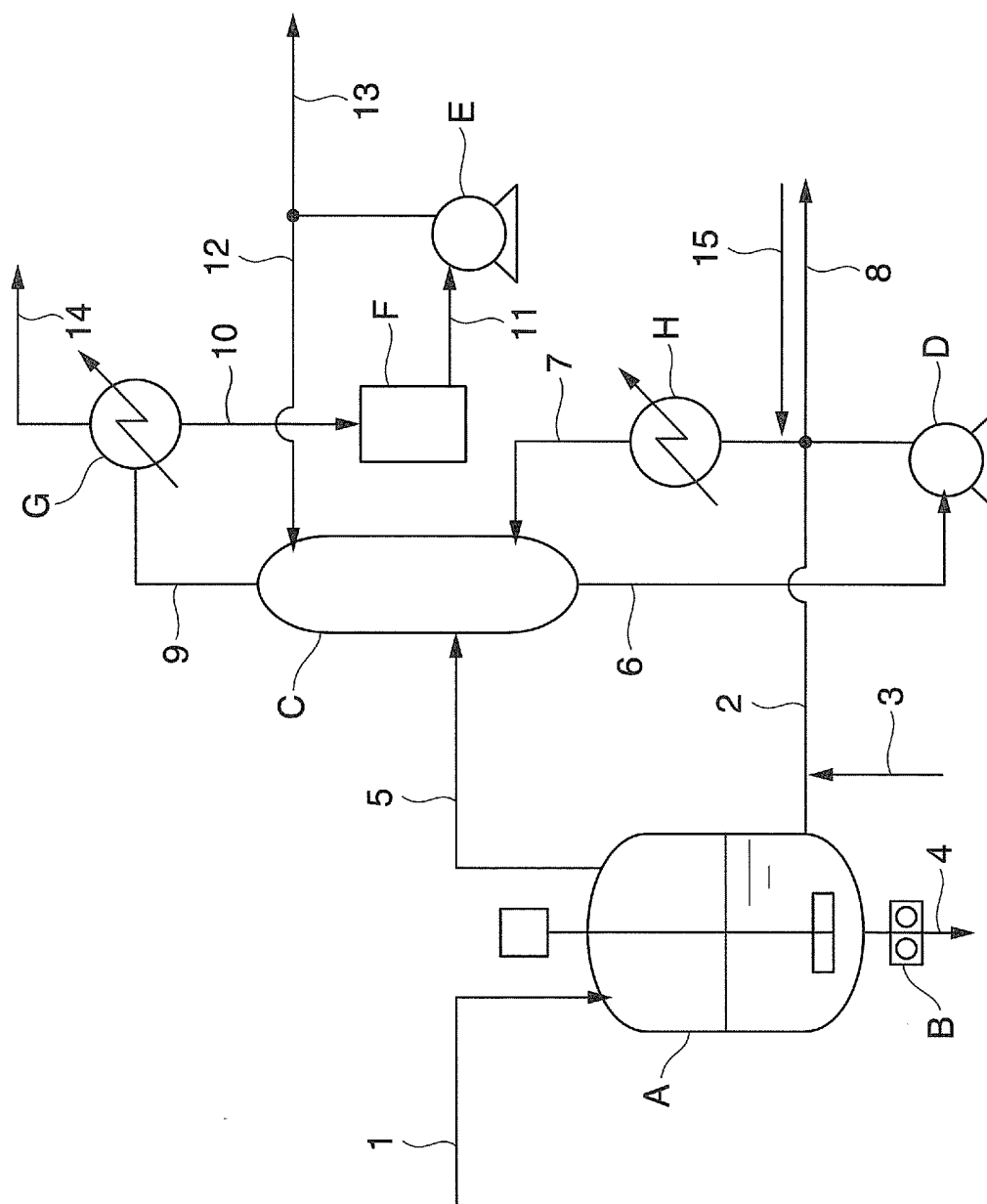
- [8] エステル化反応槽にて、チタン化合物触媒の存在下、1, 4-ブタンジオールの一部をテレフタル酸とは独立にエステル化反応槽に供給しながら、テレフタル酸と1, 4-ブタンジオールとを連続的にエステル化反応させる工程において、エステル化反応に使用されるチタン化合物触媒の内、10重量%以上をテレフタル酸とは独立に反応液液相部に直接供給し、テレフタル酸とは独立に供給する1, 4-ブタンジオールの内、10重量%以上を反応液液相部に直接供給する請求項1～7の何れかに記載の製造方法。
- [9] (1)エステル化反応槽にて、チタン化合物触媒の存在下、テレフタル酸と、1, 4-ブタンジオールとを連続的にエステル化反応を行う工程、(2)凝縮器にて、エステル化反応槽内より留出した1, 4-ブタンジオールを凝縮する工程、(3)凝縮した1, 4-ブタンジオールを、テレフタル酸とは独立にエステル化反応槽に戻す再循環工程を有するポリブチレンテレフタレート製造方法において、(4)エステル化反応に使用されるチタン化合物触媒の内、10重量%以上をテレフタル酸とは独立に反応液液相部に直接供給し、(5)再循環工程にてエステル化反応槽に戻される1, 4-ブタンジオールの内、10重量%以上を反応液液相部に直接戻す請求項1～7の何れかに記載の製造方法。
- [10] チタン化合物触媒を0.01～20重量%の1, 4-ブタンジオール溶液として供給する請求項1～9の何れかに記載の製造方法。
- [11] チタン化合物触媒の1, 4-ブタンジオール溶液中の水分濃度が0.05～1.0重量%である請求項10に記載の製造方法。
- [12] エステル化反応工程の反応温度が当該反応圧力(P)における1, 4-ブタンジオールの沸点以上である請求項1～11の何れかに記載の製造方法。
- [13] エステル化反応に使用されるチタン化合物触媒と、再循環工程にてエステル化反応槽に戻される1, 4-ブタンジオールとを混合した後、エステル化反応槽に供給する請求項1～12の何れかに記載の製造方法。
- [14] テレフタル酸とは独立に供給する1, 4-ブタンジオールの温度が150～190℃の範囲である請求項1～13の何れかに記載の製造方法。

- [15] エステル化反応槽が1段である請求項1～14の何れかに記載の製造方法。

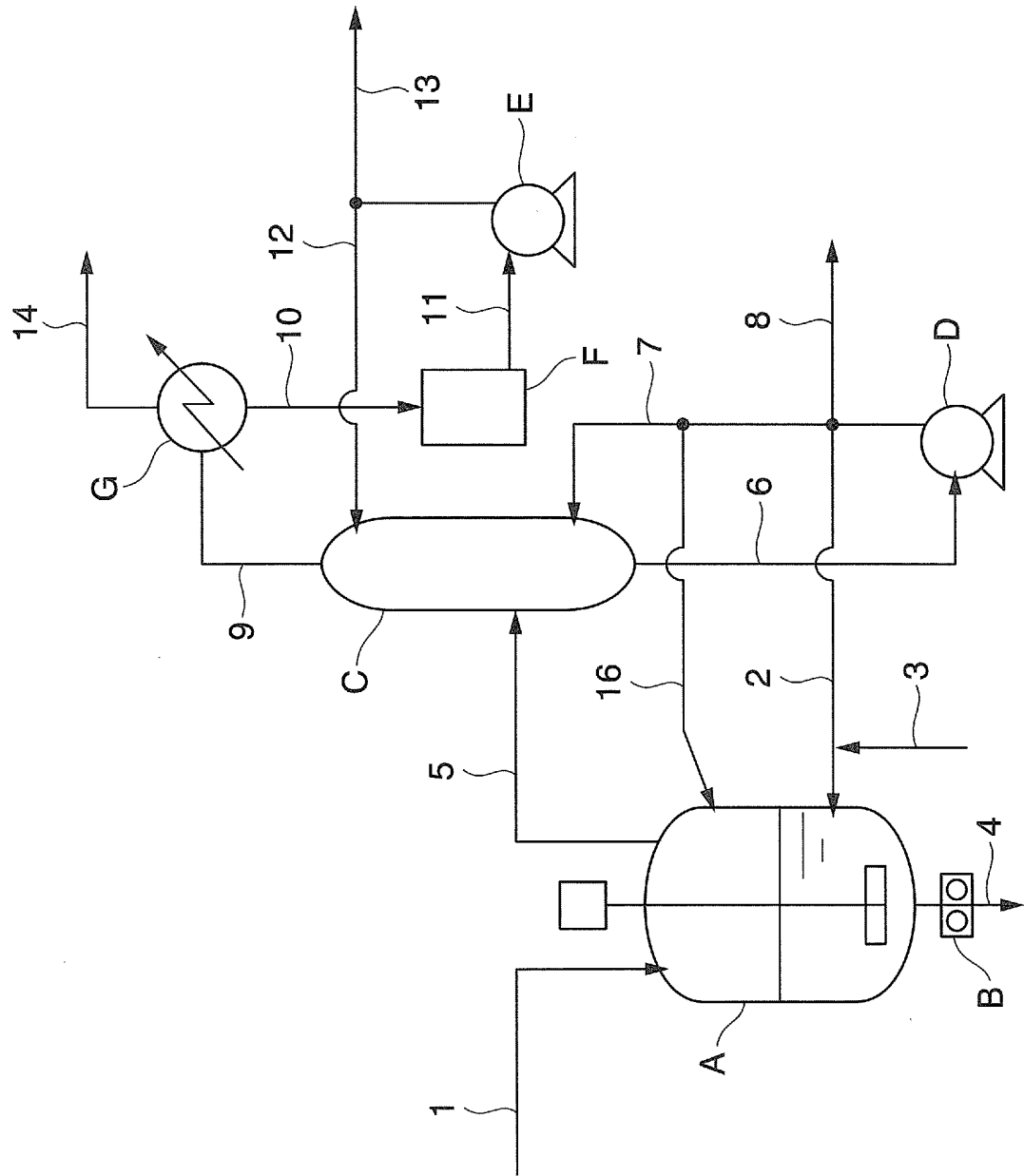
[図1]



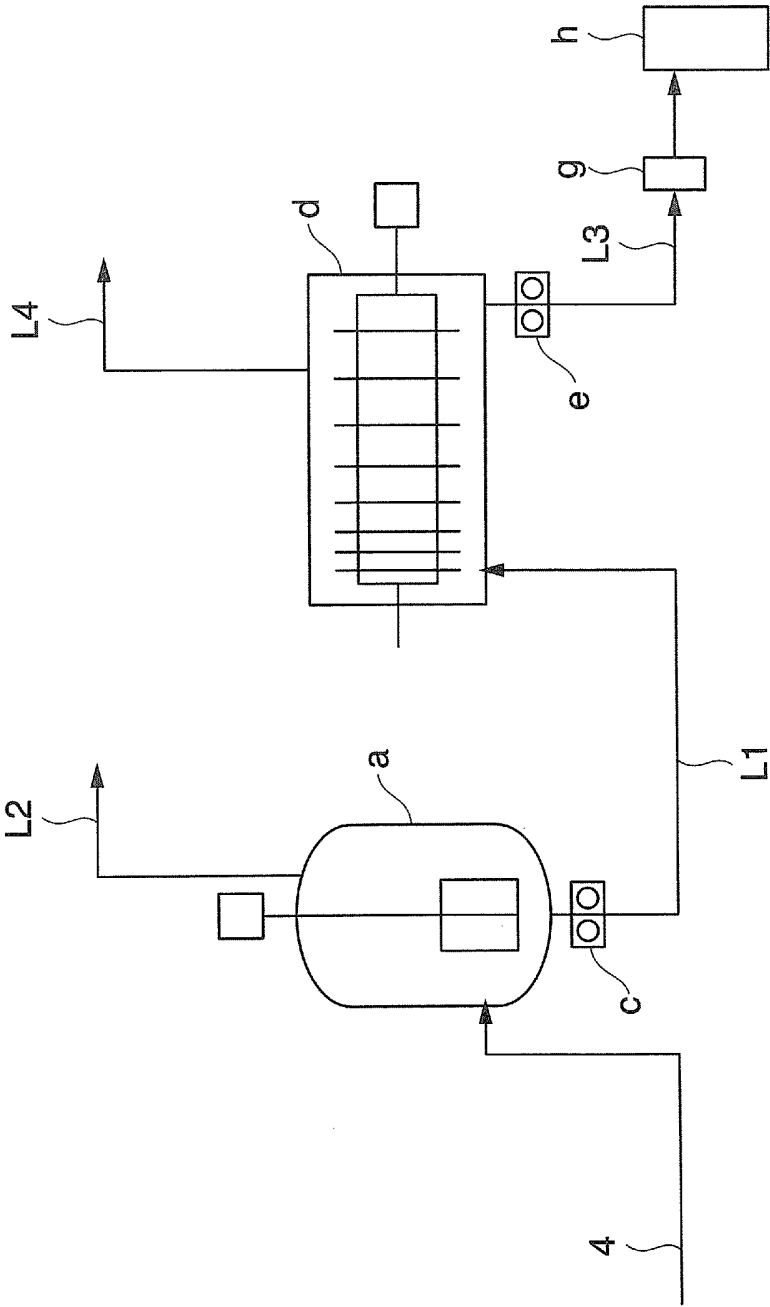
[図2]



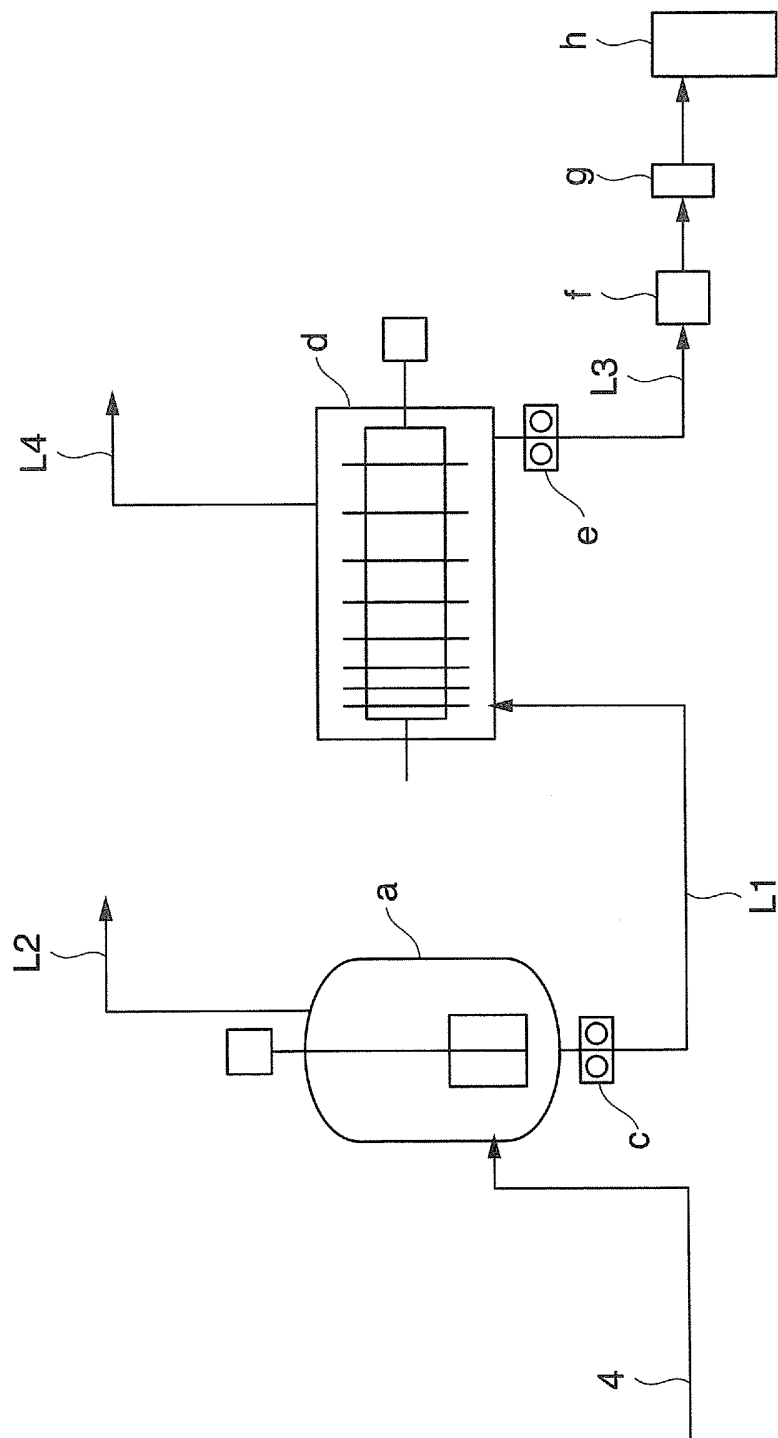
[図3]



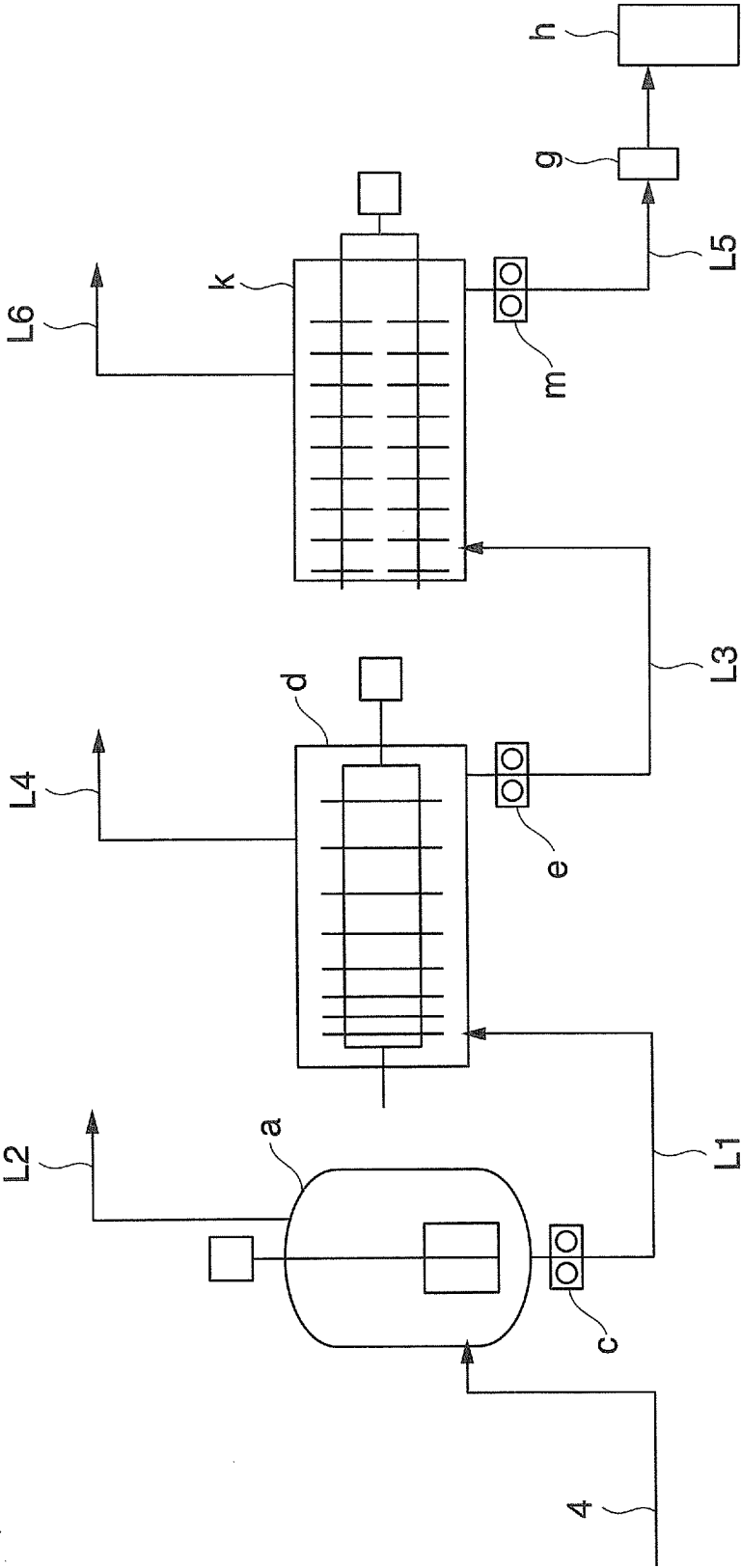
[図4]



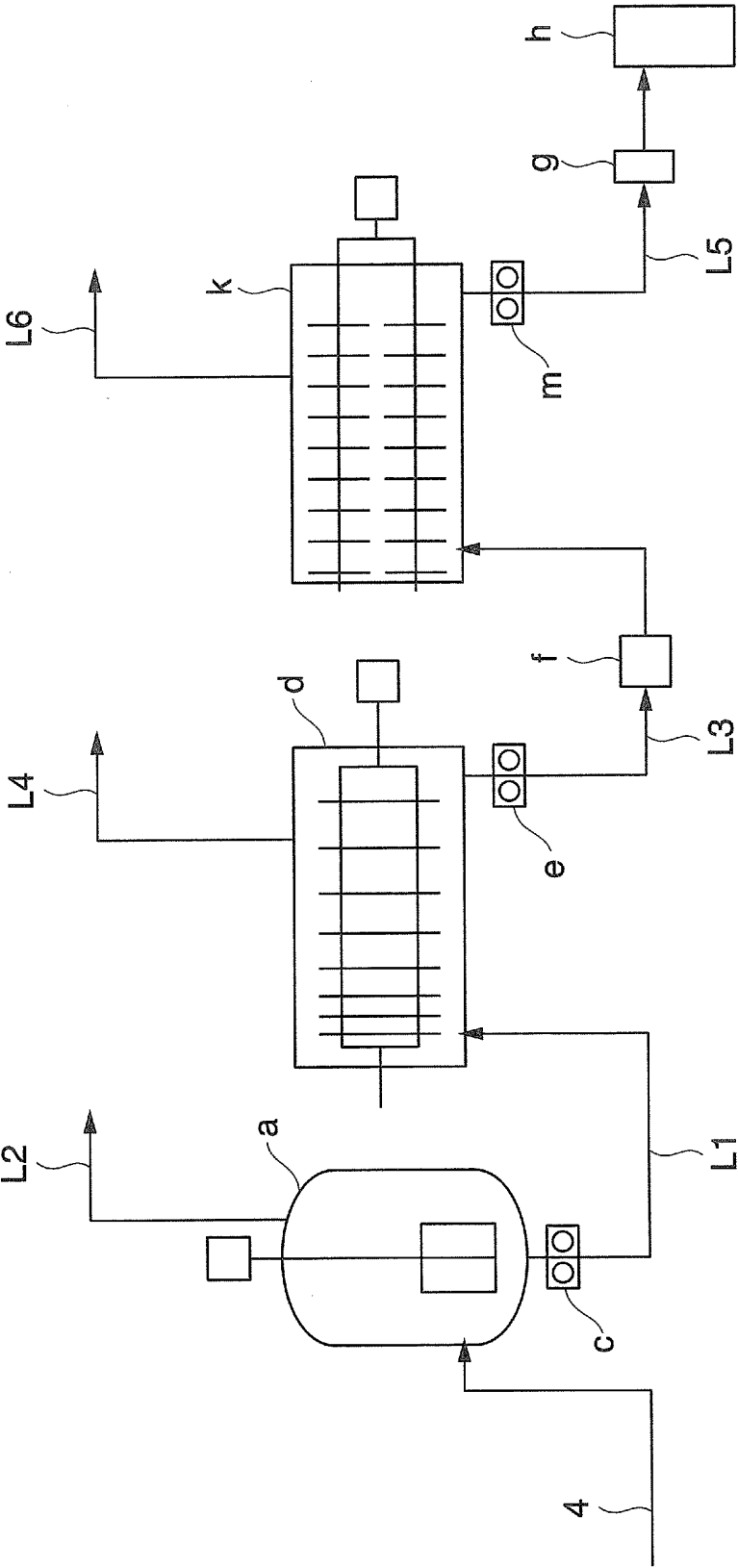
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ C08G63/85

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. Cl.⁷ 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	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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 2004-68001 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1, 2, 4; Par. No. [0016] (Family: none)	1-15
A	JP 2003-73466 A (Toray Industries, Inc.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims 1, 6 (Family: none)	1-15

☐ 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 application or patent 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

18 May, 2005 (18.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

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.Cl.⁷ C08G63/85

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.Cl.⁷ C08G63/00-63/91

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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	J P 2004-68001 A (三菱化学株式会社) 2004. 03. 04、【請求項1】、【請求項2】、【請求項4】、段落【0016】 (ファミリーなし)	1-15
A	J P 2003-73466 A (東レ株式会社), 2003. 03. 12、【請求項1】、【請求項6】 (ファミリーなし)	1-15

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

18. 05. 2005

国際調査報告の発送日

07. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268