

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5243047号
(P5243047)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 67/00 (2006.01) CO8L 67/00
CO8L 77/00 (2006.01) CO8L 77/00

請求項の数 14 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2007-558234 (P2007-558234)	(73) 特許権者	594055158
(86) (22) 出願日	平成18年3月2日 (2006. 3. 2)		イーストマン ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2008-531827 (P2008-531827A)		アメリカ合衆国 37660 テネシー州
(43) 公表日	平成20年8月14日 (2008. 8. 14)		キングスポート ウイルコックス ドラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/007489		イブ サウス 200
(87) 国際公開番号	W02006/094148	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成18年9月8日 (2006. 9. 8)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成21年2月25日 (2009. 2. 25)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	60/657, 746		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成17年3月2日 (2005. 3. 2)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	60/657, 747	(74) 代理人	100102990
(32) 優先日	平成17年3月2日 (2005. 3. 2)		弁理士 小林 良博
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明な造形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (i) 少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分であって、該少なくとも1種の熱可塑性ポリマーが (a) 総二酸残基に基づき、少なくとも80モル%の、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及び1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸の残基並びに0 ~ 20モル%の、少なくとも1種の炭素数2 ~ 20の改質用ジカルボン酸の残基を含む二酸残基並びに (b) ジオール残基の総モルに基づき、少なくとも80モル%の、エチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール及び2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールから選ばれた少なくとも1種のジオールの残基並びに0 ~ 20モル%の、少なくとも1種の炭素数3 ~ 16の改質用ジオールの残基を含むジオール残基を含むポリエステルを含む、第1成分と、

(i i) 少なくとも2種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第2成分であって、該少なくとも2種のポリアミドが芳香族残基を含む第1ポリアミドと、脂肪族残基を含む、第1ポリアミドとは異なる第2ポリアミドとを含んでなり、第1ポリアミドが m - キシリレンジアミン及びアジピン酸の残基を含み、そして第2ポリアミドがアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、カプロラクタム、ブチロラクタム、11 - アミノウンデカン二酸及びヘキサメチレンジアミンから選ばれた少なくとも1種の脂肪族又は脂環式モノマーの残基を含む第2ポ

10

20

リアミドを含む第 2 成分とを

290 ~ 340 の温度で熔融ブレンドし { 前記第 1 成分 (i) と前記第 2 成分 (i i) は非混和性ブレンドを形成し、前記第 2 成分と前記第 1 成分の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ は $0.006 \sim -0.0006$ であり、且つ前記非混和性ブレンドは少なくとも 75 % のパーセント透過率及び 10 % 又はそれ以下のヘイズを有する } ;

(B) 造形品を形成し ;

(C) ブレンドされた第 1 成分 (i) 及び第 2 成分 (i i) を含むスクラップポリマー組成物を回収し ;

(D) 前記スクラップポリマー組成物を粉碎してポリマーリグラインドを生成し ;

(E) 場合によっては、前記スクラップポリマー組成物を乾燥させ ; そして

(F) 前記ポリマーリグラインドを工程 (A) の第 1 成分 (i) 及び第 2 成分 (i i) と合する

ことを含んでなる造形品の形成方法。

【請求項 2】

前記二酸残基がテレフタル酸、イソフタル酸又はそれらの組合せから選ばれた 1 種又はそれ以上のジカルボン酸の残基を含み、且つ前記ジオール残基が 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール及びそれらの組合せから選ばれた 1 種又はそれ以上のジオールの残基を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記二酸残基が 60 ~ 100 モル % のテレフタル酸残基及び 0 ~ 40 モル % のイソフタル酸残基を含み且つ前記ジオール残基が 100 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記二酸残基が 100 モル % のテレフタル酸残基を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記二酸残基が 80 ~ 100 モル % のテレフタル酸残基を含み且つ前記ジオール残基が 50 ~ 90 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び 10 ~ 50 モル % のネオペンチルグリコール残基を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記二酸残基が 100 モル % のテレフタル酸残基を含み且つ前記ジオール残基が 10 ~ 40 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び 60 ~ 90 モル % のエチレングリコール残基を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ジオール残基が 10 ~ 99 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、0 ~ 90 モル % のエチレングリコール残基及び 1 ~ 25 モル % のジエチレングリコール残基を含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ジオール残基が 50 ~ 90 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール及び 10 ~ 50 モル % のエチレングリコールを含む請求項 4 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 2 ポリアミドが、ナイロン 4 ; ナイロン 6 ; ナイロン 9 ; ナイロン 11 ; ナイロン 12 ; ナイロン 6, 6 ; ナイロン 5, 10 ; ナイロン 6, 12 ; ナイロン 6, 11 ; ナイロン 10, 12 及びそれらの組合せから選ばれた少なくとも 1 種のポリアミドを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記リグラインドが、前記組成物の総重量に基づき、前記組成物の 10 ~ 40 重量 % である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記の少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーが前記ポリエステルとビスフェノール A の残

10

20

30

40

50

基を含むポリカーボネートとの均質ブレンドを更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記非混和性ブレンドが元素周期表の第 3 族～第 1 2 族、第 4 列～第 6 列から選ばれた少なくとも 1 種の金属を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記造形品を、押出、カレンダーリング、熱成形、ブロー成形、射出成形、圧縮成形、押出ブロー成形、キャスト、ドラフト、幅出し又はフリーブロー成形によって、形成する請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記造形品が 2 ～ 7 層を有する請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2005 年 3 月 2 日に提出された米国仮出願第 60 / 657, 746 号及び第 60 / 657, 747 号（いずれも、引用することによってその全体を本明細書中に組み入れる）の利益を請求する。

【0002】

発明の分野

本発明は、少なくとも 2 種のポリマー成分を含む透明な非混和性ポリマーブレンドからの造形品の製造方法に関する。更に具体的には、本発明は、少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマー、コポリアミド又は少なくとも 2 種のポリアミドの均質ブレンド及び回収されたスクラップポリマーリグラインドを含む非混和性ブレンドからの透明な造形品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

多くの製品、特に食品は、酸素の存在及び水の損失又は吸収に対して感度が高い（sensitive）。包装された、このような過敏性（sensitivity）を有する製品は、酸素への暴露又は水分の吸収のために劣化されやすい。食料品への酸素暴露を制限する包装材料は、例えば、食料品の品質保持及び腐敗の減少に役立つ。従って、このようなバリア包装の使用は物品の在庫期間をより長くし、それによって在庫補充コストを削減し、廃棄物を減少させる。この問題を解決しようとする試みは、包装材料中への酸素バリア及び/又は水分バリアの広範な使用につながった。多くのポリマー材料は、酸素又は水分に対してバリアとして働くことが知られている。例えば、典型的な水分バリアにはポリエチレン及びポリプロピレンがある。代表的な酸素バリアには、ポリ（エチレンビニルアルコール）（EVOH）、ポリ（ビニルアルコール）（PVOH）、ポリアミド（ナイロン類）及びこれらの材料のブレンドがある。ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニルコポリマー及び塩化ビニリデン - アクリル酸メチルコポリマーも、水分及び酸素バリアとして有用である。

【0004】

しかし、これらの従来のバリア材料は高価であり且つ不安定な構造特性又は他の欠陥を有するため、バリア材料のみを用いた包装材料の製造は困難であるか又は望ましくない。例えば、EVOH は、優れた酸素バリア性を有するが、水分バリアとしては有効でない。他のバリア材料は単独で包装材料として使用するには法外に高価である。これらの問題を回避するために、高価なバリア材料の量を薄層に限定し且つそれを、前記バリア層の一面又は両面における構造層としての安価なポリマーと併用できる多層構造を使用するのが一般的になった。多層構造の使用はまた、構造層によってバリア層の劣化の防止に役立つ。しかし、多層製品は、製造に費用がかかる可能性がある。更に、異なるポリマー成分の分離は難しいので、多層物品はリサイクルにおいて問題を生じる。更にまた、回収されたスクラップポリマー又は「リグラインド（粉碎再生材料）」とバージンポリマーとをブレンド

10

20

30

40

50

ドすると、バージン材料とリグラインドとが非相溶性であるため、不満足なヘイズ又は不透明度が生じることが多いであろう。

【 0 0 0 5 】

従来のバリアポリマーの欠点はまた、バリアポリマーと別のポリマーとのブレンドを用いることによって克服される場合もある。残念ながら、前述のように、バリアポリマーと他の熱可塑性ポリマーとの多くのブレンドは非混和性であり、不透明であるか又は曇っている。このようなブレンドは、例えば飲料容器のような明澄度を必要とする用途には満足のいくものではない。

【 0 0 0 6 】

例えばポリ(エチレンテレフタレート)(PET)のようなポリエステルポリマーは、包装用途によく使用される。PETは、包装材料として有用になるような多数の性質、例えば、複数杯分を収容できるボトル中に包装されたソフトドリンクに関して許容され得る二酸化炭素バリア性を有する。しかし、より小さいボトル包装されるソフトドリンクに関してはPETの二酸化炭素バリアの改善が必要であり、また、例えばビール、柑橘系製品、トマトベース製品及び無菌包装食肉のような酸素感受性製品の包装にはあまり適さないその酸素バリアの改善が必要である。ポリ(エチレンナフタレート)(PEN)はバリアとしてはPETより3~10倍有効であるが、より高価である。

【 0 0 0 7 】

多層構造を使用して、PETのガスバリア特性を改善することができる。例えば、優れた酸素バリア(「受動(passive)バリア」とも称する)又は捕捉性(「能動(active)バリア」とも称する)を有するポリマーをPETと組合せて、個別のポリマーから成る層状構造を形成できる。しかし、これらの多層構造は製造に費用がかかる。バリアポリマーとPETとのブレンドもまた、包装材料の酸素バリアの改善に使用されたが、前述のように、多くの場合、透明度が低く、多くの包装用途には適さない。ブレンドの低い透明度はまた、ポリマーブレンドからの製造スクラップの、バージンポリマーへのリサイクルを困難にする。

【 0 0 0 8 】

コポリエステルフィルム及び押出ブロー成形(EBM)ボトルは多くの場合、靱性については望ましく、PETの代わりに押出ブロー成形及びフィルム用途によく使用される。これらの用途は、配向(oriented)PETに相当するバリアを必要とすることが多い。しかし、残念ながら、コポリエステルのバリア性は配向PETに劣る。バリア全体を改善するために、薄いバリアフィルムをより厚いバルク構造の中央に同時押出することによって、多層構造を製造できる。しかし、経済的であるためには、EBM及びフィルム加工は典型的には、高レベル(80%まで)のリグラインド(即ちバリ及びトリミング屑)の再加工を必要とする。残念ながら、典型的なバリア材料はコポリエステルと混和性でなく、これらのバリアポリマーとポリエステルとのブレンドは多くの場合、高レベルのヘイズ及び低い明澄度を示す。従って、一次層中にスクラップポリマー(即ち、リグラインド)を組み込み戻す場合には、フィルム構造全体のヘイズレベルは許容され得ないレベルまで増大される。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

良好な受動及び/又は能動バリア性を提供し、経済的であり且つ効率的にリサイクル可能なポリマーブレンドが、当業界で必要とされている。このようなブレンドは透明でなければならず、酸素、水及び二酸化炭素に対して高いバリアを提供する熱可塑性及びバリアポリマーを含み、且つ高レベルのリグラインドを組み込む物品形成方法において経済的に使用できる。更に、高い透明度を有する多層物品を経済的に製造するのに使用でき且つ高レベルのリグラインドを許容できるバリア及び熱可塑性ポリマー組成物が必要とされている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

ポリアミド成分と熱可塑性ポリマー成分との屈折率の差が約 0 . 0 0 6 ~ 約 - 0 . 0 0 0 6 である、1 種又はそれ以上の熱可塑性ポリマーとコポリアミド又は少なくとも 2 種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドとの非混和性ブレンドから、高い透明度及び高いバリア性を有するポリマー組成物を製造できる。従って、本発明は、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーを含む第 1 成分と

(i i) 少なくとも 2 種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第 2 成分

との非混和性ブレンドを含み、前記第 2 成分 (i i) と前記第 1 成分 (i) の屈折率の差 [R I (第 2 成分) - R I (第 1 成分)] が約 0 . 0 0 6 ~ 約 - 0 . 0 0 0 6 であり、且つ前記非混和性ブレンドが少なくとも 7 5 % のパーセント透過率及び 1 0 % 又はそれ以下のヘイズを有するポリマー組成物を提供する。

10

【 0 0 1 1 】

第 1 成分は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びこれらのポリマーの均質ブレンドから選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーを含み、第 2 成分は、均質ブレンドの生成のためにアミド交換 (t r a n s a m i d i z e d) されている少なくとも 2 種のポリアミドのブレンドを含む。本発明者らは、異なるレベルの脂肪族残基及び芳香族残基を有する少なくとも 2 種のポリアミドを選択し且つこれらのポリアミドをアミド交換させて均質ブレンドを形成することによって、第 1 成分と第 2 成分の屈折率をよく一致させることができることを発見した。従って、熱可塑性ポリマーとポリアミドとの均質ブレンドを用いて、第 2 成分と第 1 成分の屈折率を、これらの屈折率の差が約 0 . 0 0 6 ~ 約 - 0 . 0 0 0 6 となるような所望の範囲内に特化することができる。例えば、ポリエステルとビスフェノール A の残基を含むポリカーボネートとの均質ブレンドを第 1 成分として用いることができ、m - キシリレンジアミン及びアジピン酸の残基を含む第 1 ポリアミドと第 2 脂肪族ポリアミドとのアミド交換均質ブレンドをバリアポリマーとして使用できる。屈折率をこのようにして一致させると、第 1 成分と第 2 成分は、多くの包装用途に使用できる高明澄度の造形品の製造に適当である明澄な非混和性ブレンドを形成する。多層物品はまた、当業界で知られた種々の方法によって製造できる。例えば、第 1 成分と第 2 成分とをメルトから別個の層へと同時押出又は共射出することもできるし、或いはこれらの層を別個に形成して、例えばラミネートのようなその後のプロセスにおいて接合

20

30

【 0 0 1 2 】

第 2 成分はまた、第 1 成分と第 2 成分の屈折率をよく一致させるために変えることができる、一定の比率の芳香族及び脂肪族ジカルボン酸残基並びにジアミン残基を有するコポリアミドを含むことができる。従って、本発明の別の態様は、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーを含む第 1 成分と

(i i) コポリアミドを含む第 2 成分

との非混和性ブレンドを含み、前記第 2 成分 (i i) と前記第 1 成分 (i) の屈折率の差 [R I (第 2 成分) - R I (第 1 成分)] が約 0 . 0 0 6 ~ 約 - 0 . 0 0 0 6 であり、且つ前記非混和性ブレンドが少なくとも 7 5 % のパーセント透過率及び 1 0 % 又はそれ以下のヘイズを有するポリマー組成物である。

40

【 0 0 1 3 】

本発明の別の態様は、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーを含む第 1 成分と

(i i) 少なくとも 2 種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第 2 成分

とを溶融ブレンドすることを含む方法によって製造される非混和性ブレンドを含んでなり、前記第 2 成分 (i i) と前記第 1 成分 (i) の屈折率の差 [R I (第 2 成分) - R I (第 1 成分)] が約 0 . 0 0 6 ~ 約 - 0 . 0 0 0 6 であり且つ前記非混和性ブレンドが少な

50

くとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有するポリマー組成物である。

【0014】

本発明の組成物は優れたバリア性を示す。酸素バリア性は、例えばコバルト、マンガン、鉄、ルテニウム、銅、ニッケル、パラジウム及び白金のような遷移金属触媒をブレンド中に混和して酸素捕捉性組成物を生成することによって向上させることができる。従って、本発明は更に、

(A)(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分と

(ii) 少なくとも2種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含む第2成分を含む非混和性ブレンド{前記第2成分(ii)と前記第1成分(i)の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ は約0.006~約-0.0006であり、且つ前記非混和性ブレンドは少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する};並びに

(B) 元素周期表の第3族~第12族、第4列~第6列から選ばれた少なくとも1種の金属を含む酸素捕捉性組成物を提供する。典型的な金属触媒はコバルト、マンガン及び鉄である。

【0015】

本発明のブレンドは、バージンポリマーに対して高比率のリグラインドを用いて製造できる、改善されたバリア性、溶融加工性及び優れた機械的性質を有する明澄な造形品の製造に有用である。これらの造形品は、単層又は多層を有することができ、多くの包装用途を有することができる。従って、本発明は更に、

(A)(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分と

(ii) コポリアミド又は少なくとも2種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第2成分

を溶融ブレンドし{前記第1成分(i)と前記第2成分(ii)は非混和性ブレンドを形成し、前記第2成分と前記第1成分の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ は約0.006~約-0.0006であり、且つ前記非混和性ブレンドは少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する};

(B) 造形品を形成し;

(C) ブレンドされた第1成分(i)及び第2成分(ii)を含むスクラップポリマー組成物を回収し;

(D) 前記スクラップポリマー組成物を粉碎してポリマーリグラインドを生成し;

(E) 場合によっては、前記スクラップポリマー組成物を乾燥させ;そして

(F) 前記ポリマーリグラインドを工程(A)の第1成分(i)及び第2成分(ii)と合する

ことを含む、造形品の形成方法を提供する。本発明の方法によって製造できる造形品の例としては、シート、フィルム、チューブ、ボトル又は型材が挙げられるが、これらに限定するものではない。造形品は、押出、カレンダーリング、熱成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出成形、圧縮成形、キャスト、ドラフト、幅出し又はフリーブロー成形によって製造できる。

【0016】

造形品は、第1成分と第2成分との非混和性ブレンドを含む1つ又はそれ以上の層を有することもできるし、或いは第1成分と第2成分が別個の層に存在する複数の層を有することもできる。本発明はまた、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1層と

(ii) 少なくとも2種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含む第2層を含む多層造形品であって、前記第2層(ii)と前記第1層(i)の屈折率の差 $[RI$

(第2層) - RI (第1層)] が約 0.006 ~ 約 - 0.0006 であり、且つ前記造形品が少なくとも 75% のパーセント透過率及び 10% 又はそれ以下のヘイズを有する多層造形品を提供する。

【0017】

本発明は更に、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーを含む第 1 成分を、第 1 成分の約 T g + 100 ~ 第 1 成分の約 T g + 300 の温度に加熱し；

(ii) コポリアミド又は少なくとも 2 種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含む第 2 成分を、第 2 成分の約 T g + 100 ~ 第 2 成分の約 T g + 300 の温度に加熱し；

(iii) 第 1 成分及び第 2 成分を別個の層に有する造形品を形成し；

(iv) スクラップ第 1 成分及びスクラップ第 2 成分を回収し；

(v) スクラップ第 1 成分及びスクラップ第 2 成分を粉碎して、リグラインドを生成し；

(vi) 場合によっては前記リグラインドを乾燥させ；そして

(vii) 前記リグラインドを工程 (i) の第 1 成分、工程 (ii) の第 2 成分又はそれらの組合せと合する

ことを含み、工程 (ii) の第 2 成分と工程 (i) の第 1 成分の屈折率の差 [RI (第 2 成分) - RI (第 1 成分)] が約 0.006 ~ 約 - 0.0006 であり、且つ前記造形品が少なくとも 75% のパーセント透過率及び 10% 又はそれ以下のヘイズを有する多層造形品の形成方法を提供する。前記リグラインドは第 1 層又は第 2 層に組み込むことができ、前記造形品の約 5 ~ 約 60 重量% であることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

ポリアミドと熱可塑性ポリマーのブレンド間の屈折率の差が約 0.006 ~ 約 - 0.0006 である、1 種又はそれ以上の熱可塑性ポリマーと少なくとも 2 種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドとの非混和性ブレンドから、高い明澄度及び良好なバリア性を有するポリマー組成物を製造することができる。この非混和性ブレンドは、少なくとも 75% のパーセント透過率及び 10% 又はそれ以下のヘイズを有する。一般的な実施態様において、本発明は、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーを含む第 1 成分と

(ii) 少なくとも 2 種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第 2 成分

との非混和性ブレンドを含み、前記第 2 成分 (ii) と前記第 1 成分 (i) の屈折率の差 [RI (第 2 成分) - RI (第 1 成分)] が約 0.006 ~ 約 - 0.0006 であり、且つ前記非混和性ブレンドが少なくとも 75% のパーセント透過率及び 10% 又はそれ以下のヘイズを有するポリマー組成物を提供する。熱可塑性ポリマー及びポリアミドは広範な種類のポリマーから選択できる。第 2 成分及び第 1 成分の屈折率は、第 2 成分のポリアミドの選択及び比率によって、又は別法として、第 1 成分の熱可塑性ポリマーをブレンドして均質ブレンドを形成することによって、約 0.006 ~ 約 - 0.0006 の差を生じるように調整することができる。本発明の新規組成物は、例えばシート、フィルム、チューブ、ボトル及び形材のような 1 つ又はそれ以上の層を有する造形品の製造に使用できる。この造形品は、押出、カレンダーリング、熱成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出成形、圧縮成形、キャスト、ドラフト、幅出し又はフリーブロー成形によって製造できる。非混和性ブレンドが 1 つ又はそれ以上の層に存在するか又は第 1 成分及び第 2 成分が別個の層に存在する多層造形品を製造できる。第 1 成分と第 2 成分の屈折率の差が小さいため、本発明の組成物から製造される造形品は相当量のリグラインドを組み込み、良好な透明度を保持できる。製造されるこれらの造形品はその明澄度及びバリア性のため、包装用途に特に有用である。

【0019】

特に断らない限り、本明細書及び「特許請求の範囲」において使用する成分の量、分子量のような性質、反応条件などを表す全ての数値は、あらゆる場合において用語「約」によって修飾されるものと理解すべきである。従って、そうでないことが示されない限り、以下の明細書及び添付した「特許請求の範囲」中に記載した数値パラメーターは、本発明が得ようとする目的の性質によって異なり得る近似値である。最低限でも、各数値パラメーターは少なくとも、報告した有効数字の数を考慮して、普通の丸めを適用することによって解釈しなければならない。更に、本明細書の開示及び「特許請求の範囲」において記載した範囲は、端点だけでなく、全範囲を具体的に含むものとする。例えば、0～10と記載する範囲は、0と10との間の全ての整数、例えば、1、2、3、4など、0と10との間の全ての分数、例えば、1.5、2.3、4.57、6.1113など、並びに端点0及び10を開示するものとする。また、例えば「C₁～C₅炭化水素」のような化学置換基に関連する範囲は、C₁及びC₅炭化水素だけでなく、C₂、C₃及びC₄炭化水素を具体的に含み且つ開示するものとする。

10

【0020】

本発明の広範な範囲を示す数値範囲及びパラメーターが近似値であるとしても、具体例に記載した数値は可能な限り正確に報告してある。しかし、数値はいずれも、それぞれの試験測定値に見られる標準偏差によって必然的に生じる若干の誤差を本質的に含む。

【0021】

本明細書及び添付した「特許請求の範囲」において使用する単数形（“a”、“an”、“the”）は、前後関係からそうでないことが明白に指示されない限り、それらの複数の指示対象を含む。例えば、「1種のポリマー」又は「1つの造形品」への言及は、複数のポリマー又は複数の造形品の加工又は製造を含むものとする。「1つの」成分又は「1種の」ポリマーを含む組成物への言及は、名前を挙げたものに加えて、他の成分又は他のポリマーをそれぞれ含むものとする。

20

【0022】

「含んでなる」又は「含む」は、少なくとも名前を挙げた化合物、要素、粒子又は方法工程などはその組成物又は物品又は方法中に存在するが、他の化合物、材料、粒子、方法工程などが、名前を挙げたものと同じ機能を持っていたとしても、「特許請求の範囲」において明示的に除外されないならば、このような他の化合物、触媒、材料、粒子、方法工程などの存在を除外しないことを意味する。

30

【0023】

また、1つ又はそれ以上の方法工程への言及は、列挙された組合せ工程の前若しくは後の追加の方法工程又は明示的に特定された工程の間の介在方法工程の存在を除外しないことも理解すべきである。更に、プロセス工程又は成分の文字は、別個の作業又は成分を特定するのに都合のよい手段であり、列挙した文字は、特に断らない限り、任意の順序で配列することができる。

【0024】

本明細書中で使用する用語「ポリエステル」は、ホモポリエステル、コポリエステル及びターポリエステルを含むものとする。一般に、ポリエステルは、1種又はそれ以上の二官能価カルボン酸と1種又はそれ以上の二官能価ヒドロキシル化合物との重縮合によって製造される合成ポリマーである。典型的には、二官能価カルボン酸はジカルボン酸又はヒドロキシカルボン酸であり、二官能価ヒドロキシル化合物は二価アルコール、例えば、グリコール類及びジオールである。本発明において、二官能価カルボン酸は脂肪族若しくは脂環式ジカルボン酸、例えばアジピン酸又は芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸であることができる。二官能価ヒドロキシル化合物は脂環式ジオール、例えば1,4-シクロヘキサジメタノール、直鎖若しくは分岐鎖脂肪族ジオール、例えば1,4-ブタンジオール又は芳香族ジオール、例えばヒドロキノンであることができる。

40

【0025】

本明細書中で使用する用語「ポリアミド」は、1種又はそれ以上の二官能価カルボン酸と1種又はそれ以上の二官能価アミンとの重縮合によって又はラクタムの開環重合によ

50

て製造された合成ポリマーを含むものとし、ホモポリマー及びコポリマーを含むことができる。例えば、二官能価カルボン酸がアジピン酸又はイソフタル酸のようなジカルボン酸であることができ、且つ二官能価アミンが例えばヘキサメチレンジアミン又はm-キシリレンジアミンのようなジアミンであることができる。本明細書中で使用する用語「コポリアミド」は、少なくとも2種の化学的に識別できる反復単位を含むポリアミドを意味するものと理解される。例えば、MXD6ナイロンは、アジピン酸及びm-キシリレンジアミンの残基を含む、単一の化学的に識別できる反復単位のみを含むため、コポリアミドではない。これに対して、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸及びイソフタル酸との縮合によって製造されるポリ(ヘキサメチレンジアジパミド-コ-イソフタルアミド)は2種の化学的に識別できる反復単位、即ち、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の残基を含む反復単位とヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の残基を含む別の反復単位を有する。

10

【0026】

用語「ポリカーボネート」は本明細書中では、合計200モル%のモノマー単位又は100モル%の「反復単位」に対して100モル%のカーボネート単位を含むカーボネート成分及び100モル%のジオール単位を含むジオール成分を有する、カーボネート源とジオール源との縮合生成物と定義する。本発明の一実施態様において、第1成分のポリカーボネート部分は、ビスフェノールAポリカーボネートとして一般に知られている4,4'-イソプロピリデンジフェノールのポリカーボネートをベースとする。本発明において使用できる幅広い種類の直鎖又は分岐鎖ポリカーボネートは、ビスフェノールAから導かれることができ、例えば米国特許第3,030,335号及び第3,317,466号に開示されたような、当業界でよく知られた方法に従って製造できる。本発明において使用できる市販のビスフェノールAポリカーボネートの例としては、General Electric Companyから入手可能な商品名LEXAN(登録商標)として市販されている材料及びBayer, Inc.から入手可能な商品名MAKROLON(登録商標)として市販されている材料が挙げられる。

20

【0027】

本明細書中で使用する用語「ポリアリーレート」は、1種又はそれ以上の二官能価芳香族ジカルボン酸と1種又はそれ以上の二価フェノールとの重縮合によって製造されるポリエステルを意味するものと理解されたい。例えば、典型的な芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸及びイソフタル酸であり、典型的な芳香族ジフェノールはビスフェノールA及びヒドロキノンである。

30

【0028】

本発明のポリマーに関して本明細書中で使用する用語「残基(residue)」は、対応するモノマーを含む重縮合又は開環重合反応によってポリマー中に組み込まれる任意の有機構造を意味する。本明細書中で使用する用語「反復単位」は、ポリマー中に繰り返し見られるモノマー残基の最も短い配列を意味する。例えば、ポリエステルにおいては、反復単位は、ジカルボン酸残基及びジオール残基、又はカルボニルオキシ基を介して結合されたヒドロキシカルボン酸残基を有する有機構造である。ポリアミドにおいては、反復単位は、ジカルボン酸及びジアミン残基、ラクタム、又はアミド基を介して結合されたアミノ酸残基を有する有機構造である。

40

【0029】

また、本発明の種々のポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート及びポリアリーレート内の関連する残基が親モノマー化合物自体又は親化合物の任意の誘導体由来することができることは、当業者にはわかるであろう。例えば、本発明のポリマーにおいて言及するジカルボン酸及びアミノ酸残基は、ジカルボン酸若しくはアミノ酸モノマー又はその関連する酸ハライド、エステル、塩、無水物又はそれらの混合物に由来することができる。従って、本明細書中で使用する用語「ジカルボン酸」又は「アミノ酸」は、高分子量ポリエステル又はポリアミドを生成するためのジオールとの重縮合プロセスにおいて有用なジカルボン酸及びジカルボン酸の任意の誘導体、例えば、その関連する酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物又はそれらの混合物を含むものとする

50

。「ヒドロキシカルボン酸」は、高分子量ポリエステルを生成するための重縮合プロセス又は開環反応において有用な脂肪族及び脂環式ヒドロキシカルボン酸並びにモノヒドロキシ・モノカルボン酸とそれらの任意の誘導体、例えば、それらの関連する酸ハライド、エステル、環状エステル（乳酸ラクチドのような二量体を含む）、塩、無水物、混合無水物又はそれらの混合物を含むものとする。同様に、「アミノ酸」は、高分子量ポリアミドを生成するための重縮合プロセス又は開環反応において有用な脂肪族、芳香族及び脂環式アミノ酸並びにそれらの任意の誘導体、例えば、それらの関連する酸ハライド、アミド、環状アミド（ラクタム）、塩、無水物、混合無水物又はそれらの混合物を含むものとする。更に、用語「ジアミン」は、ポリアミドの製造に有用なジアミン及びそれらの関連する塩、アミド又はそれらの任意の他の誘導体を含むものとする。

10

【0030】

用語「インヘレント粘度」（ $I.V.$ ）を本明細書において使用する場合には、常に60重量%のフェノール及び40重量%のテトラクロロエタンを含む溶媒100ml当たり0.5gのポリマーを用いて25において得た粘度測定値を意味することを理解されたい。

【0031】

本明細書中で使用する用語「屈折率」（本明細書中では「 RI 」と略する）は、当業界でよく知られた標準的方法によって得られた屈折率測定値を意味する。本明細書中に報告した屈折率は、Metricon Prism Coupler（登録商標）モデル2010屈折計（Metricon Inc. から入手可能）を用いて633nmの波長において測定したものであり、3つの直交する方向（押出又は伸張方向、横断方向及び厚さ方向）において測定した屈折率の平均として報告してある。本発明の組成物、方法（プロセス）及び造形品に関連して本明細書中で使用する「屈折率の差」は常に、ポリエステル、ポリカーボネート又はポリアリーレート含有成分（典型的には本明細書中で「第1成分」又は多層物品においては「第1層」と称する）の屈折率を、ポリアミド・又はコポリアミド含有成分（典型的には本明細書中で「第2成分」又は多層物品においては「第2層」と称する）の屈折率から減ずることによって得られる値を意味する。従って、本発明によれば、屈折率の差（ ΔRI ）は、下記式から計算すべきである：

$$\Delta RI = RI \text{ (第2成分又は層)} - RI \text{ (第1成分又は層)}$$

屈折率の差は正数又は負数のいずれであることもできることは当業者には明らかである。

20

30

【0032】

本明細書中で使用する用語「%ヘイズ」は、ASTM法D1003に従ってHunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Va)製のHunter Lab UltraScan Sphere 8000 Colorimeterを用いて、Hunter's Universal Software（バージョン3.8）を使用して算出したヘイズ値を意味する（%ヘイズ = $100 \times \text{拡散透過率} / \text{全透過率}$ ）。屈折率の測定方法は実施例中に示してある。本発明の組成物に関しては、ヘイズ及び%透過率は、組成物を厚さ約1/8インチ又はそれ以下のシート又はフィルムに成形又はキャストし、そして実施例中に記載した方法に従ってヘイズを測定することによって求める。多層造形品を含む造形品に関しては、ヘイズ及び%透過率は厚さ1/8インチ又はそれ以下の造形品の小片（即ち、 $1 \times 1 \text{ cm}$ ）を切り取り、そして本明細書中に記載した方法に従ってヘイズを測定することによって求めることができる。

40

【0033】

本明細書中で使用する用語「ガラス転移温度」（ T_g ）は、示差走査熱量測定法（DSC）を用いて、典型的には20 / 分の走査速度を使用して測定した T_g 値を意味する。DSC計測器の一例は、TA Instruments 2920 Differential Scanning Calorimeterである。

【0034】

本発明の組成物は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた1種又はそれ以上の熱可塑性ポリマーを含む第1成分を含む。

50

本明細書中で使用する用語「熱可塑性ポリマー」は、当業者によって理解されるであろうその普通の意味を有する、即ち、熱への暴露時に軟化し且つ室温への冷却時に元の状態に戻るポリマーを意味するものとする。第1成分は、単一の熱可塑性ポリマーを含むこともできるし、或いはブレンドが均質ブレンドならば、2種又はそれ以上のポリマーのブレンドを含むこともできる。本明細書中で使用する用語「均質ブレンド」は用語「混和性 (miscible)」と同義であり、ブレンドが、単一の組成依存性Tgによって示されるような単一の均一相を有することを意味するものとする。例えば、第2ポリマーと混和性の第1ポリマーは、例えば米国特許第6,211,309号に示されるように第2ポリマーを「可塑化」するのに使用できる。均質ブレンドは、2種若しくはそれ以上のポリマーを単にブレンドすることによって、又は例えばポリエステル若しくはポリアミドのような縮合ポリマーの場合には、2種若しくはそれ以上のポリマーをエステル交換若しくはアミド基転移させることによって形成できる。これに対して、本明細書中で使用する用語「非混和性 (immiscible)」は、少なくとも2つのランダムに混合された相を示し且つ1つより多いTgを示すブレンドを意味する。一部のポリマーは非混和性であるが、互いに相溶性であることができる。混和性及び非混和性ポリマーブレンド並びにそれらの特性決定のための種々の分析方法に関する更なる概要は、Polymer Blends 第1巻及び第2巻 (D. R. Paul及びC. B. Bucknall編, 2000年, John Wiley & Sons, Inc.) に記載されている。

【0035】

第1成分は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた1種又はそれ以上の熱可塑性ポリマーを含むことができる。例えば、第1成分は、(a) 総二酸残基に基づき、少なくとも80モル%の、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸の残基並びに0~約20モル%の、少なくとも1種の炭素数2~20の改質用ジカルボン酸の残基を含む二酸残基並びに(b) ジオール残基の総モルに基づき、少なくとも80モル%の、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールから選ばれた少なくとも1種のジオールの残基並びに0~約20モル%の少なくとも1種の炭素数3~16の改質用ジオールの残基を含むジオール残基を含んでなるポリエステルを含むことができる。シス及びトランス異性体を含む環状ジオールは、純粋なシス若しくはトランス異性体として又はシス異性体とトランス異性体の混合物として使用できる。

【0036】

例えば、二酸残基がテレフタル酸、イソフタル酸又はそれらの組合せから選ばれた1種又はそれ以上のジカルボン酸の残基を含むことができ且つジオール残基が1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール及びそれらの組合せから選ばれた1種又はそれ以上のジオールの残基を含む。一実施態様において、例えば、二酸残基はテレフタル酸及びイソフタル酸の残基を含むことができる。ポリエステル中においてテレフタル酸がイソフタル酸よりも高濃度であると、得られるポリマーがブレンドにより大きい衝撃強さを与えるので、有利である。例えば、二酸残基が約60~約100モル%のテレフタル酸残基及び0~約40モル%のイソフタル酸残基を含むことができ且つジオール残基が約100モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基を含むことができる。ジカルボン酸含量の他の例としては、テレフタル酸約80~約100モル%とイソフタル酸0~20モル%及びテレフタル酸約100モル%が挙げられる。

【0037】

成分(i)の熱可塑性ポリマーとして使用できる他の代表的ポリエステルとしては、(a) 80~100モル%のテレフタル酸残基を含む二酸残基と約50~約90モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基及び約10~約50モル%のネオペンチルグリコール残基を含むジオール残基；(b) 100モル%のテレフタル酸残基を含む二酸残基と

約 10 ~ 約 40 モル% の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基及び 60 ~ 約 90 モル% のエチレングリコール残基を含むジオール残基; (c) 100 モル% のテレフタル酸残基を含む二酸残基と約 10 ~ 約 99 モル% の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、0 ~ 約 90 モル% のエチレングリコール残基及び約 1 ~ 約 25 モル% のジエチレングリコール残基を含むジオール残基; 並びに (d) 100 モル% のテレフタル酸を含む二酸残基と約 50 ~ 約 90 モル% の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び約 10 ~ 約 50 モル% のエチレングリコールを含むジオール残基を含むポリエステルが挙げられる。

【0038】

更に別の例においては、ジカルボン酸がテレフタル酸及びイソフタル酸から選ばれることができ且つジオールが 1, 4 - シクロヘキサジメタノール及びエチレングリコールから選ばれる。一組成物においては、例えばジカルボン酸がテレフタル酸であり且つジオールが 1, 4 - シクロヘキサジメタノールである。更に別の例においては、二酸残基が少なくとも 95 モル% のテレフタル酸残基を含むことができ且つジオール残基が約 10 ~ 約 40 モル% の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、約 1 ~ 約 25 モル% のジエチレングリコール残基及び約 35 ~ 約 89 モル% のエチレングリコール残基を含むことができる。

【0039】

ポリエステルは更に、必要に応じて、0 ~ 約 20 モル% の 1 種又はそれ以上の炭素数 2 ~ 20 の改質用二酸の残基を含むことができる。例えば、0 ~ 約 30 モル% の炭素数 8 ~ 約 16 の他の芳香族ジカルボン酸、炭素数 8 ~ 約 16 の脂環式ジカルボン酸、炭素数約 2 ~ 約 16 の脂肪族ジカルボン酸又はそれらの混合物を使用できる。改質用カルボン酸の例としては、4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - オキシ安息香酸、トランス - 4, 4' - スチルベンジカルボン酸、シュウ酸、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、アゼライン酸及びセバシン酸のうち 1 種又はそれ以上が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0040】

別の実施態様において、ポリエステルは、ジオール残基の総モルに基づき、約 1 ~ 約 99 モル% の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基及び約 99 ~ 約 1 モル% のエチレングリコール残基を含むことができる。本発明のポリエステルの 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基の典型的なモル百分率としては、約 1 ~ 約 10 モル%、約 1 ~ 約 25 モル%、約 1 ~ 約 40 モル%、50 モル% 及びそれ以上、並びに 100 モル% が挙げられる。別の実施態様においては、例えば、ジカルボン酸が 1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸であり且つジオールが 1, 4 - シクロヘキサジメタノールである。更なる例において、ポリエステルは 1, 4 - シクロヘキサジメタノール単位及びネオペンチルグリコールの残基を含むことができる。更に別の例において、ポリエステルは 1, 4 - シクロヘキサジメタノール単位及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールの残基を含むことができる。

【0041】

ポリエステルのジオール成分はまた、0 ~ 約 20 モル% の少なくとも 1 種の炭素数 3 ~ 16 の改質用ジオールの残基で改質することができる。改質用ジオールの他の範囲としては、0 ~ 約 10 モル%、及び 5 モル% 未満が挙げられるが、これらに限定するものではない。改質用ジオールは、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、p - キシレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールのうち 1 種又はそれ以上から選ばれることができる。ポリアルキレングリコールの例としては、分子量約 2, 000 以下のポリ(テトラメチレングリコール)(PTMG)及びポリ(エチレングリコール)(PEG)が挙げられる。ジオ

10

20

30

40

50

ール成分は例えば、エラストマー性を向上させるためには0～約10モル%のポリエチレングリコール又はポリテトラメチレングリコールで改質することができる。別の例においては、ジオール残基は約10～約99モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基、0～約90モル%のエチレングリコール残基及び約1～約25モル%のジエチレングリコール残基を含むことができる。ポリエステルはまた、分岐ポリエステルの形成するためには、酸又はジオール成分に基づき約5モル%以下の、典型的には約0.1～約2.0モル%の、少なくとも3個のカルボキシ及び/又はヒドロキシ基を有する化合物に由来する多官能価分岐剤の残基を含むことができる。このような化合物の例としては、トリメリット酸又はトリメリット酸無水物、トリメシン酸、ピロメリット酸無水物、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリマー酸などが挙げられる。種々の樹脂をブレンドすることによって又は直接反応器共重合によって最終組成に達することができることは、当業者ならばわかるであろう。組成のばらつきを最小にするためには後者は望ましいが、経済的必要性からブレンドの方が費用効率がより高いことが多い。

【0042】

ポリエステルの更なる例は、総二酸残基に基づき、100モル%のテレフタル酸残基及び総ジオール残基に基づく以下のジオール残基組成の任意の1つを含むものである：(i)約1～約5モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び約99～約95モル%のエチレングリコール残基；(ii)約29～約33モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び約71～約67モル%のエチレングリコール残基；(iii)約45～約55モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び約55～約45モル%のエチレングリコール残基；(iv)約60～約65モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び約40～約35モル%のエチレングリコール残基；(v)約79～約83モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び約21～約17モル%のエチレングリコール残基；並びに(vi)約100モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基。

【0043】

ポリエステルは一般に、約0.4～約1.4dL/gの範囲のインヘレント粘度(I.V.)値を有するであろう。I.V.範囲の更なる例としては、約0.65～約1.0dL/g及び約0.7～約0.85dL/gが挙げられる。前述のように、インヘレント粘度は、60重量%のフェノール及び40重量%のテトラクロロエタンを含む溶媒100ml当たり0.5gのポリマーを用いて25℃において測定する。

【0044】

本発明のポリマーは結晶質、半結晶質又は非晶質ポリマーであることができる。本明細書中で使用する用語「半結晶質(semicrystalline)」は、ポリマーが2つの相：規則的な結晶質相及び不規則な非晶質相を含むことを意味する。半結晶質形態を有するポリマーは、結晶融解温度(T_m)及びガラス転移温度(T_g)を両方示し、ガラス転移温度のみを示す「非晶質」ポリマーとは区別することができる。

【0045】

本発明において使用するポリエステルは、典型的には、実質的に等モル比で反応するジカルボン酸及びジオールから製造し、それらの対応する残基としてポリエステルポリマー中に組み込む。従って、本発明のジカルボン酸及びジオール残基に由来するポリエステルは、反復単位の総モルが100モル%に等しくなるように実質的に等モル比の酸残基(100モル%)及びジオール残基(100モル%)を含む。従って、本明細書の開示において示すモル百分率は、酸残基の総モル、ジオール残基の総モル又は反復単位の総モルに基づくことができる。例えば、総酸残基に基づき、30モル%のテレフタル酸を含むコポリエステルは、コポリエステルが合計100モル%の酸残基のうちテレフタル酸残基を30モル%含むことを意味する。従って、酸残基100モルについてテレフタル酸残基30モルが存在する。別の例において、総ジオール残基に基づき、30モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むコポリエステルは、コポリエステルが合計100モル%のジオール残基のうち1,4-シクロヘキサジメタノール残基を30モル%含むことを意味

する。従って、ジオール残基 100 モルについて 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 30 モルが存在する。本明細書中で使用するように、テレフタル酸、エチレングリコール及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノールのコポリエステルは、グリコール成分が主としてエチレングリコールである場合には「PET」と称することができ、グリコール成分が主として 1, 4 - シクロヘキサジメタノールである場合には「PCT」と称することができ、エチレングリコール対 1, 4 - シクロヘキサジメタノールの比が 1 より大きい場合には「PETG」と称することができ、エチレングリコール対 1, 4 - シクロヘキサジメタノールの比が 1 より小さい場合には「PCTG」と称することができる。

【0046】

本発明のポリエステルは、適切なジカルボン酸、エステル、無水物又は塩及び適切なジオール又はジオール混合物から典型的な重縮合反応条件を用いて容易に製造される。従って、本発明のポリエステルのジカルボン酸成分はジカルボン酸、それらの対応するエステル又はそれらの混合物に由来することができる。本発明において有用なジカルボン酸のエステルの例としては、ジメチル、ジブロピル、ジイソブロピル、ジブチル及びジフェニルエステルなどが挙げられる。

【0047】

本発明のポリエステルは、当業者に知られた方法によって製造する。これらは連続、半連続及び回分運転様式によって生成でき、種々の反応器型を使用できる。適当な反応器型の例としては、攪拌槽型反応器、連続攪拌槽型反応器、スラリー型反応器、管型反応器、ワイプトフィルム反応器、流下膜式反応器又は押出反応器が挙げられるが、これらに限定するものではない。ジオールとジカルボン酸との反応は、従来のポリエステル重合条件を用いて又は溶融相プロセスによって実施できるが、十分な結晶化度を有するものは、溶融相及びそれに続く固相重縮合法によって生成できる。例えば、エステル交換反応によって、即ち、エステル型のジカルボン酸成分からポリエステルの製造する場合には、反応プロセスは 2 つの工程を含むことができる。第 1 工程において、ジオール成分とジカルボン酸成分、例えば、ジメチルテレフタレートとを高温において、典型的には約 150 ~ 約 250 °C において約 0.0 kPa ゲージ ~ 約 414 kPa ゲージ (60 ポンド / 平方インチ, 「psig」) の範囲の圧力で約 0.5 ~ 約 8 時間反応させる。好ましくは、エステル交換反応の温度は約 180 ~ 約 230 °C の範囲で約 1 ~ 約 4 時間であり、好ましい圧力範囲は約 103 kPa ゲージ (15 psig) ~ 約 276 kPa ゲージ (40 psig) の範囲である。その後、反応生成物をより高い温度において減圧下で加熱して、ジオールを除去しながらポリエステルの形成する。ジオールはこれらの条件下では容易に揮発され、系から取り除かれる。この第 2 工程又は重縮合工程は、より高い真空下で、一般に約 230 ~ 約 350 °C、好ましくは約 250 ~ 約 310 °C、最も好ましくは約 260 ~ 約 290 °C の範囲の温度において約 0.1 ~ 約 6 時間又は好ましくは約 0.2 ~ 約 2 時間、インヘレント粘度によって測定された場合に目的とする重合度を有するポリマーが得られるまで続ける。重縮合工程は、約 53 kPa (400 トル) ~ 約 0.013 kPa (0.1 トル) の範囲の減圧下で実施できる。反応混合物の十分な熱伝達及び表面更新を保証するために、攪拌又は適切な条件を両段階で使用する。両段階の反応速度は、例えばアルコキシタン化合物、アルカリ金属水酸化物及びアルコラート、有機カルボン酸の塩、アルキル錫化合物、金属酸化物などのような適切な触媒によって増加させる。米国特許第 5,290,631 号に記載されたのと同様な 3 段製造法も、酸及びエステルの混合モノマー供給材料を用いる場合には特に使用できる。

【0048】

エステル交換反応によるジオール成分とジカルボン酸成分の反応を確実に完了させるために、ジカルボン酸成分 1 モルに対してジオール成分約 1.05 ~ 約 2.5 モルを使用するのが場合によっては望ましい。しかし、当業者ならば、ジオール成分対ジカルボン酸成分の比が一般に、反応プロセスを行う反応器の設計によって決まることがわかるであろう。

【0049】

10

20

30

40

50

直接エステル化による、即ち、酸型のジカルボン酸成分からのポリエステルの製造において、ポリエステルは、ジカルボン酸又はジカルボン酸の混合物をジオール成分又はジオール成分の混合物と反応させることによって生成する。平均重合度が約1.4～約10の低分子量ポリエステル生成物を生成するために、反応は約7kPaゲージ(1psig)～約1379kPaゲージ(200psig)、好ましくは689kPa(100psig)未満の圧力において実施する。直接エステル化反応の間に使用する温度は典型的には約180～約280、より好ましくは約220～約270の範囲である。この低分子量ポリマーは次に、重縮合反応によって重合させることができる。

【0050】

本発明の熱可塑性ポリマーはまた、ポリアリーレートを含むことができる。ポリアリーレートは、二価フェノールとジカルボン酸との重合によって得られる。本発明の組成物、方法及び造形品において使用できるポリアリーレートの例は、米国特許第4,598,130号；第5,034,502号；及び第4,374,239号に記載されている。ポリアリーレートの製造に使用できる二価フェノールの例は、ビスフェノール類、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン；4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン；2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン；二価フェノールエーテル類、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル；ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル；ジヒドロキシジフェニル類、例えば、p,p'-ジヒドロキシジフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシジフェニル；ジヒドロキシアリーールスルホン類、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ジヒドロキシベンゼン類、例えば、レソルシノール；ヒドロキノン；ハロ-及びアルキル-置換ジヒドロキシベンゼン類、例えば、1,4-ジヒドロキシ-2,5-ジクロロベンゼン；1,4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼン；並びにジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド；及びビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドである。例えば米国特許第2,999,835号；第3,028,365号；及び第3,153,008号に開示されたような種々のその他の二価フェノールも利用できる。また、ハロゲン含有二価フェノール、例えば、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンと共重合された前記二価フェノールから製造されたコポリマーも適当である。また、2種若しくはそれ以上の異なる二価フェノール或いは二価フェノールとグリコールとの、ヒドロキシ若しくは酸を末端基とするポリエステルとの、又は二塩基酸とのコポリマー及び任意の前記材料のブレンドを使用することも可能である。適当なジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、o-フタル酸、o-、m-及びp-フェニレン二酢酸、並びに多核芳香族酸、例えば、ジフェン酸及び1,4-ナフタル酸が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0051】

本発明において使用できるポリアリーレートの更なる例としては、ビスフェノールA(2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)とイソフタル酸/テレフタル酸の50:50混合物との重合によって得られるポリマーが挙げられる。一部のポリマーは、登録商標「U-Polymer U-100」として市販されている(Unitika America Corporationから入手可能)。他の例は、テトラメチルビスフェノール-A；4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン；及び5-tert-ブチルイソフタル酸二塩化物をベースとするポリアリーレートである。

【0052】

本発明のポリアリーレートは、当業界でよく知られた任意のポリエステル形成反応によって、例えば、芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物の有機溶媒中溶液とビスフェノールの

10

20

30

40

50

アルカリ性水溶液とを攪拌しながら混合してこれらの材料を反応させることによる界面重合によって；有機溶媒中でピリジンのような脱酸剤の存在下で芳香族ジカルボン酸二ハロゲン化物とビスフェノールとを反応させることによる溶液重合によって；芳香族ジカルボン酸ジフェニルエステルとビスフェノールとを反応させることによる溶融重合によって；芳香族ジカルボン酸、炭酸ジフェニル及びビスフェノールを反応させることによる溶融重合によって；芳香族ジカルボン酸とビスフェノールジアセテートとを反応させることによる溶融重合によって；並びに芳香族ジカルボン酸とビスフェノールジアセテートとを反応させることによる重合によって製造できる。ポリアリーレートの製造方法の例は、米国特許第5,034,502号、第4,321,355号及び第4,374,239号に開示されている。本発明のポリアリーレートは典型的には、約0.5～約1.1 dL/gmのインヘレント粘度を有する。

10

【0053】

更に、ポリエステル、ポリカーボネート及びポリアリーレートは更に、以下を1種又はそれ以上含むことができる：酸化防止剤、溶融強度増強剤、分岐剤（例えば、グリセロール、トリメリット酸及びトリメリット酸無水物）、連鎖延長剤、難燃剤、充填剤、酸捕捉剤、染料、着色剤、顔料、粘着防止剤、流動向上剤、耐衝撃性改良剤、帯電防止剤（antistatic agent）、加工助剤、離型剤、可塑剤、スリップ剤、安定剤、ワックス類、紫外線吸収剤、光学増白剤、潤沢剤、ピニング剤、発泡剤、静電防止剤（antistat）、成核剤など。ポリエステルに目的とするニュートラルな色相及び/又は明度（ブライトネス）を与えるために、トナーとも称することがある着色剤を添加することができる。好ましくは、ポリエステル組成物は、組成物の表面特性を変えるために且つ/又は流動性を向上させるために0～約30重量%の1種又はそれ以上の加工助剤を含むことができる。加工助剤の代表的な例としては、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、ゼオライト、ウォラストナイト、カオリン、珪藻土、 TiO_2 、 NH_4Cl 、シリカ、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム及び燐酸カルシウムが挙げられる。例えば、フィルムの白色度を制御するために又は着色した物品を製造するために、二酸化チタン及び他の顔料若しくは染料の使用を含ませる場合もあるであろう。静電防止剤又は他の塗料はまた、物品の表面に適用することもできる。

20

【0054】

本発明の組成物の第2成分(ii)は、少なくとも2種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含む。典型的には、均質ブレンドは2～約10種の異なるポリアミドを含むであろう。別の例においては、均質ブレンドは2～4種のポリアミドを含むことができる。本発明によれば、約300未満の融点を示すポリアミドを、少なくとも1種のポリアミドとして使用できる。別の例においては、約275未満の融点及び約250超のガラス転移温度を有するポリアミドを使用できる。典型的には、ポリアミドは約0.3～約2.0 dL/g、好ましくは少なくとも0.5 dL/gのI.V.を有する。

30

【0055】

本発明の組成物に関しては、ポリアミド間でアミド基転移が起こって、均質ブレンドを生成するのが有利である。本明細書中で使用する用語「アミド交換された(transamidized)」は、用語「アミド基転移する(transamidate)」及び「アミド基転移」と同義であるものとし、2種の異なるポリアミド間においてアミド基を交換するプロセスを意味する。2種又はそれ以上のポリアミド間におけるアミド基転移は、ポリアミドを高温、典型的には約270～約350において接触させることによって実施できる。アミド基転移温度の他の例は約280～約350及び約290～約340である。ポリアミド間におけるアミド基転移は、例えばASTM法D3418に記載されたような、当業者によく知られた標準的方法を用いて示差走査熱量測定法(DSC)によって測定された場合にブレンドについて単一のガラス転移温度(Tg)が存在することによって示される。ポリアミドは一緒に、直接これらの温度において又は第1成分(i)の熱可塑性ポリマーの存在下において加熱することができる。例えば、ポリアミドの接触、従って、アミド基転移は、押出の間に第1成分及び第2成分を溶融ブレンドすることによ

40

50

って、又はポリマー組成物及びその成分の他の高温処理によって行うことができる。別の例において、ポリアミドは別個の容器中で一緒に加熱し、次いで第1成分と熔融ブレンドすることができる。

【0056】

第2成分の第1及び第2ポリアミドは広範囲のポリアミドから選ばれることができる。第1成分の屈折率により良く一致させるためには、ポリアミドの少なくとも1種が芳香族残基を含むことが望ましいが、不可欠というわけではない。一例において、ポリアミドは、数平均分子量が7,000又はそれ以下の脂肪族ポリアミド及び部分芳香族ポリアミドを含むことができる。このようなポリアミドの組合せも本発明の範囲内に含まれる。部分芳香族ポリアミドは、少なくとも1つの芳香環と少なくとも1つの非芳香族種との間にアミド結合を含む。全芳香族ポリアミドは一般に液晶であるが、300未満の融点を有するこのような樹脂のブレンドを本発明に使用できる。ポリアミドの均質ブレンドを用いる場合には、脂肪族ナイロンと芳香族又は部分芳香族ポリアミドとの急速なアミド交換（アミド-アミド交換）は、脂肪族ポリアミド対芳香族又は部分芳香族ポリアミドの比を調整することによってポリアミドブレンドの屈折率の特化を可能にする。この方法は、均質ポリアミドブレンドの屈折率を、例えば第1成分の1種又はそれ以上のポリエステルのような熱可塑性ポリマーの屈折率に一致させることができる。アミド交換に関する参考文献は、Y. Takedaらによる文献（Polymer, 1992 vol. 33, 3394頁）に記載されている。

【0057】

本発明によれば、第2成分は、2種又はそれ以上のポリアミドのアミド交換均質ブレンド、例えば、第2成分と第1成分の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ が約0.006～約-0.0006となるような第2成分の屈折率を生じるように選ばれた第1ポリアミドと第2ポリアミドとのアミド交換均質ブレンドであることができる。第1成分の屈折率と一致させるために、第1ポリアミドと第2ポリアミドは異なる量の芳香族及び脂肪族残基を有するのが有利である。例えば、第2成分(ii)は、芳香族残基を含む第1ポリアミドと脂肪族残基を含む第2ポリアミドとの均質ブレンドを含むことができる。本発明のポリアミドのジアミン及びジカルボン酸モノマーに関して本明細書中で使用する用語「脂肪族」は、モノマーのカルボキシル又はアミノ基が芳香核を経て接続されないことを意味する。例えば、アジピン酸はその主鎖、即ち、カルボン酸基を結合する炭素原子の鎖中に芳香核を含まないので、アジピン酸は「脂肪族」である。これに対して、用語「芳香族」は、ジカルボン酸又はジアミンが、例えばテレフタル酸又は1,4-メタキシリレンジアミンのように、主鎖中に芳香核と含むことを意味する。芳香族ポリアミドの代表的な例は、少なくとも70モル%のm-キシリレンジアミン又はm-キシリレンジアミン及び30%以下のp-キシリレンジアミンを含むキシリレンジアミン混合物のようなジアミンを含む残基並びに炭素数6～10の脂肪族ジカルボン酸を含むポリアミドである。従って、用語「脂肪族」は、飽和されている、即ち、本質的にパラフィン系である、不飽和である（即ち、非芳香族炭素-炭素二重結合を含む）、又はアセチレン系である（即ち、炭素-炭素三重結合を含む）ことができる構成炭素原子の直鎖若しくは分岐鎖又は環状配列を主鎖として含む、例えばジアミン、二酸、ラクタム、アミノアルコール及びアミノカルボン酸のような脂肪族構造及び脂環式構造を両方含むものとする。従って、本発明の説明及び「特許請求の範囲」との関連において、脂肪族は、直鎖及び分岐鎖構造（本明細書中では「脂肪族」と称する）並びに環状構造（本明細書中では「脂環式」と称する）を含むものとする。しかし、用語「脂肪族」は、脂肪族又は脂環式のジオール又は二酸若しくはヒドロキシカルボン酸の主鎖に結合できる任意の芳香族置換基を排除するものではない。

【0058】

アミド交換均質ブレンド中に存在する第1ポリアミド及び第2ポリアミドの重量百分率比は、第2成分の総重量に基づき約1:50～約50:1の範囲であることができる。重量百分率比の他の例は1:20～約20:1及び約1:10～約10:1である。

【 0 0 5 9 】

本発明の均質ブレンド中に使用できるポリアミドの例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、メタ - キシリレンジアミン（本明細書中では「m - キシリレンジアミン」とも称する）、パラ - キシリレンジアミン（本明細書中では「p - キシリレンジアミン」とも称する）、1, 3 - シクロヘキサン（ビス）メチルアミン、1, 4 - シクロヘキサン（ビス）メチルアミン、炭素数 6 ~ 12 の脂肪族二酸、炭素数 6 ~ 12 の脂肪族アミノ酸若しくはラクタム、炭素数 4 ~ 12 の脂肪族ジアミンから選ばれた 1 種又はそれ以上の残基を含むポリアミドが挙げられる。他の一般的に知られたポリアミド形成性二酸及びジアミンも使用できる。ポリアミドはまた、少量の三官能価若しくは四官能価モノマー、例えばトリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、又は当業界で知られた他のポリアミド形成性多酸及びポリアミンを含むこともできる。

10

【 0 0 6 0 】

部分芳香族ポリアミドの例としては、ポリ（m - キシリレンジアジパミド）（本明細書中では「MXD6」ナイロンと称する）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド）、ポリ（ヘキサメチレンジアジパミド - コ - イソフタルアミド）、ポリ（ヘキサメチレンジアジパミド - コ - テレフタルアミド）及びポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド - コ - テレフタルアミド）が挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、部分芳香族ポリアミドはポリ（m - キシリレンジアジパミド）である。一実施態様において、部分芳香族ポリアミドは、7000 又はそれ以下の数平均分子量を有することができる。脂肪族ポリアミドの代表例としては、以下のものが挙げられる：ポリ（2 - ピロリジノン）（ナイロン 4, 6；CAS No. 44, 299 - 2）；ポリカブラミド（ナイロン 6；CAS No. 18, 111 - 0）；ポリ（2 - ピペリドン）（ナイロン 5；CAS No. 24938 - 57 - 6）；ポリ（7 - アミノヘプタン酸）（ナイロン 7；CAS No. 25035 - 01 - 2）；ポリ（ノナンアミド）（ナイロン 9；CAS No. 25748 - 72 - 5）；ポリ（11 - アミノウンデカン酸）（ナイロン 11；CAS No. 25035 - 04 - 5）；ポリ（12 - アミノラウリン酸）（ナイロン 12；CAS No. 24937 - 16 - 4）；ポリ（エチレンジアジパミド）（ナイロン 2, 6）；ポリテトラメチレン - アジパミド（ナイロン 4, 6；CAS No. 50327 - 22 - 5）；ポリヘキサメチレン - アジパミド（ナイロン 6, 6；CAS No. 42, 917 - 1）；（ナイロン 6, 9；CAS No. 18, 806 - 9）；ポリ（ヘキサメチレン - セバカミド）（ナイロン 6, 10；CAS No. 9008 - 66 - 6）；ポリ（ヘキサメチレン - ウンデカンアミド）（ナイロン 6, 11）；ポリ（ヘキサメチレン - ドデカアミド）（ナイロン 6, 12；CAS No. 24936 - 74 - 1）；ポリ（オクタメチレン - アジパミド）（ナイロン 8, 6）；アジピン酸 - デカメチレンジアミンコポリマー（ナイロン 10, 6；CAS No. 26123 - 27 - 3）；ポリデカメチレン - ドデカアミド（ナイロン 10, 12）；ポリ（ドデカメチレン - アジパミド）（ナイロン 12, 6）；及びポリ（ドデカメチレン - セバカミド）（ナイロン 12, 8）。

20

30

【 0 0 6 1 】

例えば、第 2 成分（ii）は、m - キシリレンジアミン及びアジピン酸の残基を含む第 1 ポリアミド、並びにアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、カプロラクタム、ブチロラクタム、11 - アミノウンデカン二酸、イソフタル酸及びヘキサメチレンジアミンから選ばれた少なくとも 1 種の脂肪族又は脂環式モノマーの残基を含む第 2 ポリアミドを含む均質ブレンドを含むことができる。第 1 ポリアミドは、例えば Mitsubishi Corporation から市販されている MXD6 ナイロンを含むことができる。別の例において、第 2 ポリアミドは、ナイロン 4；ナイロン 6；ナイロン 9；ナイロン 11；ナイロン 12；ナイロン 6, 6；ナイロン 5, 10；ナイロン 6, 12；ナイロン 6, 11；ナイロン 10, 12；及びそれらの組合せから選ばれた少なくとも 1 種のポリアミドを含むことができる。更に別の例において、第 2 ポリアミドはナイロン 6、ナイロン 6, 6 又はそれらのブレンドを含むことができる。

40

50

【 0 0 6 2 】

第2成分はまた、第1成分の屈折率によく一致する屈折率を生じるようにモノマー残基の組成が選ばれた単一のコポリアミドを含むことができる。従って、別の実施態様において、本発明は、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分と

(i i) コポリアミドを含む第2成分

との非混和性ブレンドを含み、前記第2成分(i i)と前記第1成分(i)の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ が約0.006~約-0.0006であり、且つ前記非混和性ブレンドが少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有するポリマー組成物を提供する。例えば、コポリアミドは、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン又はそれらの組合せの残基；並びにテレフタル酸、イソフタル酸、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、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、カプロラクタム、ブチロラクタム、11-アミノウンデカン二酸及び1,6-ヘキサメチレンジアミンから選ばれた少なくとも1種のモノマーの残基を含むことができる。別の例において、コポリアミドは、100モル%の総ジアミン残基含量に基づき、約15~約100モル%のm-キシリレンジアミンの残基と、100モル%の総二酸残基含量に基づき約15~約85モル%のアジピン酸の残基並びに約85~約15モル%の、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸及び1,4-シクロヘキサジカルボン酸から選ばれた1種又はそれ以上の脂肪族又は脂環式ジカルボン酸の残基を含むことができる。本明細書中で言及するポリアミドの均質ブレンド及びコポリアミドの種々の実施態様は前述のポリエステルの任意の実施態様と組合せることができることがわかる。

【 0 0 6 3 】

本発明の組成物中に単独で又は別のポリアミドとの均質ブレンドの一部として使用できるコポリアミドの他の例としては、100モル%の総ジアミン残基含量に基づき、約15~約100モル%のm-キシリレンジアミンの残基及びアジピン酸の残基を含むコポリアミドが挙げられるが、これに限定するものではない。これらのコポリアミド中に存在することができるアジピン酸残基の、二酸残基の総モルに基づく典型的な量は、約5~約85モル%、約20~約80モル%及び約25~約75モル%である。ジカルボン酸残基の残りは、1種又はそれ以上の炭素数7~12の脂肪族ジカルボン酸、例えば、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸又は1,4-シクロヘキサジカルボン酸からの残基から成ることができる。別の例において、ポリアミド酸はまた、イソフタル酸及びテレフタル酸からの残基を含むこともできる。

【 0 0 6 4 】

本発明のコポリアミドはまた、m-キシリレンジアミン残基に加えて、他のジアミン又はラクタム残基を含むことができる。例えば、コポリアミドは少なくとも15モル%又は少なくとも約20モル%のm-キシリレンジアミン残基を含むことができ、ジアミン残基の残りは、1種又はそれ以上の脂肪族又は芳香族ジアミンの残基から成ることができる。例えば、コポリアミドは、ジアミン残基の総モルに基づき、約80モル%又は約85モル%の1,6-ヘキサメチレンジアミンの残基を含むことができる。種々の量のp-キシリレンジアミン、1,3-シクロヘキサンプス(メチルアミン)又は1,4-シクロヘキサンプス(メチルアミン)も使用できる。同様に、コポリアミドは、ラクタム、例えばカプロラクタム又はγ-アミノ酪酸若しくは11-ウンデカン酸をベースとするラクタムの残基を、反復単位の総モルに基づき、約10~約90モル%又は約10~約70モル%の量で含むことができる。別の実施態様において、本発明のコポリアミドは、ジアミン残基の総モルに基づき、約15~約85モル%、約20~約80モル%又は約25~約75モル%のm-キシリレンジアミンからの残基を含み、ジアミン残基含量の残りが、脂肪族ジアミン、特に1,6-ヘキサメチレンジアミンのような1種又はそれ以上のジアミンからの残基から成ることができる。この実施態様において、ジアミン残基は、更に、少量の他の

ジアミン、例えば p - キシリレンジアミン又は環状脂肪族ジアミン、例えば 1, 3 - シクロヘキサンプス (メチルアミン) 若しくは 1, 4 - シクロヘキサンプス (メチルアミン) の 1 つ若しくはそれ以上の残基を含むことができる。更に、ポリアミドは場合によっては、アジピン酸の一部の代わりに、場合によっては少量のテレフタル酸残基と共に 1 種又はそれ以上の炭素数 7 ~ 12 の脂肪族又は芳香族ジカルボン酸、例えばピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸又はイソフタル酸からの残基を含むことができ、この残基は約 15 ~ 約 85 モル% の量で存在できる。ポリアミドはまた、ラクタム、例えばカプロラクタム又は γ - アミノ酪酸若しくは 11 - アミノウンデカン酸をベースとするラクタムの残基を、反復単位の総モルに基づき、約 10 ~ 約 90 モル% 又は約 10 ~ 70 モル% の量で含むことができる。

10

【0065】

更に別の実施態様において、本発明に係るコポリアミドは、ジカルボン酸残基の総モルに基づき、約 15 ~ 約 90 モル% のアジピン酸からの残基を含み、残りの二酸残基が約 10 ~ 約 85 モル% のイソフタル酸残基を含むことができる。アジピン酸及びイソフタル酸残基含量のその他の例としては、約 20 ~ 80 モル% 及び約 25 ~ 約 75 モル% が挙げられる。この実施態様において、場合によってはポリアミドは、場合によっては少量のテレフタル酸と共に、少量の 1 種又はそれ以上の炭素数 7 ~ 12 の脂肪族ジカルボン酸、例えば、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸又は 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸からの残基を含むことができる。場合によっ

20

【0066】

更に別の例において、本発明のコポリアミドは、1 種又はそれ以上のラクタム、例えばカプロラクタム又は γ - アミノ酪酸若しくは 11 - アミノウンデカン酸をベースとするラクタムの残基を、反復単位の総モルに基づき、約 10 ~ 約 90 モル%、又は約 10 ~ 約 70 モル%、又は約 15 ~ 約 60 モル% の量で含むことができる。1 種又はそれ以上の炭素数 7 ~ 12 の脂肪族ジカルボン酸、例えばピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸又は 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸の残基もまた、反復単位の総モルに基づき、約 20 ~ 約 80 モル% の量で存在できる。例えば、コポリアミドはイソフタル酸又はテレフタル酸からの残基を含むことができる。この実施態様において、コポリアミドはジアミン残基の総モルに基づき、約 15 ~ 約 85 モル% の m - キシリレンジアミンからの残基を含むことができる。m - キシリレンジアミン含量の他の例は、約 20 ~ 約 80 モル% 及び約 25 ~ 約 75 モル% である。ジアミン残基の残りは、1 種又はそれ以上のジアミン脂肪族ジアミン、例えば 1, 6 - ヘキサメチレンジアミンの残基から成ることができる。この実施態様において、ジアミン残基は、更に、少量の他のジアミン、例えば p - キシリレンジアミン又は環状脂肪族ジアミン、例えば 1, 3 - シクロヘキサンプス (メチルアミン) 若しくは 1, 4 - シクロヘキサンプス (メチルアミン) の 1 種若しくはそれ以上の残基を含むことができる。場合によっては、少量の、p - キシリレンジアミン、1, 3 - シクロヘキサンプス (メチルアミン) 又は 1, 4 - シクロヘキサンプス (メチルアミン) の 1 種又はそれ以上を用いることができる。

30

40

【0067】

本発明の別の実施態様は、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドか

50

ら選ばれた少なくとも１種の熱可塑性ポリマーから本質的に成る第１成分と

(i i) 少なくとも２種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドから本質的に成る第２成分

との非混和性ブレンドから本質的に成り、前記第２成分(i i)と前記第１成分(i)の屈折率の差 $[RI(第２成分) - RI(第１成分)]$ が約 $0.006 \sim$ 約 -0.0006 であり、且つ前記非混和性ブレンドが少なくとも７５％のパーセント透過率及び１０％又はそれ以下のヘイズを有するポリマー組成物である。ここで使用する句「～から本質的に成る(*consisting essentially of*)」は、非混和性ブレンドであり(即ち、DSCによって測定した場合に少なくとも２つの組成依存性Tgを有する)且つポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドを含む第１成分と少なくとも２種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第２成分を有する組成物を包含することを意図する。この実施態様において、組成物は、句「～から本質的に成る」が関係する組成物の本質的な性質を実質的に変えるであろう全ての要素を含まないことがわかる。例えば、組成物は、成分の屈折率、ブレンドの％ヘイズ、％透過率又はブレンドの混和性を変えない他の成分を含むことができる。例えば、組成物の混和性及び屈折率を変える可能性がある相溶化剤の添加は、この実施態様から除外されるであろう。同様に、成分モノマーの共重合によって製造されるコポリアミドは、モノマー残基のモル百分率が等しかったとしても、少なくとも２種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドとは異なる性質を有すると見なされるので、このようなコポリアミドを含む第２成分は除外されるであろう。

【 0 0 6 8 】

同様に、本発明の別の実施態様は、

(A) (i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも１種の熱可塑性ポリマーから本質的に成る第１成分と

(i i) コポリアミド又は少なくとも２種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドから本質的に成る第２成分

から本質的に成る非混和性ブレンド{ 前記第２成分(i i)と前記第１成分(i)の屈折率の差 $[RI(第２成分) - RI(第１成分)]$ は約 $0.006 \sim$ 約 -0.0006 であり、且つ前記非混和性ブレンドは少なくとも７５％のパーセント透過率及び１０％又はそれ以下のヘイズを有する} ; 並びに

(B) 元素周期表の第３族～第１２族、第４列～第６列から選ばれた少なくとも１種の金属

から本質的に成る酸素捕捉性組成物である。

この実施態様において、組成物は、前記句「～から本質的に成る」が関係する組成物の本質的な性質、例えば、成分の屈折率、ブレンドの％ヘイズ、％透過率、ブレンドの混和性又は組成物の酸素捕捉性を実質的に変えるであろう全ての要素を含まないことがわかる。例えば、コポリアミド又はポリアミドのアミド交換ブレンド以外の酸素捕捉性成分、例えば、ジエン、ポリエーテル又は「特許請求の範囲」に記載した成分以外の任意の容易に酸化され得る有機化合物の添加は、除外されるであろう。

【 0 0 6 9 】

本発明において使用するポリアミドは典型的には、実質的に等モル比で反応するジカルボン酸及びジアミンから、又はラクタムの開環重合によって製造し、モノマーはそれらの対応する残基としてポリアミドポリマー中に組み込まれる。従って、本発明のジカルボン酸及びジアミン残基に由来するポリアミドは、反復単位の総モルが１００モル％に等しくなるように、実質的に等モル比の酸残基(１００モル％) 及びジアミン残基(１００モル％) を含む。従って、本明細書の開示において示されるモル百分率は、酸残基の総モル、ジアミン残基の総モル又は反復単位の総モルに基づくことができる。例えば、総酸残基に基づき３０モル％のテレフタル酸を含むポリアミド又はコポリアミドは、コポリアミドが合計１００モル％の酸残基のうち３０モル％のテレフタル酸残基を含むことを意味する。従って、酸残基１００モルについてテレフタル酸残基が３０モル存在する。別の例におい

て、総ジアミン残基に基づき30モル%のm-キシリレンジアミンを含むコポリアミドは、コポリエステルが合計100モル%のジアミン残基のうち30モル%のm-キシリレンジアミン残基を含むことを意味する。従って、ジアミン残基100モルについてm-キシリレンジアミン残基30モルが存在する。

【0070】

ポリアミドの生成には、当業界で知られた任意の方法を使用できる。ポリアミドは一般に、現場で又は別個の工程で製造できる二酸-ジアミン複合体から熔融相重合によって製造する。いずれの方法においても、二酸及びジアミンを出発原料として使用する。別法として、エステル型の二酸、好ましくはジメチルエステルを用いることができる。エステルを使用する場合には、反応は、エステルがアミドに転化されるまで比較的低い温度で、一般には80~120℃で実施しなければならない。次いで、混合物を重合温度まで加熱する。ポリカプロラクタムの場合には、カプロラクタム又は6-アミノカプロン酸を出発原料として使用することができ、重合はナイロン6/66コポリマーを生じるアジピン酸/ヘキサメチレンジアミン塩の添加によって触媒することができる。二酸-ジアミン複合体を用いる場合には、混合物は、加熱して熔融させ且つ平衡まで攪拌する。

【0071】

分子量は、二酸-ジアミン比によって制御する。過剰のジアミンはより高濃度の末端アミノ基を生じる。酸捕捉性組成物の場合には、末端アミノ基の濃度を20ミリモル/kg又はそれ以下とするように二酸-ジアミン比を調整するのが有利である。二酸-ジアミン複合体を別個の工程で製造する場合には、重合の前に過剰のジアミンを添加する。重合は、大気圧又は高压で実施できる。

【0072】

満足できる明澄度及び低いヘイズを示すためには、非混和性ブレンドの第2成分及び第1成分は典型的には約0.006~約0.0006だけ異なる屈折率を有する。即ち、 $[RI(\text{第2成分}) - RI(\text{第1成分})]$ が約0.006~約0.0006である。屈折率の絶対値の差の他の例は約0.005~約0.0006、約0.004~約0.0006、約0.003~約0.0006、約0.005~約0.0005、及び約0.004~約0.0005である。しかし、当業者ならば、許容され得る可能性のある屈折率の差が、BiangardiらによってDie Angew. Makromol. Chemie, 183, 221 (1990)に記載されたように、ブレンドの組成、粒径、屈折率、波長及び粒子構造によって異なることがわかるであろう。

【0073】

本発明の非混和性ブレンドは優れた明澄度を有し、ASTM法D1003によって測定された%透過率が少なくとも75%であり、ヘイズが10%又はそれ以下である。%透過率の他の例は、少なくとも77%、少なくとも80%及び少なくとも85%である。本発明のブレンドが示すことができるヘイズ値の別の例は、9%又はそれ以下、7%又はそれ以下、5%又はそれ以下及び3%又はそれ以下である。本発明の組成物に関しては、ヘイズは、組成物を厚さ1/8インチ又はそれ以下のシート又はフィルムに成形又はキャストし、そして実施例中に記載した方法に従ってヘイズを測定することによって求める。多層造形品を含む造形品に関しては、ヘイズは、厚さ1/8インチ又はそれ以下の造形品の小片(即ち、1×1cm)を切り取り、そして実施例中に記載した方法に従ってヘイズを測定することによって求めることができる。

【0074】

第1成分はまた、1種又はそれ以上のポリマーの均質ブレンドを含むことができる。例えば、第1成分は、第1ポリエステルと、ポリカーボネート、第2ポリエステル及びポリアリーレートから選ばれた1種又はそれ以上のポリマーとの均質ブレンドを含むことができる。ポリエステルは、本明細書中に記載した任意のポリエステルであることができる。例えば、第1成分はポリエステルとビスフェノールAの残基を含むポリカーボネートとの均質ブレンドを含むことができる。

【0075】

ポリカーボネートは、ジオール残基の総モルに基づき、約 90 ~ 100 モル%のビスフェノール A 残基及び 0 ~ 約 10 モル%の 1 種又はそれ以上の炭素数 2 ~ 16 の改質用脂肪族ジオール又は二価フェノールの残基を含むことができる。代表例としては、以下のものが挙げられる：ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン；4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン；二価フェノールエーテル類、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル；ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル；ジヒドロキシジフェニル類、例えば、p, p'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル；ジヒドロキシアリールスルホン類、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ジヒドロキシベンゼン類、例えば、レソルシノール；ヒドロキノン；ハロ-及びアルキル-置換ジヒドロキシベンゼン類、例えば、1, 4-ジヒドロキシ-2, 5-ジクロロベンゼン；1, 4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼン；並びにジヒドロキシジフェニルスルホキシド類、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド；及びビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド。例えば米国特許第 2, 999, 835 号；第 3, 028, 365 号；及び第 3, 153, 008 号に開示されたような種々のその他の二価フェノールも利用できる。また、ハロゲン含有二価フェノール、例えば、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び 2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンと共重合された前記二価フェノールから製造されたコポリマーも適当である。また、2 種若しくはそれ以上の異なる二価フェノール或いは二価フェノールとグリコールとの、ヒドロキシ若しくは酸を末端基とするポリエステルとの、又は二塩基酸とのコポリマー及び任意の前記材料のブレンドを使用することも可能である。適当なジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、o-フタル酸、o-, m-及び p-フェニレン二酢酸、並びに多核芳香族酸、例えば、ジフェン酸及び 1, 4-ナフタル酸が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0076】

脂肪族ジオールの代表例としては、エチレングリコール、プロパンジオール類、ブタンジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサジオール類、ヘプタンジオール類、オクタンジオール類、ネオペンチルグリコール、アリール-アルキルグリコール、例えば、スチレングリコール、キシリレングリコール類、二価フェノールのジヒドロキシアルキルエーテル、例えば、ビスフェノール A のジヒドロキシエチルエーテルなどが挙げられる。脂肪族ジオールの他の例は、より高い分子量の脂肪族ジヒドロキシ化合物、例えば、ポリエチレングリコール、ポリスチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリチオグリコール、ポリ-アリールアルキルエーテルグリコール及びコポリマーポリエーテルグリコールである。二価フェノール及び脂肪族ジオールのその他の代表例は、米国特許第 3, 030, 335 号及び第 3, 317, 466 号に記載されている。ポリカーボネートは更に、1 種又はそれ以上の分岐剤、例えば、テトラフェノール化合物、トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ペンタエリスリトールトリアクリレート並びに米国特許第 6, 160, 082 号；第 6, 022, 941 号；第 5, 262, 511 号；第 4, 474, 999 号；及び第 4, 286, 083 号に開示されたような他の化合物の残基を含むことができる。他の適当な分岐剤については以下に記載する。更なる例において、ポリカーボネートは、ジオール残基の総モルに基づき、少なくとも 95 モル%のビスフェノール A の残基を含む。

【0077】

本発明に係るブレンドのポリカーボネート部分のインヘレント粘度は好ましくは少なくとも約 0.3 dL/g、より好ましくは少なくとも 0.5 dL/g である。本発明に係るブレンドのポリカーボネート部分のメルトフローは、ASTM 法 D 1238 に従って 30

10

20

30

40

50

0 の温度において 1 . 2 k g の加重を用いて測定した場合に、好ましくは 1 ~ 2 0、より好ましくは 2 ~ 1 8 である。

【 0 0 7 8 】

ポリカーボネートの製造方法は当業界でよく知られている。本明細書中に開示する、本発明において使用できる線状又は分岐ポリカーボネートは、ポリカーボネートの型又はその製造方法に限定されるものでも、それによって拘束されるものでもない。一般に、連鎖停止剤として任意の一官能価化合物を及び分岐又は架橋剤として三官能価又はそれ以上の官能価の化合物を用いて、ビスフェノール A のような二価フェノールをホスゲンと反応させる。一官能価、二官能価及び三官能価反応性ハロゲン化アシルも、連鎖停止用化合物（一官能価）、モノマー（二官能価）又は分岐剤（三官能価又はそれ以上）としてポリカーボネートの製造に使用できる。

10

【 0 0 7 9 】

例えば、このブレンドのポリカーボネート部分は、メルトの形態で、溶液の形態で又は当業者によく知られた界面重合法によって製造できる。適当な方法は、約 0 ~ 3 1 5 の温度及び約 0 . 1 ~ 7 6 0 m m H g の圧力においてポリカーボネートを形成するのに十分な時間、カーボネート源をジオールと反応させる工程を含む。本発明において使用できる市販ポリカーボネートは標準的には、ポリカーボネート中に 1 0 0 モル % のジオール単位と共に 1 0 0 モル % のカーボネート単位を組み込むために、芳香族ジオールをカーボネート源、例えば、ホスゲン、炭酸ジブチル又は炭酸ジフェニルと反応させることによって生成される。ポリカーボネートの製造方法の他の代表例は、米国特許第 5 , 4 9 8 , 6 8 8 号 ; 第 5 , 4 9 4 , 9 9 2 号 ; 及び第 5 , 4 8 9 , 6 6 5 号に記載されている。

20

【 0 0 8 0 】

ポリエステルとポリカーボネートとのブレンドは、ポリカーボネート部分とポリエステル部分を約 2 5 ~ 3 5 0 の温度において明澄なブレンド組成物を形成するのに十分な時間ブレンドする工程を含む方法によって製造できる。適当な従来のブレンド方法としては、熔融法及び溶液製造法が挙げられる。他の適当なブレンド方法としては、ドライブレンド及び / 又は押出が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

内部に含まれる非混和性及び均質ブレンドを含む本発明の組成物は、当業界において知られた任意の方法によって製造でき、熱可塑性成形用組成物として、また、フィルム並びに単層及び多層物品の形成に有用である。ブレンドの種々の成分を物理的にブレンドする他に、均質ポリエステルブレンドは、ポリエステル成分のエステル交換によって製造できる。同様に、ポリアミドの均質ブレンドは、ポリアミド成分のアミド基転移によって製造できる。

30

【 0 0 8 2 】

熔融ブレンド法は、第 1 成分部分及び第 2 成分部分を熔融させるのに十分な温度においてポリマーをブレンドし、その後前記ブレンドを、明澄なブレンドを生成するのに十分な温度まで冷却することを含む。本明細書中で使用する用語「熔融」は、ポリマーを単に軟化させることを含むが、これに限定するものではない。ポリマー業界において一般に知られている熔融混合法の例は、Mixing and Compounding of Polymers (I . M a n a s - Z l o c z o w e r & Z . T a d m o r e d s . , C a r l H a n s e r V e r l a g p u b l i s h e r , N . Y . 1 9 9 4) に記載されている。

40

【 0 0 8 3 】

溶液製造法は、塩化メチレン又は塩化メチレンとヘキサフルオロイソプロパノールとの 7 0 / 3 0 混合物のような適当な有機溶媒中に適切な重量 / 重量比の第 1 成分及び第 2 成分を溶解させ、前記溶液を混合し、そして前記ブレンドの沈澱又は前記溶媒の蒸発によって前記ブレンド組成物を溶液から分離することを含む。

【 0 0 8 4 】

熔融ブレンド法は、本発明のブレンド組成物の好ましい製造方法である。熔融ブレンド

50

法は、揮発性溶媒の使用を必要とする溶液法よりも経済的で且つ安全である。熔融ブレンド法はまた、明澄なブレンドの提供により有効である。溶液ブレンドによって製造できる本発明の明澄なブレンドはいずれも熔融法によって製造できる。しかし、本発明の一部のブレンドは、熔融法によっては製造できるが、溶液製造法によっては製造できない。本発明の明澄なブレンドを提供する任意のブレンド法が適当である。当業者ならば、本発明の明澄なブレンドを製造するための適切なブレンド方法を決定できるであろう。

【0085】

組成物のこれらの第1成分及び第2成分は、例えば一軸スクリュウ押出機又は二軸スクリュウ押出機を用いることによってメルトの形態で配合できる。これらはまた、溶液の形態でブレンドすることによって製造することもできる。安定剤、難燃剤、着色剤、潤沢剤、剥離剤、耐衝撃性改良剤などのようなその他の成分も配合物中に混和することができる。例えば、組成物は、第1成分及び第2成分と、例えば金属触媒、染料、トナー、充填剤などのような任意の他の組成物成分との熔融押出配合によって生成できる。組成物は、熱可塑性ポリマー及びポリアミド成分のそれぞれの固体粒子又はペレットをドライブレンドし、次いで例えば押出機、ロールミキサーなどのような適当な混合手段中で混合物を熔融ブレンドすることによって形成できる。ポリアミドのアミド交換均質ブレンドを第2成分として用いる場合には、ポリアミド間のアミド基転移を引き起こす温度で加工を実施するのが有利である。典型的には、これらの温度は約270～約350の範囲である。アミド基転移温度の他の例は、約280～約350及び約290～約340である。ブレンドは、よく分散された非混和性ブレンドを生じる時間実施する。これは、当業者ならば容易に決定できる。必要ならば、組成物は更なる加工のために冷却し且つ切断してペレットの形にすることもできるし、組成物は押出して、フィルム、シート、型材、及び射出成形又は圧縮成形によって種々の造形品を形成する他の造形要素の形にすることもできるし、或いは組成物はフィルムの形にし且つ場合によっては当業界でよく知られた手段によって一軸伸張又は二軸伸張することもできる。

【0086】

非混和性ブレンド中の第1成分及び第2成分の量は広範囲にわたって変化することができる。例えば、本発明の新規組成物の非混和性ブレンドは、組成物の総重量に基づき、約5～約99重量%の第1成分及び約95～約1重量%の第2成分を含むことができる。第1成分及び第2成分の重量百分率の他の非限定的な代表例としては、約50～約99重量%の第1成分及び約50～約1重量%の第2成分、約60～約99重量%の第1成分及び約40～約1重量%の第2成分、並びに約70～約99重量%の第1成分及び約30～約1重量%の第2成分が挙げられる。

【0087】

本発明はまた、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分と

(ii) 少なくとも2種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第2成分

とを熔融ブレンドすることを含んでなる方法によって製造される非混和性ブレンドを含んでなり、前記第2成分(ii)と前記第1成分(i)の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ が約0.006～約-0.0006であり且つ前記非混和性ブレンド

が少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する組成物を提供する。この組成物は、前述したポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート、均質ブレンド及びポリアミド並びにそれらの任意の組合せの種々の実施態様を含む。例えば、組成物の第2成分は、ポリアミドを高温、典型的には約270～約350において接触させることによってアミド基転移が実施されることができると少なくとも2種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含むことができる。アミド基転移温度の他の例は約280～約350及び約290～約340である。

【0088】

成分(ii)の均質ブレンドは、前述のように芳香族残基を含む第1ポリアミド及び脂

肪族残基を含む第2ポリアミドを含むことができる。例えば、第2ポリアミドとして使用できる典型的なポリアミドとしては、ナイロン4；ナイロン6；ナイロン9；ナイロン11；ナイロン12；ナイロン6，6；ナイロン5，10；ナイロン6，12；ナイロン6，11；ナイロン10，12及びそれらの組合せが挙げられるが、これらに限定するものではない。前述のポリエステルその他に、第1成分は、ビスフェノールAの残基を含むポリカーボネートとポリエステルとの均質ブレンドを含むことができる。

【0089】

本発明の別の態様は、

(A) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分を選択し；

(B) 前記第1成分の屈折率を測定し；

(C) (i) 下記式：

$$0.006 \quad RI(\text{第2成分}) - RI(\text{第1成分}) \quad - 0.0006$$

を満たす第2成分の屈折率を生じるよう選ばれた一定のモル比の脂肪族残基と芳香族残基を有するコポリアミド；又は

(ii) 第1ポリアミドと第2ポリアミドの重量百分率が下記式：

$$0.006 \quad RI(\text{第2成分}) - RI(\text{第1成分}) \quad - 0.0006$$

を満たす第2成分の屈折率を生じるように選ばれた第1ポリアミドと第2ポリアミドとの均質なアミド交換ブレンド（少なくとも一方のポリアミドは芳香族残基を有する）

を含む第2成分を提供し（RIは屈折率である）；そして

(D) 前記第1成分と前記第2成分とを溶融ブレンドして、少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する非混和性ブレンドを生成する

ことを含む、透明ポリマーブレンドの製造方法である。本発明の方法は、前述したポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート、均質ブレンド、コポリアミド及びポリアミド並びにそれらの任意の組合せの種々の実施態様を含む。本発明の方法は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート又はそれらの均質ブレンドであることができる第1成分を選択することを含む。第1成分の屈折率は、当業者によく知られた方法を用いて測定できる。単一コポリアミド又は少なくとも2種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含むことができる第2成分は、コポリアミドの場合には芳香族モノマーと脂肪族モノマーとの適切な混合物を選択することによって、又はポリアミドの均質ブレンドを用いる場合には芳香族残基と脂肪族残基との目的とする混合物を含むポリアミドの混合物を選択することによって、第1成分の屈折率によく一致するように特化させる。モノマーの又はポリアミドの適正な比の選択は、例えば試行錯誤によって又は別の例においては、種々の量の芳香族残基及び脂肪族残基を含む種々のポリアミド又はコポリアミドの屈折率をプロットし且つ目標とする屈折率を生じる芳香族残基：脂肪族残基のモル比又はポリアミドの重量百分率比を選択することによって確定できる。第1成分と第2成分は溶融ブレンドすることができる。第2成分が少なくとも2種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含む場合には、アミド基転移プロセスに有効な温度において溶融ブレンド工程を実施するのが望ましい。典型的なアミド基転移温度範囲は前述の通りである。

【0090】

熱可塑性ポリマーはまた、第2成分の屈折率に一致するように選択することができる。従って、本発明の別の態様は、

(A) (i) 一定のモル比の脂肪族残基及び芳香族残基を有するコポリアミド；又は

(ii) 第1及び第2ポリアミド（前記ポリアミドの少なくとも一方は芳香族残基を有する）の均質なアミド交換ブレンド

を含む第2成分を選択し；

(B) 前記第2成分の屈折率を測定し；

(C) 下記式：

$$0.006 \quad RI(\text{第2成分}) - RI(\text{第1成分}) \quad - 0.0006$$

[式中、RIは屈折率である]

を満たす第1成分の屈折率を生じるように選択された、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分を提供し；そして

(D) 前記第1成分と前記第2成分とを溶融ブレンドして、少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する非混和性ブレンドを生成する

ことを含む、透明ポリマーブレンドの製造方法である。前記方法はまた、前述したポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート、均質ブレンド、コポリアミド、ポリアミドの種々の実施態様の任意の組合せを含む。

【0091】

一例において、屈折率の差が約0.006～約-0.0006である第2成分及び第1成分を得るために行う熱可塑性ポリマーのブレンドを、特にポリカーボネート/ポリエステルブレンドに関して説明することができる。例えば、ビスフェノールAのポリカーボネートとPCTGとの完全な混和性は、ポリカーボネート/PCTG比の調整によるポリカーボネート/PCTGブレンドの屈折率(RI)の特化を可能にする。ポリカーボネート比の調整によって、本発明の第1成分の屈折率は、ポリアミドバリアポリマーを含む第2成分の屈折率の約0.006～約-0.0006の範囲内に一致させることができる。例えば、以下の方法によって明澄なブレンドが形成されるならば、ポリマーは前述の均質ポリエステル/ポリカーボネートブレンドの適当な改質用ポリマーであると判断できる：1) 改質用ポリマーと、ポリカーボネート部分とポリエステル部分を含む既存ブレンドとをブレンドする；又は2) 改質用ポリマーとポリカーボネート部分とをブレンドしてから、ポリエステル部分を導入する；又は3) 改質用ポリマーとポリエステル部分とをブレンドしてから、ポリカーボネート部分を導入する；又は4) ブレンドの前に、改質用ポリマー、ポリカーボネート部分及びポリエステル部分を全て一緒に混合する。

【0092】

本発明の明澄なブレンドは、改質用ポリマーを組み込むことによって更に改質して、必ずしも明澄でないかもしれないパフォーマンスブレンドを生成できる。ブレンド改質剤として性質を改質するために又は燃焼性を低下させるために、以下のような化合物を使用できる：例えば、DuPont製のナイロン6,6のようなポリアミド；General Electric製のULTEMポリ(エーテル-イミド)のようなポリ(エーテル-イミド)；ポリ(フェニレンオキシド)、例えば、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)若しくはポリ(フェニレンオキシド)/ポリスチレンブレンド、例えば、General Electric製のNORYL樹脂；ポリエステル；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンスルフィド/スルホン；LEXAN 3250ポリ(エステル-カーボネート)(General Electric)のようなポリ(エステル-カーボネート)；General Electric製のLEXANポリカーボネート以外のポリカーボネート；ARDEL D100ポリアリーレート(Amoco)のようなポリアリーレート；ポリスルホン；ポリスルホンエーテル；ポリ(エーテル-ケトン)；又は芳香族ジヒドロキシ化合物。これらのポリマーの製造に使用する芳香族ジヒドロキシ化合物のいくつかは、米国特許第3,030,335号及び第3,317,466号に開示されている。

【0093】

本発明の組成物のコポリアミド又はポリアミドの均質ブレンドは、バリアポリマーとして機能することができ、従って、組成物全体のバリア性を改善することができる。本明細書中で使用する用語「バリアポリマー」は、以下の性質の1つ又はそれ以上を有するポリマーを意味する：(1) ASTM法No. F1249によって38において測定された場合の透湿度が2 g m - m i l s / 1 0 0 平方インチ / 2 4 時間若しくはそれ以下；(2) ASTM法No. D3985によって23において測定された酸素透過度が5 c c (S T P) - m i l s / 1 0 0 平方インチ / 2 4 時間 - a t m 若しくはそれ以下、又は(3) ASTM法D1434によって23において測定された二酸化炭素透過度が25 c c (S T P) - m i l s / 1 0 0 平方インチ / 2 4 時間 a t m 又はそれ以下。

【0094】

組成物中の1種又はそれ以上のポリアミドと酸素との反応を触媒する金属触媒を混和してバリア性を向上させることによって、酸素捕捉性組成物を生成することができる。従って、本発明は更に、

(A) (i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分と

(ii) 少なくとも2種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含む第2成分とを含む非混和性ブレンド{前記第2成分(ii)と前記第1成分(i)の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ は約0.006~約-0.0006であり、且つ前記非混和性ブレンドは少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する};並びに

(B) 元素周期表の第3族~第12族、第4列~第6列から選ばれた少なくとも1種の金属

を含む酸素捕捉性組成物を提供する。

【0095】

1種又はそれ以上のポリアミドの均質ブレンドの他に、本発明の酸素捕捉性組成物はまた、本発明の他の実施態様に関して前述したような単一のコポリアミドを含むこともできる。従って、本発明はまた、

(A) (i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分と

(ii) コポリアミドを含む第2成分とを含む非混和性ブレンド{前記第2成分(ii)と前記第1成分(i)の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ は約0.006~約-0.0006であり、且つ前記非混和性ブレンドは少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する};並びに

(B) 元素周期表の第3族~第12族、第4列~第6列から選ばれた少なくとも1種の金属

を含む酸素捕捉性組成物を提供する。酸素捕捉性組成物は、前述した第1及び第2成分、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、均質ブレンド、コポリアミド並びにポリアミドの種々の実施態様の任意の組合せを含むことを更に理解されたい。

【0096】

本発明の酸素捕捉性組成物は、国際純正応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry)によるPeriodic Tableの1984年改訂版に記載された元素周期表の第3族~第12族、第4列~第6列から選ばれた1種の金属を含むことができる。典型的な酸化触媒としては、少なくとも2つの酸化状態の間で容易に相互転換できる遷移金属触媒が挙げられる。使用できる金属の例としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せが挙げられる。酸素捕捉を触媒するのに有効な任意の量の触媒を使用できるが、典型的には金属は約10~約1,000ppmの量で使用するものとする。金属濃度の他の範囲としては、酸素捕捉性組成物の総重量に基づき、約50~約750ppm、約10~約500ppm、約50~約500ppm、及び約50~約300ppmが挙げられる。金属は典型的には元素金属自体として、有機配位子を含む金属錯体として、酸化物として又は金属塩として使用できる。金属塩の対イオンの例としては、塩化物イオン、酢酸イオン、アセチルアセトン酸イオン、ステアリン酸イオン、パルミチン酸イオン、2-エチルヘキサン酸イオン、ネオデカン酸イオン、オクタン酸イオン又はナフテン酸イオン及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。金属塩はまた、イオノマーであることもでき、この場合にはポリマー対イオンが使用される。このようなイオノマーは当業界でよく知られている。

【0097】

一例において、金属触媒は、コバルト又はコバルトを含む化合物、例えばコバルト塩で

10

20

30

40

50

ある。コバルトは+2又は+3の酸化状態であることができる。金属触媒の他の例は、+2の酸化状態のロジウム及び+2の酸化状態の銅である。金属は、塩の形態で、好都合にはカルボン酸塩、例えばオクタン酸コバルト、酢酸コバルト又はネオデカン酸コバルトの形態で添加できる。報告した量は、ポリマーブレンドの重量に基づき、組成物に添加されるその化合物の重量ではなく、金属に基づいて測定したものである。金属としてのコバルトの場合には、典型的な量は少なくとも50ppm、又は少なくとも60ppm、又は少なくとも75ppm、又は少なくとも100ppm、又は少なくとも125ppmである。触媒は純粋なまま又はキャリアー（例えば液体又はワックス）中に希釈して、押出機又は物品を製造するための他の装置に加えることもできるし、或いはポリアミドポリマーとのコンセントレート形態で、ポリエステルポリマーとのコンセントレート形態で、又は非混和性ブレンドとのコンセントレート形態で加えることもできる。キャリアーは第1成分及び第2成分と反応性であっても非反応性であってもよく、揮発性又は不揮発性キャリアー液体を使用できる。金属触媒は、酸素捕捉性組成物の製造の間に種々のブレンドプロトコールによって種々の時点で添加できる。特に有用なアプローチは、ポリアミドの酸素捕捉活性の開始が早すぎないように、最終ブレンド組成物の製造の終わり近くになって、更には物品形成前の最終熔融工程になってようやく、ポリアミドと遷移金属とを一緒にすることである。場合によっては、例えば、コバルトを遷移金属として供給する場合には、例えば熱可塑性ポリマーの製造時ではなく、第1成分と第2成分とのブレンド時にコバルトを添加するのが好ましいことがある。

【0098】

一実施態様において、例えば、酸素捕捉性組成物の第1成分は、前述のようなモノマー残基の任意の組合せを有するポリエステルを含むことができる。例えば、ポリエステルは、(a)総二酸残基に基づき少なくとも80モル%の、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸の残基並びに0~約20モル%の、少なくとも1種の炭素数2~20の改質用ジカルボン酸の残基を含む二酸残基と(b)ジオール残基の総モルに基づき少なくとも80モル%の、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールから選ばれた少なくとも1種のジオールの残基並びに0~約20モル%の、少なくとも1種の炭素数3~16の改質用ジオールの残基を含むジオール残基とを含むことができる。別の例においては、二酸残基は約60~100モル%のテレフタル酸残基及び0~約40モル%のイソフタル酸残基を含むことができ、且つジオール残基は約100モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基を含むことができる。別の例においては、二酸残基は二酸残基の総モルに基づき、約100モル%のテレフタル酸残基を含むことができる。第1成分として使用できるポリエステルの他の具体例としては、(i)約80~約100モル%のテレフタル酸残基と約50~約90モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基及び約10~約50モル%のネオペンチルグリコール残基；(ii)約100モル%のテレフタル酸残基と約10~約40モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基及び60~約90モル%のエチレングリコール残基；並びに(iii)約100モル%のテレフタル酸残基と約10~約99モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基、0~約90モル%のエチレングリコール残基及び約1~約25モル%のジエチレングリコール残基を含むポリエステルが挙げられる。ポリエステルは更に、前述のように総二酸残基に基づき約0.1~2モル%の、トリメリット酸、トリメリット酸無水物及びピロメリット酸二無水物から選ばれた少なくとも1種の分岐剤の残基を含むこともできる。

【0099】

第1成分はまた、少なくとも1種のポリエステルと少なくとも1種のポリカーボネートとの均質ブレンドを含むことができる。これらの均質ブレンド中に使用できるポリカーボネートは前述したものである。

【0100】

アミド交換均質ブレンド又はコポリアミドは、例えば種々のナイロン類のような前述の任意のポリアミドを含むことができる。しかし、酸素捕捉性組成物のコポリアミド又はポリアミドの均質ブレンドは、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン又はそれらの組合せの残基を含むのが有利である。例えば、第2成分は、m - キシリレンジアミン及びアジピン酸の残基を含む第1ポリアミドとナイロン6、ナイロン6, 6又はそれらのブレンドを含む第2ポリアミドとの均質ブレンドを含むことができる。更なる例として、この均質ブレンドは、ポリエステルとビスフェノールAの残基を含むポリカーボネートとの均質ブレンドを含む第1成分と非混和性ブレンドの形で合することができる。また、最適な酸素捕捉性に関しては、コポリアミド又はポリアミドの均質ブレンドは20ミリモル/kg又はそれ以下の遊離アミノ基を含むのが望ましい。遊離アミノ基の濃度は、当業者によく知られた方法を用いて、例えば、滴定によって測定できる。

10

【0101】

別の例において、酸素捕捉性組成物は、m - キシリレンジアミンアジペートのコポリアミドを含む。アジピン酸残基の一部若しくはm - キシリレンジアミン残基の一部又は両者の一部が他の残基で置き換えられた変性m - キシリレンジアミンアジペートを使用すると、m - キシリレンジアミンアジペートホモポリマーのみを含む組成物と比較した場合に、改善された酸素捕捉性を有する酸素捕捉性組成物を生じることができる。本明細書中に記載した他のポリアミドバリアポリマーもまた、酸素捕捉性組成物の一部として使用できる。

【0102】

20

前述の本発明の組成物は、例えばシート、フィルム、チューブ、プレフォーム、ボトル又は型材のような造形品を作るのに使用できる。このような造形品は、当業者によく知られた任意の手段、例えば押出、カレンダーリング、熱成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出成形、圧縮成形、キャスト、ドラフト、幅出し又はフリーブロー成形によって形成できる。

【0103】

例えば、本発明の組成物は、当業界で知られた任意の方法によって、例えばフィルムのような造形品に加工できる。フィルムの形成は、例えば米国特許第4, 880, 592号に記載されたような溶融押出によって、若しくは例えば米国特許第4, 427, 614号に記載されたような圧縮成形によって、又は任意の他の適当な方法によって行うことができる。例えば、フィルムは、よく知られたキャストフィルム、インフレーションフィルム及び押出被覆法によって製造でき、後者は基体(substrate)上への押出を含む。このような基体はタイ層を含むこともできる。溶融キャスト又はフリーブロー成形によって製造されたフィルムは、接着剤を用いて基体に熱接着又は固着させることができる。組成物は、当業界で知られた任意の方法によって単層又は多層フィルムに加工できる。例えば、単層又は多層フィルムは、よく知られたキャストフィルム、インフレーションフィルム及び押出被覆法によって製造でき、後者は基体上への押出を含む。代表的な基体としては、フィルム、シート並びに織布及び不織布が挙げられる。溶融キャスト又はフリーブロー成形によって製造された単層又は多層フィルムは、接着剤を用いて基体に熱接着又は固着させることができる。

30

40

【0104】

例えば、組成物は、従来のインフレーションフィルム装置を用いてフィルムの形にすることができる。フィルム形成装置は、当業界で「インフレーションフィルム」装置と称される、組成物を押し通してフィルム「バブル」の形にするバブルインフレーションフィルム用の円形ダイヘッドを含むものであることができる。「バブル」は最終的につぶれて、フィルムの形態にされる。

【0105】

組成物はまた、押出ブロー成形及び射出伸張 - ブロー成形による造形品の形成に使用できる。射出成形法は、加熱シリンダー中でコポリアミド又は均質ポリアミドブレンドを軟化させ、それを高圧下で溶融させながら、密閉金型中に射出し、前記金型を冷却して固化

50

を促し、そして成形されたプレフォームを前記金型から突出す。成形用組成物は、プレフォームの製造及び目的とする性質を有する最終のボトル形状へのこれらのプレフォームのそれに続く再加熱伸張 - ブロー成形に適する。射出成形されたプレフォームは、100 ~ 150 の範囲の適当な延伸温度に加熱し、次いで伸張ブロー成形する。後者のプロセスは、最初に機械的手段によって、例えば、コアロッドインサートを用いて押すことによって高温プレフォームを軸方向に伸張し、次いでフープ方向において伸張させるために高压空気 (500 psi 以下) を吹き込むことからなる。このようにして、二軸延伸インフレーションフィルムが製造される。典型的なブローアップ比は 5 / 1 ~ 15 / 1 の範囲である。

【0106】

本発明の組成物の優れた透明度及び低いヘイズは、相当量のスクラップポリマー又は「リグラインド (regrind)」の組み込みによる透明な造形品の製造を可能にする。本明細書中で使用する用語「リグラインド」は、当業界で一般的に認められている意味を有する、即ち、物品の形成プロセスから回収され且つより小さい粒子に粉碎されたスクラップポリマーを意味することが理解される。多くの場合、リグラインドは、物品の透明度がその用途には重要でない造形品に組み込むためのスクラップとして販売されている。例えば包装用途に使用されるフィルム及びボトルのような一部の造形品に関しては、低ヘイズ及び高透明度が重要な特徴である。これらの物品、特に、多層物品の製造は、許容され得ないレベルのヘイズの形成のために、物品形成プロセスに戻すことができないことが多い多量のスクラップポリマーを本質的に生じる。第1成分と第2成分の屈折率がよく一致するため、リグラインドを含む本発明の組成物からは低ヘイズで透明な造形品を製造できる。

【0107】

従って、本発明の別の態様は、

(A) (i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分と

(ii) コポリアミド又は少なくとも2種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第2成分

とを溶融ブレンドし { 前記第1成分 (i) と前記第2成分 (ii) は非混和性ブレンドを形成し、前記第2成分と前記第1成分の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ は約 0.006 ~ 約 - 0.0006 であり、且つ前記非混和性ブレンドは少なくとも 75% のパーセント透過率及び 10% 又はそれ以下のヘイズを有する } ;

(B) 造形品を形成し ;

(C) ブレンドされた第1成分 (i) 及び第2成分 (ii) を含むスクラップポリマー組成物を回収し ;

(D) 前記スクラップポリマー組成物を粉碎してポリマーリグラインドを生成し ;

(E) 場合によっては、前記スクラップポリマー組成物を乾燥させ ; そして

(F) 前記ポリマーリグラインドを工程 (A) の第1成分 (i) 及び第2成分 (ii) と合する

ことを含む、造形品の形成方法である。従って、本発明の方法は、低ヘイズ及び高透明度を保持しながら、造形品中にスクラップポリマーリグラインドを組み込むことを可能にする。前記方法は、前述した第1成分及び第2成分、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート、均質ブレンド、コポリアミド、ポリアミド、酸素捕捉性組成物並びにそれらの任意の組合せの種々の実施態様を含むことを更に理解されたい。

【0108】

例えば、前述のように、第1成分及び第2成分から形成された非混和性ブレンドは更に、元素周期表の第3族 ~ 第12族、第4列 ~ 第6列から選ばれた少なくとも1種の金属を含むことができる。金属の例としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せが挙げられる。典型的には、金属は、造形品の総重量に基づき、約 10 ~ 約 500 重量百万分率の量で存在する。好ましい金属はコバルトである。

【0109】

本発明の方法の造形品は、当業界で知られた及び前述した任意の方法によって形成できる。例えば、造形品は、押出、カレンダーリング、熱成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出成形、圧縮成形、キャスト、ドラフト、幅出し又はフリーブロー成形によって形成できる。

【0110】

本発明の方法は任意の造形品の製造に使用できるが、製造できる代表的な造形品はシート、フィルム、プレフォーム、チューブ及びボトルである。これらの造形品は単層を有することもできるし、或いは2～約7層を含むこともできる。リグラインドはこれらの層の1つ又はそれ以上に組み込むことができ、このような層は、1層又はそれ以上の層の重量に基づき、約50～100重量%のリグラインドを含むことができる。造形品中に存在できるリグラインドレベルの他の例は、5～約95重量%、約10～約60重量%、約15～約50重量%及び約20～約30重量%である。

10

【0111】

造形品は多層を含むことができ、多層中の1つ又はそれ以上の層が第1成分及び第2成分を非混和性ブレンドとして含むか、或いは第1成分と第2成分が別個の層中に存在する。従って、本発明の別の態様は、

(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1層と

(ii) 少なくとも2種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含む第2層を含んでなる多層造形品であって、前記第2層(ii)と前記第1層(i)の屈折率の差 $[RI(第2層) - RI(第1層)]$ が約0.006～約-0.0006であり、且つ前記造形品が少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する多層造形品である。この造形品は、前述した第1成分及び第2成分、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート、均質ブレンド、コポリアミド、ポリアミド、酸素捕捉性組成物、造形品並びにそれらの任意の組合せの種々の実施態様を含むことができる。

20

【0112】

多層造形品は、押出、カレンダーリング、熱成形、ブロー成形、押出ブロー成形、射出成形、圧縮成形、キャスト、ドラフト、幅出し又はフリーブロー成形によって製造できる。第1層と第2層の屈折率がよく一致するので、多層造形品は更に、第1層及び第2層の混合物を含むリグラインドを含むことができ、リグラインドは第1層、第2層又は第1層と第2層との組合せ中に組み込むことができる。典型的には、リグラインドは、造形品の総重量に基づき、多層造形品の約5～約60重量%である。造形品中のリグラインドの重量百分率の他の例は、造形品の総重量の約10～約40重量%及び約20～約30重量%である。

30

【0113】

多層造形品は、対象用途に応じて2～約7層を有することができる。例えば、前述のように、造形品はシート、フィルム、チューブ、ボトル又はプレフォームであることができる。複雑な層状構造も可能である。例えば、造形品は、ABA、ABABA、ABCBAA又はACBCA[層Aは第1層(i)からなり、層Bは第2層(ii)からなり、且つ層Cは、スクラップ第1層(i)及びスクラップ第2層(ii)の混合物、使用済みリサイクル材料から得られたポリエステル若しくはポリカーボネート又はそれらの組合せを含むリグラインドからなる]で表される層状構造を有することができる。造形品の透明度及びリグラインドを組み込む能力を維持するためには、リグラインドの組成に応じて、層Bと層Cの屈折率の差 $[RI(層B) - RI(層C)]$ が約0.006～約-0.0006であるのが有利であり得る。

40

【0114】

別の実施態様においては、層Aが第2層(ii)からなることができ、層Bが第1層(i)からなり、且つ層Cがスクラップ第1層(i)とスクラップ第2層(ii)の混合物、使用済みリサイクル材料から得られたポリエステル若しくはポリカーボネート又はそれ

50

らの組合せからなる。

【 0 1 1 5 】

更に、本発明の新規多層造形品の第2層 (i i) は更に、元素周期表の第3族～第12族、第4列～第6列から選ばれた少なくとも1種の金属を含むことができる。金属の例としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せが挙げられる。典型的には、金属は、造形品の総重量に基づき、約10～約500重量百万分率の量で存在する。好ましい金属はコバルトである。

【 0 1 1 6 】

更に別の実施態様において、本発明の多層造形品は更に、層の総重量に基づき、約50～約100重量%のリグラインドを含む少なくとも1層の追加層を含むことができる。リグラインドを含む追加層は更に、元素周期表の第3族～第12族、第4列～第6列から選ばれた少なくとも1種の金属を含むことができる。金属の例としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せが挙げられる。典型的には、金属は、前記造形品の総重量に基づき約10～約500重量百万分率の量で存在する。好ましい金属はコバルトである。

【 0 1 1 7 】

前述のように、多層造形品は、前の方に記載した造形品、熱可塑性ポリマー、ポリアミド、非混和性ブレンド、均質ブレンド及び酸素捕捉性組成物の種々の実施態様を含むことができる。例えば、少なくとも1種の熱可塑性ポリマーが、(a) 総二酸残基に基づき少なくとも80モル%の、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及び1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸の残基並びに0～約20モル%の、少なくとも1種の炭素数2～20の改質用ジカルボン酸の残基を含む二酸残基と(b) ジオール残基の総モルに基づき少なくとも80モル%の、エチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール及び2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールから選ばれた少なくとも1種のジオールの残基並びに0～約20モル%の、少なくとも1種の炭素数3～16の改質用ジオールの残基を含むジオール残基とを含む線状又は分岐ポリエステルを含むことができ；且つ1種又はそれ以上のバリアポリマーが、m - キシリレンジアミン及びアジピン酸の残基を含む第1ポリアミドとナイロン6、ナイロン6, 6又はそれらのブレンドを含む第2ポリアミドとの均質ブレンドを含む。例えば、熱可塑性ポリマーは、分岐ポリエステルを含むことができる。更なる例において、熱可塑性ポリマーは更に、ポリエステルとビスフェノールAの残基を含むポリカーボネートとの均質ブレンドを含む。

【 0 1 1 8 】

本発明の多層造形品は、当業者に知られた任意の方法によって製造できる。例えば、造形品は、フィルムを形成するための任意の常法、例えば、ラミネート、押出ラミネート、共射出、伸張ブロー成形及び同時押出ブロー成形によって形成でき、同時押出による多層フィルムの典型的な製造方法に特に関連して説明することができる。例えば、第1及び第2成分並びに全ての任意層を、同様な数の押出機のインフィードホッパー中に供給し、各押出機は1層又はそれ以上の層のための材料を扱う。典型的には、本発明の組成物については、第1成分及び第2成分はそれぞれ、押出前及び押出中に約 $T_g + 100$ ～約 $T_g + 300$ の温度に加熱するものとする。 T_g は示差走査熱量測定法によって測定された第1成分又は第2成分のガラス転移温度である。個々の押出機からの熔融流れは、単一マニホールド同時押出ダイ中に供給される。ダイ中にありながら、層は並列し且つ結合され、次いで、ポリマー材料の単一多層フィルムとしてダイから出てくる。ダイから出た後、フィルムは第1の温度制御キャストイングロール上にキャストされ、前記第1ロールの周囲を通り、次いで第1ロールより通常は低温の第2温度制御ロール上に移される。温度制御ロールは、ダイから出た後のフィルムの冷却速度を主として制御する。別の方法においては、フィルム形成装置は、当業界でインフレーションフィルム装置と称されるものであり、バブルインフレーションフィルム用のマルチマニホールド円形ダイヘッド

を含む。このダイヘッドを通して、フィルム組成物が押し進められてフィルムバブルの形態となる。フィルムバブルは最終的につぶれてフィルムの形態になることができる。フィルム及びシートラミネートを形成するための同時押出法は一般に知られている。別法として、個々の層は最初にシートの形態にし、次いで中間接着層を用いて又は用いずに加熱及び加圧下で一緒にラミネートすることができる。

【0119】

本発明の組成物の透明度及び低ヘイズはまた、相当量のスクラップポリマー又は「リグラインド」が組み込まれた多層の透明な造形品の製造を可能にする。従って、本発明はまた、(i) ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分を、第1成分の約 $T_g + 100$ ~ 第1成分の約 $T_g + 300$ の温度に加熱し；

(ii) コポリアミド又は少なくとも2種のポリアミドのアミド交換均質ブレンドを含む第2成分を、第2成分の約 $T_g + 100$ ~ 第2成分の約 $T_g + 300$ の温度に加熱し；

(iii) 第1成分及び第2成分を別個の層に有する造形品を形成し；

(iv) スクラップ第1成分及びスクラップ第2成分を回収し；

(v) 前記スクラップ第1成分及びスクラップ第2成分を粉碎して、リグラインドを生成し；

(vi) 場合によっては前記リグラインドを乾燥させ；そして

(vii) 前記リグラインドを工程(i)の第1成分、工程(ii)の第2成分又はそれらの組合せと合する

ことを含み、工程(ii)の第2成分と工程(i)の第1成分の屈折率の差 $[RI(\text{第2成分}) - RI(\text{第1成分})]$ が約 $0.006 \sim$ 約 -0.0006 であり、且つ前記造形品が少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する多層造形品の形成方法を提供する。この方法は、前述した第1成分及び第2成分、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレート、均質ブレンド、コポリアミド、ポリアミド、酸素捕捉性組成物、造形品、物品形成方法及びそれらの任意の組合せの種々の実施態様を含むことができる。

【0120】

本発明の方法は、低ヘイズ及び高透明度を保持しながら、相当量のリグラインドを造形品中に組み込むことを可能にする。リグラインドは、典型的には、この物品形成方法の間にスクラップとして生成される工程(i)の第1成分と工程(ii)の第2成分との混合物を含むが、任意のポリマー材料を、その屈折率が第2成分と約 $0.006 \sim$ 約 -0.0006 しか異ならないならば、使用することができる。この方法のリグラインド材料は工程(i)の第1成分、工程(ii)の第2成分又は第1成分と第2成分との組合せと合することができる。リグラインドは造形品の総重量に基づき、造形品の約5~約60重量%であることができる。本発明の方法の造形品に関するリグラインド含量の他の代表的例は、造形品の約10~約40重量%及び約20~約30重量%である。

【0121】

本発明の方法の多層物品は、その対象用途に応じて2~約7層を有することができる。例えば、前述のように、多層造形品はシート、フィルム、チューブ、ボトル又はプレフォームであることができる。複雑な層状構造も可能である。例えば、造形品は、ABA、ABABA、ABCB A又はACBC A [層Aは工程(i)の第1成分からなり、層Bは工程(ii)の第2成分からなり、且つ層Cは、工程(i)のスクラップ第1成分及び工程(ii)のスクラップ第2成分の混合物、使用済みリサイクル材料から得られるポリエステル若しくはポリカーボネート又はそれらの組合せを含むリグラインドからなる]で表される層状構造を有することができる。リグラインドの組成に応じて、物品の透明度及びリグラインドを組み込む能力を維持するためには、層Bと層Cの屈折率の差 $[RI(\text{層B}) - RI(\text{層C})]$ は約 $0.006 \sim$ 約 -0.0006 であるのが有利であり得る。

【0122】

別の実施態様においては、層 A が工程 (i i) の第 2 成分からなることができ、層 B が工程 (i) の第 1 成分からなり、且つ層 C が工程 (i) のスクラップ第 1 成分と工程 (i i) のスクラップ第 2 成分の混合物、使用済みリサイクル材料から得られたポリエステル若しくはポリカーボネート又はそれらの組合せからなる。

【 0 1 2 3 】

更に、本発明の新規多層物品の工程 (i i) の第 2 成分は更に、元素周期表の第 3 族 ~ 第 1 2 族、第 4 列 ~ 第 6 列から選ばれた少なくとも 1 種の金属を含むことができる。使用できる金属の例としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せが挙げられる。典型的には、金属は、造形品の総重量に基づき、約 1 0 ~ 約 5 0 0 重量百万分率の量で存在する。好ましい金属はコバルトである。

10

【 0 1 2 4 】

更に別の実施態様において、本発明の方法の工程 (i i i) は更に、層の総重量に基づき、約 5 0 ~ 約 1 0 0 重量 % のリグラインドを含む少なくとも 1 層の追加層を形成することができる。リグラインドを含む追加層は更に、元素周期表の第 3 族 ~ 第 1 2 族、第 4 列 ~ 第 6 列から選ばれた少なくとも 1 種の金属を含むことができる。金属の例としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せが挙げられる。典型的には、金属は、造形品の総重量に基づき、約 1 0 ~ 約 5 0 0 重量百万分率の量で存在する。好ましい金属はコバルトである。

【 0 1 2 5 】

前述のように、多層造形品は、前の方に記載した造形品、熱可塑性ポリマー、ポリアミド、非混和性ブレンド、均質ブレンド及び酸素捕捉性組成物の種々の実施態様を含むことができる。例えば、少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーが、(a) 総二酸残基に基づき少なくとも 8 0 モル % の、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及び 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸から選ばれた少なくとも 1 種のジカルボン酸の残基並びに 0 ~ 約 2 0 モル % の、少なくとも 1 種の炭素数 2 ~ 2 0 の改質用ジカルボン酸の残基を含む二酸残基と (b) ジオール残基の総モルに基づき少なくとも 8 0 モル % の、エチレングリコール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 4 - ブタンジオール及び 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールから選ばれた少なくとも 1 種のジオールの残基並びに 0 ~ 約 2 0 モル % の、炭素数 3 ~ 1 6 の少なくとも 1 種の改質用ジオールの残基を含むジオール残基とを含むポリエステルを含むことができ；且つ 1 種又はそれ以上のバリアポリマーが、m - キシリレンジアミン及びアジピン酸の残基を含む第 1 ポリアミドとナイロン 6、ナイロン 6 , 6 又はそれらのブレンドを含む第 2 ポリアミドとの均質ブレンドを含む。例えば、熱可塑性ポリマーは、分岐ポリエステルを含むことができる。更なる例において、熱可塑性ポリマーは更に、ポリエステルとビスフェノール A の残基を含むポリカーボネートとの均質ブレンドを含む。

20

30

【 0 1 2 6 】

本発明の別の実施態様は更に、

(A) (i) (a) 総二酸残基に基づき少なくとも約 9 5 モル % のテレフタル酸残基を含む二酸残基；並びに (b) ジオール残基の総モルに基づき少なくとも約 9 5 モル % の、エチレングリコール及び 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールから選ばれた少なくとも 1 種のジオールの残基を含むジオール残基を含む少なくとも 1 種のポリエステル；(i i) ビスフェノール A の残基を含む少なくとも 1 種のポリカーボネート；又は (i i i) それらの均質ブレンドを含む第 1 成分を、前記ポリエステル又はポリカーボネートの約 $T_g + 100$ ~ 前記ポリエステル又はポリカーボネートの約 (第 1 成分の $T_g + 300$) の温度に加熱し；

40

(B) ジアミン残基及び二酸残基を含むポリアミド (前記ポリアミドは、総ジアミン残基に基づき、約 1 0 0 モル % の m - キシリレンジアミン残基及び総二酸残基に基づき、約 1 0 0 モル % のアジピン酸残基を含む) と、ナイロン 6 及びナイロン 6 , 6 から選ばれた少なくとも 1 種のポリアミドとのアミド交換均質ブレンドを含む第 2 成分を、約 (第 2 成分

50

の $T_g + 100 \sim$ 第 2 成分の $T_g + 300$) の温度に加熱し；

(C) 第 1 及び第 2 ポリマー組成物を別個の層に含む造形品を形成し；

(D) スクラップ第 1 成分及びスクラップ第 2 成分を回収し；

(E) 前記スクラップ第 1 成分及びスクラップ第 2 成分を粉碎して、リグラインドを生成し；

(F) 場合によっては前記リグラインドを乾燥させ；そして

(G) 前記リグラインドを工程 (A) の第 1 成分、工程 (B) の第 2 成分又はそれらの組合せと合する

ことを含み、工程 (B) の第 2 成分と工程 (A) の第 1 成分の屈折率の差 $[RI(第2成分) - RI(第1成分)]$ が約 $0.006 \sim$ 約 -0.0006 であり、且つ前記造形品が少なくとも 75 % のパーセント透過率及び 10 % 又はそれ以下のヘイズを有する多層造形品の形成方法である。この方法は、前述した第 1 成分及び第 2 成分、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、均質ブレンド、コポリアミド、ポリアミド、酸素捕捉性組成物、造形品、物品形成方法及びそれらの任意の組合せの種々の実施態様を含むことができる。

10

【 0 1 2 7 】

前述のように、リグラインドは、第 1 成分 (i) と第 2 成分 (i i) の混合物を含むことができ、第 1 成分 (i)、第 2 成分 (i i) 又はそれらの組合せと合することができる。リグラインドは、造形品の総重量に基づき、造形品の約 5 ~ 約 60 重量 % であることができる。本発明の方法の造形品に関するリグラインド含量の他の代表例は、造形品の約 10 ~ 約 40 重量 % 及び約 20 ~ 約 30 重量 % である。

20

【 0 1 2 8 】

この方法のポリエステルは、少なくとも約 95 モル % のテレフタル酸残基を含む二酸残基を含むことができ、一定の範囲のジオール組成を有することができる。例えば、ポリエステルは約 1 ~ 約 5 モル % の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基及び約 99 ~ 約 95 モル % のエチレングリコール残基を含むジオール残基を含むことができる。本発明の方法のポリエステルのためのジオール組成の他の例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない：(i) 約 29 ~ 約 33 モル % の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基及び約 71 ~ 約 67 モル % のエチレングリコール残基を含むジオール残基；(b) 約 45 ~ 約 55 モル % の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基及び約 55 ~ 約 45 モル % のエチレングリコール残基を含むジオール残基；(i i i) 約 60 ~ 約 65 モル % の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基及び約 40 ~ 約 35 モル % のエチレングリコール残基を含むジオール残基；(i v) 約 79 ~ 約 83 モル % の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基及び約 21 ~ 約 17 モル % のエチレングリコール残基を含むジオール残基；並びに (v) 約 100 モル % の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基を含むジオール残基。ポリエステルは更に、総二酸残基に基づき、約 0.1 ~ 2 モル % のトリメリット酸、トリメリット酸無水物及びピロメリット酸二無水物から選ばれた少なくとも 1 種の分岐剤の残基を含むことができる。

30

【 0 1 2 9 】

更なる例において、熱可塑性ポリマーは更に、ポリエステルとビスフェノール A の残基を含むポリカーボネートとの均質ブレンドを含むことができる。ポリエステル及びポリカーボネートはそれぞれ、線状又は分岐状であることができる。

40

【 0 1 3 0 】

更に、本発明の新規方法の工程 (i i) の第 2 成分は更に、元素周期表の第 3 族 ~ 第 12 族、第 4 列 ~ 第 6 列から選ばれた少なくとも 1 種の金属を含むことができる。使用できる金属の例としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せが挙げられる。典型的には、金属は、造形品の総重量に基づき、約 10 ~ 約 500 重量百万分率の量で存在する。好ましい金属はコバルトである。

【 0 1 3 1 】

更に別の実施態様において、本発明の方法の工程 (C) は更に、層の総重量に基づき、

50

約 50 ~ 約 100 重量%のリグラインドを含む少なくとも 1 層の追加層を形成することを含むことができる。リグラインドを含む追加層は更に、元素周期表の第 3 族 ~ 第 12 族、第 4 列 ~ 第 6 列から選ばれた少なくとも 1 種の金属を含むことができる。金属の例としては、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せが挙げられる。典型的には、金属は、前記造形品の総重量に基づき、約 10 ~ 約 500 重量百万分率の量で存在する。好ましい金属はコバルトである。

【0132】

本発明の造形品は更に伸張によって延伸することができ、これが造形品のバリア性を改善できる。前の方に記載したように、他の常用の添加剤又は改質用ポリマーを、本発明のポリマー組成物と混和するのが望ましい場合がある。例えば、酸化防止剤、熱安定剤及び光安定剤、染料、帯電防止剤、潤沢剤、防腐剤、加工助剤、スリップ剤、粘着防止剤、顔料、難燃剤、発泡剤などを添加することができる。2 種又はそれ以上の添加剤を使用することもできる。添加剤は任意の所望の量で存在できるが、典型的には造形品の総重量に基づき約 20 重量%以下、好ましくは約 10 重量%以下で存在する。

【0133】

ポリマー組成物、酸素捕捉性組成物及びそれらから製造した造形品はまた、それらのバリア性を改善するために、少なくとも 1 種の層状珪酸塩材料から得られたある種の小板粒子を約 30 重量%以下、好ましくは約 20 重量%未満含むことができる。小板粒子は少なくとも 1 種のアンモニウム化合物で改質することができる。小板粒子の量は、ASTM D 5630 - 94 に従って処理した場合にポリマー - 小板粒子組成物の残灰を測定することによって算出できる。ガスバリア性の改善は、典型的には、複合材料中の小板粒子の濃度が増加するにつれて増大する。わずかに約 0.01%の小板粒子の量で改善されたバリアを提供する（よく分散され且つ規則正しい場合には特に）が、少なくとも約 0.5 重量%の小板粒子を有する組成物が、気体透過性の望ましい改善を示すため、好ましい。

【0134】

一般に層状の珪酸塩材料は、カードのようにすき間なく一緒に積み重なった小板粒子の高密度凝集塊である。本発明の小板粒子は、約 2 nm 未満の厚さ及び約 10 ~ 約 5000 nm の範囲の直径を有する。本発明において、測定は小板粒子のみに関し、アンモニウム化合物又は使用されるかもしれない任意の追加の分散助剤及び処理化合物には関さない。適当な小板粒子は、典型的には、約 0.3 ~ 約 3 meq / g、好ましくは約 0.8 ~ 約 1.5 meq / g の陽イオン交換容量を有する自由流動性粉末である層状珪酸塩材料から得られる。適当な層状珪酸塩材料の例としては、マイカ型層状フィロ珪酸塩、例えば、クレイ、スメクタイトクレイ、ナトリウムモンモリロナイト、ナトリウムヘクトライト、ベントナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボロンスロイト (volonsloite)、サポナイト、ソーコナイト、マガダイト、ケニヤアイト、合成ナトリウムヘクトライトなどが挙げられる。この種類のクレイは、Southern Clay Products and Nanocor, Inc. を含む種々の会社から入手できる。最も好ましい小板粒子は、ナトリウムベントナイト又はナトリウムモンモリロナイトの場合に得られる。このようなクレイは、米国においては容易に入手でき、Wyoming 型モンモリロナイトとして知られ、世界の他の地域では、例えば、Kunimine Industries, Inc. から入手できる Kunipia クレイがある。

【0135】

層状珪酸塩材料は、典型的には、ポリマー組成物中への分散を改善するために処理する。多くの有用なクレイ処理が当業界で知られており、これらの処理はまた、本発明の範囲から逸脱しなければ、本発明の複合材料中への層状珪酸塩材料の混和前、混和後又は混和中に使用できる。有用な処理の例としては、シラン化合物、発泡剤、ポリマー及びオリゴマー、分散助剤、有機陽イオン塩及びそれらの組合せによる処理が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0136】

シラン化合物による有用な処理の例としては、国際出願公開公報 WO 93 / 1119

10

20

30

40

50

0号に開示された処理が挙げられる。有用なシラン化合物には、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、2-メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピルヘプタメチルトリシロキサン、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロリドなどがある。

【0137】

発泡剤による有用な処理の例は、当業界でよく知られたオリゴマーポリマーを含む。クレイの処理用の代表的なポリマー及びオリゴマーとしては、米国特許第5,552,469号及び第5,578,672号に開示されたものが挙げられる。多くの分散助剤が知られており、水、アルコール、ケトン、アルデヒド、塩素化溶剤、炭化水素溶剤、芳香族溶剤など又はそれらの組合せを含む広範囲の材料に及ぶ。

【実施例】

【0138】

概要： 本発明を更に以下の実施例によって説明する。ポリエステル、ポリアミド及びブレンドのガラス転移温度(T_g)は、ASTM法D3418によってTA Instruments 2920示差走査熱量測定法(DSC)を用いて20 /分の走査速度で測定した。加熱撓み温度はASTM法D648によって測定し、ノッチ付きアイゾッド衝撃強さはASTM法D256に従って実施した。曲げ特性はASTM法D790に従って測定した。ブレンドの引張特性はASTM法D638に従って23 において測定した。ポリエステルのインヘレント粘度は、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中、0.5g/100mLの濃度で25 において測定した。これらのブレンドのポリエステル部分のジオール含量はプロトン核磁気共鳴スペクトル分析法(¹H NMR)によって測定した。ブレンドの混和性は、プレスしたフィルム及び成形品の示差走査熱量測定によって判定した。

【0139】

ヘイズ値は、ASTM法D1003(%ヘイズ=100*拡散透過率/全透過率)によって、Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, VA.)製のHunter Lab UltraScan Sphere 8000 Colorimeterを使用して、Hunter's Universal Software(バージョン3.8)を用いて求めた。計測器の較正及び操作は、Hunter Lab User Manualに従って実施した。拡散透過率は、積分球の、サンプルポートとは異なる側に光トラップを配置し、従って直進光路を取り除くことによって得た。2.5度より大きく散乱された光のみを測定した。全透過率は、サンプル中を直進する光及びまた、サンプルによってセンサーに散乱された軸外の光の測定を含む。真球内部からの軸外光が散乱に利用できるように、サンプルを積分球の出口ポートに配置した。明澄度は目視によって及びヘイズ測定によって判定した。本発明のブレンド及び種々の組成物に関して、ヘイズ及び%透過率は、組成物を厚さ1/8インチ又はそれ以下のシート、フィルム又はブラックの形態にし且つ前記方法に従ってヘイズを測定することによって求めた。多層造形品を含む造形品に関しては、ヘイズ及び%透過率は、厚さ1/8インチ又はそれ以下の造形品の小片(即ち、1×1cm)を切り取り且つ前記方法に従ってヘイズを測定することによって求めた。

【0140】

屈折率は、Metricon Prism Coupler(登録商標)モデル2010屈折計(Metricon Inc.から入手可能)を用いて633nmにおいて測定した。これを、3つの直交方向(押出又は伸張方向、横断方向、及び厚さ方向)において測定した屈折率の平均として報告してある。延伸フィルムは、プレスしたフィルム、インフレーションフィルム又は押出フィルムのサンプルを一軸又は二軸伸張するTM Longフィルム伸張機(製造元に由来)上で製造した。フィルム伸張機の操作は、油圧駆動ロッドに沿った、互いに直角な2つのドロバーの動きに基づいた。固定ドロバーは各可動ドロバーに対向していた。フィルム試験片の四辺が取り付けられる、対向する可動ドロバーと固定ドロバーのこれらの対は、互いに直角な2つの軸を形成する。試験片は

それに沿って、使用する機械に応じて原寸の4倍又は7倍までの任意の伸張比で伸張される。サンプルを機械のグリップ中に入れ、必要ならば伸張前に加熱した。装置からの出力は、実験及び伸張フィルムの温度における応力対伸長データ（必要ならば）である。

【0141】

フィルムの酸素透過度は、MOC CON, Inc. (Minneapolis, MN)製のOx-Tran Oxygen Permeation計測器を用いて測定した。酸素透過度は、試験をするフィルムの既知の面積、フィルムの厚さ、フィルムを横切る酸素の分圧差及び測定された定常状態透過速度から計算した。能動的な酸素捕捉を示すサンプルの場合には、酸素捕捉反応の効率が経時的に変化するにつれて、透過速度が徐々に変化する可能性があるので、測定された酸素流量は実際の定常状態ではない。しかし、これらの場合には、酸素透過は、透過度測定期間の間において擬似定常状態であると見なすことができることが多い。以下の実施例に含まれる能動的な酸素捕捉サンプルにおいては、測定の過程において捕捉効率の変化は皆無かそれに近いことが明らかであり、透過度は測定された擬似定常状態透過速度から計算した。

【0142】

例（比較例）1～12：表Iに記載したコポリエステルは、テレフタル酸、エチレングリコール及び1,4-シクロヘキサジメタノール（CHDM）から製造した。ポリエステル中のCHDMの量を表Iに示す。例Fは100%のCHDMを含むが（エチレングリコール0%）、酸部分の26モル%はテレフタル酸ではなく、イソフタル酸である。

【0143】

【表1】

表I

ポリエステル	ポリエステル中CHDM（モル%）	T _g	ポリエステルの屈折率
A	1.5	81	1.5708
B	31	83	1.5644
C	50	84	1.5593
D	62	86	1.5573
E	81	91	1.5547
F	100	88	1.5519

【0144】

コポリエステル及びMXD6 6121ポリアミド（m-キシリレン100モル%及びアジピン酸100モル%を含む；Mitsubishi Corporationから入手可能）を70において一晩乾燥させた。これらのコポリエステルをそれぞれ、1%、3%及び5%のMXD6とバッグブレンドし、Sterling 1.5インチ軸スクリュウ押出機に以下の温度設定（ ）において90rpmで供給して、ブレンドを形成した：

【0145】

【表2】

ゾーン1	ゾーン2	ゾーン3	ゾーン4	ゾーン5
240	250	260	260	260

【0146】

ブレンドを70 において一晚乾燥させ、次いでT o y o 90射出成形機上で270 において厚さ1/8インチの4つの正方形ブラックの形態に射出成形した。MXD6の屈折率は1.5824であることが測定された。得られたヘイズ値及びナイロンの屈折率からポリエステルの屈折率を差し引いた結果を表IIに示す：

【0147】

【表3】

表II

例	ポリエステルの種類	ポリエステル (wt%)	MXD6 (wt%)	%ヘイズ	全透過率 (%)	RI (ナイロン) - RI (ポリエステル)
C-1	A	99	1	5.2	82.8	0.0116
C-2	A	97	3	14.3	81.6	0.0116
C-3	A	95	5	29.8	82.0	0.0116
C-4	B	99	1	5.1	79.5	0.0180
C-5	B	97	3	22.4	70.7	0.0180
C-6	B	95	5	42.9	62.4	0.0180
C-7	C	99	1	8.5	80.7	0.0231
C-8	C	97	3	31.0	70.4	0.0231
C-9	C	95	5	50.7	62.6	0.0231
C-10	D	99	1	11.5	77.6	0.0251
C-11	D	97	3	59.0	63.3	0.0231
C-12	D	95	5	81.6	53.5	0.0231

【0148】

例（実施例）13-24、27~29、31~32、34~36、38並びに例（比較例）25~26、30、33、36~37及び39： ナイロン6（DuPontからZytel（登録商標）7335Fとして入手可能）及びMXD6（グレード6121）を120 で48時間乾燥させ、種々の比でバッグブレンドした。次いで、ポリアミドバッグブレンドをSterling 1.5インチ軸スクリー押出機に90rpmで以下の条件下（ ）で供給して、各ブレンドについて単一の組成依存性Tg値が存在することによって示されるように均質なアミド交換ブレンドを形成した。Tg値を表IIIに示す。

【0149】

【表4】

ゾーン1	ゾーン2	ゾーン3	ゾーン4	ゾーン5
250	270	300	300	300

【0150】

アミド交換ナイロンブレンド又はMXD6の一部を120 において一晚乾燥させ、次いでT o y o 90射出成形機上で240 において厚さ1/8のサンプルの形態に射出成形するか、又は240 において厚さ15milのフィルムの形態に押出した。フィルムは以下の押出方法によって製造した：使用した押出機は、ねじれマドック混合部（twisted maddock mixing section）及び3：1の圧縮比を有する供給スクリーを装着したL：D（長さ：直径）比24：1の従来の直径2.54cmのKillian押出機であった。従来のフィードブロックを用いて、メルトを従来の15.24cmコートハンガーダイに運搬した。メルトの急冷には、2ロール・キャスト

フィルム・ダウスタック配置を用いた。次に、これらのフィルムをT M - L o n g 上で 9 5 において各方向に4倍伸長した。これらのフィルムの伸長前の性質を表IIIに、伸長後の性質を表III A に示す。表III A の酸素透過度は3 0 及び相対湿度5 0 % において試験ガスとして1 0 0 % のO₂を用いて測定したことに留意しなければならない。

【 0 1 5 1 】

【表 5】

表III－伸長前のフィルムの性質

例	MXD6 (wt%)	ナイロン6 (wt%)	Tg (°C)	酸素透過度 (cc*mil/100in ² *日*atm)	厚さ (mil)	屈折率
13	100	0	88	0.533	15.003	1.5824
14	95	5	87	0.440	15.000	1.5772
15	90	10	83	0.100	14.465	1.5739
16	87	13	83	0.063	14.498	1.5724
17	85	15	81	0.413	14.065	1.5717
18	75	25	77	1.266	15.260	1.5655
19	73	27	76	1.060	14.065	1.5641
20	70	30	75	1.317	14.535	1.5617
21	65	35	72	1.334	14.755	1.5599
22	62	38	72	0.740	16.385	1.5575
23	60	40	70	0.709	14.630	1.5536
24	0	100	44			1.5318

【 0 1 5 2 】

【表 6】

表III A－伸長後のフィルムの性質

例	MXD6 (wt%)	ナイロン6 (wt%)	酸素透過度 (cc*mil/100in ² *日*atm)	厚さ (mil)
13	100	0	0.230	0.900
14	95	5	0.238	0.930
15	90	10	0.263	0.850
16	87	13	0.340	0.860
17	85	15	0.325	0.820
18	75	25	0.499	0.900
19	73	27	1.402	0.885
20	70	30	0.622	0.880
21	65	35	0.215	0.970
22	62	38	0.847	1.095
23	60	40	0.982	0.995
24	0	100		

【 0 1 5 3 】

例IVに示した実施例及び比較例を生成するために、アミド交換ブレンド又はM X D 6 の一部を7 0 ~ 1 2 0 において一晚乾燥させ、次いで表Iのポリエステルと配合した。ポ

リエステルは70～120 において一晩乾燥させた。表Iのこれらのポリエステルをそれぞれ、10重量%の、表IIIの選択されたアミド交換ブレンド又はMXD6とバッグブレンドし、Sterling 1.5インチ軸スクリュウ押出機に90rpmで以下の温度設定()下において供給し、非混和性ブレンドを形成した：

【0154】

【表7】

ゾーン1	ゾーン2	ゾーン3	ゾーン4	ゾーン5
240	260	280	280	280

10

【0155】

ブレンドを70 において一晩乾燥させ、次いでToyo 90射出成形機上で270 において厚さ1/8インチの4つの正方形ブラックの形態に射出成形した。得られたヘイズ値及びナイロンの屈折率からポリエステルの屈折率を差し引いた結果を表IVに示す。

【0156】

実施例38及び比較例C-39を生成するために表IIIの実施例20からのアミド交換ブレンドを70 において一晩乾燥させ、次いで表IのポリエステルA又はCとバッグブレンドした。ポリエステルは70～120 において一晩乾燥させた。バッグブレンドを次に、Toyo 90射出成形機上で270 において厚さ1/8インチの4つの正方形ブラックの形態に射出成形した。得られたヘイズ値及びMXD6又はナイロンブレンドの屈折率からポリエステルの屈折率を差し引いた結果を表IVに示す。

20

【0157】

【表 8】

表IVー均質MXD6／ナイロン6ブレンドとのポリエステルブレンド

例	ポリエステル型	表IIIのブレンド例	ポリエステル中CHDM (モル%)	ブレンドMXD6 (wt%)	ブレンドナイロン6 (wt%)	ヘイズ%	全透過率	RI (ナイロン) - RI (ポリエステル)
C-25	A	13	1.5	100	0	28.1	71.1	0.0116
C-26	A	14	1.5	95	5	13.5	76.0	0.0064
27	A	15	1.5	90	10	6.3	77.8	0.0031
28	A	16	1.5	87	13	6.9	78.1	0.0016
29	A	17	1.5	85	15	7.7	77.9	0.0009
C-30	B	17	31	85	15	21.3	81.8	0.0073
31	B	18	31	75	25	5.0	86.5	0.0011
32	B	19	31	73	27	8.5	85.4	-0.0003
C-33	B	20	31	70	30	16.2	84.1	-0.0027
34	C	20	50	70	30	4.1	86.8	0.0024
36	C	21	50	65	35	8.3	84.5	0.0006
C-36	C	22	50	62	38	13.6	82.8	-0.0018
C-37	C	23	50	60	40	19.3	80.2	-0.0057
38	C	20	50	70	30	3.7	86.3	0.0024
C-39	A	20	3.5	70	30	33.0	69.9	-0.0091

【0158】

例（実施例）40： この机上の実験例においては、前記実施例13～24の場合のように2種のポリアミドをブレンドするのではなく、適切な屈折率を有するポリアミドへの合成経路を用いる。当業界でよく知られた任意の方法を用いて、これらの直接合成ポリアミドを生成できる。これらのアミドは一般に、現場で又は別個の工程で製造されることができる二酸 - ジアミン複合体から溶融相重合によって製造される。いずれの方法においても、二酸及びジアミンを出発原料として用いる。別法として、エステル型の二酸、好ましくはジメチルエステルを用いることができる。エステルを用いる場合には、エステルがアミドに転化されるまで、反応は比較的低温で、一般に80～120℃で実施しなければならない。混合物は次に重合温度まで加熱する。この机上の実験例の場合には、合成される

ポリアミドは、ジアミンのm-キシリレンジアミン及び二酸のピメルン酸から合成されるポリ(m-キシリレンピメルアミド)である。次いで、このポリアミドを90重量%の表IのコポリエステルAと、例25~39に開示した方法に従ってブレンドする。これらのコポリエステルAとポリ(m-キシリレンピメルアミド)との屈折率の差は0.0034と予測され、透明であると予測される。得られるブレンドは10%未満のヘイズ値及び75%超の透過率を有すると予測される。

【0159】

例(実施例)42~43及び47~49並びに例(比較例)41、44~46及び50~53-ブレンド及び酸素捕捉性組成物の単層フィルム：いくつかのMXD6/N6アミド交換ブレンドを、実施例13~24に関して前述したようにして製造した。これを表Vに示す。表Vに示した屈折率値は、実施例13~24に関して前述したようにしてこれらのアミド交換ブレンドの15milフィルムに関して測定した。3重量%又は5重量%のこれらのアミド交換MXD6/N6ブレンド又はMXD6を、表Iからのコポリエステルのいくつかと、表VIに従ってバッグブレンドした。これらのペレットブレンドを次に、60~70において一晚乾燥させ、次いでKillian 1.0インチ軸スクリュウ押出機に95rpmで表VIIに示した温度において供給して、非混和性ブレンドから呼称厚さ30milのフィルムを形成した。純粋なMXD6を含む全てのフィルムは10%超のヘイズ値を有していた。ナイロンブレンドの屈折率が0.006~-0.0006の範囲内で対応するポリエステルの屈折率と一致しているフィルムは明澄であった(ヘイズ10%)。

【0160】

【表9】

表V-均質MXD6-ナイロン6ブレンド

ナイロン	組成	屈折率	Tg (°C)
W-	アミド交換MXD6/23wt%ナイロン6ブレンド	1.5650	78
X-	アミド交換MXD6/30wt%ナイロン6ブレンド	1.5617	75
Y-	アミド交換MXD6/41wt%ナイロン6ブレンド	1.5528	70
Z-	アミド交換MXD6/50wt%ナイロン6ブレンド	1.5472	66
MXD6	MXD6	1.5824	88

【0161】

酸素捕捉性組成物を生成するために、ネオデカン酸コバルトを含むコンセントレートをフィルムのうち2つに添加した。このコンセントレートは以下のようにして製造した。トローチ(pastille)の形態の及びCobalt Ten-Cem(登録商標)22.5%(OMG Corp.から入手可能)として提供されたネオデカン酸コバルト及びポリエステル型Cの別々の供給材料を、57mm二軸スクリュウ押出機中に供給し、約235のバレル整定値において溶融ブレンドした。溶融ポリマーは、直径約0.08"のストランドの形態で押出機から出た。それを水で急冷し、切断して長さ約0.125"のペレットの形態にした。ポリエステル対ポリアミド対コンセントレートの比(重量比)は93:5対5対1.5であり、コンセントレート中のコバルト金属の濃度は、この比が最終ブレンドフィルム中に約140~150ppmのコバルトを生じるようなものであった。コバルトを含むサンプルは優れた酸素捕捉能力を示した。押出の1週間後にOx-Tran透過計測器上に取付けたこれらのサンプルは、6ヶ月以上にわたって、これらの条件下における平均見掛け透過度が0.15cc(STP)*mil/100in²/日/atm未満であった。

【 0 1 6 2 】

【 表 1 0 】

表VI-30milの単層フィルムの結果

例	ポリエステル	ナイロン	溶融温度	%ヘイズ	全透過率 (%)	RI(ナイロン) - RI(ポリエステル)	酸素 透過度*
C-41	B	3% MXD6	250°C	22.72	88.1	0.0180	
42	B	3% W	250°C	1.13	90.5	0.0006	
43	C		250°C	0.47	90.8	n/a	25.06
C-44	C	3% MXD6	250°C	35.90	87.8	0.0231	
C-45	C	5% MXD6	280°C	53.57	87.7	0.0231	13.62
C-46	C	5% MXD6+Co	280°C	34.12	86.2	0.0231	0.20
47	C	3% X	250°C	1.00	90.7	0.0024	
48	C	5% X	280°C	0.98	90.6	0.0024	20.70
49	C	5% X+Co	280°C	1.10	90.4	0.0024	0.09
C-50	E	3% MXD6	290°C	27.12	85.6	0.0277	
C-51	E	3% Y	290°C	2.99	90.8	-0.0019	
C-52	F	3% MXD6	250°C	64.06	87.9	0.0305	
C-53	F	3% Z	250°C	2.28	92.3	-0.0047	

【 0 1 6 3 】

* 上流の試験ガスとして空気を用いて23 及び相対湿度約60～80%において測定された、計測器に取り付けてから15日後における見掛け透過度（組成当たり2枚のフィルム及びフィルム当たり3つの透過度測定値の平均）。

【 0 1 6 4 】

例（実施例）56及び例（比較例）54～55 - 多層フィルムのリグラインド： MXD6又はアミド交換MXD6/30重量%N6ブレンド「X」の厚さ4milの層の周囲に2層の15milポリエステルC層を同時押出することによって多層フィルムを製造した。これを「ABA」構造と称し、「A」層は外層であり、「B」層は内層である。Killian 1押出機を用いて、265 の温度においてポリエステルCから外層を押出した。0.75 Killian押出機を用いて、MXD6に関しては285 の温度において及びアミド交換MXD6/30重量%ナイロン6ブレンド「X」に関しては275

の温度において内層を押出した。単層構造中へのこれらの多層フィルムのリグラインドとしてのリユースをシミュレートするために、これらの多層フィルムを次にすりつぶして粉にし、追加のポリエステルCペレットと50/50の比率でドライブレンドした。このドライブレンドを次に、70において乾燥させ、Killian 1"押出機上で240の温度において20milのフィルムの形態に押出した。ヘイズ値を表VIIに示す。同時押出フィルムは全て2%未満のヘイズ値を有している。しかし、これらのフィルムを再粉碎し且つ純粋なポリエステルCとブレンドすると、C/MXD6リグラインドブレンドを含むフィルムは、この値が10%超増加する。「C/X」リグラインドを含むフィルムは依然として明澄である。

【0165】

10

【表11】

表VII

例	30mil ABA同時押出 フィルム (4mil B層)		50% Cペレットと50%粉碎同時押出 フィルムとの混合物から製造された 20mil単層フィルム		RI (ナイロン) - RI (ポリエステル)	
	ヘイズ (%)	全透過率 (%)	ヘイズ (%)	全透過率 (%)	RI (ナイロン) - RI (ポリエステル)	
C-54	0.12	91.5	0.09	91.5	n/a	
C-55	1.49	91.1	16.44	87.3	0.0231	
56	0.62	91.2	0.37	91.5	0.0022	
	材料					
	C					
	C/MXD6/C					
	C/X/C					

【0166】

例(比較例)57及び例(実施例)58 - 多層フィルムの接着: MXD6又はアミド

50

交換MXD6/30重量%N6ブレンド「X」の厚さ4milの層の周囲に2層の15milのポリエステルC層を同時押出することによって、ABAフィルムを製造した。この例におけるアミド交換ブレンドに使用したナイロン6はZytel 7301であった。Killian 1押出機を用いて、265の温度においてポリエステルC外層を押出した。0.75 Killian押出機を用いて、表VIIIに示した温度において内層を押出した。アミド交換MXD6/30重量%N6ブレンド「X」は、ポリエステルCに対してMXD6よりも優れた接着を示す。更に、内層の熔融温度を280から285に増加させた場合に、ポリエステルCへのアミド交換MXD6/30重量%N6ブレンドの接着の改善が得られた。MXD6の接着は、温度依存性を示さなかった。

【0167】

【表12】

10

表VIII

例	材料	"B"層熔融温度	平均剥離強さ
C-57	C/MXD6/C	270℃	g/mm 1.74
		280℃	1.7
		285℃	1.88
58	C/X/C	270℃	4.33
		280℃	4.42
		285℃	7.14

20

以下に、本発明の態様を列挙する。

態様1. (A)(i)ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート及びそれらの均質ブレンドから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む第1成分と

(ii)コポリアミド又は少なくとも2種のポリアミドの均質なアミド交換ブレンドを含む第2成分

を熔融ブレンドし{前記第1成分(i)と前記第2成分(ii)は非混和性ブレンドを形成し、前記第2成分と前記第1成分の屈折率の差[RI(第2成分)-RI(第1成分)]は0.006~-0.0006であり、且つ前記非混和性ブレンドは少なくとも75%のパーセント透過率及び10%又はそれ以下のヘイズを有する}；

(B)造形品を形成し；

(C)ブレンドされた第1成分(i)及び第2成分(ii)を含むスクラップポリマー組成物を回収し；

(D)前記スクラップポリマー組成物を粉碎してポリマーリグラインドを生成し；

(E)場合によっては、前記スクラップポリマー組成物を乾燥させ；そして

(F)前記ポリマーリグラインドを工程(A)の第1成分(i)及び第2成分(ii)と合する

ことを含んでなる造形品の形成方法。

態様2.前記熔融ブレンドを290~340において実施する態様1に記載の方法。

態様3.前記のブレンドされた第1成分(i)及び第2成分(ii)が、前記のブレンドされた成分の総重量に基づき、5~99重量%の前記第1成分及び95~1重量%の前記第2成分を含む態様2に記載の方法。

態様4.前記のブレンドされた第1成分(i)及び第2成分(ii)が50~99重量%の前記第1成分及び50~1重量%の前記第2成分を含む態様3に記載の方法。

態様5.前記のブレンドされた第1成分(i)及び第2成分(ii)が70~99重量%の前記第1成分及び30~1重量%の前記第2成分を含む態様4に記載の方法。

態様6.前記第2成分(ii)と前記第1成分(i)の屈折率の差[RI(第2成分)

30

40

50

— R I (第 1 成分)] が 0.005 ~ 0.0006 である態様 1 に記載の方法。

態様 7. 前記の少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーが (a) 総二酸残基に基づき、少なくとも 80 モル%の、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及び 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸から選ばれた少なくとも 1 種のジカルボン酸の残基並びに 0 ~ 20 モル%の、少なくとも 1 種の炭素数 2 ~ 20 の改質用ジカルボン酸の残基を含む二酸残基並びに (b) ジオール残基の総モルに基づき、少なくとも 80 モル%の、エチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールから選ばれた少なくとも 1 種のジオールの残基並びに 0 ~ 20 モル%の、少なくとも 1 種の炭素数 3 ~ 16 の改質用ジオールの残基を含むジオール残基を含むポリエステルを含む態様 1 に記載の方法。

10

態様 8. 前記改質用ジカルボン酸が 4, 4' - ビフェニルジカルボン酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - オキシ安息香酸、トランス - 4, 4' - スチルベンジカルボン酸、シュウ酸、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、アゼライン酸及びセバシン酸から選ばれ；且つ前記改質用ジオールが、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、p - キシレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールから選ばれる態様 7 に記載の方法。

20

態様 9. 前記二酸残基がテレフタル酸、イソフタル酸又はそれらの組合せから選ばれた 1 種又はそれ以上のジカルボン酸の残基を含み、且つ前記ジオール残基が 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール及びそれらの組合せから選ばれた 1 種又はそれ以上のジオールの残基を含む態様 7 に記載の方法。

態様 10. 前記ポリエステルが、総二酸残基に基づき、0.1 ~ 2 モル%の、トリメリット酸、トリメリット酸無水物及びピロメリット酸二無水物から選ばれた少なくとも 1 種の分岐剤の残基を更に含む態様 7 に記載の方法。

態様 11. 前記二酸残基が 60 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基及び 0 ~ 40 モル%のイソフタル酸残基を含み且つ前記ジオール残基が 100 モル%の 1, 4 - シクロヘキサ

30

ンジメタノール残基を含む態様 7 に記載の方法。

態様 12. 前記二酸残基が 100 モル%のテレフタル酸残基を含む態様 7 に記載の方法。

態様 13. 前記二酸残基が 80 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基を含み且つ前記ジオール残基が 50 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び 10 ~ 50 モル%のネオペンチルグリコール残基を含む態様 7 に記載の方法。

態様 14. 前記二酸残基が 100 モル%のテレフタル酸残基を含み且つ前記ジオール残基が 10 ~ 40 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び 60 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基を含む態様 7 に記載の方法。

態様 15. 前記ジオール残基が 10 ~ 99 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基、0 ~ 90 モル%のエチレングリコール残基及び 1 ~ 25 モル%のジエチレングリコール残基を含む態様 12 に記載の方法。

40

態様 16. 前記ジオール残基が 50 ~ 90 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール及び 10 ~ 50 モル%のエチレングリコールを含む態様 12 に記載の方法。

態様 17. 前記第 2 成分が m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン又はそれらの組合せの残基；並びにテレフタル酸、イソフタル酸、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、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、カプロラクタム、ブチロラクタム、11 - アミノ - ウンデカン二酸、イソフタル酸及び 1, 6 - ヘキサメチレンジアミンから選ばれた少なくとも 1 種のモノマーの残基を含むコポリアミドを含む態様 1 に記載の方法。

50

態様 18 . 前記コポリアミドが、100モル%の総ジアミン残基含量に基づき、15～100モル%のm-キシリレンジアミン残基；並びに100モル%の総二酸残基含量に基づき15～85モル%のアジピン酸残基及び85～15モル%の、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸から選ばれた1種又はそれ以上の脂肪族又は脂環式ジカルボン酸の残基を含む態様17に記載の方法。

態様 19 . 前記第2成分(i i)が芳香族残基を含む第1ポリアミド及び脂肪族残基を含む第2ポリアミドを含む均質ブレンドを含む態様1に記載の方法。

態様 20 . 前記均質ブレンドがm-キシリレンジアミン及びアジピン酸の残基を含む第1ポリアミドを含み、且つ前記第2ポリアミドがアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、カプロラクタム、ブチロラクタム、11-アミノウンデカン二酸及びヘキサメチレンジアミンから選ばれた少なくとも1種の脂肪族又は脂環式モノマーの残基を含む態様19に記載の方法。

態様 21 . 前記第2ポリアミドが、ナイロン4；ナイロン6；ナイロン9；ナイロン11；ナイロン12；ナイロン6,6；ナイロン5,10；ナイロン6,12；ナイロン6,11；ナイロン10,12及びそれらの組合せから選ばれた少なくとも1種のポリアミドを含む態様19に記載の方法。

態様 22 . 前記第2ポリアミドがナイロン6、ナイロン6,6又はそれらのブレンドを含む態様21に記載の方法。

態様 23 . 前記リグラインドが、前記組成物の総重量に基づき、前記組成物の5～60重量%である態様1に記載の方法。

態様 24 . 前記リグラインドが、前記組成物の総重量に基づき、前記組成物の10～40重量%である態様23に記載の方法。

態様 25 . 前記リグラインドが、前記組成物の総重量に基づき、前記組成物の20～30重量%である態様24に記載の方法。

態様 26 . 前記の少なくとも1種の熱可塑性ポリマーが(a)総二酸残基に基づき、少なくとも80モル%の、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及び1,4-シクロヘキサンジカルボン酸から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸の残基並びに0～20モル%の、少なくとも1種の炭素数2～20の改質用ジカルボン酸の残基を含む二酸残基並びに(b)ジオール残基の総モルに基づき、少なくとも80モル%の、エチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールから選ばれた少なくとも1種のジオールの残基並びに0～20モル%の、少なくとも1種の炭素数3～16の改質用ジオールの残基を含むジオール残基を含むポリエステルを含む態様22に記載の方法。

態様 27 . 前記二酸残基がテレフタル酸、イソフタル酸又はそれらの組合せから選ばれた1種又はそれ以上のジカルボン酸の残基を含み、且つ前記ジオール残基が1,4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール及びそれらの組合せから選ばれた1種又はそれ以上のジオールの残基を含む態様26に記載の方法。

態様 28 . 前記二酸残基が60～100モル%のテレフタル酸残基及び0～40モル%のイソフタル酸残基を含み且つ前記ジオール残基が100モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基を含む態様26に記載の方法。

態様 29 . 前記二酸残基が100モル%のテレフタル酸残基を含む態様26に記載の方法。

態様 30 . 前記二酸残基が80～100モル%のテレフタル酸を含み且つ前記ジオール残基が50～90モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール及び10～50モル%のネオペンチルグリコールを含む態様26に記載の方法。

態様 31 . 前記二酸残基が100モル%のテレフタル酸を含み且つ前記ジオール残基が10～40モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール及び60～90モル%のエチレングリコールを含む態様26に記載の方法。

10

20

30

40

50

態様 3 2 . 前記ジオール残基が 1 0 ~ 9 9 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、0 ~ 9 0 モル%のエチレングリコール及び 1 ~ 2 5 モル%のジエチレングリコールを含む態様 2 6 に記載の方法。

態様 3 3 . 前記ジオール残基が 5 0 ~ 9 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール及び 1 0 ~ 5 0 モル%のエチレングリコールを含む態様 2 6 に記載の方法。

態様 3 4 . 前記ポリエステルが、総二酸残基に基づき、0 . 1 ~ 2 モル%の、トリメリット酸、トリメリット酸無水物及びピロメリット酸二無水物から選ばれた少なくとも 1 種の分岐剤の残基を更に含む態様 3 3 に記載の方法。

態様 3 5 . 前記の少なくとも 1 種の熱可塑性ポリマーが前記ポリエステルとビスフェノール A の残基を含むポリカーボネートとの均質ブレンドを更に含む態様 2 6 に記載の方法。

態様 3 6 . 前記ポリエステル及び前記ポリカーボネートが分岐している態様 3 5 に記載の方法。

態様 3 7 . 前記ポリエステルが、総二酸残基に基づき、0 . 1 ~ 2 モル%の、トリメリット酸、トリメリット酸無水物及びピロメリット酸二無水物から選ばれた少なくとも 1 種の分岐剤の残基を更に含む態様 3 5 に記載の方法。

態様 3 8 . 前記二酸残基がテレフタル酸、イソフタル酸又はそれらの組合せから選ばれた 1 種又はそれ以上のジカルボン酸の残基を含み、且つ前記ジオール残基が 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール及びそれらの組合せから選ばれた 1 種又はそれ以上のジオールの残基を含む態様 3 5 に記載の方法。

態様 3 9 . 前記二酸残基が 6 0 ~ 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基及び 0 ~ 4 0 モル%のイソフタル酸残基を含み且つ前記ジオール残基が 1 0 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール残基を含む態様 3 5 に記載の方法。

態様 4 0 . 前記二酸残基が 1 0 0 モル%のテレフタル酸を含む態様 3 5 に記載の方法。

態様 4 1 . 前記二酸残基が 8 0 ~ 1 0 0 モル%のテレフタル酸を含み且つ前記ジオール残基が 5 0 ~ 9 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール及び 1 0 ~ 5 0 モル%のネオペンチルグリコールを含む態様 3 5 に記載の方法。

態様 4 2 . 前記二酸残基が 1 0 0 モル%のテレフタル酸を含み且つ前記ジオール残基が 1 0 ~ 4 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール及び 6 0 ~ 9 0 モル%のエチレングリコールを含む態様 3 5 に記載の方法。

態様 4 3 . 前記ジオール残基が 1 0 ~ 9 9 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、0 ~ 9 0 モル%のエチレングリコール及び 1 ~ 2 5 モル%のジエチレングリコールを含む態様 3 5 に記載の方法。

態様 4 4 . 前記ジオール残基が 5 0 ~ 9 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール及び 1 0 ~ 5 0 モル%のエチレングリコールを含む態様 3 5 に記載の方法。

態様 4 5 . 前記非混和性ブレンドが元素周期表の第 3 族 ~ 第 1 2 族、第 4 列 ~ 第 6 列から選ばれた少なくとも 1 種の金属を更に含む態様 2 0 に記載の方法。

態様 4 6 . 前記金属が銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン及びそれらの組合せから選ばれる態様 4 5 に記載の方法。

態様 4 7 . 前記造形品の総重量に基づき、1 0 ~ 5 0 0 重量百万分率の前記金属を含む態様 4 6 に記載の方法。

態様 4 8 . 前記金属がコバルトである態様 4 7 に記載の方法。

態様 4 9 . 前記造形品を、押出、カレンダーリング、熱成形、ブロー成形、射出成形、圧縮成形、押出ブロー成形、キャスト、ドラフト、幅出し又はフリーブロー成形によって、形成する態様 1 に記載の方法。

態様 5 0 . 前記造形品がシート、フィルム、プレフォーム、チューブ又はボトルである態様 4 9 に記載の方法。

態様 5 1 . 前記造形品が 2 ~ 7 層を有する態様 5 0 に記載の方法。

態様 5 2 . 前記の 2 ~ 7 層のうち 1 層又はそれ以上が、前記層の総重量に基づき、5 0 ~ 1 0 0 重量%の前記リグラインドを含む態様 5 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 11/363,417
(32)優先日 平成18年2月27日(2006.2.27)
(33)優先権主張国 米国(US)

前置審査

- (74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志
- (72)発明者 ヘール, ウェスリー レイモンド
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, ウッド コート 801
- (72)発明者 ペコリーニ, トーマス ジョセフ
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, レミングトン コート 208
- (72)発明者 スチュアート, マーク エドワード
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, ドパー ドライブ 1104
- (72)発明者 ロジャース, マーティン エマーソン
アメリカ合衆国, バージニア 24060, ブラックスバーグ, ビレッジ ウェイ サウス 1222
- (72)発明者 ギリアム, スペンサー アレン
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, レーン ドライブ 905
- (72)発明者 クリフトン, マイケル デュアン
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, ヒドゥン バレー ロード 1080
- (72)発明者 シェルビー, マーカス デイビッド
アメリカ合衆国, テネシー 37656, フォール ブランチ, ウィスパリング ヘブン ロード 390

審査官 福井 美穂

- (56)参考文献 特開平08-300586(JP, A)
特開2005-008809(JP, A)
特開2002-348482(JP, A)
国際公開第03/102079(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 67, 77, C08J11