

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-524426  
(P2004-524426A)

(43) 公表日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C08J 5/18  
// C08L 67:00

F 1

C08J 5/18 CFD  
C08L 67:00

テーマコード(参考)

4 F O 7 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 59 頁)

(21) 出願番号	特願2002-582116 (P2002-582116)
(86) (22) 出願日	平成14年4月4日 (2002.4.4)
(85) 翻訳文提出日	平成15年10月3日 (2003.10.3)
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/010316
(87) 國際公開番号	W02002/083769
(87) 國際公開日	平成14年10月24日 (2002.10.24)
(31) 優先権主張番号	60/282,996
(32) 優先日	平成13年4月11日 (2001.4.11)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	10/086,905
(32) 優先日	平成14年2月28日 (2002.2.28)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(81) 指定国	EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,F1,FR, GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),BR,CN,JP,KR,MX

(71) 出願人	594055158 イーストマン ケミカル カンパニー アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, ノース イーストマン ロード 100
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】可塑化ポリエステルから製造されたフィルム

## (57) 【要約】

約23未満のガラス転移温度及び約120超の融解温度を有するフィルム又はシートは、最初に、基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における2000分間のアニール後に約1%より大きい結晶化度を示し且つ約220未満の融解温度を有する基材コポリエステル約50～約95重量%及び基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約5～約50重量%を含むポリエステル組成物を製造することによって製造する。このポリエステル組成物はフィルム又はシートに成形する。フィルム又はシートの成形の間又はその後に結晶化を誘起して、軟質で可撓性のフィルム又はシートを形成する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(a) (i) 基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における2000分間のアニール後に約1%より大きい結晶化度を示し且つ約220℃未満の融解温度を有する基材コポリエステル約50～約95重量%、及び

(ii) 前記基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約5～約50重量%を含むポリエステル組成物を製造し；

(b) 前記ポリエステル組成物をフィルム又はシートに成形し；そして

(c) 工程(b)の間又は工程(b)の後に結晶化を誘起する工程を含んでなる約230℃未満のガラス転移温度及び約120℃超の融解温度を有するフィルム又はシートの製造方法。 10

**【請求項 2】**

前記フィルム又はシートが約0℃未満のガラス転移温度を有する請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記フィルム又はシートが約140℃超の融解温度を有する請求項2に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記フィルム又はシートが約140℃超の融解温度を有する請求項1に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記ポリエステル組成物が基材コポリエステル約50～約80重量%及び可塑剤約20～約50重量%を含む請求項1に記載の方法。 20

**【請求項 6】**

前記ポリエステル組成物が基材コポリエステル約60～約75重量%及び可塑剤約25～約40重量%を含む請求項5に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記基材コポリエステルが、二酸成分100モル%及びジオール成分100モル%に基づいて、

(i) テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸及びそれらの混合物から選ばれた主二酸少なくとも約80モル%の残基を含む二酸成分、並びに

(ii) 炭素数2～約10の少なくとも1種の主ジオール少なくとも約80モル%の残基を含むジオール成分 30

を含んでなる請求項1に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記二酸成分が約20モル%以下の炭素数約4～約40の改質用二酸の残基を更に含む請求項7に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記改質用二酸がコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、スルホイソフタル酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項8に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記主ジオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項7に記載の方法。 40

**【請求項 11】**

前記主ジオールが1,4-シクロヘキサンジメタノール約10～100モル%及びエチレングリコール0～約90モル%の残基を含む請求項7に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記主ジオールが1,4-シクロヘキサンジメタノール約10～約40モル%及びエチレングリコール約60～約90モル%の残基を含む請求項11に記載の方法。

**【請求項 13】**

前記可塑剤が約20～約50重量%の量で存在する請求項12に記載の方法。

**【請求項14】**

前記ジオール成分が1,3-プロパンジオール、プロピレンジコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブantanジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール及びポリアルキレンジコールからなる群から選ばれた約20モル%以下の改質用ジオールの残基を更に含む請求項7に記載の方法。

**【請求項15】**

前記可塑剤が160未満の温度において厚さ5mili(0.127mm)の基材コポリエステルのフィルムを溶解して透明な溶液を生成せしめる請求項1に記載の方法。 10

**【請求項16】**

前記可塑剤が約9.5～約13.0cal<sup>0.5</sup>cm<sup>-1.5</sup>の範囲の溶解性パラメーターを有する請求項1に記載の方法。

**【請求項17】**

前記可塑剤が、

(i) フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、安息香酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、酪酸、グルタル酸、クエン酸及び燐酸からなる群から選ばれた酸部分、並びに

(ii) 炭素数約1～約20の脂肪族、脂環式及び芳香族アルコールからなる群から選ばれたアルコール部分 20

に基づく、エステルである請求項1に記載の方法。

**【請求項18】**

可塑剤のアルコール部分がメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、エチレンジコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール及びジエチレンジコールからなる群から選ばれる請求項17に記載の方法。

**【請求項19】**

フィルム又はシートの成形が溶融押出による請求項1に記載の方法。 30

**【請求項20】**

フィルム又はシートの成形がキャスト押出による請求項1に記載の方法。

**【請求項21】**

工程(b)の後に延伸によって誘起結晶化を行う請求項1に記載の方法。

**【請求項22】**

工程(b)の後に、フィルムのガラス転移温度より高いが基材コポリエステルの融解温度より低い温度でアニールすることによって誘起結晶化を行う請求項1に記載の方法。

**【請求項23】**

工程(b)の間にカレンダリング又はインフレーションによってフィルム又はシートの成形及び誘起結晶化を行う請求項1に記載の方法。 40

**【請求項24】**

(a) (i) 基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における2000分間のアニール後に約1%より大きい結晶化度を示し且つ約220未満の融解温度及び約60超のガラス転移温度を有する基材コポリエステル約50～約80重量%、及び

(ii) 前記基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約20～約50重量%を含むポリエステル組成物を製造し；

(b) 前記ポリエステル組成物をフィルム又はシートに成形し；そして

(c) 工程(b)の間又は工程(b)の後に結晶化を誘起する

工程を含んでなる、工程(c)の後のフィルム又はシートが約23未満のガラス転移温度及び約140超の融解温度を有するフィルム又はシートの製造方法。 50

**【請求項 25】**

前記基材コポリエステルが、二酸成分100モル%及びジオール成分100モル%に基づいて、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれた主二酸少なくとも約80モル%の残基を含む二酸成分、並びに1,4-シクロヘキサンジメタノール約10～約40モル%及びエチレングリコール約60～約90モル%の残基を含むジオール成分を含んでなる請求項24に記載の方法。

**【請求項 26】**

前記可塑剤がネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、フタル酸ブチルベンジル及びテキサノールベンジルフタレートからなる群から選ばれる請求項24に記載の方法。 10

**【請求項 27】**

(a) 基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における2000分間のアニール後に約1%より大きい結晶化度を示し且つ約220未満の融解温度を有する基材コポリエステル約50～約95重量%、及び

(b) 前記基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約5～約50重量%を含むポリエステル組成物を含んでなる、約23未満のガラス転移温度及び約120超の融解温度を有するフィルム又はシート。

**【請求項 28】**

前記基材コポリエステルが約50～約80重量%で存在し且つ前記可塑剤が約20モル%～約50重量%で存在する請求項27に記載のフィルム又はシート。 20

**【請求項 29】**

前記基材コポリエステルが、二酸成分は100モル%に基づき、ジオール成分も100モル%に基づいて、

(i) テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれた主二酸少なくとも約80モル%の残基を含む二酸成分、並びに

(ii) 炭素数2～約10の少なくとも1種の主ジオール少なくとも約80モル%の残基を含むジオール成分

を含んでなる請求項27に記載のフィルム又はシート。 30

**【請求項 30】**

前記二酸成分が炭素数約4～約40の改質用酸約20モル%以下の残基を含む請求項29に記載のフィルム又はシート。

**【請求項 31】**

前記改質用二酸がコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸及びスルホイソフタル酸からなる群から選ばれる請求項30に記載のフィルム又はシート。

**【請求項 32】**

前記主ジオールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール及びそれらの混合物からなる群から選ばれる請求項29に記載のフィルム又はシート。 40

**【請求項 33】**

前記主ジオールが1,4-シクロヘキサンジメタノール約10～100モル%及びエチレングリコール0～約90モル%の残基を含む請求項29に記載のフィルム又はシート。

**【請求項 34】**

前記主ジオールが1,4-シクロヘキサンジメタノール約10～約40モル%及びエチレングリコール約60～約90モル%を含む請求項33に記載のフィルム又はシート。

**【請求項 35】**

前記ジオール成分が1,3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジ 50

オール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブantanジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール及びポリアルキレングリコールからなる群から選ばれた約20モル%以下の改質用ジオールの残基を含む請求項29に記載のフィルム又はシート。

**【請求項36】**

前記可塑剤が160未満の温度において厚さ5m i lの基材コポリエステルのフィルムを溶解して透明な溶液を生成せしめる請求項27に記載のフィルム又はシート。

**【請求項37】**

前記可塑剤が約9.5～約13.0  $c a 1^{0.5} c m^{-1.5}$  の範囲の溶解性パラメーターを有する請求項27に記載のフィルム又はシート。  
10

**【請求項38】**

前記可塑剤が、

(i) フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、安息香酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、酪酸、グルタル酸、クエン酸及び燐酸からなる群から選ばれた酸部分、並びに

(ii) 炭素数約1～約20の脂肪族、脂環式及び芳香族アルコールからなる群から選ばれたアルコール部分

に基づく、エステルである請求項27に記載のフィルム又はシート。

**【請求項39】**

可塑剤のアルコール部分がメタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコールからなる群から選ばれる請求項38に記載のフィルム又はシート。  
20

**【請求項40】**

前記フィルム又はシートが約0未満のガラス転移温度を有する請求項27に記載のフィルム又はシート。

**【請求項41】**

前記フィルム又はシートが約140超の融解温度を有する請求項40に記載のフィルム又はシート。  
30

**【請求項42】**

前記フィルム又はシートが約140超の融解温度を有する請求項27に記載のフィルム又はシート。

**【請求項43】**

(a) 基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における2000分間のアニール後に約1%より大きい結晶化度を示し且つ約220未満の融解温度及び約60超のガラス転移温度を有する基材コポリエステル約50～約80重量%、及び  
40

(b) 前記基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約20～約50重量%を含むポリエステル組成物を含んでなる、約23未満のガラス転移温度及び約140超の融解温度を有するフィルム又はシート。

**【請求項44】**

前記基材コポリエステルが、二酸成分100モル%に基づき、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれた主二酸少なくとも約80モル%の残基を含む二酸成分、並びにジオール成分100モル%に基づき、1,4-シクロヘキサンジメタノール約10～約40モル%及びエチレングリコール約90～約60モル%の残基を含むジオール成分を含んでなる請求項43に記載のフィルム又はシート。

**【請求項45】**

前記可塑剤がネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、フタル酸ブチルベンジル及びテキサノールベンジルフタレートから選ば  
50

れる請求項 4 4 に記載のフィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可塑化ポリエステル組成物からの軟質フィルム又はシートの製造に関する。更に詳しくは、本発明は、カレンダリングなどによって誘起結晶化を行う、前記フィルム又はシートの製造に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ塩化ビニル（PVC）及びセルロースエステル、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート及びセルロースアセテートブチレートのようないくつかのポリマー材料は、成形品又は押出品に加工するためには可塑化しなければならない。ポリエステル、ポリアミド及びポリオレフィンのようなほとんどの他の熱可塑性樹脂は、溶融状態で加工して硬質の成形品又は押出品を形成する場合には一般的に可塑剤を含まない。しかし、ポリエステル組成物中への可塑剤の使用は種々の用途のために開示されている。

【0003】

特許文献 1 は、選択された可塑剤を 1 ~ 35 重量 % 含む、融点が 80 ~ 230 の非晶質又は結晶性ポリエステルを基材とする接着剤組成物を記載している。

【0004】

特許文献 2 は、10 ~ 35 重量 % のベンゾエート又はフタレート可塑剤を含む、ある種のテレフタレート及び 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートのポリエステルを基材とするホットメルト接着剤組成物を記載している。可塑剤は、ポリエステルの溶融粘度を低下させることによってホットメルト接着剤としての使用を容易にするために、添加されている。

【0005】

特許文献 3 は、ポリエステル 100 部当たり 1 ~ 40 部のいくつかの型の可塑剤で可塑化された、即ち全組成物中 28 重量 % 以下の可塑剤で可塑化されたポリエステルを基材とする押出フラットフィルム又はチューブラフィルムを記載している。言及された可塑剤の多くは脂肪族である。フィルムは収縮（シュリンク）フィルムとして使用される。

【0006】

特許文献 4 は少なくとも 80 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール（CHDM）を含むポリ（1, 4 - シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）（PCT）コポリエステルと 0.5 ~ 25 重量 % の 1 種又はそれ以上のポリアルキレンエーテルとのブレンドを含んでなるポリエステル組成物を記載している。これらのエーテルは、ポリエステルのガラス転移温度（Tg）を低下させ、結晶化速度を増加し、低い成形温度の使用を可能にする。

【0007】

特許文献 5 は、少なくとも 80 モル % の炭素数 8 ~ 14 の芳香族ジカルボン酸及び少なくとも 10 モル % の CHDM を含む、Tg が 40 ~ 150 の範囲のポリエステル 90 ~ 99 重量 %、並びに炭素数 5 ~ 35 のモノグリセリド 1 ~ 10 重量 % を含んでなる熱収縮性フィルム又はシートを記載している。このモノグリセリドはブレンドの Tg を低下させる。

【0008】

特許文献 6 はポリエステルの結晶化速度の改善及び成形品の外観の改良のための添加剤を 1 ~ 10 重量 % 含むポリエチレンテレフタレート（PET）組成物を記載している。添加剤は、ある種の可塑剤、速結晶化性ポリエステル、例えばポリ（ブチレンテレフタレート）（PBT）、ガラス纖維及びタルク（PET 中で成核剤として働く）などである。

【0009】

非特許文献 1 は、フィルム又はシートの製造に使用するための、改良された気体遮断性を

10

20

30

40

50

有するポリエステル組成物を記載している。このポリエステルはテレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸と炭素数2～12の1種もしくはそれ以上のグリコールを含むホモ又はコポリエステル80～99重量%及び安息香酸エステル又はフタル酸エステル1～20重量%を含む。

【0010】

特許文献7は、酸化カルシウムエステル交換触媒を用いた、グリコール及び安息香酸ブチルからの二安息香酸エステルの製造方法を記載している。これらのエステルはPVC樹脂用の可塑剤であることが報告されている。

【0011】

特許文献8は、広範囲の可塑剤で可塑化されたポリカーボネート樹脂を記載している。所望の性質を達成するためには、溶融ブレンドは急冷しなければならない。可塑剤の存在はポリカーボネートの結晶化速度を増加させる。

【0012】

特許文献9はセルロースエステル、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂などのようないくつかのポリマー材料のための可塑剤を記載している。

【0013】

特許文献10はPVC及びポリ酢酸ビニル組成物用のジベンゾエート可塑剤の製造を記載している。

【0014】

フィルム及びシートの製造においては、カレンダリング及び押出のような方法を用いて、種々のプラスチックからフィルム及びシートを製造する。カレンダリングは特に可塑化された硬質PVC組成物のようなプラスチックからフィルム及びシートを製造するのに用いられる。比較的小規模では、熱可塑性ゴム、いくつかのポリウレタン樹脂、タルク充填ポリプロピレン、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレンターポリマー（ABS樹脂）及び塩素化ポリエチレンのような他の熱可塑性ポリマーを、カレンダリング法によって加工することもある。特許文献11は、溶融状態からの半結晶化時間が少なくとも5分のある種のポリエステルをカレンダリングすることによる、フィルム及びシートの形成が可能であることを開示している。この特許は、溶融ポリマーのカレンダーロールへの粘着防止のために加工助剤が必要であることを認めたが、高濃度の可塑剤は使用しなかった。

【0015】

【特許文献1】

米国特許第4,450,250号（McConnellら）

【特許文献2】

米国特許第4,340,526号（Petkewら）

【特許文献3】

日本国特許第02 986197号（Kiyomisら）

【特許文献4】

米国特許第5,624,987号（Brinkら）

【特許文献5】

米国特許第5,824,398号（Shih）

【特許文献6】

米国特許第4,391,938号（Memon）

【特許文献7】

英國特許第815,991号（Goodaleら）

【特許文献8】

米国特許第3,186,961号（Shears）

【特許文献9】

米国特許第2,044,612号（Jaeger）

【特許文献10】

英國特許第1,323,478号（1973年；Stamicarbon N.V.に譲り）

10

20

30

40

50

度 )

【特許文献 11】

米国特許第 6,068,910 号 (Flynn)

【非特許文献 1】

Anonymous Research Disclosure 23314, Sept  
ember 1983

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0016】

約 23 未満のガラス転移温度及び約 120 超の融解温度を有するフィルム又はシート 10 の製造方法は、

(a) (i) 基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における 2000 分間のアニール後に 1 % より大きい結晶化度を示し且つ約 220 未満の融解温度を有する基材コポリエステル約 50 ~ 約 95 重量 %、及び

(ii) 前記基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約 5 ~ 約 50 重量 % を含むポリエステル組成物を製造し；

(b) 前記ポリエステル組成物をフィルム又はシートに成形し；そして

(c) 工程 (b) の間又は工程 (b) の後に結晶化を誘起する工程を含んでなる。

【0017】

別の実施態様において、約 23 未満のガラス転移温度及び約 120 超の融解温度を有するフィルム又はシートは、

(a) 基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における 2000 分間のアニール後に 1 % より大きい結晶化度を示し且つ約 220 未満の融解温度を有する基材コポリエステル約 50 ~ 約 95 重量 %、及び

(b) 前記基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約 5 ~ 約 50 重量 % を含むポリエステル組成物を含んでなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は、可塑化ポリエステル組成物からのフィルム又はシートの製造方法に関する。意外なことに、形成されたフィルム又はシートは軟質且つ可撓性であり、約 23 未満、好ましくは約 0 未満のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 及び約 120 超、好ましくは約 140 超の結晶融点 ( $T_m$ ) を有する。このようなフィルム又はシートを得るために、可塑化ポリエステル組成物に、フィルム又はシートの成形の間又は後に誘起結晶化を行う。より具体的には、本発明のフィルム又はシートの製造方法は、

(a) 基材コポリエステル及び可塑剤を含むポリエステル組成物を製造し；

(b) 前記ポリエステル組成物をフィルム又はシートに成形し；そして

(c) 工程 (b) の間又は工程 (b) の後に結晶化を誘起する工程を含んでなる。

【0019】

このポリエステル組成物は、約 50 ~ 約 95 重量 %、好ましくは約 50 ~ 約 80 重量 %、より好ましくは約 60 ~ 約 75 重量 % の基材コポリエステル及び約 5 ~ 約 50 重量 %、好ましくは約 20 ~ 約 50 重量 %、より好ましくは約 25 ~ 約 40 重量 % の、基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤又は可塑剤の組み合わせを含んでなる。基材コポリエステルは、約 220 未満の融解温度を有し、基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における 2000 分間のアニール後に約 1 % 超の結晶化度を示す。

【0020】

このポリエステル組成物の基材コポリエステルは、好ましくは (i) テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸又はそれらの混合物から選ばれた主 (primary) 二酸少なくとも約 80 モル % の残基を含む二酸

20

30

40

50

成分及び( i i )炭素数2～約10の少なくとも1種の主(primary)ジオール少なくとも約80モル%の残基を含むジオール成分を含んでなる。二酸成分は100モル%に基づき、ジオール成分も100モル%に基づく。

#### 【0021】

ナフタレンジカルボン酸の種々の異性体又は異性体混合物はいずれも使用できるが、1, 4-, 1, 5-, 2, 6-及び2, 7-異性体が好ましい。また、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸のシス異性体、トランス異性体又はシス/トランス異性体混合物も使用できる。二酸成分は、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、スルホイソフタル酸又はそれらの混合物のような、炭素数約4～約40の改質用二酸約20モル%以下で改質することができる。10

#### 【0022】

基材コポリエステルのジオール成分について、好ましい主ジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール又はそれらの混合物が挙げられる。より好ましくは、主ジオールは、約10～100モル%の1, 4-シクロヘキサンジメタノール(CHDM)及び約90～0モル%のエチレングリコールの残基を含む。更に好ましくは、主ジオールは約10～約40モル%のCHDM及び約90～約60モル%のエチレングリコールの残基を含む。ジオール残基成分は約20モル%以下の他のジオールで改質することもできる。適当な改質用ジオールとしては、1, 3-プロパンジオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、1, 3-CHDM又はそれらの混合物が挙げられる。また、少量のポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコールも所望ならば使用できる。CHDM部分はシス異性体、トランス異性体又はシス/トランス異性体混合物として使用できる。20

#### 【0023】

基材コポリエステルの溶融粘度及び溶融強度がカレンダリング装置での適当な加工には不十分な場合がある。このような場合には、コポリエステルの初期製造の間又はそれに続くブレンドもしくは供給操作の間であって、カレンダリング装置に到達する前に、少量(約0.1～約2.0モル%)の分岐剤をコポリエステルに添加することによるなどして、溶融粘度増強剤を使用するのが望ましい。適当な分岐剤には、多官能価酸又はアルコール、例えばトリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリトリトール、クエン酸、酒石酸及び3-ヒドロキシグルタル酸などがある。これらの分岐剤はコポリエステルに直接添加してもよいし、米国特許第5, 654, 347号及び第5, 696, 176号に記載されたようにコンセントレートの形態でコポリエステルとブレンドしてもよい。また、米国特許第5, 399, 595号に開示されたようにして、スルホイソフタル酸のような物質を使用して、ポリエステルの溶融強度を所望のレベルまで増大させることもできる。30

#### 【0024】

本発明に使用するコポリエステルは、公知の溶融相法によって容易に製造できる。更に、コポリエステルの一部は、公知の溶融相及び固相重縮合法の組み合わせによって製造できる。有用なポリエステルのインヘレント粘度IVは一般には約0.4～約1.5dL/g、好ましくは約0.6～約1.2dL/gである。IVの測定は一般に25においてフェノール60重量%及び1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン40重量%からなる溶媒100mL中でポリマー0.50gを用いて行う。40

#### 【0025】

本発明に使用する可塑剤はコポリエステルと共に使用するのに適当でなければならない。可塑剤の存在は、ポリエステルの加工温度の低下、ロールへの粘着防止、ポリエステルの予備乾燥の排除及び良好な機械的性質を有するエラストマー材料の形成にかなり有益である。可塑剤量の好ましい範囲は基材ポリエステル及び可塑剤の性質によって決まる。詳細50

には、よく知られた Fox の式 ( T . G . Fox , Bull . Am . Phys . Soc . , 1 , 123 ( 1956 ) ) によって予測される基材コポリエステル及び / 又は可塑剤の Tg が低いほど、 23 未満の Tg を有するフィルム又はシートを形成するポリエステル組成物を得るのに必要な可塑剤の量は少ない。以下の例 1 ~ 13 に記載したポリエステル組成物に関しては、可塑剤量の好ましい範囲は、約 20 ~ 約 50 重量 % 、より好ましくは約 25 ~ 約 40 重量 % である。

#### 【 0026 】

好ましい可塑剤は、約 160 未満の温度でポリエステルのフィルムを溶解して、透明な溶液を生成する。可塑剤のこの性質を溶解性と称する。可塑剤が妥当な溶解性を有するか否かを判定する方法は以下の通りである。試験に必要な材料としては、厚さ 5 mil ( 0 . 127 mm ) の標準対照フィルム、小バイアル、加熱ブロック又はオーブン及び可塑剤が挙げられる。以下の工程で行う。

#### 【 0027 】

- 1 . バイアル中にバイアルの幅の長さ 1 / 2 インチのフィルムを 1 片入れる。
- 2 . フィルムが完全に覆われるまでバイアルに可塑剤を添加する。
- 3 . フィルム及び可塑剤を含むバイアルを棚に置いて 1 時間後と 4 時間後に観察する。フィルム及び液体の外観に注目する。
- 4 . 周囲条件における観察後、バイアルを加熱ブロック中に入れ、温度を 1 時間 75 に一定に保ち、フィルム及び液体の外観を観察する。
- 5 . 温度 : 75 、 100 、 140 、 150 及び 160 のそれぞれに関して、工程 4 を繰り返す。

溶解性に関して試験した、それぞれの可塑剤の試験結果を以下の表 1 に示す。温度全体に関して 4 又はそれ以上の値は、その可塑剤が本発明への使用の候補であることを示している。

#### 【 0028 】

#### 【 表 1 】

表 1

温度 (°C)	23	75	100	140	150	160
アジピン酸誘導体						
アジピン酸ジカブリル	1	1	1	1	2	2
ジー(2-エチルヘキシルアジペート)	1	1	1	1	2	2
ジー(n-ヘプチル, n-ノニル)アジペート	1	1	1	1	2	2
アジピン酸ジイソブチル	1	3	3	3	3	4
アジピン酸ジイソデシル	1	1	1	1	1	1
アジピン酸ジノリル	1	1	1	1	1	2
ジー(トリデシル)アジペート	1	1	1	1	1	1
アゼライン酸誘導体						
ジー(2-エチルヘキシルアゼレート)	1	1	1	1	2	2
アゼライン酸ジイソデシル	1	1	1	1	1	1
アゼライン酸ジイソオクチル	1	1	1	1	2	2
アゼライン酸ジメチル	3	4	4	4	4	6
アゼライン酸ジーn-ヘキシル	1	1	2	2	3	3
安息香酸誘導体						
ジエチレングリコールジベンゾエート	4	4	4	6	6	6
ジプロピレングリコールジベンゾエート	3	3	4	4	4	6
プロピレングリコールジベンゾエート	1	3	4	6	6	6
ポリエチレングリコール200ジベンゾエート	4	4	4	4	6	6
ネオペンチルグリコールジベンゾエート	0	3	3	3	4	6
クエン酸誘導体						
クエン酸トリー- <i>n</i> -ブチルアセチル	1	1	1	2	3	3
クエン酸トリエチルアセチル	1	2	2	2	3	3
クエン酸トリー- <i>n</i> -ブチル	1	2	3	3	3	3
クエン酸トリエチル	3	3	3	3	3	3
ダイマー酸誘導体						
ビスー(2-ヒドロキシエチルダイマレート)	1	1	1	1	2	3
エポキシ誘導体						
エポキシ化アマニ油	1	2	2	2	3	3
エポキシ化大豆油	1	1	1	1	1	2
2-エチルヘキシル=エポキシタレート	1	1	1	1	3	3
フマル酸誘導体						
フマル酸ジブチル	2	2	3	3	3	3
グリセロール誘導体						
グリセロールトリベンゾエート	0	0	6	6	6	6
グリセロールトリアセテート	2	3	3	3	3	4
グリセロールジアセテートモノラウレート	1	2	2	2	2	4
イソブチル酸誘導体						
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール, ジイソブチレート	1	1	1	1	3	3
テキサノールジイソブチレート	1	2	2	2	2	4
イソフタル酸誘導体						
イソフタル酸ジメチル	0	5	5	6	6	6

10

20

30

40

【0029】

【表2】

表 I (つづき)

温度 (°C)	23	75	100	140	150	160
イソフタル酸ジフェニル	0	0	0	0	0	0
ジー n-ブチルフタレート	2	3	3	3	3	3
ラウリン酸誘導体						
ラウリン酸メチル	1	2	3	3	3	3
リノール酸誘導体						
リノール酸メチル, 75%	1	1	2	3	3	3
マレイン酸誘導体						
ジー(2-エチルヘキシル)マレート	1	1	2	3	3	3
ジーn-ブチルマレート	2	3	3	3	3	3
メリット酸類						
トリメリット酸トリカブリル	1	1	1	1	1	1
トリメリット酸トリイソデシル	1	1	1	1	1	1
トリー( n-オクチル, n-デシル)トリメリテート	1	1	1	1	1	1
トリメリット酸トリイソニル	1	1	1	1	1	1
ミリスチン酸誘導体						
ミリスチン酸イソプロピル	1	1	1	2	3	3
オレイン酸誘導体						
オレイン酸ブチル	1	1	1	2	3	3
グリセロールモノオレエート	0	1	1	1	3	3
グリセロールトリオレエート	1	1	1	1	2	2
オレイン酸メチル	1	1	2	2	3	3
オレイン酸n-プロピル	1	1	1	2	3	3
オレイン酸テトラヒドロフルフリル	1	1	1	2	3	3
パルミチン酸誘導体						
パルミチン酸イソプロピル	1	1	1	1	2	3
パルミチン酸メチル	0	1	1	2	3	3
パラフィン誘導体						
クロロパラフィン, 41% C1	1	1	2	2	2	3
クロロパラフィン, 50% C1	1	2	3	3	3	3
クロロパラフィン, 60% C1	1	5	6	6	6	6
クロロパラフィン, 70% C1	0	0	0	0	0	0
燐酸誘導体						
2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート	2	3	3	3	4	4
イソデシルジフェニルホスフェート	1	2	3	3	3	3
t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート	1	3	3	4	6	6
トリーブトキシエチルホスフェート	1	2	3	4	4	4
燐酸トリブチル	2	3	3	3	3	3
燐酸トリクレジル	1	3	3	4	6	6
燐酸トリフェニル	0	4	4	6	6	6
フタル酸誘導体						
フタル酸ブチルベンジル	2	3	3	6	6	6
テキサノールベンジルフタレート	2	2	2	2	2	4
フタル酸ブチルオクチル	1	1	2	2	3	3

10

20

30

40

【0030】

【表3】

表 I (つづき)

温度 (°C)	23	75	100	140	150	160
フタル酸ジカブリル	1	1	1	1	2	2
フタル酸ジシクロヘキシリ	0	1	2	2	4	5
ジー (2-エチルヘキシリ) フタレート	1	1	1	2	3	3
フタル酸ジエチル	4	4	4	6	6	6
フタル酸ジヘキシリ	1	2	3	3	3	3
フタル酸ジイソブチル	1	3	3	3	3	5
フタル酸ジイソデシル	1	1	1	1	2	2
フタル酸ジイソヘプチル	1	1	2	3	3	3
フタル酸ジイソノニル	1	1	1	1	2	3
フタル酸ジイソオクチル	1	1	2	2	3	3
フタル酸ジメチル	1	5	6	6	6	6
フタル酸ジトリデシル	1	1	1	1	2	3
フタル酸ジウンデシル	1	1	1	2	2	2
リシノール酸誘導体						
リシノール酸ブチル	1	1	2	3	3	3
グリセロールトリ (アセチル) リシノレート	1	1	1	2	1	1
リシノール酸メチルアセチル	1	1	2	3	3	3
リシノール酸メチル	1	2	3	3	3	4
リシノール酸n-ブチルアセチル	1	1	1	2	3	3
ブリピレングリコールリシノレート	1	1	3	3	4	4
セバシン酸誘導体						
セバシン酸ジブチル	1	2	3	3	3	3
ジー (2-エチルヘキシリ) セバケート	1	1	1	2	2	3
セバシン酸ジメチル	0	4	4	6	6	6
ステアリン酸誘導体						
エチレングリコールモノステアレート	0	1	2	3	3	3
グリセロールモノステアレート	0	0	1	2	2	2
イソステアリン酸イソプロピル	3	3	3	6	6	6
ステアリン酸メチル	0	1	2	2	2	3
ステアリン酸n-ブチル	1	1	2	3	3	3
プロピレングリコールモノステアレート	0	1	1	2	2	3
コハク酸誘導体						
コハク酸ジエチル	3	3	4	5	6	6
スルホン酸誘導体						
N-エチルo-, p-トルエンスルホンアミド	2	5	6	6	6	6
o-, p-トルエンスルホンアミド	0	0	0	6	6	6

## 【0031】

キー :

0 = 可塑剤はこの温度では固体である

1 = 可塑剤は液体であるが、フィルムには何も起こらない。

2 = フィルムが曇り始めた。

3 = フィルムが膨潤した。

4 = フィルムは、崩壊し且つ / 又は液体が濁るような変化を始めた。

5 = もはやフィルムではなく、液体は濁っている。

6 = 液体は透明である。

## 【0032】

"The Technology of Plasticizers", J. Kern Sears及びJoseph R. Darby, Society of Plast

10

20

30

40

50

i c E n g i n e e r s / W i l l e y a n d S o n s ( N e w Y o r k ) 発行 , 1 9 8 2 年 , p p 1 3 6 ~ 1 3 7 の前記と同様な試験を参照できる。この試験においては、ポリマーの粒子が、加熱された顕微鏡ステージ上の 1 滴の可塑剤中に入れられる。ポリマーが消失している場合には、可溶化されている。

## 【 0 0 3 3 】

ポリエステルの可溶化に最も有効である可塑剤は、表 I によれば 4 より大きい溶解性を有し、それらの溶解性パラメーターに従って分類することもできる。可塑剤の溶解性パラメーター又は凝集エネルギー密度の平方根は、 C o l e m a n ら [ P o l y m e r 3 1 , 1 1 8 7 ( 1 9 9 0 ) ( 参照することによって本明細書中に取り入れる ) ] によって記載された方法で計算できる。最も好ましい可塑剤は、約 9 . 5 ~ 約 1 3 . 0  $c a l^{0.5} cm^{-1.5}$  の範囲の溶解性パラメーター (  $\delta$  ) を有する。表 II は、この範囲内の溶解性パラメーターを有する可塑剤はポリエステルを可溶化するが、この範囲外の溶解性パラメーターを有する可塑剤ははるかに有効性が低いことを示している。一般的に、カレンダリングプロセスの間ににおける可塑剤の発煙及び損失を防ぐためには、比較的分子量の高い可塑剤が好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

## 【 表 4 】

表 II

可塑剤	$\delta$ ( $c a l^{0.5} cm^{-1.5}$ )	160°Cにおける 溶解性 ( 表 I から )
グリセロールジアセテートモノラウレート	8. 1	4
テキサノールジイソブチレート	8. 4	4
ジー 2 - エチルヘキシルアジペート	8. 5	2
トリオクチルトリメリテート	8. 8	1
ジー 2 - エチルヘキシルフタレート	8. 9	2
テキサノールベンジルフタレート	9. 5	4
ネオペンチルグリコールジベンゾエート	9. 8	6
ジプロピレングリコールジベンゾエート	10. 0	6
フタル酸ブチルベンジル	10. 1	6
プロピレングリコールジベンゾエート	10. 3	6
ジエチレングリコールジベンゾエート	10. 3	6
グリセロールトリベンゾエート	10. 6	6

## 【 0 0 3 5 】

本発明への使用に適當なここの可塑剤としては、フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、安息香酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、酪酸、グルタル酸、クエン酸及び磷酸から選ばれた酸部分に基づくエステルが挙げられる。アルコール部分は、炭素数約 1 ~ 約 2 0 の脂肪族、脂環式又は芳香族アルコールから選ばれる。適當なアルコール部分としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、C H D M 及びジエチレングリコールに基づくものが挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の工程 ( b ) 及び ( c ) において、ポリエステル組成物はフィルム又はシートに成形し、結晶化を誘起する。誘起結晶化はフィルム又はシートの成形中又は成形後に行うことができる。好ましい実施態様において、フィルム又はシートの成形は溶融押出又はキャスト押出によって行い、誘起結晶化は成形後に延伸によって行う。別の好ましい実施態様

10

20

30

40

50

において、フィルム又はシートの成形は溶融押出又はキャスト押出によって行い、誘起結晶化は成形後に、フィルムのガラス転移温度より高いが基材コポリエステルの融解温度より低い温度でアニールすることによって行う。更に別の好ましい実施態様において、フィルム又はシートの成形及び誘起結晶化は工程(b)の間にカレンダリング又はインフレーションによって同時に行う。

#### 【0037】

本発明の最も好ましい実施態様は、

(a)(i) 基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における2000分間のアニール後に約1%より大きい結晶化度を示し且つ約220未満の融解温度及び約60超のガラス転移温度を有する基材コポリエステル約50~約80重量%、並びに 10

(ii) 前記基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約20重量%、好ましくは約25重量%、最も好ましくは約50重量%

を含むポリエステル組成物を製造し；

(b) 前記ポリエステル組成物をフィルム又はシートに成形し；そして

(c) 工程(b)の間又は工程(b)の後に結晶化を誘起する

工程を含んでなるフィルム又はシートの製造方法であり、工程(c)後に、フィルム又はシートが約23未満のガラス転移温度及び約140超の融解温度を有する。このような方法において、基材コポリエステルは、好ましくはテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれた主二酸少なくとも約80モル%の残基を含む二酸成分並びに1,4-シクロヘキサンジメタノール約10~約40モル%及びエチレングリコール約90~60モル%の残基を含むジオール成分を含んでなり、二酸成分は100モル%に基づき、ジオール成分も100モル%に基づく。可塑剤は、好ましくはネオペンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、フタル酸ブチルベンジル、テキサノールベンジルフタレートからなる群から選ばれる。 20

#### 【0038】

本発明の別の実施態様において、フィルム又はシートは約23未満、好ましくは約0未満のガラス転移温度及び約120超、好ましくは約140超の融解温度を有し；(a) 基材コポリエステルが最大結晶化速度を有する温度における2000分間のアニール後に約1%より大きい結晶化度を示し且つ約220未満の融解温度を有する基材コポリエステル約50~約95重量%及び(b) 前記基材コポリエステルと共に使用するのに適した可塑剤約50~約5重量%を含むポリエステル組成物を含む。 30

#### 【0039】

好ましくは、基材コポリエステルは、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれた主二酸少なくとも約80モル%の残基を含む二酸成並びに炭素数2~約10の少なくとも1種の主ジオール少なくとも約80モル%の残基を含むジオール成分を含んでなり、二酸成分は100モル%に基づき、ジオール成分も100モル%に基づく。

#### 【0040】

好ましくはフィルム又はシートを提供する可塑剤は約20~約50重量%の量で存在する。可塑剤は、好ましくは160未満の温度において基材コポリエステルの厚さ5m i lのフィルムを溶解させて透明な溶液を生成するものから選ばれる。より好ましくは可塑剤は約9.5~約13.0  $c\text{a}l^{0.5} \text{cm}^{-1.5}$  の範囲の溶解性パラメーターを有するものから選ばれる。 40

#### 【0041】

より好ましくは、基材コポリエステルは、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸及びそれらの混合物からなる群から選ばれた主二酸少なくとも約80モル%の残基を含む二酸成分、並びに1,4-シクロヘキサンジメタノール約10~40モル%及びエチレングリコール約60~90モル%の残基を含むジオール成分を含んでなり、二酸成分は100モル%に基づき、ジオール成分も10 50

0 モル % に基づく。可塑剤は、ネオベンチルグリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、フタル酸ブチルベンジル及びテキサノールベンジルフタレートからなる群から選ばれる。

#### 【実施例】

##### 【0042】

本発明を更に、本発明の好ましい実施態様に関する以下の実施例によって説明するが、これらの実施例は説明のためにのみ記載するのであって、特に断らない限り、本発明の範囲を限定することを目的としないことは言うまでもない。

##### 【0043】

###### 例 1 ~ 8

テレフタル酸 100 モル % からなる酸成分並びに 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 3 1 モル % 及びエチレングリコール 69 モル % からなるグリコール成分を含み、IV が 0.76 dL / g 、重量平均分子量が 40400 g / モル及び Tg が約 78 であるポリエステルを除湿乾燥機中で 65 °C において 12 時間予備乾燥させ、30 mm の Werner-Pfeiderer 40 : 1 L / D 同方向回転型二軸スクリュー押出機を用いて、表 III に列挙した種々の可塑剤と配合した。押出組成物は、これ以上乾燥せずに、次に 152 mm のフィルムダイを装着した 25.4-mm Killillion 押出機を用いて厚さ 0.254 mm のフィルムに成形した。続いて、フィルムを真空オーブン中で 100 °C において 90 分間アニールした。アニールプロセスの前（比較例である例 1 ~ 4）及び後（実施例である例 5 ~ 8）における Tg 、 Tm 及び重量平均分子量を含むフィルムの性質を、表 III に要約する。例 1 ~ 4 は、示差走査熱量測定法 (DSC) によって 20 °C / 分の加熱速度で測定した場合に 23 °C 未満の Tg を示す。例 1 ~ 4 は Tm を示さない。アニールされた組成物（例 5 ~ 8 ）は、23 °C 未満の Tg 及び 140 °C ~ 170 °C の Tm を示す。

10

20

30

40

##### 【0044】

例 1 ~ 4 の動的機械的熱分析 (DMTA) 曲線を図 1 に示す。DMTA の実験は全て、動作周波数 16 Hz 及び加熱速度 10 °C / 分において実施した。Tg の開始点以下では、組成物は硬質材料を示す高いモジュラスを有している。ガラスからゴムへの転移の間に、モジュラスは急激に低下する。DMTA 曲線のこの領域を、材料のテキスチャー及び触感のために、一般に革状領域と称する。ガラス転移領域の最後で、DMTA 曲線は、50 ~ 80 °C に及ぶ短いプラトーを示し、その後、粘性流のためにモジュラスが低下する。このプラトーは、組成物が軟質、可撓性及びゴム状である温度領域を規定する。従って、例 1 ~ 4 の用途は、ゴム状態の短いプラトーによって規定される Tg より高い、狭い温度範囲に厳しく限定される。

##### 【0045】

例 5 ~ 8 の DMTA 曲線を図 2 に示す。Tg の開始点以下では、組成物はアニールされていないサンプルと同様なモジュラスを有する。アニールされたサンプルでは、ガラスからゴムへの転移はアニールされていないサンプルよりも広い範囲で起こる。ガラス転移領域の最後には、DMTA 曲線は約 150 °C まで及ぶプラトーを示し、この温度は、アニールされていないサンプルのゴム状態のプラトーの最後よりも約 70 °C 高い。従って、例 5 ~ 8 の用途は、例 1 ~ 4 の用途よりもはるかに広範囲に及ぶ。これらの結果は全く予想外のことである。

##### 【0046】

###### 【表 5】

表III

	例(比較例)				例(実施例)			
	1	2	3	4	5	6	7	8
基材コポリエス テル(重量%)	70	70	70	70	70	70	70	70
ネオペンチルグ リコールジベン ゾエート(重 量%)	30				30			
ジエチレングリ コールジベンゾ エート(重量%)		30				30		
フタル酸ブチル ベンジル(重 量%)			30				30	
テキサノールベ ンジルフタレー ト(重量%)				30				30
DSCによる Tg (°C)	16	-3	5	18	14	-23	-24	16
DSCによる Tm (°C)					155	145	150	155
GPCによる重 量平均分子量 (g/モル)	39000	39400	39000	38000	39000	38600	38500	39800

10

20

30

## 【0047】

例9

例9のポリエステル組成物は、例1と同様にして製造した。このポリエステル組成物のデータは表IVに要約してある。この例は、結晶化のために次に23において $3 \times 3$ の二軸延伸に供された押出フィルムの性質を示す。得られたフィルムは、23未満のTg及び151のTmを示す。アニール及び延伸による誘起結晶化は共に、室温において軟質で可撓性の本発明のフィルムを生じる。

## 【0048】

例10～13

例1と同じ基材コポリエステルを、除湿乾燥機中で65において12時間予備乾燥させ、30mmのWerner-Pfeiderer 40:1 L/D同方向回転型二軸スクリュー押出機を用いて、表IVに列挙した種々の可塑剤と配合した。押出組成物はこれ以上乾燥せずに、150の設定ロール温度においてFarrel 11二本ロール機上に置いた。10分後、ポリエステル組成物をミルから取り出し、ロール温度が110～120の範囲である3-ロール縦型カレンダースタックを通して、厚さ0.254mmのフィルムを生成した。Tg、Tm及び重量平均分子量を含むフィルムの性質を、実施例である例10～13として表IVに要約する。これらの各例は、23未満のTg及び150～165のTmを有する。

## 【0049】

例9～12のDMTA曲線を図3に示す。各例は150より高温に及ぶゴム状態のプラ

40

50

トーを示す。従って、 $T_g$  が 23 未満であって、150 までゴム状性質を有するフィルムが形成される。これらの結果は全く予想外のことである。

## 【0050】

## 【表6】

表IV

	例(実施例)				
	9	10	11	12	13
基材コポリエステル(重量%)	70	70	70	70	70
ネオペンチルグリコールジベンゾエート(重量%)		30			
ジエチレンジリコールジベンゾエート(重量%)	30		30		
フタル酸ブチルベンジル(重量%)				30	
テキサノールベンジルフタレート(重量%)					30
DSCによる $T_g$ (°C)	-19	8	-17	-9	15
DSCによる $T_m$ (°C)	151	164	164	163	166
GPCによる重量平均分子量(g/モル)	39400	38900	38500	37800	39200

\*例10～13は、脂肪酸エステル離型剤を0.50重量%含む。

## 【0051】

## 例14

例1の基材コポリエステルを、グリセロールトリベンゾエート15重量%及び30重量%と配合した。配合が30重量%のポリエステル組成物の $T_g$ は32であった。ポリマー/可塑剤及びポリマー/ポリマー混合物の $T_g$ を予測するためのFoxの式を用いて、グリセロールトリベンゾエートが40重量%配合されるポリエステル組成物は、23未満の $T_g$ を有する混合物を生成することが予想される。

## 【0052】

## 例15～19

表V中の例15～19のそれぞれに関して示した基材コポリエステルを、除湿乾燥機中で65において12時間予備乾燥させ、30mmのWerner-Pfeiderer 40:1 L/D同方向回転型二軸スクリュー押出機を用いて、可塑剤ネオペンチルグリコールジベンゾエートと配合した。押出組成物はこれ以上乾燥せずに、150の設定ロール温度においてFarrel 11二本ロール機上に置いた。10分後、ポリエステル組成物をミルから取り出し、ロール温度が110～120の範囲である3-ロール縦型カレンダースタックを通して、厚さ0.254mmのフィルムを生成した。 $T_g$ 及び $T_m$ を含むフィルムの性質を、表Vに要約する。例15～17は、本発明の実施例である。例18及び19は23超の $T_g$ を有するが、更に可塑剤を添加することによって、 $T_g$ は低下する。詳細には、Foxの式を用いると、例19と同じ基材コポリエステルを用いるポリエステル組成物の $T_g$ は、可塑剤がネオペンイルグリコールジベンゾエート22重量%である場合には23未満であると予測される。

## 【0053】

## 【表7】

10

20

30

40

表V

	例(実施例)				
	15	16	17	18	19
基材コポリエステル(重量%)					
PETG 6763 <sup>1</sup>	35			42.5	85
Eastobond <sup>2</sup>	35	35		42.5	
Embrace <sup>3</sup>		35	70		
ネオペンチルグリコールジベンゾエート (重量%)	30	30	30	15	15
DSCによるTg (°C)	10	5	12	30	39
DSCによるTm (°C)	154	166	170	170	172

10

20

30

## 【0054】

<sup>1</sup> テレフタル酸 100モル%の二酸成分並びに 1,4-シクロヘキサンジメタノール 31 モル%及びエチレングリコール 69モル%のグリコール成分からなるコポリエステル。

<sup>2</sup> テレフタル酸 100モル%の二酸成分並びにジエチレングリコール 37モル%及びエチレングリコール 63モル%のグリコール成分からなるコポリエステル。

<sup>3</sup> テレフタル酸 100モル%の二酸成分並びに 1,4-シクロヘキサンジメタノール 20 モル%、ジエチレングリコール 9モル%及びエチレングリコール 71モル%のグリコール成分からなるコポリエステル。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0055】

【図1】例1～4の動的機械的熱分析(DMTA)曲線である。

【図2】例5～8のDMTA曲線である。

【図3】例9～12のDMTA曲線である。

【図1】

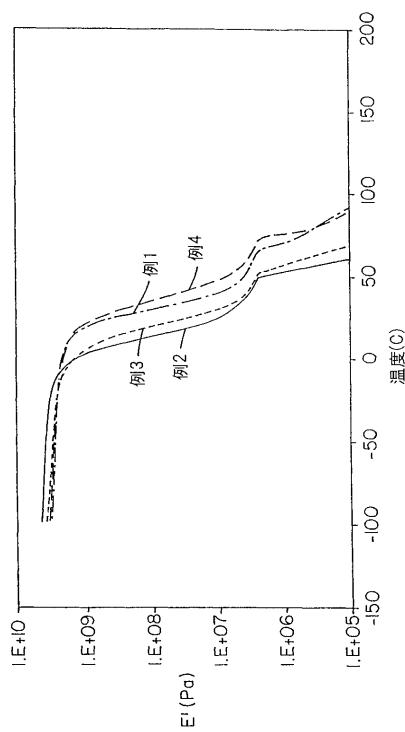


Fig. 1

【図2】

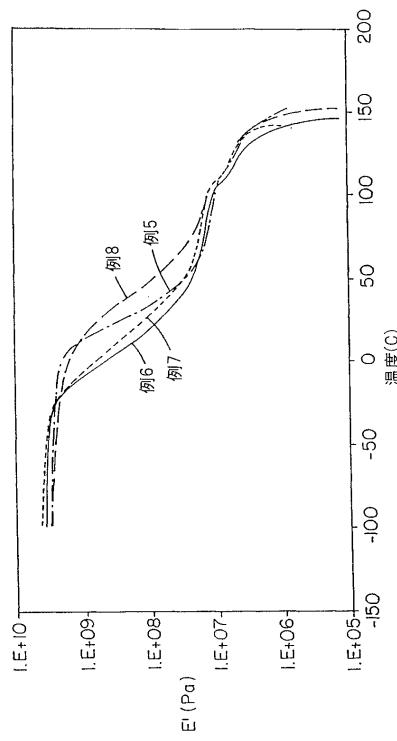


Fig. 2

【図3】

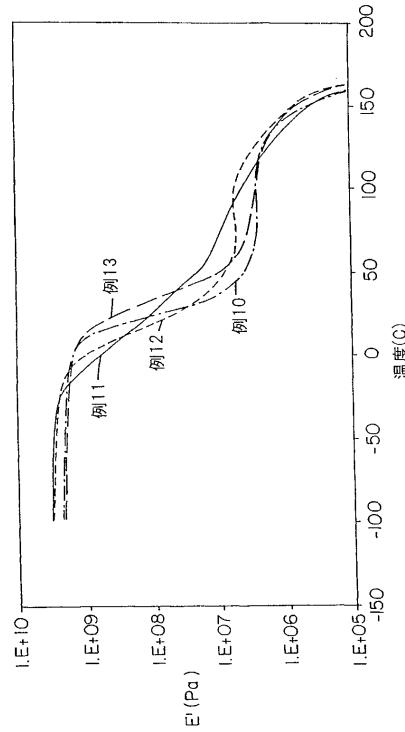


Fig. 3

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
24 October 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/083769 A1**

(51) International Patent Classification: C08J 5/18, C08K 5/00, C08J 3/18, C08L 67/02, B29D 7/01

Douglas; 178 Gatewood Road, Surgeonville, TN 37873 (US). PINER, Rodney, Layne; 212 Hidden Acres Road, Kingsport, TN 37664 (US). GILMER, John, Walker; 2624 Wildwood Drive, Kingsport, TN 37660 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/10316

(74) Agent: TUBACH, Cheryl, J.; P.O. Box 511, Kingsport, TN 37662-5075 (US).

(22) International Filing Date: 4 April 2002 (04.04.2002)

(81) Designated States (national): BR, CN, JP, KR, MX.

(25) Filing Language:

English

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CII, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:  
60/282,996 11 April 2001 (11.04.2001) US  
10/086,905 28 February 2002 (28.02.2002) US

(71) Applicant: EASTMAN CHEMICAL COMPANY [USUS]; 100 North Eastman Road, Kingsport, TN 37660 (US).

Published:

with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(72) Inventors: MOSKALA, Eric, Jon; 212 West Dickson Place, Kingsport, TN 37664 (US). HORTON, Kevin,

**WO 02/083769 A1**

(54) Title: FILMS PREPARED FROM PLASTICIZED POLYESTERS

(57) Abstract: A film or sheet having a glass transition temperature below about 23°C and a melting temperature greater than about 120°C is prepared by first preparing a polyester composition of about 50 to about 95 weight percent of a base copolyester having a melting temperature of less than about 220°C and exhibiting more than about 1 percent crystallinity after annealing for 2000 minutes at a temperature of which the base copolyester has a maximum crystallization rate; and about 5 to about 50 weight percent of a plasticizer suitable for use with the base copolyester. The polyester composition is formed into a film or sheet. During formation of the film or sheet or afterwards, crystallization is induced to provide a soft and flexible film or sheet.

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 1 -

**FILMS PREPARED FROM PLASTICIZED POLYESTERS**

5

TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to the preparation of flexible films or sheets from plasticized polyester compositions. More particularly, this invention  
10 relates to the preparation of such films or sheets that undergo induced crystallization, such as via calendering.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Certain polymeric materials such as poly(vinyl chloride) (PVC) and  
15 cellulose esters such as cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate must be plasticized to be processed into molded or extruded objects. Most other thermoplastic resins such as polyesters, polyamides and polyolefins do not typically contain a plasticizer when processed in the molten state to form rigid molded or extruded objects.  
20 However, the use of plasticizers in polyester compositions has been disclosed for various applications.

U.S. Patent No. 4,450,250 to McConnell et al. describes adhesive compositions based on amorphous or crystallizable polyesters having a melting point in the range of 80 to 230°C containing 1 to 35 weight percent  
25 of selected plasticizers.

U.S. Patent No. 4,340,526 to Petke et al. describes hot melt adhesive compositions based on certain terephthalate and 1,4-cyclohexanedicarboxylate polyesters containing 10 to 35 weight percent of benzoate or phthalate plasticizers. The plasticizers are present to lower the

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 2 -

melt viscosity of the polyesters in order to facilitate their use as hot melt adhesives.

Japan Patent No. 02 986197 to Kiyomi et al. describes extruded flat or tubular film based on polyesters plasticized with 1 to 40 parts of several types of plasticizer per 100 parts of polyester, i.e. up to 28 weight percent plasticizer in overall composition. Many of the plasticizers cited are of an aliphatic nature. The films are used as shrink films.

U.S. Patent No. 5,624,987 to Brink et al. describes polyester compositions comprising a blend of poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate) (PCT) copolymers containing at least 80 mole percent of 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) and 0.5 to 25 weight percent of one or more polyalkylene ethers. These ethers decrease the glass transition temperature (Tg) of the polyester, increase the rate of crystallization and allow the use of low molding temperatures.

U.S. Patent No. 5,824,398 to Shih describes heat shrinkable film or sheet comprising 90 to 99 weight percent of a polyester having a Tg in the range of 40 to 150°C and comprising at least 80 mole percent of aromatic dicarboxylic acids having 8 to 14 carbon atoms and at least 10 mole percent CHDM and 1 to 10 weight percent of a monoglyceride having 5 to 35 carbon atoms. The monoglyceride lowers the Tg of the blend.

U.S. Patent No. 4,391,938 to Memon describes polyethylene terephthalate (PET) compositions containing 1 to 10 weight percent of an additive to improve the crystallization rate of the polyester and to improve the surface appearance of molded parts. Additives include certain plasticizers, fast crystallizing polyesters such as poly(butylene terephthalate) (PBT), glass fibers and talc, which would act as a nucleation agent in PET.

Anonymous Research Disclosure 23314, September 1983, describes polyester compositions having improved gas barrier properties for use in making film or sheet. The polyesters contain 80 to 99 weight percent

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 3 -

- of a homo or copolyester containing an aromatic dicarboxylic acid such as terephthalic acid and one or more glycols containing 2 to 12 carbon atoms and 1 to 20 weight percent of benzoic acid esters or phthalic acid esters.
- Great Britain Patent No. 815,991 to Goodale et al. describes a process for making dibenzoate esters from glycols and butyl benzoate using a calcium oxide ester exchange catalyst. These esters are reported to be plasticizers for PVC resins.
- U.S. Patent No. 3,186,961 to Sears describes polycarbonate resins plasticized with a wide range of plasticizers. The molten blends must be quenched to achieve the desired properties. The presence of the plasticizer increases the rate of crystallization of the polycarbonate.
- U.S. Patent No. 2,044,612 to Jaeger describes plasticizers for several polymeric materials such as cellulose esters, phenol/formaldehyde resins, urea resins and the like.
- Great Britain 1,323,478 (1973) assigned to Stamicarbon N.V. describes the preparation of dibenzoate plasticizers for use in PVC and poly(vinyl acetate) compositions
- In the manufacture of film and sheet, processes such as calendering and extrusion are used to produce film and sheet from a wide variety of plastics. Calendering in particular is used to produce film and sheet from plastics such as plasticized and rigid PVC compositions. On a smaller scale, other thermoplastic polymers such as thermoplastic rubbers, certain polyurethanes, talc-filled polypropylene, acrylonitrile/butadiene/styrene terpolymers (ABS resins) and chlorinated polyethylene are sometimes processed by calendering methods. U.S. Patent No. 6,068,910 to Flynn et al. discloses the feasibility of calendering certain polyesters having a crystallization half time from the molten state of at least 5 minutes to provide film and sheet. Although this patent recognized the need for processing aids to prevent molten polymer from sticking to the calender rolls, large concentrations of plasticizers were not used.

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 4 -

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

A process for preparing a film or sheet having a glass transition temperature below about 23°C and a melting temperature greater than about 120°C comprises the steps of:

- 5           (a) preparing a polyester composition comprising  
              (i) about 50 to about 95 weight percent of a base  
              copolyester having a melting temperature of less than about 220°C  
              and exhibiting more than 1 percent crystallinity after annealing for  
              2000 minutes at a temperature of which the base copolyester has a  
              maximum crystallization rate, and  
              (ii) about 5 to about 50 weight percent of a plasticizer  
              suitable for use with the base copolyester;  
              (b) forming the polyester composition into a film or sheet; and  
              (c) inducing crystallization during step (b) or after step (b).
- 10          In another embodiment, a film or sheet has a glass transition  
              temperature below about 23°C and a melting temperature greater than  
              about 120°C and comprises a polyester composition comprising  
              (a) about 50 to about 95 weight percent of a base copolyester  
              having a melting temperature of less than about 220°C and exhibiting more  
              than 1 percent crystallinity after annealing for 2000 minutes at a  
              temperature of which the base copolyester has a maximum crystallization  
              rate and  
              (b) about 5 to about 50 weight percent of a plasticizer suitable for  
              use with the base copolyester.

25           BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a dynamic mechanical analysis, DMTA, curve of  
Examples 1 to 4.

Figure 2 is a DMTA curve of Examples 5 to 8.

30          Figure 3 is a DMTA curve of Examples 9 to 12.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

This invention relates to a process for preparing a film or sheet from a plasticized polyester composition. Unexpectedly the film or sheet formed is soft and flexible having a glass transition temperature ( $T_g$ ) below about 23°C, preferably below about 0°C, and a crystalline melting point ( $T_m$ ) above about 120°C, preferably above about 140°C. To obtain such a film or sheet the plasticized polyester composition undergoes induced crystallization either during or after the formation of the film or sheet. More specifically, the process for preparing the film or sheet of the present invention comprises the steps of:

- (a) preparing the polyester composition that comprises a base copolyester and a plasticizer;
- (b) forming the polyester composition into a film or sheet; and
- (c) inducing crystallization during step (b) or after step (b).

The polyester composition comprises about 50 to about 95 weight percent, preferably about 50 to about 80 weight percent and more preferably about 60 to about 75 weight percent, of the base copolyester and about 5 to about 50 weight percent, preferably about 20 to about 50 weight percent and more preferably about 25 to about 40 weight percent, of the plasticizer or combination of plasticizers suitable for use with the base copolyester. The base copolyester has a melting temperature of less than about 220°C and exhibits more than about 1 percent crystallinity after annealing for 2000 minutes at a temperature of which the base copolyester has a maximum crystallization rate.

The base copolyester of the polyester composition preferably comprises (i) a diacid component comprising residues of at least about 80 mole percent of a primary diacid selected from terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic acid or mixtures thereof and (ii) a diol component comprising residues of at least about 80 mole percent of at least one primary diol containing 2 to

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 6 -

about 10 carbon atoms. The diacid component is based on 100 mole percent and the diol component is based on 100 mole percent.

Any of the various isomers of naphthalenedicarboxylic acid or mixtures of isomers may be used but the 1,4-, 1,5-, 2,6- and 2,7-isomers are preferred. Also, cis, trans or cis/trans isomer mixtures of 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid may be used. The diacid component may be modified with up to about 20 mole percent of a modifying diacid containing from about 4 to about 40 carbon atoms, such as succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebacic acid, azelaic acid, dimer acid,

10 sulfoisophthalic acid or mixtures thereof.

For the diol component of the base copolyester, the preferred primary diol includes ethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol or mixtures thereof. More preferably, the primary diol comprises residues of from about 10 to 100 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) and from about 90 to 0 mole percent ethylene glycol. Even, more preferably, the primary diol comprises residues of from about 10 to about 40 mole percent CHDM and from about 90 to about 60 mole percent ethylene glycol. The diol residue component may also be modified with up to about 20 mole percent of other diols. Suitable modifying diols include 1,3-propanediol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol, 1,3-CHDM or mixtures thereof. Also small amounts of polyalkylene glycols such as polyethylene glycol, polypropylene glycol, and polytetramethylene glycol may be used if desired. The CHDM moiety may be as the cis, trans or cis/trans mixture of isomers.

Sometimes the melt viscosity and melt strength of the base copolyester are insufficient for suitable processing on calendering equipment. In these cases, the use of a melt strength enhancer is desirable such as by the addition of small amounts (about 0.1 to about 2.0 mole

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 7 -

percent) of a branching agent to the copolyester either during their initial preparation or during subsequent blending or feeding procedures prior to reaching the calendering equipment. Suitable branching agents include multifunctional acids or alcohols such as trimellitic acid, trimellitic anhydride, 5 pyromellitic dianhydride, trimethylolpropane, glycerol, pentaerythritol, citric acid, tartaric acid, and 3-hydroxyglutaric acid. These branching agents may be added directly to the copolyester or blended with the copolyester in the form of a concentrate as described in U.S. Pat. Nos. 5,654,347 and 10 5,696,176. It is also possible to use agents such as sulfolophthalic acid to increase the melt strength of the polyester to a desirable level as disclosed in U.S. Pat. No. 5,399,595.

The copolymers used in the present invention are readily prepared by melt phase techniques well known in the art. In addition, some of the copolymers may be made by a combination of melt phase and solid phase 15 polycondensation procedures also well known in the art. The inherent viscosity, IV, of useful polyesters will generally range from about 0.4 to about 1.5 dL/g and preferably about 0.6 to about 1.2 dL/g. IV measurements are generally made at 25°C using 0.50 gram of polymer in 100 mL of a solvent composed of 60 weight percent phenol and 40 weight 20 percent 1,1,2,2-tetrachloroethane.

The plasticizer for use in the present invention should be suitable for use with the copolyester. The presence of the plasticizer is quite beneficial to lower the processing temperature of the polyester, to prevent sticking to the rolls, to eliminate predrying of the polyester and to create elastomeric 25 materials having good mechanical properties. The preferred range of plasticizer content will depend on the properties of the base polyester and the plasticizer. In particular, the lower the Tg of the base copolyester and/or the plasticizer as predicted by the well-known Fox equation (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)), the lesser the amount of 30 plasticizer needed to obtain the polyester composition that produces a film

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 8 -

or sheet having a Tg below 23°C. For the polyester compositions described in Examples 1-13, the preferred range of plasticizer content is from about 20 to about 50 weight percent and more preferably from about 25 to about 40 weight percent.

- 5 Preferred plasticizers dissolve a film of the polyester to produce a clear solution at temperatures below about 160°C. This property of the plasticizer is referred to as its solubility. The procedure for determining whether a plasticizer has the appropriate solubility is as follows. Materials required for the test include a standard reference film of 5 mils (.127 mm) in  
10 thickness, a small vial, a heating block or oven and a plasticizer. The following steps are performed:
1. In the vial, place a piece of the film of a width of the vial and 1/2 inches long.
  2. Add the plasticizer to the vial until the film is covered completely.
  - 15 3. Place the vial with the film and plasticizer on a shelf to observe after one hour and again at 4 hours. Note the appearance of the film and liquid.
  4. After the ambient observation, place the vial in a heating block and allow the temperature to remain constant at 75°C for one hour and  
20 observe the appearance of the film and liquid.
  5. Repeat step 4 for each of the following temperatures (°C): 75, 100, 140, 150, and 160.

The results of several plasticizers tested for their solubility are set forth in Table 1 below. A value of 4 or greater over the temperature indicates that  
25 this plasticizer is candidate for use in the present invention.

- 9 -

Table 1

TEMPERATURE (°C)	23	75	100	140	150	160
<b>Adipic Acid Derivatives</b>						
Dicapryl adipate	1	1	1	1	2	2
Di-(2-ethylhexyl adipate)	1	1	1	1	2	2
Di(n-heptyl, n-nonyl) adipate	1	1	1	1	2	2
Disobutyl adipate	1	3	3	3	3	4
Diisodecyl adipate	1	1	1	1	1	1
Dinonyl adipate	1	1	1	1	1	2
Di-(tridecyl) adipate	1	1	1	1	1	1
<b>Azelaic Acid Derivatives</b>						
Di-(2-ethylhexyl azelate)	1	1	1	1	2	2
Diisodecyl azelate	1	1	1	1	1	1
Diisooctyl azelate	1	1	1	1	2	2
Dimethyl azelate	3	4	4	4	4	6
Di-n-hexyl azelate	1	1	2	2	3	3
<b>Benzoin Acid Derivatives</b>						
Diethylene glycol dibenzoate	4	4	4	6	6	6
Dipropylene glycol dibenzoate	3	3	4	4	4	6
Propylene glycol dibenzoate	1	3	4	6	6	6
Polyethylene glycol 200 dibenzoate	4	4	4	4	6	6
Neopentyl glycol dibenzoate	0	3	3	3	4	6
<b>Citric Acid Derivatives</b>						
Acetyl tri-n-butyl citrate	1	1	1	2	3	3
Acetyl triethyl citrate	1	2	2	2	3	3
Tri-n-Butyl citrate	1	2	3	3	3	3
Triethyl citrate	3	3	3	3	3	3
<b>Dimer Acid Derivatives</b>						
Bis-(2-hydroxyethyl dimerate)	1	1	1	1	2	3
<b>Epoxy Derivatives</b>						
Epoxidized linseed oil	1	2	2	2	3	3
Epoxidized soy bean oil	1	1	1	1	1	2

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 10 -

2-Ethylhexyl epoxytallate	1	1	1	1	3	3
<b>Fumaric Acid Derivatives</b>						
Dibutyl fumarate	2	2	3	3	3	3
<b>Glycerol Derivatives</b>						
Glycerol Tribenzoate	0	0	6	6	6	6
Glycerol triacetate	2	3	3	3	3	4
Glycerol diacetate monolaurate	1	2	2	2	2	4
<b>Isobutyrate Derivative</b>						
2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol, Diisobutyrate	1	1	1	1	3	3
Texanol diisobutyrate	1	2	2	2	2	4
<b>Isophthalic Acid Derivatives</b>						
Dimethyl isophthalate	0	5	5	6	6	6
Diphenyl isophthalate	0	0	0	0	0	0
Di-n-butylphthalate	2	3	3	3	3	3
<b>Lauric Acid Derivatives</b>						
Methyl laurate	1	2	3	3	3	3
<b>Linoleic Acid Derivative</b>						
Methyl linoleate, 75%	1	1	2	3	3	3
<b>Maleic Acid Derivatives</b>						
Di-(2-ethylhexyl) maleate	1	1	2	3	3	3
Di-n-butyl maleate	2	3	3	3	3	3
<b>Mellitates</b>						
Tricapryl trimellitate	1	1	1	1	1	1
Triisodecyl trimellitate	1	1	1	1	1	1
Tri-(n-octyl,n-decyl) trimellitate	1	1	1	1	1	1
Trisonyl trimellitate	1	1	1	1	1	1
<b>Myristic Acid Derivatives</b>						
Isopropyl myristate	1	1	1	2	3	3
<b>Oleic Acid Derivatives</b>						
Butyl oleate	1	1	1	2	3	3
Glycerol monooleate	0	1	1	1	3	3
Glycerol trioleate	1	1	1	1	2	2
Methyl oleate	1	1	2	2	3	3
n-Propyl oleate	1	1	1	2	3	3

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 11 -

	1	1	1	2	3	3
<b>Tetrahydrofurfuryl oleate</b>						
<b>Palmitic Acid Derivatives</b>						
Isopropyl palmitate	1	1	1	1	2	3
Methyl palmitate	0	1	1	2	3	3
<b>Paraffin Derivatives</b>						
Chloroparaffin, 41% C1	1	1	2	2	2	3
Chloroparaffin, 50% C1	1	2	3	3	3	3
Chloroparaffin, 60% C1	1	5	6	6	6	6
Chloroparaffin, 70% C1	0	0	0	0	0	0
<b>Phosphoric Acid Derivatives</b>						
2-Ethylhexyl diphenyl phosphate	2	3	3	3	4	4
Isodecyl diphenyl phosphate	1	2	3	3	3	3
t-Butylphenyl diphenyl phosphate	1	3	3	4	6	6
Tri-butoxyethyl phosphate	1	2	3	4	4	4
Tributyl phosphate	2	3	3	3	3	3
Tricresyl phosphate	1	3	3	4	6	6
Triphenyl phosphate	0	4	4	6	6	6
<b>Phthalic Acid Derivatives</b>						
Butyl benzyl phthalate	2	3	3	6	6	6
Texanol benzyl phthalate	2	2	2	2	2	4
Butyl octyl phthalate	1	1	2	2	3	3
Dicapryl phthalate	1	1	1	1	2	2
Dicyclohexyl phthalate	0	1	2	2	4	5
Di-(2-ethylhexyl) phthalate	1	1	1	2	3	3
Diethyl phthalate	4	4	4	6	6	6
Dihexyl phthalate	1	2	3	3	3	3
Diisobutyl phthalate	1	3	3	3	3	5
Diisodecyl phthalate	1	1	1	1	2	2
Diisooctyl phthalate	1	1	2	3	3	3
Diisononyl phthalate	1	1	1	1	2	3
Diisooctyl phthalate	1	1	2	2	3	3
Dimethyl phthalate	1	5	6	6	6	6
Ditridecyl phthalate	1	1	1	1	2	3
Diundecyl phthalate	1	1	1	2	2	2

- 12 -

Ricinoleic Acid Derivatives						
Butyl ricinoleate	1	1	2	3	3	3
Glycerol tri(acetyl) ricinoleate	1	1	1	2	1	1
Methyl acetyl ricinoleate	1	1	2	3	3	3
Methyl ricinoleate	1	2	3	3	3	4
n-Butyl acetyl ricinoleate	1	1	1	2	3	3
Propylene glycol ricinoleate	1	1	3	3	4	4
Sebacic Acid Derivatives						
Dibutyl sebacate	1	2	3	3	3	3
Di-(2-ethylhexyl) sebacate	1	1	1	2	2	3
Dimethyl sebacate	0	4	4	6	6	6
Stearic Acid Derivatives						
Ethylene glycol monostearate	0	1	2	3	3	3
Glycerol monostearate	0	0	1	2	2	2
Isopropyl isostearate	3	3	3	6	6	6
Methyl stearate	0	1	2	2	2	3
n-Butyl stearate	1	1	2	3	3	3
Propylene glycol monostearate	0	1	1	2	2	3
Succinic Acid Derivatives						
Diethyl succinate	3	3	4	5	6	6
Sulfonic Acid Derivatives						
N-Ethyl o,p-toluenesulfonamide	2	5	6	6	6	6
o,p-toluenesulfonamide	0	0	0	6	6	6

## Key:

0 = Plasticizer is a solid at this temperature

1 = Plasticizer is liquid, yet nothing happening to the film

2 = film has begun to haze

3 = film has swollen

4 = film has begun to change as disintegrating off and/or liquid becoming hazy

5 = no longer a film, liquid is hazy

6 = liquid is clear

5

10

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 13 -

A similar test to that above can be referenced in "The Technology of Plasticizers", by J. Kern Sears and Joseph R. Darby, published by Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons, New York, 1982, pp 136-137. In this test, a grain of the polymer is placed in a drop of plasticizer on a heated microscope stage. If the polymer disappears, then it is solubilized.

The plasticizers that are most effective at solubilizing the polyester have a solubility of greater than 4 according to Table 1 and can also be classified according to their solubility parameter. The solubility parameter, or square root of the cohesive energy density, of a plasticizer can be calculated by the method described by Coleman et al., *Polymer* 31, 1187 (1990), herein incorporated by reference. The most preferred plasticizers will have a solubility parameter ( $\delta$ ) in the range from about 9.5 to about 13.0  $\text{cal}^{0.5}\text{cm}^{-1.5}$ . Table 2 demonstrates that plasticizers with a solubility parameter within this range solubilize the polyester while those plasticizers with a solubility parameter outside of this range are much less effective. In general, higher molecular weight plasticizers are preferred to prevent smoking and loss of plasticizer during the calendering process.

Table 2

Plasticizer	$\delta$ ( $\text{cal}^{0.5}\text{cm}^{-1.5}$ )	Solubility @ 160°C from Table 1
Glycerol diacetate monolaurate	8.1	4
Texanol diisobutyrate	8.4	4
Di-2-ethylhexyladipate	8.5	2
Trioctytrimellitate	8.8	1
Di-2-ethylhexylphthalate	8.9	2
Texanol benzyl phthalate	9.5	4
Neopentyl glycol dibenzoate	9.8	6
Dipropylene glycol dibenzoate	10.0	6
Butyl benzyl phthalate	10.1	6

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 14 -

Propylene glycol dibenzoate	10.3	6
Diethylene glycol dibenzoate	10.3	6
Glycerol tribenzoate	10.6	6

Particular plasticizers suitable for use in the present invention include esters based on an acid moiety selected from phthalic acid, adipic acid, trimellitic acid, benzoic acid, azelaic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, 5 butyric acid, glutaric acid, citric acid and phosphoric acid. The alcohol moiety is selected from aliphatic, cycloaliphatic or aromatic alcohols containing from about 1 to about 20 carbon atoms. Suitable alcohol moieties include those based on methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, stearyl alcohol, lauryl alcohol, phenol, benzyl alcohol, 10 ethylene glycol, neopentyl glycol, CHDM, and diethylene glycol.

In step (b) and (c) of the present invention the polyester composition is respectively formed into a film or sheet and crystallization is induced. Inducing crystallization may be done either during or after forming the film or sheet. In one preferred embodiment, forming of the film or sheet occurs 15 by melt extrusion or cast extrusion and inducing crystallization occurs after forming by stretching. In another preferred embodiment, forming of the film or sheet occurs by melt extrusion or cast extrusion and inducing crystallization occurs after forming by annealing at a temperature greater than the glass transition temperature of the film and less than melting 20 temperature of the base copolyester. In still another preferred embodiment, forming of the film or sheet and inducing crystallization occur together during step (b) by calendering or blown film extrusion.

The most preferred embodiment of the present invention is a process for preparing a film or sheet comprising the steps of:

- 25 (a) preparing a polyester composition comprising  
(i) about 50 to about 80 weight percent of a base copolyester having a melting temperature of less than about 220°C

- 15 -

and a glass transition temperature of greater than about 60°C and exhibiting more than about 1 percent crystallinity after annealing for 2000 minutes at a temperature of which the base copolyester has a maximum crystallization rate, and

- 5 (ii) about 20, preferably about 25, to about 50 weight percent of a plasticizer suitable for use with the base copolyester.
- (b) forming the polyester composition into a film or sheet; and
- (c) inducing crystallization during step (b) or after step (b);
- wherein after step (c) the film or sheet has a glass transition temperature
- 10 below about 23°C and a melting temperature greater than about 140°C. In such a process the base copolyester preferably comprises a diacid component comprising residues of at least 80 mole percent of a primary diacid selected from the group consisting of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic
- 15 acid and mixtures thereof and a diol component comprising residues of about 10 to about 40 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol and about 90 to 60 mole percent ethylene glycol, wherein the diacid component is based on 100 mole percent and the diol component is based on 100 mole percent. The plasticizer is preferably selected from the group consisting of
- 20 neopentyl glycol dibenzoate, diethylene glycol dibenzoate, butyl benzyl phthalate; Texanol benzyl phthalate.

In another embodiment of the present invention, a film or sheet has a glass transition temperature below about 23°C, preferably below about 0°C, and a melting temperature greater than about 120°C, preferably greater than about 140°C; and comprises a polyester composition comprising (a) about 50 to about 95 weight percent of a base copolyester having a melting temperature of less than about 220°C and exhibiting more than about 1 percent crystallinity after annealing for 2000 minutes at a temperature of which the base copolyester has a maximum crystallization rate and (b)

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 16 -

about 50 to about 5 weight percent of a plasticizer suitable for use with the base copolyester.

Preferably, base copolyester comprises a diacid component comprising residues of at least about 80 mole percent of a primary diacid selected from the group consisting of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic acid and mixtures thereof and a diol component comprising residues of at least 80 mole percent of at least one primary diol containing 2 to about 10 carbon atoms, wherein the diacid component is based on 100 mole percent and the diol component is based on 100 mole percent.

Preferably, the plasticizer presenting the film or sheet is present in an amount of from about 20 weight percent to about 50 weight percent. The plasticizer is preferably selected from one that dissolves a 5-mil thick film of the base copolyester to produce a clear solution at a temperature below 160°C. More preferably, the plasticizer is selected from one that has a solubility parameter in the range from about 9.5 to about 13.0 cal<sup>0.5</sup>cm<sup>-1.5</sup>.

More preferably, base copolyester comprises a diacid component comprising residues of at least about 80 mole percent of a primary diacid selected from the group consisting of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic acid and mixtures thereof and a diol component comprising residues of about 10 to about 40 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol and about 60 to 90 mole percent ethylene glycol, wherein the diacid component is based on 100 mole percent and the diol component is based on 100 mole percent. The plasticizer is selected from the group consisting of neopentyl glycol dibenzoate, diethylene glycol dibenzoate, butyl benzyl phthalate; and texanol benzyl phthalate.

This invention can be further illustrated by the following examples of preferred embodiments thereof, although it will be understood that these examples are included merely for purposes of illustration and are not

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 17 -

intended to limit the scope of the invention unless otherwise specifically indicated.

EXAMPLES5    Examples 1-9

A polyester, which contains an acid component of 100 mole % terephthalic acid and a glycol component of 31 mole % 1,4-cyclohexanedimethanol and 69 mole % ethylene glycol and has an IV of 0.76 dL/g, a weight average molecular weight of 40400 g/mol and a Tg of 10 about 78°C, was pre-dried at 65°C for 12 hours in a dehumidified dryer and compounded with various plasticizers, as listed in Table 3, using a 30-mm Werner-Pfleiderer 40:1 L/D co-rotating twin screw extruder. Without additional drying, the extruded compositions were then formed into films having a thickness of 0.254 mm using a 25.4-mm Killion extruder fitted with 15 a 152-mm film die. The films were subsequently annealed in a vacuum oven at 100°C for 90 minutes. Properties of the films including Tg, Tm, and weight average molecular weight before (Comparative Examples 1-4) and after (Illustrative Examples 5-8) the annealing process are summarized in Table 3. Examples 1 to 4 display a Tg below 23°C as measured by 20 differential scanning calorimetry, DSC, at a heating rate of 20°C/min. Examples 1-4 show no Tm. The annealed compositions, Examples 5-8, exhibit a Tg below 23°C as well as a Tm between 140°C and 170°C.

Dynamic mechanical thermal analysis, DMTA, curves of Examples 1 to 4 are presented in Figure 1. All DMTA experiments were performed at 25 an operating frequency of 16 Hz and a heating rate of 10°C/minute. Below the onset of the Tg, the compositions possess a high modulus indicative of a rigid material. During the transition from glass to rubber, the modulus falls precipitously. This region of the DMTA curve is commonly referred to as the leathery region because of the texture and feel of the material. At the 30 end of the glass transition region, the DMTA curves display a short plateau

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 18 -

that extends to between 50 and 80°C, which is followed by a drop in modulus due to viscous flow. This plateau defines the temperature regime where the composition is soft, flexible and rubber-like. Thus, the utility of Examples 1 to 4 is severely limited to a narrow range of temperatures above T<sub>g</sub> defined by the short rubbery plateau.

DMTA curves of Examples 5 to 8 are presented in Figure 2. Below the onset of T<sub>g</sub>, the compositions possess a modulus similar to that of the non-annealed samples. The transition from glass to rubber in the annealed samples occurs over a broader range than in the non-annealed samples.

At the end of the glass transition region, the DMTA curves display a plateau that extends to about 150°C, approximately 70°C beyond the end of the rubbery plateau for the non-annealed samples. Consequently, the utility of Examples 5 to 8 now extends well beyond that for Examples 1 to 4. These results are totally unexpected.

15

Table 3

	Comparative Examples				Illustrative Examples			
	1	2	3	4	5	6	7	8
Base Copolyester (wt %)	70	70	70	70	70	70	70	70
Neopentyl glycol dibenzoate (wt%)	30				30			
Diethylene glycol dibenzoate (wt%)		30				30		
Butyl Benzyl Phthalate (wt%)			30				30	
Texanol Benzyl Phthalate (wt%)				30				30
T <sub>g</sub> (°C) by	16	-3	5	18	14	-23	-24	16

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 19 -

DSC								
Tm (°C) by DSC	-	-	-	-	155	145	150	155
Weight Avg. Molecular Weight by GPC (g/mol)	39000	39400	39000	38000	39000	38600	38500	39800

Example 9

The polyester composition of Example 9, with data summarized in Table 4, was prepared the same as Example 1. This example shows the properties of an extruded film that was subsequently subjected to a 3x3 biaxial stretch at 23°C to effect crystallization. The resulting film displays a Tg below 23°C and a Tm of 151°C. Both induced crystallization by annealing and stretching result in a film of the present invention that is soft and flexible at room temperature.

10

Examples 10-13

The same base copolyester of Example 1 was pre-dried at 65°C for 12 hours in a dehumidified dryer and compounded with various plasticizers, as listed in Table 4, using a 30-mm Werner-Pfleiderer 40:1 L/D co-rotating 15 twin screw extruder. Without additional drying, the extruded compositions were placed on a Farrell two-roll mill at a set roll temperature of 150°C. After 10 minutes, the polyester composition was removed from the mill and fed through a 3-roll vertical calendering stack with roll temperatures ranging from 110-120°C to produce 0.254-mm thick films. Properties of the films, 20 including Tg, Tm, and weight average molecular weight, are summarized as illustrative Examples 10-13 in Table 4. Each example has a Tg below 23°C and a Tm between 150°C and 165°C.

DMTA curves of Examples 9 to 12 are presented in Figure 3. Each example displays a rubbery plateau that extends beyond 150°C. Thus,

- 20 -

films are formed with a Tg below 23°C and rubber-like properties up to 150°C. These results are totally unexpected.

Table 4

	Illustrative Examples				
	9	10	11	12	13
Base Copolyester (wt %)	70	70	70	70	70
Neopentyl glycol dibenzoate (wt%)		30			
Diethylene glycol dibenzoate (wt%)	30		30		
Butyl Benzyl Phthalate (wt%)				30	
Texanol Benzyl Phthalate (wt%)					30
Tg (°C) by DSC	-19	8	-17	-9	15
Tm (°C) by DSC	151	164	164	163	166
Weight Average Molecular Weight by GPC	39400	38900	38500	37800	39200

5

\*Examples 10-13 contain 0.50 wt % of a fatty acid ester release additive.

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 21 -

Example 14

The base copolyester of Example 1 was compounded with glycerol tribenzoate at 15 weight percent and 30 weight percent. The Tg of the 30 weight percent polyester composition was 32°C. Utilizing the Fox equation 5 for predicting the Tg of polymer/plasticizer and polymer/polymer mixtures, a 40 weight percent glycerol tribenzoate polyester composition is expected to produce a mixture with a Tg below 23°C.

Examples 15-19

10 A base copolyester, as shown for each Example 15-19 in Table 5, was pre-dried at 65°C for 12 hours in a dehumidified dryer and compounded with the plasticizer neopentyl glycol dibenzoate using a 30-mm Werner-Pfleiderer 40:1 L/D co-rotating twin screw extruder. Without additional drying, the extruded compositions were placed on a Farrell two-roll mill at a set roll temperature of 150°C. After 10 minutes, the polyester 15 composition was removed from the mill and fed through a 3-roll vertical calendering stack with roll temperatures ranging from 110-120°C to produce 0.254-mm thick films. Properties of the films, including Tg and Tm are summarized in Table 5. Examples 15-17 are illustrative examples of the 20 present invention. While Examples 18 and 19 have a Tg greater than 23°C, the addition of more plasticizer would lower the Tg. In particular, utilizing the Fox equation, the Tg of a polyester composition utilizing the same base copolyester of Example 19 is predicted to be below 23°C at 22 weight percent neopentyl glycol dibenzoate plasticizer.

Table 5

Base Copolyester (wt%)	Examples				
	15	16	17	18	19
PETG 6763 <sup>1</sup>	35			42.5	85
Eastobond <sup>2</sup>	35	35		42.5	
Embrace <sup>3</sup>		35	70		
Neopentyl glycol dibenzoate (wt%)	30	30	30	15	15
Tg (°C) by DSC	10	5	12	30	39
Tm (°C) by DSC	154	166	170	170	172

<sup>1</sup>copolyester of a diacid component of 100 mole % terephthalic acid and a glycol component of 31 mole % 1,4-cyclohexanedimethanol and 69 %

5 percent ethylene glycol

<sup>2</sup>copolyester of a diacid component of 100 mole % terephthalic acid and a glycol component of 37 mole % diethylene glycol and 63 mole % ethylene glycol

<sup>3</sup>copolyester of a diacid component of 100 mole % terephthalic acid and a glycol component of 20 mole % 1,4-cyclohexanedimethanol, 9 mole %

diethylene glycol and 71 mole % ethylene glycol

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 23 -

CLAIMS

What is claimed is:

1. A process for preparing a film or sheet having a glass transition temperature below about 23°C and a melting temperature greater than about 120°C comprising the steps of:
  - (a) preparing a polyester composition comprising
    - (i) about 50 to about 95 weight percent of a base copolyester having a melting temperature of less than about 220°C
  - (b) forming the polyester composition into a film or sheet; and
  - (c) inducing crystallization during step (b) or after step (b).
2. The process of claim 1 wherein the film or sheet has a glass transition temperature below about 0°C.
3. The process of claim 2 wherein the film or sheet has a melting temperature greater than about 140°C.
4. The process of claim 1 wherein the film or sheet has a melting temperature greater than about 140°C.
5. The process of claim 1 wherein the polyester composition comprises from about 50 to about 80 weight percent of the base copolyester and from about 20 to about 50 weight percent of the plasticizer.

30

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 24 -

6. The process of claim 5 wherein the polyester composition comprises from about 60 to about 75 weight percent of the base copolyester and from about 25 to about 40 weight percent of the plasticizer.
- 5 7. The process of claim 1 wherein the base copolyester comprises  
(i) a diacid component comprising residues of at least about 80 mole percent of a primary diacid selected from the group consisting of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic acid and mixtures thereof and  
10 (ii) a diol component comprising residues of at least about 80 mole percent of at least one primary diol containing 2 to about 10 carbon atoms,  
based on 100 mole percent of the diacid component and 100 mole percent of the diol component.
- 15 8. The process of claim 7 wherein the diacid component further comprises residues of up to about 20 mole percent of a modifying diacid containing from about 4 to about 40 carbon atoms.
- 20 9. The process of claim 8 wherein the modifying diacid is selected from the group consisting of succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebamic acid, azelaic acid, dimer acid, sulfoisophthalic acid, and mixtures thereof.
- 25 10. The process of claim 7 wherein the primary diol is selected from the group consisting of ethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol and mixtures thereof.

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 25 -

11. The process of claim 7 wherein the primary diol comprises residues of from about 10 to 100 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol and from 0 to about 90 mole percent ethylene glycol.

5 12. The process of claim 11 wherein the primary diol comprises from about 10 to about 40 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol and about 60 to about 90 mole percent ethylene glycol.

10 13. The process of claim 12 wherein the plasticizer is present in an amount of about 20 to about 50 weight percent.

14. The process of claim 7 wherein the diol component further comprises residues of up to about 20 mole percent of a modifying diol selected from the group consisting of 1,3-propanediol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 15 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol, 1,3-cyclohexanedimethanol, and polyalkylene glycol.

15 16. The process of claim 1 wherein the plasticizer dissolves a 5-mil (.127 mm) thick film of the base copolyester to produce a clear solution at a temperature below 160°C.

20 17. The process of claim 1 wherein the plasticizer has a solubility parameter in the range from about 9.5 to about 13.0 cal<sup>0.5</sup>cm<sup>-1.5</sup>.

25 18. The process of claim 1 wherein the plasticizer is an ester based on (i) an acid moiety selected from the group consisting of phthalic acid, adipic acid, trimellitic acid, benzoic acid, azelaic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, butyric acid, glutaric acid, citric acid and phosphoric acid and

30

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 26 -

- (ii) an alcohol moiety selected from the group consisting of aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic alcohols containing from about 1 to about 20 carbon atoms.
- 5 18. The process of claim 17 wherein the alcohol moiety of the plasticizer is selected from the group consisting of methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, stearyl alcohol, lauryl alcohol, phenol, benzyl alcohol, ethylene glycol, neopentyl glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol, diethylene glycol.
- 10 19. The process of claim 1 wherein forming the film or sheet is by melt extrusion.
- 15 20. The process of claim 1 wherein forming the film or sheet is by cast extrusion.
21. The process of claim 1 wherein inducing crystallization is after step (b) and is by stretching.
- 20 22. The process of claim 1 wherein inducing crystallization is after step (b) and is by annealing at a temperature greater than the glass transition temperature of the film and less than melting temperature of the base copolyester.
- 25 23. The process of claim 1 wherein forming the sheet and inducing crystallization occur during step (b) by calendering or blown film extrusion.

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 27 -

24. A process for preparing a film or sheet comprising the steps of:
- (a) preparing a polyester composition comprising
- (i) about 50 to about 80 weight percent of a base copolyester having a melting temperature of less than about 220°C
- 5 and a glass transition temperature of greater than about 60°C and exhibiting more than about 1 percent crystallinity after annealing for 2000 minutes at a temperature of which the base copolyester has a maximum crystallization rate, and
- (ii) about 20 to about 50 weight percent of a plasticizer
- 10 suitable for use with the base copolyester.
- (b) forming the polyester composition into a film or sheet; and
- (c) inducing crystallization during step (b) or after step (b);
- and wherein after step (c) the film or sheet has a glass transition temperature below about 23°C and a melting temperature greater than
- 15 about 140°C.
- 25 25. The process of claim 24 wherein the base copolyester comprises a diacid component comprising residues of at least about 80 mole percent of a primary diacid selected from the group consisting of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic acid and mixtures thereof and a diol component comprising residues of about 10 to about 40 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol and about 60 to about 90 mole percent ethylene glycol, based on 100 mole percent of the diacid component and 100 mole percent of the diol component.
26. The process of claim 24 wherein the plasticizer is selected from the group consisting of neopentyl glycol dibenzoate, diethylene glycol dibenzoate, butyl benzyl phthalate; texanol benzyl phthalate.

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 28 -

27. A film or sheet having a glass transition temperature below about 23°C and a melting temperature greater than about 120°C and comprising a polyester composition comprising
- (a) about 50 to about 95 weight percent of a base copolyester
- 5 having a melting temperature of less than about 220°C and exhibiting more than about 1 percent crystallinity after annealing for 2000 minutes at a temperature of which the base copolyester has a maximum crystallization rate and
- (b) about 5 to about 50 weight percent of a plasticizer suitable for
- 10 use with the base copolyester.
28. The film or sheet of claim 27 wherein the base copolyester is present from about 50 to about 80 weight percent and the plasticizer is present from about 20 mole percent to about 50 weight percent.
- 15
29. The film or sheet of claim 27 wherein the base copolyester comprises
- (i) a diacid component comprising residues of at least about 80 mole percent of a primary diacid selected from the group consisting of
- 20 terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic acid and mixtures thereof and
- (ii) a diol component comprising residues of at least about 80 mole percent of at least one primary diol containing 2 to about 10 carbon atoms, wherein the diacid component is based on 100 mole percent and the
- 25 diol component is based on 100 mole percent.
30. The film or sheet of claim 29 wherein the diacid component comprises residues of up to about 20 mole percent of a modifying diacid containing from about 4 to about 40 carbon atoms.

30

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 29 -

31. The film or sheet of claim 30 wherein the modifying diacid is selected from the group consisting of succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebamic acid, azelaic acid, dimer acid, and sulfoisophthalic acid.
- 5 32. The film or sheet of claim 29 wherein the primary diol is selected from the group consisting of ethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol and mixtures thereof.
- 10 33. The film or sheet of claim 29 wherein the primary diol comprises residues of about 10 to 100 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol and 0 to about 90 mole percent ethylene glycol.
- 15 34. The film or sheet of claim 33 wherein the primary diol comprises from about 10 to about 40 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol and about 60 to about 90 mole percent ethylene glycol.
- 20 35. The film or sheet of claim 29 wherein the diol component comprises residues of up to about 20 mole percent of a modifying diol selected from the group consisting of 1,3-propanediol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pantanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pantanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol, 1,3-cyclohexanedimethanol, and polyalkylene glycol.
- 25 36. The film or sheet of claim 27 wherein the plasticizer dissolves a 5-mil thick film of the base copolyester to produce a clear solution at a temperature below 160°C.
37. The film or sheet of claim 27 wherein the plasticizer has a solubility parameter in the range from about 9.5 to about 13.0 cal<sup>0.5</sup>cm<sup>-1.5</sup>.

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 30 -

38. The film or sheet of claim 27 wherein the plasticizer is an ester based on
- (i) an acid moiety selected from the group consisting of phthalic acid, adipic acid, trimellitic acid, benzoic acid, azelaic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, butyric acid, glutaric acid, citric acid and phosphoric acid and
- (ii) an alcohol moiety selected from the group consisting of aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic alcohols containing from about 1 to about 20 carbon atoms.
- 10 39. The film or sheet of claim 38 wherein the alcohol moiety of the plasticizer is selected from the group consisting of methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, stearyl alcohol, lauryl alcohol, phenol, benzyl alcohol, ethylene glycol, neopentyl glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol, diethylene glycol.
- 15 40. The film or sheet of claim 27 wherein the film or sheet has a glass transition temperature below about 0°C.
- 20 41. The film or sheet of claim 40 wherein the film or sheet has a melting temperature greater than about 140°C.
- 25 42. The film or sheet of claim 27 wherein the film or sheet has a melting temperature greater than about 140°C.
- 20 43. A film or sheet having a glass transition temperature below about 23°C and a melting temperature greater than about 140°C and comprising a polyester composition comprising
- (a) about 50 to about 80 weight percent of a base copolyester having a melting temperature of less than about 220°C and a glass

WO 02/083769

PCT/US02/10316

- 31 -

transition temperature of greater than about 60°C and exhibiting more than about 1 percent crystallinity after annealing for 2000 minutes at a temperature of which the base copolyester has a maximum crystallization rate, and

- 5 (b) about 20 to about 50 weight percent of a plasticizer suitable for use with the base copolyester.

44. The film or sheet of claim 43 wherein the base copolyester comprises a diacid component comprising residues of at least 80 mole

- 10 percent of a primary diacid selected from the group consisting of terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, isophthalic acid and mixtures thereof and a diol component comprising residues of about 10 to about 40 mole percent 1,4-cyclohexanedimethanol and about 90 to 60 mole percent ethylene
- 15 glycol, wherein the diacid component is based on 100 mole percent and the diol component is based on 100 mole percent.

45. The film or sheet of claim 44 wherein the plasticizer is selected from the group consisting of neopentyl glycol dibenzoate, diethylene glycol

- 20 dibenzoate, butyl benzyl phthalate; texanol benzyl phthalate.

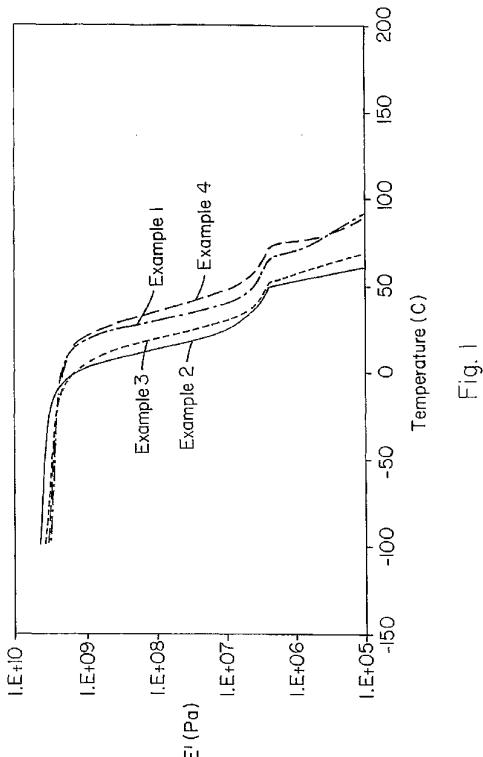


Fig. 1

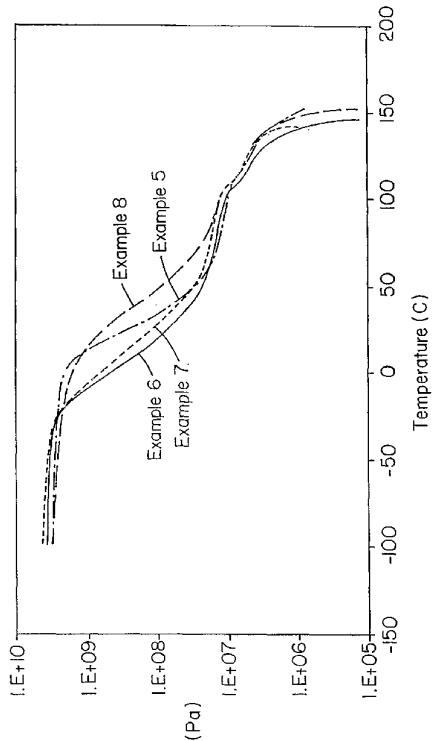


Fig. 2

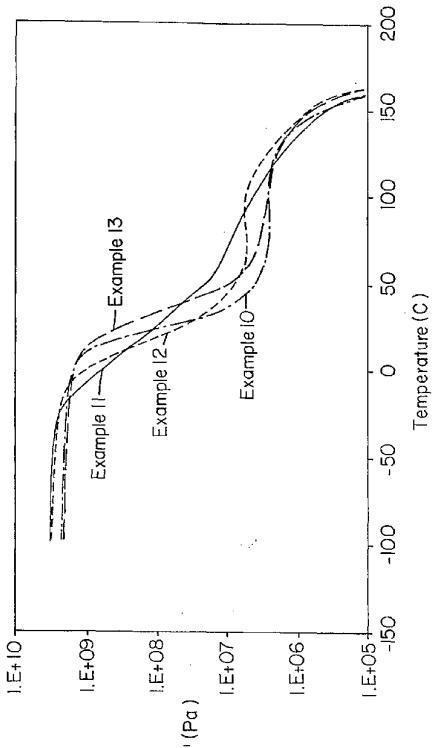


Fig. 3

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intc al Application No PCT/US 02/10316
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/18 C08K5/00 C08J3/18 C08L67/02 B29D7/01		
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) IPC 7 C08J C08K C08L B29D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 805 586 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 10 December 1958 (1958-12-10)	1-8,10, 13-30, 35-43
Y	page 1, line 13 -page 2, line 114; claims; examples	9,11,12, 31-34, 44,45
Y	WO 97 49757 A (EASTMAN CHEM CO) 31 December 1997 (1997-12-31) page 3, line 5 -page 8, line 25; claims	9,11,12, 31-34, 44,45
X	GB 805 587 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 10 December 1958 (1958-12-10)	1-8,10, 13-30, 35-43
Y	page 1, line 13 -page 3, line 10; claims; examples	9,11,12, 31-34, 44,45
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*B* earlier document but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*C* 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		
Date of the actual completion of the international search 8 July 2002		Date of mailing of the International search report 16/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Otegui Rebollo, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1995)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte... Application No. PCT/US 02/10316
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 10302 A (EASTMAN CHEM CO) 20 March 1997 (1997-03-20)  page 4, line 1 -page 11, line 7; claims ---	9,11,12, 31-34, 44,45
A	GB 805 588 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 10 December 1958 (1958-12-10)	1-8,10, 13-30, 35-43
Y	page 1, line 49 -page 2, line 120; claims ---	9,11,12, 31-34, 44,45
Y	WO 95 14734 A (EASTMAN CHEM CO) 1 June 1995 (1995-06-01)  page 6, line 17 -page 7, line 27 page 8, line 18-29; claims ---	9,11,12, 31-34, 44,45
X	WO 87 03291 A (EASTMAN KODAK CO) 4 June 1987 (1987-06-04)  page 2, line 35 -page 6, line 35; claims; examples 1,4 ---	1-16, 19-25, 27-37, 40-44
X	JP 04 117432 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 17 April 1992 (1992-04-17) cited in the application page 3, left-hand column, line 13 -page 4, left-hand column, line 13; claim ---	1-45
X	WO 99 47605 A (EASTMAN CHEM CO) 23 September 1999 (1999-09-23) cited in the application  page 6, line 14-30; claims ---	1-12, 14-16, 19,23, 27-37, 40-44
X	JP 08 283547 A (MARUYAMA KOGYO KK;KATSUTA KAKO KK; DU PONT TORAY CO LTD) 29 October 1996 (1996-10-29) page 2, column 1, line 47 -page 4, column 6, line 48; claims ---	1-4, 7-18,23, 38-43,45
X	WO 94 28061 A (ZENECA LTD ;HAMMOND TIMOTHY (GB); LIGGAT JOHN JAMIESON (GB); MONTA) 8 December 1994 (1994-12-08) page 2, line 5 -page 10, line 31; claims; examples ----	1-45

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/US 02/10316
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
GB 805586	A 10-12-1958	NONE		
WO 9749757	A 31-12-1997	EP 0909292 A1 21-04-1999 JP 10067923 A 10-03-1998 JP 2002514229 T 14-05-2002 WO 9749757 A1 31-12-1997 US 5824398 A 20-10-1998		
GB 805587	A 10-12-1958	NONE		
WO 9710302	A 20-03-1997	US 5624987 A 29-04-1997 AU 6916996 A 01-04-1997 EP 0850275 A1 01-07-1998 JP 11511500 T 05-10-1999 WO 9710302 A1 20-03-1997 US 5965648 A 12-10-1999 ZA 9607712 A 26-03-1997		
GB 805588	A 10-12-1958	NONE		
WO 9514734	A 01-06-1995	AU 678083 B2 15-05-1997 AU 1097195 A 13-06-1995 BR 9408143 A 12-08-1997 CA 2177620 A1 01-06-1995 CN 1141051 A ,B 22-01-1997 EP 0730621 A1 11-09-1996 JP 9505627 T 03-06-1997 WO 9514734 A1 01-06-1995 US 5534570 A 09-07-1996 US 5589126 A 31-12-1996		
WO 8703291	A 04-06-1987	EP 0247154 A1 02-12-1987 JP 63501725 T 14-07-1988 WO 8703291 A1 04-06-1987		
JP 04117432	A 17-04-1992	JP 2986197 B2 06-12-1999		
WO 9947605	A 23-09-1999	US 6068910 A 30-05-2000 BR 9908841 A 12-12-2000 CN 1293696 T 02-05-2001 EP 1066339 A1 10-01-2001 JP 3280374 B2 13-05-2002 JP 2002506909 T 05-03-2002 WO 9947605 A1 23-09-1999		
JP 08283547	A 29-10-1996	NONE		
WO 9428061	A 08-12-1994	AU 6851694 A 20-12-1994 CA 2163444 A1 08-12-1994 EP 0701586 A1 20-03-1996 WO 9428061 A1 08-12-1994 JP 9501450 T 10-02-1997 US 5753782 A 19-05-1998		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(72)発明者 モスカラ , エリック ジョン

アメリカ合衆国 , テネシー 37664 , キングスポート , ウエスト ディクソン プレイス 2  
12

(72)発明者 ホートン , ケビン ダグラス

アメリカ合衆国 , テネシー 37873 , サーゴインズビル , ゲートウッド ロード 178

(72)発明者 ピナー , ロドニー レイン

アメリカ合衆国 , テネシー 37664 , キングスポート , ヒドゥン エーカーズ ロード 21  
2

(72)発明者 ギルマー , ジョン ウォーカー

アメリカ合衆国 , テネシー 37660 , キングスポート , ワイルドウッド ドライブ 2624

F ターム(参考) 4F071 AA45X AA47X AA84 AA89 AC10 AE04 AG28 BB06 BB07 BC01