

(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2012-514081

(P2012-514081A)

(43) 公表日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.
C08G 63/80 (2006.01)F I
C08G 63/80テーマコード (参考)
4 J O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2011-543628 (P2011-543628)
(86) (22) 出願日 平成21年12月22日 (2009.12.22)
(85) 翻訳文提出日 平成23年6月20日 (2011.6.20)
(86) 国際出願番号 PCT/US2009/069129
(87) 国際公開番号 W02010/078141
(87) 国際公開日 平成22年7月8日 (2010.7.8)
(31) 優先権主張番号 12/346,207
(32) 優先日 平成20年12月30日 (2008.12.30)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508171804
サビック・イノベティブ・プラスチック
ス・アイビー・ベスローテン・フェンノー
トシャップ
オランダ国4612 ビーエックス・ベル
ゲン・オブ・ゾーム、プラスチックラー
ン 1
(74) 代理人 100105924
弁理士 森下 賢樹
(72) 発明者 カンナン、ガネッシュ
アメリカ合衆国、47712、インディア
ナ州、エヴァンスビル、カレ ラス コリ
ナス、5722

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレートからのポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート共重合体の製造プロセスおよびその組成物と物品

(57) 【要約】

あるプロセスは、不活性雰囲気下の第1の温度および少なくとも101kPaの第1の圧力で、シクロヘキサンジメタノールと、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレート共重合体から構成される群から選択されるポリエチレンテレフタレート成分と、を加熱して、熔融混合物を形成するステップと；前記第1の温度より高い第2の温度およびある期間第2の減圧下で、また下記の共重合体の形成に有効な条件下で、前記熔融混合物を攪拌しながら加熱して、前記ポリエチレンテレフタレート成分から誘導された残基を少なくとも1つ含む変性ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート共重合体を形成するステップと、を含む。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

不活性雰囲気下の第 1 の温度および少なくとも 101 kPa の第 1 の圧力で、シクロヘキサジメタノールと、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンテレフタレート共重合体から構成される群から選択されるポリエチレンテレフタレート成分と、を加熱して、エチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールテレフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールイソフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、前述の基の少なくとも 2 つを含む共有結合オリゴマ部分、シクロヘキサジメタノール、エチレングリコールおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択される成分を含む溶融混合物を形成するステップと；

10

前記第 1 の温度より高い第 2 の温度およびある期間第 2 の減圧条件下で、また下記の共重合体の形成に有効な条件下で、前記溶融混合物を攪拌しながら加熱して、前記ポリエチレンテレフタレート成分から誘導された残基を少なくとも 1 つ含む変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体を形成するステップと、を含むことを特徴とするプロセス。

【請求項 2】

前記第 1 の温度は、210 ~ 280 である請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記第 2 の温度は、280 ~ 310 である請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

20

【請求項 4】

前記第 1 の圧力は、101 kPa である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記第 2 の減圧条件は、99 kPa ~ 0.013 kPa である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記溶融混合物を形成する加熱ステップは、30 分間 ~ 2 時間行われる請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

30

【請求項 7】

前記変性共重合体を形成する加熱ステップは、5 分間 ~ 1 時間行われる請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記シクロヘキサジメタノールは、前記ポリエチレンテレフタレート成分に対して、過剰モル量である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記シクロヘキサジメタノールの過剰モル数は、ポリエチレンテレフタレート繰り返し単位のモル数に対して、1.05 ~ 2 である請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記触媒の量は 10 ~ 5000 ppm である請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

40

【請求項 11】

前記触媒は、アンチモン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記ポリエチレンテレフタレート成分から誘導される前記少なくとも 1 つの残基は、エチレングリコール基、ジエチレングリコール基またはイソフタル酸基から構成される群から選択される請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

50

【請求項 13】

前記ポリエチレンテレフタレート成分から誘導される前記少なくとも1つの残基は、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、1,3-シクロヘキサジメタノール異性体、1,4-シクロヘキサジメタノール異性体、アルカリ土類金属塩、アルカリ塩、リン含有化合物、リン含有アニオン、硫黄含有化合物、硫黄含有アニオン、ナフタレンジカルボン酸、1,3-プロパンジオール基、コバルト含有化合物およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される請求項1乃至12のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 14】

加熱中に、前記溶融混合物から、シクロヘキサジメタノール、エチレングリコールまたはこれらの組み合わせを除去するステップをさらに含む請求項1乃至13のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記プロセスは同一のリアクタ内で行われる請求項1乃至14のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記プロセスは少なくとも2つのリアクタ内で行われる請求項1乃至14のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 17】

シクロヘキサジメタノールは、前記第1の温度での加熱の間、前記リアクタ内に還流され、過剰のシクロヘキサジメタノールとエチレングリコールは、前記第2の温度での加熱の間に除去される請求項1乃至16のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記第1の温度での加熱後に、第2の温度および101kPa未満の第2の圧力で、前記溶融混合物から少なくとも1つの揮発性材料を除去するステップをさらに含む請求項1乃至17のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 19】

前記溶融混合物を形成するための加熱により、前記ポリエチレンテレフタレート成分を解重合する請求項1乃至18のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 20】

該プロセスは、前記変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体を固相重合させてその分子量を増加させるステップをさらに含む請求項1乃至19のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項 21】

請求項1乃至20のいずれか1項に記載の方法で製造されたことを特徴とする組成物。

【請求項 22】

前記組成物の結晶化温度は、ASTM D3418に準拠して測定して、225 ~ 255 である請求項21に記載の組成物。

【請求項 23】

前記組成物の溶融温度は、ASTM E1356に準拠して、280 ~ 294 である請求項21または22に記載の組成物。

【請求項 24】

前記変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体のエチレングリコール基含量は、前記共重合体の合計質量に対して、0.05質量%を上回る請求項21乃至23のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 25】

前記変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体は、その合計質量に対して、1質量%を上回るエチレングリコール基を含む請求項21乃至24のいずれか1項に記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 26】

前記組成物の 250 ~ 1000 ppm の量の無機残基をさらに含む請求項 21 乃至 25 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 27】

前記共重合体の合計質量に対して、0 質量% 超で 5 質量% 未満のエチレングリコールをさらに含む請求項 21 乃至 26 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 28】

請求項 1 乃至 21 のいずれか 1 項に記載の組成物を含むことを特徴とする物品。

【請求項 29】

前記物品は、押出成形品または射出成形品である請求項 28 に記載の物品。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

この開示は、ポリエチレンテレフタレートからのポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートの製造プロセスおよびその組成物と物品に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート (PCT) は、本質的に高い熱性能 ($T_m = 295$) を有する結晶性熱可塑性ポリマーであり、現在、鉛フリー半田、医療、食料および自動車分野で使用されている。従来の PCT 成形用組成物は、多くの顧客にとって有用でありながら、使用済みの消費者用または工業用 PCT スクラップ材料の大量供給がなされていないために、PCT の再利用源からは一般には作られていない。PCT と違って、ポリエチレンテレフタレート (PET) ははるかに大量に製造されており、消費者廃棄物からより容易に回収される。

20

【0003】

非再生資源の保存と未活用スクラップ PET のより有効な再利用への要求が益々強まるにつれて、スクラップ PET 材料から PCT を誘導する、改良された、そしてより低コストのエコフレンドリーなプロセスが求められており、生成された誘導 PCT 組成物が、引張強度、衝撃強度および熱特性などで望ましい物性を有する場合に特に求められる。

【発明の概要】

30

【0004】

本明細書に記載のあるプロセスは、不活性雰囲気下の第 1 の温度および少なくとも 101 kPa の第 1 の圧力で、シクロヘキサジメタノールと、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレート共重合体から構成される群から選択されるポリエチレンテレフタレート成分と、を加熱して、エチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、前述の基の少なくとも 2 つを含む共有結合オリゴマ部分、シクロヘキサジメタノール、エチレングリコールおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択される成分を含む溶融混合物を形成するステップと；前記第 1 の温度より高い第 2 の温度およびある期間第 2 の減圧下で、また下記の共重合体の形成に有効な条件下で、前記溶融混合物を攪拌しながら加熱して、前記ポリエチレンテレフタレート成分から誘導された残基を少なくとも 1 つ含む変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体を形成するステップと、を含む。

40

【0005】

該プロセスで製造される組成物および該組成物を含む物品も開示される。

【0006】

本発明のこれらおよび他の特長、実施形態および効果は、以下の記載と添付の特許請求の範囲を参照することにより一層理解されるであろう。

50

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明者は、ポリエチレンテレフタレート（PET）を、本明細書で変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート（PC T）と呼ばれるものに効率的に変換できることを見出した。該変性PC T組成物は、商用の成形用途に適した物性を有する。未使用のPC T（モノマーから調製されたPC T）を含む従来の成形用組成物と異なり、該成形品に用いられる変性PC Tは、ポリエチレンテレフタレート残基、例えばエチレングリコール基やイソフタル酸基（「未使用」のモノマー系PC Tには存在しない成分）などの材料を含む。一部の例では、該変性PC T成形用組成物では、未使用のPC Tを含む成形用組成物と比較して、流動特性と機械的特性が向上している。該プロセスによって、PC Tの成形用途に活用される、使用済みの消費者用または工業用のスクラップPETの流れを有効に再利用する貴重な方法が提供される。さらに、該プロセスによって、非再生資源の保存が支援され、温室効果ガス、例えばCO₂などの排出が低減される。

10

【0008】

本明細書において、単数表現は複数の対象を含む。用語「組み合わせ」には、配合、混合、合金、反応生成物などが含まれる。本明細書における技術用語および科学用語は、別途明示される場合を除き、当業者が通常理解しているものと同じ意味を有する。化合物は標準名称法を用いて記述される。「およびこれらの組み合わせ」の表現には、指定された成分と、選択的に、具体的に指定されていないが本質的に同様の機能を有する他の成分の1つまたは複数が含まれる。

20

【0009】

本明細書における「ランダム共重合体」は、所定のモノマー単位を該共重合体の骨格鎖の任意の所定サイトに見出す可能性が、隣接する単位の性質とは無関係である巨大分子を含む、共重合体を指す。

【0010】

作用例以外で、あるいは別途明示される場合を除いて、明細書と特許請求の範囲で使用される、分量や反応条件などを表すすべての数あるいは表現は、すべての場合において用語「約」で修飾されると理解されるものとする。本出願では種々の数値範囲が開示されている。これらの範囲は連続しているため、最小値と最大値間のすべての数値が含まれる。同じ特性または成分に関するすべての範囲の終了点は互いに独立に組み合わせ可能であり、該終点を含む。別途明示される場合を除き、本出願における種々の数値範囲は近似である。「0超～」ある量との表現は、指定された成分が0を上回るある量から指定された大きな数値（その数値を含む）まで存在することを意味する。

30

【0011】

別途明示される場合を除き、すべてのASTM試験およびデータは、ASTM標準2003年版からのものである。

【0012】

例えばある分子中の基の質量%を示すために用いられる「テレフタル酸基」、「イソフタル酸基」、「エチレングリコール基」、「ブタンジオール基」、「シクロヘキサジメタノール基」および「ジエチレングリコール基」に関し、「イソフタル酸基」は、式（-O（CO）C₆H₄（CO）-）を有するイソフタル酸の基または残基を、「テレフタル酸基」は、式（-O（CO）C₆H₄（CO）-）を有するテレフタル酸の基または残基を、「ジエチレングリコール基」は、式（-O（C₂H₄）O（C₂H₄）-）を有するジエチレングリコールの基または残基を、「ブタンジオール基」は、式（-O（C₄H₈）-）を有するブタンジオールの基または残基を、「シクロヘキサジメタノール基」は、式（-O（C₈H₁₄）-）を有するシクロヘキサジメタノールの基または残基を、そして、「エチレングリコール基」は、式（-O（C₂H₄）-）を有するエチレングリコールの基または残基を意味する。

40

【0013】

一般に、変性PC T共重合体（PET変性PC T、あるいはPET由来PC Tとも呼ぶ

50

）は、該 P E T 成分を 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールの存在下で解重合し、解重合された P E T 成分を 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールおよび選択的な触媒で重合するプロセスで作られる。1 , 4 - シクロヘキサジメタノールは、シクロヘキサジメタノールの最も一般に入手し易い形態であるが、ここで説明するプロセス、組成物および物品は、1 , 2 - シクロヘキサジメタノールおよび 1 , 3 - シクロヘキサジメタノールも包含することは理解されるべきである。用語シクロヘキサジメタノール（「C H D M」）は、シクロヘキサジメタノールのすべての異性体を意味するものとして用いられており、その中でも 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールが好適である。同様に、シクロヘキサジメチレンは、二価の 1 , 2 - シクロヘキサジメチレン、1 , 3 - シクロヘキサジメチレンおよび 1 , 4 - シクロヘキサジメチレンを指し、その中でも 1 , 4 - シクロヘキサジメチレンが好適である。また、シクロヘキサジメチレンは、上記の各シクロヘキサジメタノール種の c i s および t r a n s 異性体の任意の組み合わせも含む。t r a n s 異性体と c i s 異性体の典型的な比率は 7 0 : 3 0 だが、他の比率もあり得る。

10

【 0 0 1 4 】

該変性 P C T 共重合体が作られる P E T 成分は種々の形態であり得る。該 P E T 成分は一般に、フレーク状、パウダー/チップ状、フィルム状またはペレット状の再利用（スクラップ）P E T を含む。一般に、使用前に該 P E T を処理して、紙、接着剤、例えばポリプロピレン、ポリ塩化ビニル（P V C）、ナイロン、ポリ乳酸（脂肪族ポリエステル）などのポリオレフィンおよび他の混入物質を除去する。また、該 P E T 成分には、廃棄物ではない、フレーク状、チップ状またはペレット状の P E T が含まれ得る。そのために、通常はごみ埋めたて地に堆積する P E T は、今や生産的にそして有効に利用できる。ある実施形態では、該 P E T 成分は、芳香族ジカルボン酸から誘導された他のポリエステルおよびまたはポリエステル共重合体も含むことができる。こうした材料には、ポリエチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、テレフタレートエステルとシクロヘキサジメタノールおよびエチレングリコールを含むコモノマーとのコポリエステル、テレフタル酸とシクロヘキサジメタノールおよびエチレングリコールを含むコモノマーとのコポリエステル、ポリブチレンテレフタレート、ポリキシリレンテレフタレート、ポリジアノールテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエステルナフタレートおよびこれらの組み合わせが含まれる。

20

30

【 0 0 1 5 】

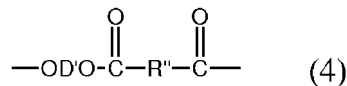
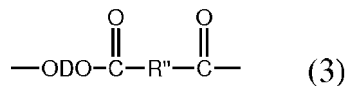
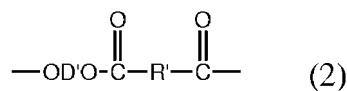
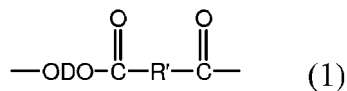
該変性 P C T 共重合体のある具体的な製造方法では、該 P E T 成分は、（a）C H D M および選択的な触媒の存在下で解重合される。この解重合により、エチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールテレフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールイソフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンイソフタレート基を含有するオリゴマおよび前述の基の少なくとも 2 つを含む共有結合オリゴマ部分の溶融混合物が得られる。この解重合の実現に好適な条件には、少なくとも大気圧である圧力と 2 1 0 ~ 2 8 0 の範囲の第 1 の温度が含まれる。該解重合混合物は不活性雰囲気下で攪拌される。

40

【 0 0 1 6 】

次のステップ（b）で、該溶融混合物を加熱して第 2 の温度で少なくとも 1 つの揮発性材料を除去し、圧力を第 2 の減圧値まで、具体的には 1 0 1 k P a 未満まで下げて、下式（1）、（2）、（3）および（4）から選択されたポリエステル単位を含む変性 P C T 共重合体を形成する。

【化 1】



式中、D は 1, 4 - シクロヘキサジメチレン (- (C₈H₁₄) -) であり、D' はエチレン (- (C₂H₄) -) であり、R' はテレフタリレン (- 1, 4 - (C₆H₄) -) であり、R'' はイソフタリレン (- 1, 3 - (C₆H₄) -) である。

10

【0017】

該シクロヘキサジメタノールは、該解重合の間、リアクタ内に連続的に還流される。ある実施形態では、シクロヘキサジメタノールは、該解重合（ステップ（a））の間、リアクタ内に還流される。別の実施形態では、過剰のシクロヘキサジメタノールとエチレングリコールは、該重合（ステップ（b））の間に除去される。

【0018】

該 PET 成分とシクロヘキサジメタノール成分は一般に、不活性雰囲気下および少なくとも 99 kPa ~ 101 kPa の、より具体的には少なくとも 101 kPa（大気圧）の第 1 の圧力で混合される。

【0019】

該 PET 成分とシクロヘキサジメタノールとの混合・反応温度は、PET 成分から、ポリエチレンテレフタレートオリゴマおよびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートオリゴマなどのオリゴマ成分、シクロヘキサジメタノールおよびエチレングリコールへの解重合を促進するのに十分なものとする。より具体的には、該 PET 成分は、エチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールテレフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールイソフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンイソフタレート基を含有するオリゴマおよび前述の基の少なくとも 2 つを含む共有結合オリゴマ部分、に解重合される。該 PET 成分とシクロヘキサジメタノールの混合温度は、一般に 210 ~ 280 である。

20

30

【0020】

該シクロヘキサジメタノールは一般に、PET 成分に対して過剰量で用いられる。ある実施形態では、シクロヘキサジメタノールの過剰モル量は、エチレンテレフタレート繰り返し単位のモル数に対して 1.05 ~ 2 モルである。

【0021】

該 PET 成分とシクロヘキサジメタノールが、前記第 1 の温度で混合されて反応するプロセスの初期段階（ステップ（a））において、PET 成分は溶融混合物に解重合する。上記の通り、該溶融混合物は少なくとも、ポリエチレンテレフタレートオリゴマ、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートオリゴマ、シクロヘキサジメタノールおよびエチレングリコールを含む。一般に、該シクロヘキサジメタノールとエチレングリコールは、第 1 温度での加熱の間、再循環されるかリアクタ内に還流される。ある実施形態では、該 PET 成分をさらにエチレングリコールで解重合することができる。

40

【0022】

該解重合ステップの継続時間は、使用装置、生産ニーズおよび所望の最終特性などの要因に依存するが、少なくとも 30 分である。ある実施形態では、該解重合ステップは 30 分 ~ 2 時間の範囲で行われ、別の実施形態では、2 ~ 5 時間の範囲で行われる。

【0023】

該プロセスはさらに、減圧下および少なくとも 280 の第 2 の高い温度で、より具体的には 280 ~ 310 で、該溶融混合物を重合して該 PET 成分由来の変性 PCT 共重合体を形成するステップ（ステップ（b））を備える。

50

【 0 0 2 4 】

一般に、該溶融混合物は、前記第 1 の圧力より低い第 2 の圧力下におかれる。ある実施形態では、第 1 の圧力は、 $99 \text{ kPa} \sim 0.013 \text{ kPa}$ の範囲の第 2 の圧力まで連続的に下げられる。別の実施形態では、第 1 の圧力は、 $1.33 \text{ kPa} \sim 0.013 \text{ kPa}$ の範囲の第 2 の圧力まで連続的に下げられる。より具体的には、前記第 2 の圧力は 0.3 kPa 絶対値未満である。好都合なことに、該溶融混合物は、それからいかなる材料の分離や分解もなしに減圧状態下に置くことができる。該溶融混合物の分離ステップを回避することによって、該プロセスの有用性が大いに高められる。該重合は、不活性雰囲気下で攪拌しながら行われる。

【 0 0 2 5 】

該溶融混合物の減圧状態下での温度は、ポリエチレンテレフタレートオリゴマ、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートオリゴマ、シクロヘキサジメタノールおよびエチレングリコールの重合を促進させる十分に高い温度である。

【 0 0 2 6 】

該溶融混合物を減圧状態に置き加熱するステップの間、過剰のシクロヘキサジメタノール、エチレングリコールまたはこれらの組み合わせをリアクタから除去して、オリゴマの分子量を形成することができる。連続的に攪拌を行って、低沸点成分の除去を促進させることができる。十分な分子量が得られた後、生成した溶融 PCT ポリマーをリアクタから滴下させて、冷却・撚り合わせ、ペレットに裁断する。

【 0 0 2 7 】

ポリエチレンテレフタレートオリゴマ、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートオリゴマ、シクロヘキサジメタノールおよびエチレングリコールから、溶融混合物が重合するステップの継続時間は、使用装置、生産ニーズおよび所望の最終特性などの要因によって変えられる。ある実施形態では、該重合は 5 分～1 時間の範囲で行われ、別の実施形態では、2～5 時間の範囲で行われる。生成した混合物は、変性 PCT と少なくとも 1 つのポリエチレンテレフタレート成分残基を含む。

【 0 0 2 8 】

該プロセスの 2 つのステップは同一のリアクタ内で行なうことができる。しかしながら、ある実施形態では、該プロセスを少なくとも 2 つの別々のリアクタ内で行い、その場合は、ステップ (a) を第 1 のリアクタ内で行い、溶融混合物の形成後にそれを第 2 のリアクタ内に投入してステップ (b) を行う。別の実施形態では、該プロセスを 3 つ以上のリアクタ内で行うことができ、さらに別の実施形態では、連続した一連のリアクタ内で行なうことができる。

【 0 0 2 9 】

触媒を用いて該反応を促進させることができる。典型的な触媒としては、アンチモン化合物、スズ化合物、チタン化合物、これらの組み合わせ、および文献で開示された他の多くの金属触媒およびそれらの組み合わせなどが含まれる。触媒量は、具体的な反応成分および条件によって変わるが、 $10 \sim 5000 \text{ ppm}$ 以上の範囲とすることができる。触媒成分は一般に、ステップ (a) において、該 PET 成分、シクロヘキサジメタノールおよびイオン性モノマーを最初に混合する間に添加される。別の実施形態では、触媒成分は、該 PET 成分とシクロヘキサジメタノールの混合・反応後に形成される溶融混合物に添加される。触媒を、解重合と重合の 2 つのステップの間に添加することもできる。

【 0 0 3 0 】

該変性共重合体の製造プロセスは、攪拌状態下で行われることが好ましい。「攪拌状態」あるいは「攪拌」との表現は、該 PET 成分、少なくとも 1 つの第 2 のポリマーおよびシクロヘキサジメタノールを、PET 成分とシクロヘキサジメタノールとを物理的に混合してステップ (a) における PET の解重合を促進する状態に置くこと、およびまたは、該溶融混合物を物理的に混合して、ステップ (b) におけるポリエチレンテレフタレートオリゴマ、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートオリゴマ、シクロヘキサジメタノールおよびエチレングリコールから変性 PCT を形成する重合を促進する状態に

10

20

30

40

50

、該溶融混合物を置くこと、を指す。前記物理的な混合は、当分野で既知の方法で実現することができる。ある実施形態では、回転軸とそれに垂直な羽根を備えたミキサを用いることができる。

【0031】

該変性 P C T 共重合体の別の製造方法では、3ステッププロセスが用いられる。このプロセスでは、該 P E T 成分は、(a) 少なくとも1つの第2のポリマー、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールあるいはこれらの組み合わせの存在下および下記の溶融混合物の形成に有効な条件下で解重合されて、エチレンテレフタレート部分を含むオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールテレフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールイソフタレート基を含有するオリゴマ、トリメチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、トリブチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ブチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、ブチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、および前述の基の少なくとも2つを含む共有結合オリゴマ基の第1の溶融混合物が形成される。該解重合の実現に好適な条件には、少なくとも大気圧である圧力、210 ~ 280 の範囲の温度および不活性雰囲気が含まれる。該 P E T 成分の解重合の継続時間は様々である。ある実施形態では、該解重合は少なくとも30分間行なわれる。

10

【0032】

該3ステッププロセスのステップ(b)では、下記の第2の溶融混合物の形成に有効な条件下で、1, 4 - シクロヘキサジメタノールを前記第1の溶融混合物に添加して、エチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、トリメチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、トリメチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ブチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、ブチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、シクロヘキサジメチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、前述の基の少なくとも2つを含む共有結合オリゴマ部分およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される成分を含む第2の溶融混合物を形成する。該溶融混合物の形成に好適な条件は、リアクタ内、触媒成分の存在下で、温度が230 ~ 280 であることである。

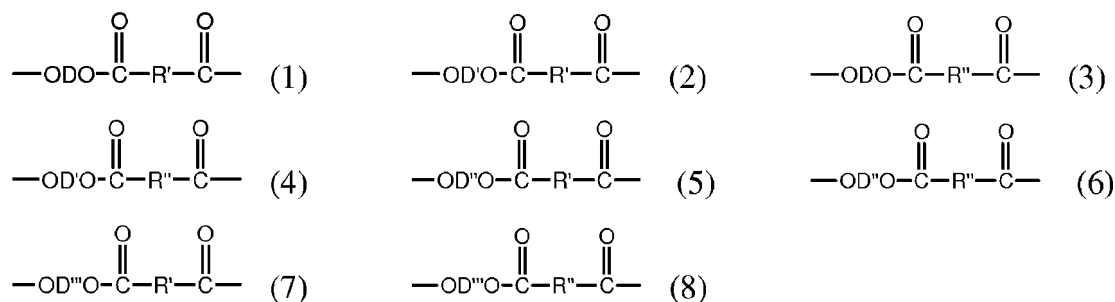
20

30

【0033】

該3ステップの次のステップ(c)では、該溶融混合物を加熱し、圧力を減圧して、以下の式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)および(8)から選択されるエステル単位を含む変性 P C T 共重合体を形成する。

【化2】



40

式中、D はシクロヘキサジメチレン (- (C₈ H₁₄) -) であり、D' はエチレン (- (C₂ H₄) -) であり、D'' は 1, 2 - トリメチレン、1, 3 - トリメチレンまたはこれらの組み合わせであり、D''' は 1, 4 - テトラメチレン、1, 2 - テトラメチレン、1, 3 - テトラメチレンまたはこれらの組み合わせであり、R' はテレフタリレン (- 1, 4 - (C₆ H₄) -) であり、R'' はイソフタリレン (- 1, 3 - (C₆ H₄) -) である。前述のエステル単位を2つ以上含む混合物も存在し得る。

【0034】

50

前記第 1 および第 2 の溶融混合物中の成分は、該 3 ステッププロセスの解重合ステップ (a) で使用されたジオールによって異なり得ることは理解されるであろう。該 P E T 成分がエチレングリコールで解重合されると、該第 1 の溶融混合物は、エチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、前述の基の少なくとも 2 つを含む共有結合オリゴマ部分、エチレングリコールおよびこれらの組み合わせを含む。該 P E T 成分がプロピレングリコールで解重合されると、該第 1 の溶融混合物は、エチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、エチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールテレフタレート基を含有するオリゴマ、ジエチレングリコールイソフタレート基を含有するオリゴマ、トリメチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、トリメチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、ブチレンテレフタレート基を含有するオリゴマ、ブチレンイソフタレート基を含有するオリゴマ、前述の基の少なくとも 2 つを含む共有結合オリゴマ部分、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールおよびこれらの組み合わせを含む。本明細書における「プロピレングリコール」は、1, 3 - または 1, 2 - トリメチレングリコールか、またはこれらの組み合わせのいずれかであり、「ブタンジオール」は好適には 1, 4 - ブタンジオールであるが、1, 4 - 、1, 3 - 、1, 2 - または 2, 3 - ブタンジオールあるいはこれらの組み合わせでもあり得る。

10

【0035】

前記ジオール成分 (エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールおよびこれらの組み合わせ) の、この 3 ステップ実施形態のステップ (a) におけるモル量は、少なくとも 25 モル % であり、あるいは該 P E T 成分中のエチレングリコール部分の量の少なくとも 50 % である。

20

【0036】

該 2 ステッププロセスまたは 3 ステッププロセスで使用される化合物は、プロセスの進行とともに再利用または回収できる。ある実施形態では、該エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールあるいはこれらの組み合わせとシクロヘキサジメタノールは、ステップ (b) で除去されて容器に収集される。別の実施形態では、シクロヘキサジメタノールは、ステップ (b) でリアクタ内に還流され、過剰のシクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールあるいはこれらの組み合わせは除去される。ステップ (b) の継続時間も変えることができる。ステップ (b) を十分に長い時間行って、第 2 の溶融混合物からエチレングリコールの少なくとも 65 % を低減する。ある実施形態では、ステップ (b) を少なくとも 45 分間行う。ステップ (b) の圧力は変えることができる。ある実施形態では、ステップ (b) は大気圧状態で行われ、別の実施形態では、減圧状態で行われる。異なる組み合わせも可能である。ある実施形態では、ステップ (b) は、過剰のシクロヘキサジメタノールを用い、30 kPa ~ 150 kPa (300 ~ 1500 mbar) 絶対値の圧力で行われる。ステップ (b) の間に使用されたシクロヘキサジメタノールは、ステップ (c) で得られる変性 P C T 共重合体に組み込まれたシクロヘキサジメタノール部分のモル数に対して、過剰に、例えば少なくとも 1.05 倍の過剰モル量で添加できる。別の実施形態では、使用されるシクロヘキサジメタノールの過剰モル量は 1.05 ~ 5 であり、より具体的には 1.05 ~ 2 モルである。

30

40

【0037】

該 3 ステッププロセスのステップ (c) も用途によって変更して行うことができる。ある実施形態では、例えば、過剰シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールあるいはこれらの組み合わせの群から選択される成分は、ステップ (c) の間に除去される。ステップ (c) の圧力も変えることができる。ある実施形態では、ステップ (c) は 99 kPa ~ 0.013 kPa の範囲の圧力で行われる。

【0038】

50

該 3 ステッププロセスは、同一のリアクタ内で行なうことができ、または少なくとも 2 つのリアクタ内で行なうことができる。

【 0 0 3 9 】

上記のいずれかのプロセスにおいて、固相重合ステップを選択的に用いることができる。該固相重合は一般に、該溶解混合物から形成された変性 P C T 共重合体を不活性雰囲気および減圧下に置くステップと、十分な時間加熱して該変性 P C T 共重合体の分子量を形成するステップと、を含む。一般に、該変性 P C T 共重合体を加熱する温度はその共重合体の融点より低く、例えば融点より 5 ~ 6 0 低い。ある実施形態では、こうした温度の範囲は 2 2 0 ~ 2 8 5 である。該固相重合の好適な継続時間は、反応成分や条件および使用装置などによって変わるが、2 ~ 2 0 時間の範囲とすることができる。固相重合は一般に十分な攪拌状態で行って、該変性 P C T 共重合体の好適な分子量への重合を一層促進させる。該変性 P C T 共重合体を攪拌することによって、すなわち、系内に不活性ガスをポンプで注入し、例えばペレット状、チップ状、フレーク状、パウダー状などのポリマー粒子の流動を促進させることによって、こうした攪拌状態を作ってもよい。該固相重合は、大気圧下およびまたは 1 0 1 k P a ~ 0 . 0 1 3 k P a (1 気圧 ~ 0 . 1 3 m b a r) の範囲の減圧下で行うことができる。

10

【 0 0 4 0 】

上記の方法で製造された変性 P C T 共重合体は、P E T 成分由来の残基を少なくとも 1 つ有するポリエステル単位を含む。該 P E T 成分由来の残基は、エチレングリコール残基、ジエチレングリコール残基、イソフタル酸残基、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、1, 3 - シクロヘキサジメタノール異性体、1, 4 - シクロヘキサジメタノール異性体 (c i s - 1, 3 - シクロヘキサジメタノール、c i s - 1, 4 - シクロヘキサジメタノール、t r a n s - 1, 3 - シクロヘキサジメタノールおよび t r a n s - 1, 4 - シクロヘキサジメタノールを含む)、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウム塩類を含むアルカリ塩、アルカリ土類金属塩、リン含有化合物およびアニオン、硫黄含有化合物およびアニオン、ナフタレンジカルボン酸およびこれらの組み合わせから構成される群から選択できる。

20

【 0 0 4 1 】

ポリエチレンテレフタレートあるいはポリエチレンテレフタレート共重合体のいずれが使用されたかなどの要因によって、P E T 成分から誘導される残基は、種々の組み合わせを含み得る。ある実施形態では、例えば、該残基は、エチレングリコールとジエチレングリコールの混合物を含む。別の実施形態では、該残基は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、イソフタル酸あるいはこれらの組み合わせを含む。別の実施形態では、少なくとも 1 つのポリエチレンテレフタレート残基は、1, 3 - シクロヘキサジメタノールの c i s 異性体、1, 4 - シクロヘキサジメタノールの c i s 異性体、1, 3 - シクロヘキサジメタノールの t r a n s 異性体、1, 4 - シクロヘキサジメタノールの t r a n s 異性体あるいはこれらの組み合わせを含む。別の実施形態では、該残基は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、イソフタル酸残基、シクロヘキサジメタノールの c i s 異性体、シクロヘキサジメタノールの t r a n s 異性体およびこれらの組み合わせの混合物であり得る。ある実施形態では、ポリエチレンテレフタレート由来の残基は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、コバルト含有化合物、アンチモン含有化合物、イソフタル酸基あるいはこれらの組み合わせを含む。

30

40

【 0 0 4 2 】

該変性 P C T 共重合体のポリマー骨格中のエチレングリコール基 (すなわち残基)、ジエチレングリコール基およびイソフタル酸基の量は変えることができ、例えば少なくとも 0 . 1 モル % の、具体的には 0 または 0 . 1 ~ 1 0 モル % (0 または 0 . 0 7 ~ 7 質量 %) のイソフタル酸基を含むことができる。該変性 P C T 共重合体は、0 モル % 超の、少なくとも 0 . 1 モル % で 0 . 1 ~ 1 0 モル % (0 . 0 2 ~ 2 質量 %) のエチレングリコールを含むことができる。別の実施形態では、該変性 P C T 共重合体のエチレングリコール含

50

量は、該共重合体の合計質量に対して、0質量%超、0.2質量%超または1質量%超で10質量%未満である。また、該変性PCT共重合体は、0.1~10モル% (0.04~4質量%) のジエチレングリコールも含むことができる。該シクロヘキサジメタノール基の量は一般に約98モル%であり、一部の実施形態では95~99.8モル%の範囲で変えることができる。該テレフタル酸基の量は一般に約98モル%であり、一部の実施形態では90~99.9モル%の範囲で変えることができる。より具体的には、該ポリエチレンテレフタレート成分残基は、エチレングリコール基およびジエチレングリコール基から構成される群から選択され、該ポリエチレンテレフタレート成分残基の量は、該変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体中のグリコール100モル%に対して、0.1~10モル%の範囲である。該ポリエチレンテレフタレート成分残基はさらに、該変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートランダム共重合体中の酸性官能基100モル%に対して、0~10モル%の量のイソフタル酸基を含むことができる。

10

【0043】

別途明示される場合を除き、該イソフタル酸基およびまたはテレフタル酸基のモル量はすべて、該組成物中の酸性官能基(二酸/ジエステル)合計モル数に対するものである。別途明示される場合を除き、該シクロヘキサジメタノール基、エチレングリコール基およびジエチレングリコール基のモル量はすべて、該組成物中のジオールの合計モル数に対するものである。上記の質量%の測定は、テレフタル酸基、イソフタル酸基、エチレングリコール基およびジエチレングリコール基が本明細書で定義された方法に基づく。

20

【0044】

該変性PCT共重合体中のポリエチレンテレフタレート残基の合計量は変えることができる。例えば、該残基の合計量は1.8~2.5質量%に、あるいは0.5~2質量%に、あるいは1~4質量%とすることができる。該エチレングリコール基、ジエチレングリコール基およびシクロヘキサジメタノール基の量は、該変性PBT共重合体のグリコール100モル%に対して、それぞれ独立にまたは組み合わせて0.1~10モル%とすることができる。該イソフタル酸基の量は、該変性PCT共重合体中の二酸/ジエステル100モル%に対して、0.1~10モル%とすることができる。

【0045】

該PET成分から誘導された無機残基の合計量は、該変性PCT共重合体の質量部に対して、0ppm超~1000ppmまでとすることができる。こうした無機残基としては、アンチモン含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、チタン含有化合物、コバルト含有化合物、スズ含有化合物、アルミニウム含有化合物、アルミニウム、アルミニウム塩、アルカリ土類金属塩、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウム塩類を含むアルカリ塩、リン含有化合物およびアニオン、硫黄含有化合物およびアニオンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。別の実施形態では、無機残基の量は250~1000ppmに、具体的には500~1000ppmとすることができる。

30

【0046】

該変性PCT共重合体の物性は、要求される性能特性、使用装置、プロセスパラメータなどの要因によって変えることができる。該変性PCT共重合体の分子量は一般に、少なくとも3,000g/molとすることができ、具体的には10,000~40,000g/molとすることができ、より具体的には15,000~30,000g/molとすることができる。

40

【0047】

該変性PCTの固有粘度(IV)は、少なくとも0.4dL/gとすることができ、具体的には0.5~1.3dL/gとすることができ、より具体的には0.4~1.2dL/gとすることができる。本出願における固有粘度はすべて、フェノール60質量%と1,1,2,2-テトラクロロエタン40質量%の溶液中、温度25で測定したものである。

【0048】

該変性PCT共重合体の溶融温度(Tm)は、ASTM E1356に準拠して示差走

50

査熱量測定法 (DSC) で測定して、少なくとも 280 である。別の実施形態では、該変性 PCT 共重合体の溶融温度は 280 ~ 294 である。該変性 PCT 共重合体の結晶化温度 (Tc) は、ASTM D3418 に準拠して測定して、225 ~ 255 である。

【0049】

上記のプロセスで製造された組成物は、成形用組成物に使用することができる。該変性 PCT 共重合体を含む成形用組成物は、ポリエチレンテレフタレート成分由来の少なくとも 1 つの残基を有する。成形品、特に押出成形品または射出成形品は、該成形用組成物から調製される。

【0050】

該変性 PCT 共重合体は、単独で、例えば成形用組成物として使用することができる、あるいは広範な他の熱可塑性ポリマー、例えば他のポリエステル、ポリオレフィン (例えばポリエチレンやポリプロピレン)、ポリカーボネート (例えばビスフェノール A 由来のポリカーボネート)、ポリイミド、ポリエーテルイミドおよびポリアミドなどと組み合わせて使用することができる。

【0051】

上記のプロセスで製造された組成物、すなわち変性 PCT を含む成形用組成物は、さらなるエステル交換を抑えるために触媒失活剤を含むことができる。典型的な失活剤としては、亜リン酸の 45 % 水溶液が挙げられる。失活剤としては他に、リン酸、遷移金属リン酸塩および他の非酸性種などが含まれる。具体的には、リン酸亜鉛、第 1 リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸、亜リン酸およびこれらの組み合わせなどが挙げられる。失活剤の有効量は文献で周知である。ある有効量は通常 50 ~ 500 ppm 以上であろう。ある実施形態では、有効量は 1 ~ 5000 ppm の範囲である。失活剤は、該変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートランダム共重合体、第 2 のポリマー成分および耐衝撃性改良剤を含む成形用組成物では特に有用であろう。

【0052】

該変性 PCT を含む成形用組成物およびその物品は、好適な量で使用されると組成物にエネルギー吸収特性を付与する、通常はゴム材料である、耐衝撃性改良剤も含むことができる。典型的なゴム耐衝撃性改良剤としては、(a) メタクリレート - ブタジエン - スチレン類、(b) アクリレートエラストマ類、(c) アクリロニトリル - スチレン - アクリレート類、(d) 高ゴムグラフトアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン類、(e) アクリレート - オレフィン共重合体類、(f) ポリオレフィン改良剤、(g) シリコーン - アクリル改良剤 (例えば三菱レイヨン (株) 製の METABLEN (登録商標) S) などが挙げられる。ある実施形態では、耐衝撃性改良剤は、メタクリレート - ブタジエン - スチレン類、アクリレートエラストマ類、アクリロニトリル - スチレン - アクリレートゴム類、高ゴムグラフトアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン類、シリコーン - アクリル改良剤およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される。他の耐衝撃性改良剤は、以下の材料あるいはこれらの 2 つ以上のブレンドである。(1) ブチルアクリレート - メチルメタクリレートコア - シェルゴムである PARALOID EXL3300、(2) アクリロニトリル - スチレン - ブチルアクリレート共重合体である ASA-HRG、(3) アクリロニトリル - スチレン - EPDM 共重合体 (ここで、EPDM はエチレン - プロピレン非共役ジエンエラストマ) である AES、および (4) メタクリレート含量が約 8 % のエチレン - メタクリレート - グリシジルメタアクリレート共重合体である LOTADER AX8900。

【0053】

該耐衝撃性改良剤の量は、該変性 PCT 共重合体組成物の合計質量に対して、通常少なくとも 1 質量 % である。ある実施形態では、該耐衝撃性改良剤の量は、該変性 PCT 共重合体組成物の合計質量に対して、1 質量 % ~ 50 質量 % の範囲である。別の実施形態では、該耐衝撃性改良剤の量は、該変性 PCT 共重合体組成物の合計質量に対して、5 質量 % ~ 25 質量 % の範囲である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

失活剤および耐衝撃性改良剤に加えて、該変性 P C T を含む成形用組成物およびその物品は、充填材、強化剤、難燃剤、熱安定剤、失活剤、離型剤、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン - ポリ (スチレン - c o - アクリロニトリル) 混合物およびこれらの組み合わせなどの他の添加剤も含むことができる。より具体的には、成形用組成物はさらに U V 吸収剤を含むことができる。典型的な U V 吸収剤としては、例えばサリチル酸 U V 吸収剤、ベンゾフェノン U V 吸収剤、ベンゾトリアゾール U V 吸収剤、シアノアクリレート U V 吸収剤およびこれらの混合物が挙げられる。熱安定剤には、これに限定されないが、フェノール安定剤、有機チオエーテル安定剤、有機亜リン酸エステル安定剤、ヒンダードアミン安定剤、エポキシ安定剤およびこれらの混合物などが含まれる。

10

【 0 0 5 5 】

成形用組成物のある製造方法には、該変性 P C T を含むいずれかの組成物の成分を溶解混合するステップが含まれる。物品の成形方法には、混合された組成物を押出成形または型成形で該物品を成形するステップが含まれる。熱成形品の製造方法には、該変性 P C T を含むいずれかの組成物を熱成形して該熱成形品を成形するステップが含まれる。

【 0 0 5 6 】

該変性 P C T に基づいた成形用組成物は、イソフタル酸基およびエチレングリコール基を含有する構造的に異なった材料を使用しているにもかかわらず、従来通りに調製された P C T に基づいたものと同等に機能することができる。該成形用組成物は従来通りに調製された P C T を必要としないので、本発明によって P E T の使用要求が高まり、スクラップ P E T をごみ埋め立て地に捨てたり焼却処分する必要性が低減される。

20

【 0 0 5 7 】

さらに好都合なことに、該組成物に用いられる P E T 由来のランダムな変性 P C T 共重合体組成物の製造プロセスによって、二酸化炭素排出と固形廃棄物を実質的に低減させることができる。本発明プロセスで作られた P E T 由来のポリエステルランダム変性 P C T 共重合体は、モノマーではなくスクラップ P E T から製造されるため、該プロセスによって、二酸化炭素排出量と固形廃棄物の量は著しく低減される。ポリエステルの製造に通常使用するジメチルテレフタレートまたはテレフタル酸を構成する炭素を使用せず、P E T 成分、例えばスクラップポリエステルで置き換えているので、炭素排出量が低減される (あるいは原油が節約される)。原油から D M T または T P A を作るプロセスは高度にエネルギー集約的であり、その結果、非再生エネルギー資源の燃焼によって、C O ₂ の実質的な大気排出が生じる。該変性 P C T の製造に D M T または T P A を使用しないことで、二酸化炭素排出量の削減が実現される。ある実施形態では、変性 P C T の製造プロセスでは、モノマーから未使用の P C T ホモポリマーを製造するプロセスと比較して、本プロセスで製造される変性 P C T 1 k g 当たり、C O ₂ 排出量を少なくとも 0 . 8 k g 削減することができる。別の実施形態では、変性 P C T の製造プロセスでは、モノマーから未使用の P C T ホモポリマーを製造するプロセスと比較して、本プロセスで製造される変性 P C T 1 k g 当たり、C O ₂ 排出量を 0 . 8 k g ~ 1 . 1 9 k g 以上削減することができる。また、該エチレングリコール副産物を回収し、製造時に通常のエチレングリコールの代わりに使用すると、省エネルギー / 二酸化炭素排出量削減が可能となる。

30

40

【 0 0 5 8 】

好都合なことに、該変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートランダム共重合体を含む成形用組成物は、C O ₂ 排出低減指数を有する。本明細書で定義する C O ₂ 排出低減指数とは、該変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートランダム共重合体を含む 1 k g の組成物を製造する場合に、該組成物をモノマー由来のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートで製造する場合の C O ₂ 発生量 (k g) と比較して、削減された C O ₂ 量 (k g) を指す。

【 0 0 5 9 】

該組成物の C O ₂ 排出低減指数は一般に、約 0 . 0 5 k g 超であり、その範囲を 0 . 0 5 k g ~ 1 . 8 とすることができる。この特長の根拠について以下に議論する。未使用の

50

モノマー由来 P B T を作る通常のプロセスと、1 k g の該変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートランダム共重合体を作るプロセス中に発生する C O ₂ 量の差は 1 . 0 4 k g ~ 1 . 9 9 k g とすることができ、より好適には 1 . 3 6 k g ~ 1 . 7 5 k g とすることができる。この差は、原油からスタートしてモノマー、そして P C T に至るプロセス対スクラップ P E T からオリゴマ、そして変性 P C T に至るプロセスのすべてについて計算して求めたものであることは注目されるべきである。言い換えれば、0 . 8 k g の変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートランダム共重合体を作るプロセスでは、原油から 1 k g の未使用 P C T を作るプロセスと比較して、C O ₂ 発生量は 1 . 0 4 ~ 1 . 9 9 k g 少ない。該組成物（変性 P C T ランダム共重合体量は 5 ~ 9 0 質量 %）に対する C O ₂ 発生低減指数の範囲を求めるには、該組成物中のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートの下限量（%）を 1 . 0 4 倍（0 . 0 5 × 1 . 0 4 = 0 . 0 5）し、上限量を 1 . 9 9 倍（0 . 9 0 × 1 . 9 9 = 1 . 8）すればよい。

10

【0060】

これらの結果は、材料とエネルギーの収支計算（化学工学分野では周知の計算）を用いることによって、また P E T からの変性 P C T ランダム共重合体の製造に使用したエネルギー量と、テレフタル酸からの P B T 製造に使用したエネルギー量とを比較することによって、導出され実証される。

【0061】

以下の実例となる実施例で該変性 P C T 組成物をさらに説明するが、そこでの部とパーセントは、別途明示される場合を除き、質量で表す。

20

【実施例】

【0062】

表 1 は実施例で使用した組成物を示す。

【表 1】

略記	内容	供給元
PET-r	再利用ポリ（1，4—エチレンテレフタレート）ペレット	Futura Polyesters 社
TPT	チタンテトライソプロポキシド	Dupont 社
CHDM	1，4—シクロヘキサジメタノール	Eastman 社

【0063】

再利用 P E T からの変性 P C T の合成

パイロットプラントプロセス

ヘリコーンリアクタ内で、大量のポリエチレンテレフタレート成分から変性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート共重合体を誘導した。ヘリコーンリアクタ容量は 4 0 L で、2 7 0 ねじれた 2 つの対向する螺旋ブレードを備えた特別設計のものであり、1 6 g の研磨仕上げを施した 3 1 6 ステンレスで構成されている。ブレードの回転数は 1 ~ 6 5 r p m の範囲で変更し得る。攪拌機は、2 3 0 / 4 6 0 V 交流電圧、3 相、6 0 H z で作動する、7 . 5 馬力の定トルクインバータモータに接続している。これらの攪拌機によって、溶融ポリマーには分子量を形成するための優れた表面積が与えられる。また、該ヘリコーンリアクタは上部に凝縮器を有するように設計されており、解糖段階、エステル交換段階（もしあれば）および重合段階における蒸発物を凝縮する。

30

40

【0064】

解重合段階については、1，4 - シクロヘキサジメタノール（CHDM）を有する再利用 P E T ペレット（3 つのバッチそれぞれの化学量論については、表 2 を参照のこと）を該ヘリコーンリアクタ内に投入した。4 . 6 m l のチタンテトライソプロポキシド（TPT）触媒（T i として 1 0 0 p p m）も上記反応混合物に添加した。

【表 2】

	バッチ 1		バッチ 2		バッチ 3	
	目標	実際	目標	実際	目標	実際
PET-r, Kg	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
CHDM, Kg	10.2	11.9	11.9	10.3	14.5	14.5
TPT触媒, mL	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7

加熱オイル（ヘリコーン用の）の温度を 225 に設定した。プロセスの各段階の温度勾配と保持時間を表 3 に示す。攪拌器の速度は最高の 67 % に設定した。温度をすぐに 275 まで上げた。過剰の CHDM と、PET と CHDM 間のエステル交換反応で生成したエチレングリコールとを蒸発させて別の凝縮器に収集した。該反応を 275 × 30 分間保持し、CHDM とエチレングリコールの最大蒸発量を除去した。該反応混合物をすぐに 295 まで加熱して、重合段階をスタートさせた。

【表 3】

解重合段階での温度勾配	225℃→275℃の間 25℃/分
重合段階での温度	295℃
冷却水温度	解重合中：35℃
	重合中：55℃
真空勾配率	103 kPa→0.133 kPa の間 2.0 kPa/分 (775→1 mm Hg の間 15 mm Hg/分)

【0065】

この手段で製造した PCT の組成物を NMR 分光法で評価した（表 4）。

【表 4】

サンプル	PET モル%	PCT モル%	PET 質量%	PCT 質量%
バッチ 1	3.7	96.3	2.7	97.3
バッチ 2	0.3	99.7	0.2	99.8
バッチ 3	1.4	98.6	1	99

【0066】

重合段階では、ヘリコーンリアクタ内を真空にした。攪拌器の速度を最大の 60 % に設定し、モータの目標電流を 3.5 A とした。系の圧力を真空ポンプで 0.066 kPa (0.5 Torr) まで下げた。ポリマー物質が第 3 構造に達するまで反応を行った。第 3 構造になって 15 分後に反応を止め、該ポリマーを粒状に成形した。次に、反応生成物を乾燥しペレットに粉碎した。

【0067】

該ペレットを示差走査熱量測定 (DSC) 分析にかけて溶融温度と結晶化温度とを求め、Eastman 社から購入した、従来通りに調製された（混ぜ物のない）市販の PCT と比較した。表 5 の結果は、再利用 PET から誘導された変性 PCT の溶融温度と結晶化温度が、従来通りに調製された PCT と同等であることを示しており、このことから、変性 PCT の、鉛フリー半田、医療、食料および自動車分野などへの応用を魅力的なものにしている。

【表 5】

ポリマー	溶融温度、℃	結晶化温度、℃
バッチ 1	280	235
バッチ 2	288	250
バッチ 3	285	245
市販 PCT	295	260

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

本明細書では、その最良モードを含めて本発明を開示するために、また、任意の装置やシステムの製作と使用および組み込まれた任意の方法の実施を含めて、当業者による本発明の実施を可能とするために、実施例を用いている。本発明の特許可能な範囲は請求項によって定義され、当業者がもたらす他の実施例も包含し得る。こうした他の実施例は、請求項の文言と変わらない構成要素を有する場合、あるいは請求項の文言との差異がわずかな、等価な構成要素を含む場合、請求項の範囲に含まれるものと意図される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2009/069129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G63/78		
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) C08G		
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	WO 2008/014273 A1 (GEN ELECTRIC [US]; VOLLENBERG PETER H [US]; SHAH DHAVAL [US]; MILLER K) 31 January 2008 (2008-01-31) paragraph [0095]	21
X	US 2007/208160 A1 (AGARWAL PARMINDER [US] ET AL) 6 September 2007 (2007-09-06) paragraph [0036]	21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 April 2010		Date of mailing of the international search report 28/06/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Devriese, Karel

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/US2009/069129**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-21

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2009/069129

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-21

the process for preparing modified PCT and modified PCT

2. claims: 22, 23(completely); 28, 29(partially)

modified PCT with melt or crystallisation temperature range
as disclosed in claims 22 or 23

3. claims: 24, 25, 27(completely); 28, 29(partially)

modified PCT with ethylene group content greater than...

4. claims: 26(completely); 28, 29(partially)

modified PCT with inorganic residue

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/069129

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008014273 A1	31-01-2008	EP 2044151 A1 US 2008027167 A1	08-04-2009 31-01-2008
US 2007208160 A1	06-09-2007	EP 1989244 A1 WO 2007106316 A1	12-11-2008 20-09-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AC02 AD06 AD08 AE01 BA03 BD07A CB06A HA02
HB02 JB271 JF251 KA02 KB02 KB03 KB05 KD02 KD07 KE12
KF07 KG01 KH05 LA16 LB07 LB08