

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5591258号
(P5591258)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L 67/02
CO8G 63/183	(2006.01)	CO8G 63/183
CO8G 63/199	(2006.01)	CO8G 63/199
CO8J 5/18	(2006.01)	CO8J 5/18

請求項の数 15 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2011-542134 (P2011-542134)	(73) 特許権者	594055158
(86) (22) 出願日	平成21年12月17日(2009.12.17)		イーストマン ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2012-512936 (P2012-512936A)		アメリカ合衆国 37660 テネシー州
(43) 公表日	平成24年6月7日(2012.6.7)		キングSPORT ウイルコックス ドラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/006607		イブ サウス 200
(87) 国際公開番号	W02010/080117	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成22年7月15日(2010.7.15)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成24年11月12日(2012.11.12)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	12/338, 453		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成20年12月18日(2008.12.18)	(74) 代理人	100101373
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 竹内 茂雄
		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100112634
			弁理士 松山 美奈子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スピログリコール、シクロヘキサンジメタノールおよびテレフタル酸を含むポリエステル組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) (i) 80 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基；

(ii) 0 ~ 20 モル%の、20 個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族のジカルボン酸残基；

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) 1 ~ 49 モル%のスピログリコール残基；および

(ii) 51 ~ 99 モル%の、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基および 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基の少なくとも1種から選択される少なくとも1種のグリコール；

を含むグリコール成分；

を含む少なくとも1種のポリエステルであってエチレングリコール残基を含有しないポリエステルを含み、

ジカルボン酸成分の総モル%が100モル%であり、そしてグリコール成分の総モル%が100モル%である、ポリエステル組成物。

【請求項2】

スピログリコールが、20 ~ 45 モル%の量で存在する、請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項3】

スピログリコールが、25 ~ 40 モル%の量で存在する、請求項1に記載のポリエステ

ル組成物。

【請求項 4】

ポリエステルインヘレント粘度が、 $0.5 \sim 1 \text{ dL/g}$ である、請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 5】

ポリエステルが、 $T_g 95 \sim 140$ を有する、請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 6】

ポリエステルが、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、p-キシレングリコール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールまたはこれらの混合物から選択される少なくとも1種の改質用グリコールを含む、請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

10

【請求項 7】

2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基が、30~70モル%のシス2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基と30~70モル%のトランス2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基とを含む混合物である、請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のポリエステル組成物を含み、そしてポリ(エーテルイミド)、ポリフェニレンオキシド、ポリ(フェニレンオキシド)/ポリスチレンブレンド物、ポリスチレンレジン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド/スルホン、ポリ(エステルカーボネート)、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリスルホンエーテル、ポリ(エーテル-ケトン)、請求項 1 のもの以外のポリエステル、およびこれらの混合物の少なくとも1種のポリマーを含む、ブレンド物。

20

【請求項 9】

着色剤、型離型剤、リン化合物、可塑剤、成核剤、UV安定剤、ガラス繊維、カーボン繊維、フィラー、衝撃改質剤、またはこれらの混合物から選択される少なくとも1種の添加剤を含む、請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 10】

本発明において有用なポリエステルについての、 $L^*a^*b^*$ 色系によって評価したときの b^* 色値が、 -1.2 から 1.2 未満である、請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

30

【請求項 11】

ポリエステル組成物が、分子量分布 2.5 未満を有する、請求項 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 12】

請求項 1 に記載のポリエステル組成物を含む製品であって、フィルムまたはシートを含む、製品。

【請求項 13】

請求項 1 に記載のポリエステル組成物を含む製品であって、熱形成されたフィルムまたはシートを含む、製品。

40

【請求項 14】

(I) 触媒の存在下、温度 $150 \sim 240$ で、初期ポリエステルを生成するのに十分な時間、混合物を加熱するステップであって、該混合物が

(a) (i) $80 \sim 100$ モル%のテレフタル酸残基；

(ii) $0 \sim 20$ モル%の、 20 個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族のジカルボン酸残基；

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) $1 \sim 49$ モル%のスピログリコール残基；および

(ii) $51 \sim 99$ モル%の、1,4-シクロヘキサジメタノール残基および 2,2

50

、4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基の少なくとも1種から選択される少なくとも1種のグリコール；

を含むグリコール成分；

を含む少なくとも1種のポリエステルであってエチレングリコール残基を含有しないポリエステルを含み、

ジカルボン酸成分の総モル%が100モル%であり、そして

グリコール成分の総モル%が100モル%である、

混合物であるステップ；

(II)ステップ(I)の該初期ポリエステルを、温度240～320 で1～4時間加熱するステップ；ならびに

(VI)任意の未反応グリコールを除去するステップ；

を含む、ポリエステルの製造方法

。

【請求項15】

請求項14に記載の製造方法であって、当該方法の間、ポリエステルの分子量分布が2.5未満である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、概略的には、テレフタル酸またはそのエステル、およびその混合物、スピログリコール(「SPG」)(本明細書に記載するもの)、ならびにシクロヘキサジメタノールから形成されるポリエステル組成物に関する。より特別には、本発明は、概略的に、テレフタル酸、またはそのエステル、およびその混合物、スピログリコール(「SPG」)、ならびにシクロヘキサジメタノールまたは化学的等価物から形成されるポリエステル組成物であって、より良好な加工性、良好な色、分子量分布2.5未満または2もしくはそれ未満(溶融物でのポリエステル合成の間)、およびガラス転移温度(Tg)95超、の2つ以上の所定の組合せを有するもの、それから形成される物品、ならびにそれらのポリエステル組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

PET(ポリエチレンテレフタレート)は、その優れた機械特性および比較的低いコストに起因して工業的に有益なポリエステルである。例えば、PETは、種々の用途、例えば繊維、タイヤコード、ボトルおよびフィルムにおいて広く用いられてきた。しかし、PETが密な部品に形成または射出成形される場合、その高い結晶化度が、製造ステップにおける結晶化に起因する、部品における白化の原因となる傾向がある。この不都合を回避するために、PETをモノマーで改質して結晶化度を低減できる。PETを改質するために用いるモノマーの例は、イソフタル酸および1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)である。これらの改質PETレジンは市販で入手可能である。

【0003】

しかし、これらのCHDM改質PETレジンは、Tg95 未満を有し、従って、高い耐熱性を必要とする用途、例えば射出成形されるカップおよびボウル(食器洗浄機内に入れるもの)；または高温気候中の屋外使用用標識、におけるこれらの使用は制限される。

【0004】

PETについての結晶化度は、種々のモノマーによって改質できる。SPGは、PET用のモノマーとして用いる場合、Tgの増大に有効である。しかし、SPGで改質されたPETについて、米国特許第6,447,859号は、SPGの添加量および添加タイミング、ポリエステルの分子量、重合温度、ならびに添加剤を適切に選択することによって分子量分布を2.5～12.0の範囲に管理できると示す。言い換えると、これらの

10

20

30

40

50

ポリエステルにおいて形成される、分子量分布で示される分岐度を、反応条件によって制御する。結果として、分岐度、および従って熔融粘度プロファイルを、SPG改質PETの製造の間一定に制御することは、プロセス条件の変化に起因して、困難である可能性がある。ポリエステルに添加され、そしてin-situでは形成されない分岐剤の使用によって分岐を制御することがより望ましい。この場合、分岐度または分子量分布は、添加される分岐剤の量に正比例し、そして、反応がSPGとともに生じて分岐剤を形成する場合では、反応条件に重度に影響されないことになる。

【0005】

PCT（ポリシクロヘキシレン - ジメチレン - テレフタレート）もまた、その優れた機械特性に起因して、工業的に有益なポリエステルである。例えば、PCTは、種々の用途、例えば繊維およびメルトブロー布帛において広く用いられてきた。しかし、PETのように、PCTが密な部品に形成または射出成形される場合、その高い結晶化度は、製造ステップにおける結晶化に起因して、部品における白化の原因となる。この不都合を回避するために、PETのように、PCTをモノマーで改質して結晶化度を低減できる。PCTを改質するのに用いるモノマーの例は、イソフタル酸およびエチレングリコールである。これらのエチレングリコールまたはイソフタル酸で改質されたPCTは当該分野で公知であり、そして市販で入手可能である。しかし、これらの改質PCTは、Tg 95 未満を有し、従って、高い耐熱性を必要とする用途、例えば射出成形されるカップおよびボウル（食器洗浄機内に入れるもの）または高温気候中の屋外標識、におけるこれらの使用は制限される。

【0006】

PCTの結晶化度を低減しつつTgを95 超に増大させることについての当該分野における要求が存在する。

【0007】

更に、一態様において、より良好な加工性、良好な色、分子量分布2.5未満または2もしくはそれ未満（熔融物におけるポリエステル合成中に）、Tg 95 超、を有するポリエステル、それから形成される物品；およびこれらのポリエステル組成物の製造方法についての当該分野における要求が存在する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

発明の要約

テレフタル酸、そのエステル、および/またはその混合物、SPGならびにシクロヘキサジメタノールから形成される本発明のポリエステル組成物が、所定の存在する市販のポリエステルよりも、Tg 95 超、良好な色、および良好な明澄性を有することに関して、優れていると考えられる。一態様において、本発明において有用なポリエステルは、分子量分布2.5未満、または2もしくはそれ未満（熔融物におけるポリエステル合成中に生じる）を有することができる；本発明は、それから形成される物品を更に包含し；そして、他の態様において、本発明は、これらのSPG改質PCT組成物の製造方法であってTg 95 超、PCTの結晶化度の低減、および/または熔融物におけるポリマー合成中に生じる分岐（分子量分布約2または2未満によって示される）が殆どもしくは全くないこと、が存在するものを包含する。

【0009】

一側面において、本発明は、

(a) (i) 約80 ~ 約100モル%のテレフタル酸残基；

(ii) 約0 ~ 約20モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族のジカルボン酸残基；

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) 約1 ~ 約49モル%のスピログリコール残基；および

(ii) 約51 ~ 約99モル%の、1,4-シクロヘキサジメタノール残基および2

10

20

30

40

50

、 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基の少なくとも 1 種から
 選択される少なくとも 1 種のグリコール；

を含むグリコール成分；

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含み、

ジカルボン酸成分の総モル%が 100 モル%であり、そして

グリコール成分の総モル%が 100 モル%である、ポリエステル組成物に関する。

【 0 0 1 0 】

一側面において、本発明は、

(a) (i) 約 8 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基；

(i i) 約 0 ~ 約 2 0 モル%の、 2 0 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または
 脂肪族のジカルボン酸残基； 10

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) 約 1 ~ 約 4 9 モル%のスピログリコール残基；および

(i i) 約 5 1 ~ 約 9 9 モル%の、 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基および 2,
 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基の少なくとも 1 種から
 本質的になる少なくとも 1 種のグリコール；

を含むグリコール成分；

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含み、

ジカルボン酸成分の総モル%が 100 モル%であり、そして

グリコール成分の総モル%が 100 モル%である、ポリエステル組成物に関する。 20

【 0 0 1 1 】

一側面において、本発明は、ポリエステルの製造方法であって、

(I) 触媒の存在下、温度 1 5 0 ~ 2 4 0 で、初期ポリエステルを生成するのに十分
 な時間、二塩基酸成分とグリコール成分とを含むモノマーの混合物を加熱するステップで
 あって、該混合物が

(a) (i) 約 8 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基；

(i i) 約 0 ~ 約 2 0 モル%の、 2 0 個以下の炭素原子を有する芳香族および / または
 脂肪族のジカルボン酸残基；

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) 約 1 ~ 約 4 9 モル%のスピログリコール残基；および 30

(i i) 約 5 1 ~ 約 9 9 モル%の、 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基および 2,
 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基の少なくとも 1 種から
 選択される少なくとも 1 種のグリコール；

を含むグリコール成分；

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含み、

ジカルボン酸成分の総モル%が 100 モル%であり、そして

グリコール成分の総モル%が 100 モル%である、

混合物であるステップ；

(I I) ステップ (I) の該初期ポリエステルの、温度 2 4 0 ~ 3 2 0 で 1 ~ 4 時間
 加熱するステップ；ならびに 40

(I I I) 任意の未反応グリコールを除去するステップ；

を含む、ポリエステルの製造方法であって、

該方法の間、ポリエステルの分子量分布が 2 . 5 未満または 2 もしくはそれ未満である、
 方法に関する。

【 0 0 1 2 】

一側面において、本発明は、ポリエステルの製造方法であって、

(I) 触媒の存在下、温度 1 5 0 ~ 2 4 0 で、初期ポリエステルを生成するのに十分
 な時間、二塩基酸成分とグリコール成分とを含むモノマーを含む混合物を加熱するステッ
 プであって、該混合物が

(a) (i) 約 8 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基； 50

(i i) 約 0 ~ 約 2 0 モル % の、 2 0 個 以下 の 炭 素 原 子 を 有 す る 芳 香 族 お よ び / ま た は 脂 肪 族 の ジ カ ル ボ ン 酸 残 基 ;

を 含 む ジ カ ル ボ ン 酸 成 分 : な ら び に

(b) (i) 約 1 ~ 約 4 9 モル % の ス ピ ロ グ リ コ ー ル 残 基 ; お よ び

(i i) 約 5 1 ~ 約 9 9 モル % の、 1 , 4 - シ ク ロ ヘ キ サ ン ジ メ タ ノ ー ル 残 基 お よ び 2 , 2 , 4 , 4 - テ ト ラ メ チ ル - 1 , 3 - シ ク ロ プ タ ン ジ オ ー ル 残 基 の 少 な く と も 1 種 か ら 選 択 さ れ る 少 な く と も 1 種 の グ リ コ ー ル ;

を 含 む グ リ コ ー ル 成 分 :

を 含 む 少 な く と も 1 種 の ポ リ エ ス テ ル を 含 み、

ジ カ ル ボ ン 酸 成 分 の 総 モ ル % が 1 0 0 モ ル % で あり、 そ し て

グ リ コ ー ル 成 分 の 総 モ ル % が 1 0 0 モ ル % で あり、

混 合 物 で あり ス テ ッ プ ;

(I I) ス テ ッ プ (I) の 該 初 期 ポ リ エ ス テ ル を、 温 度 2 4 0 ~ 3 2 0 で 1 ~ 4 時 間 加 熱 す る ス テ ッ プ ; な ら び に

(I V) 任 意 の 未 反 応 グ リ コ ー ル を 除 去 す る ス テ ッ プ ;

を 含 む、 ポ リ エ ス テ ル の 製 造 方 法 で あ っ て、

ポ リ エ ス テ ル の 分 子 量 分 布 が 2 . 5 未 満 ま た は 2 も し く は そ れ 未 満 で あり、 方 法 に 関 す る

。

【 0 0 1 3 】

一 側 面 に お い て、 本 発 明 は、 ポ リ エ ス テ ル の 製 造 方 法 で あ っ て、

(I) 触 媒 の 存 在 下、 温 度 1 5 0 ~ 2 4 0 で、 初 期 ポ リ エ ス テ ル を 生 成 す る の に 十 分 な 時 間、 二 塩 基 酸 成 分 と グ リ コ ー ル 成 分 と を 含 む モ ノ マ ー を 含 む 混 合 物 を 加 熱 す る ス テ ッ プ で あ っ て、 該 混 合 物 が

(a) (i) 約 8 0 ~ 約 1 0 0 モル % の テ レ フ タ ル 酸 残 基 ;

(i i) 約 0 ~ 約 2 0 モル % の、 2 0 個 以下 の 炭 素 原 子 を 有 す る 芳 香 族 お よ び / ま た は 脂 肪 族 の ジ カ ル ボ ン 酸 残 基 ;

を 含 む ジ カ ル ボ ン 酸 成 分 : な ら び に

(b) (i) 約 1 ~ 約 4 9 モル % の ス ピ ロ グ リ コ ー ル 残 基 ; お よ び

(i i) 約 5 1 ~ 約 9 9 モル % の、 1 , 4 - シ ク ロ ヘ キ サ ン ジ メ タ ノ ー ル 残 基 お よ び 2 , 2 , 4 , 4 - テ ト ラ メ チ ル - 1 , 3 - シ ク ロ プ タ ン ジ オ ー ル 残 基 の 少 な く と も 1 種 か ら 本 質 的 に な る 少 な く と も 1 種 の グ リ コ ー ル ;

を 含 む グ リ コ ー ル 成 分 :

を 含 む 少 な く と も 1 種 の ポ リ エ ス テ ル を 含 み、

ジ カ ル ボ ン 酸 成 分 の 総 モ ル % が 1 0 0 モ ル % で あり、 そ し て

グ リ コ ー ル 成 分 の 総 モ ル % が 1 0 0 モ ル % で あり、

混 合 物 で あり ス テ ッ プ ;

(I I) ス テ ッ プ (I) の 該 初 期 ポ リ エ ス テ ル を、 温 度 2 4 0 ~ 3 2 0 で 1 ~ 4 時 間 加 熱 す る ス テ ッ プ ; な ら び に

(I V) 任 意 の 未 反 応 グ リ コ ー ル を 除 去 す る ス テ ッ プ ;

を 含 み、

ポ リ エ ス テ ル の 分 子 量 分 布 が 2 . 5 未 満 ま た は 2 も し く は そ れ 未 満 で あり、 方 法 に 関 す る

。

【 0 0 1 4 】

一 側 面 に お い て は、 ス ピ ロ グ リ コ ー ル が、 約 2 0 ~ 約 4 5 モル % の 量 で 存 在 す る。

【 0 0 1 5 】

一 側 面 に お い て は、 ス ピ ロ グ リ コ ー ル が、 約 2 0 ~ 約 4 0 モル % の 量 で 存 在 す る。

【 0 0 1 6 】

一 側 面 に お い て は、 ス ピ ロ グ リ コ ー ル が、 約 2 5 ~ 約 4 0 モル % の 量 で 存 在 す る。

【 0 0 1 7 】

一 側 面 に お い て は、 ポ リ エ ス テ ル の イ ン ヘ レ ン ト 粘 度 が、 0 . 5 ~ 1 d L / g で あり、

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

一側面においては、ポリエステルインヘレント粘度が、 $0.60 \sim 0.75 \text{ dL/g}$ である。

【 0 0 1 9 】

一側面においては、ポリエステルが、エチレングリコールを含有しないポリエステル組成物である。

【 0 0 2 0 】

一側面においては、ポリエステルが、 $T_g 95 \sim 140$ を有する。

【 0 0 2 1 】

一側面においては、ポリエステルが、 $T_g 95 \sim 120$ を有する。

10

【 0 0 2 2 】

一側面においては、ポリエステルが、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、p-キシレングリコール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールまたはこれらの混合物から選択される少なくとも1種の改質用グリコールを含む。

【 0 0 2 3 】

一側面においては、ポリエステルが2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基を含み、該残基が、30~70モル%のシス2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基と30~70モル%のトランス2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基とを含む混合物である。

20

【 0 0 2 4 】

一側面においては、ポリエステルが2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基を含み、該残基が、40~60モル%のシス2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基と40~60モル%のトランス2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基とを含む混合物である。

【 0 0 2 5 】

一側面においては、本発明のポリエステル組成物が、ポリ(エーテルイミド)、ポリフェニレンオキサイド、ポリ(フェニレンオキサイド)/ポリスチレンブレンド物、ポリスチレンレジン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド/スルホン、ポリ(エステルカーボネート)、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリスルホンエーテル、ポリ(エーテル-ケトン)、本発明のもの以外のポリエステル、およびこれらの混合物の少なくとも1種のポリマーを含む。

30

【 0 0 2 6 】

一側面においては、本発明のポリエステル組成物が、着色剤、型離型剤、リン化合物、可塑剤、成核剤、UV安定剤、ガラス繊維、カーボン繊維、フィラー、衝撃改質剤、またはこれらの混合物から選択される少なくとも1種の添加剤を含む。

【 0 0 2 7 】

一側面においては、本発明において有用なポリエステルについての、 $L^*a^*b^*$ 色系によって評価したときの b^* 色値が、-12から12未満である。

40

【 0 0 2 8 】

一側面においては、ポリエステル組成物が、これらに限定するものではないが押し出し、カレンダー、および/または成形された物品等の製品(これらに限定するものではないが、射出成形物品、押出物品、キャスト押出物品、プロファイル押出物品、溶融紡糸物品、熱形成物品、押出成形物品、射出ブロー成形物品、射出延伸ブロー成形物品、押出ブロー成形物品および押出延伸ブロー成形物品が挙げられる)において有用である。これらの物品としては、これらに限定するものではないが、フィルム、ボトル、容器、シートおよび/または繊維を挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

一側面においては、本発明において有用なポリエステル組成物は、種々の種類のフィル

50

ムおよび/またはシート（これらに限定するものではないが、1種もしくは複数種の押出フィルムおよび/または1種もしくは複数種の押出シート、1種もしくは複数種のカレンダーフィルム、および/または1種もしくは複数種のカレンダーシート、1種もしくは複数種の圧縮成形フィルム、および/または1種もしくは複数種の圧縮成形シート、1種もしくは複数種の溶液キャストフィルム、1種もしくは複数種の溶液キャストシートが挙げられる）において使用できる。フィルムおよび/またはシートの製造方法としては、これらに限定するものではないが、押出し、カレンダー、圧縮成形、および溶液キャストが挙げられる。

【0030】

一側面において、本発明は、1種もしくは複数種の熱形成フィルム、および/または1種もしくは複数種の熱形成シートであって、本発明の1種もしくは複数種のポリエステルおよび/またはポリエステル組成物を含むものに関する。

10

【0031】

一側面において、本発明は、本発明の熱形成フィルムおよび/または熱形成シートを組込む製品に関する。一側面において、本発明は、本発明の1種または複数種のポリエステル組成物を組込む成形物品に関する。一側面において、本発明は本発明の1種または複数種のポリエステル組成物を組込むペレットに関する。

【0032】

一側面において、本発明は、テレフタル酸、またはそのエステル、およびその混合物、スピログリコール（「SPG」）およびシクロヘキサジメタノールまたは化学的等価物から形成されるポリエステルであって、より良好な加工性、良好な色、分子量分布2.5未満または2もしくはそれ未満、およびガラス転移温度（Tg）95超、の2つ以上の所定の組合せを有するもの、それから形成される物品、ならびにそれらのポリエステル組成物の製造方法に関する。

20

【発明を実施するための形態】

【0033】

発明の詳細な説明

本発明は、参照によって、本発明の所定の態様および実施例の以下の詳細な説明によって、より容易に理解できる。本発明の1つまたは複数の目的に従い、本発明の所定の態様は、発明の要約に記載され、そして本明細書で以下に更に記載される。また、本発明の他の態様が本明細書に記載される。

30

【0034】

テレフタル酸、そのエステル、および/もしくはその混合物、SPGおよび1,4-シクロヘキサジメタノール、ならびに任意に2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、ならびに/またはその混合物から形成される、本発明の所定のポリエステルおよび/または1種もしくは複数種のポリエステル組成物は、以下の特性：高いノッチ付アイゾッド衝撃強さ、良好な耐熱性、所定のインヘレント粘度、所定のガラス転移温度（Tg）；所定の曲げ弾性率（モジュラス）、良好な明澄性、良好な熔融粘度、良好な加工性、長い半結晶化時間、および良好な色、の2つ以上の特異な組合せを有することができると思われる。

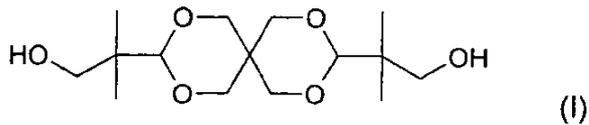
40

【0035】

米国特許第2,945,008号は、式I：

【0036】

【化1】



【0037】

で表される 3, 9 - ビス (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン (以下「SPG」という) を含有するポリエステルを記載する。

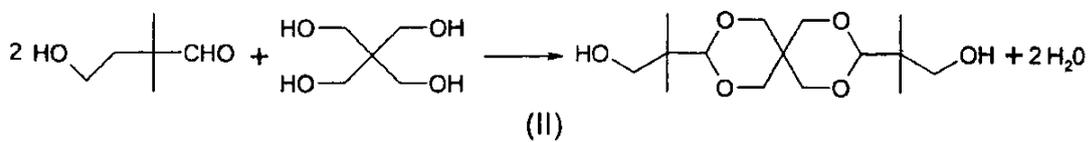
10

【0038】

本発明に従って用いられるスピログリコールおよび所定の他の関連スピログリコール (例えば以下の式 III に示されるもの) は、種々の方法によって調製できる。特に有利な方法は、ヒドロキシピバルデヒドをペンタエリスリトールで処理することを含む。ヒドロキシピバルデヒドとペンタエリスリトールとの反応は、式 (II) :

【0039】

【化2】



20

【0040】

によって表される。

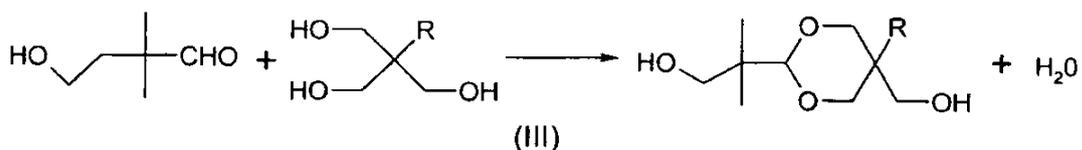
【0041】

この反応は、ヒドロキシピバルデヒドと種々の 2 - ヒドロキシメチル - 1, 3 - プロパンジオールとの反応の特別な場合であり、式 (III) :

30

【0042】

【化3】



40

【0043】

(式中、R は、水素原子、または 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表す) によって表すことができる。ヒドロキシピバルデヒドは、公知の方法によって、イソブチルアルデヒドおよびホルムアルデヒドから容易に調製される。ポリヒドロキシ化合物は、公知の方法によってホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドまたは適切なアルデヒドから容易に調製される。このような化合物の調製は、最初に米国特許第 2, 945, 008 号に記載された。

【0044】

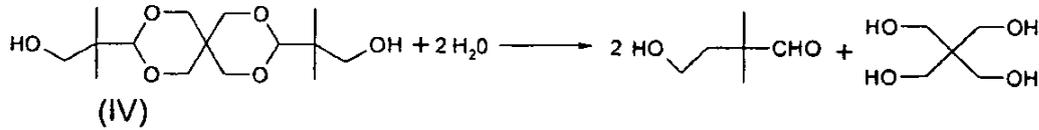
分岐剤 (ペンタエリスリトール) の形成について、式 IV として示される 1 つの可能な

50

ルートは、SPGからペンタエリスリトールおよびヒドロキシピバルデヒドへ戻る加水分解である。

【0045】

【化4】



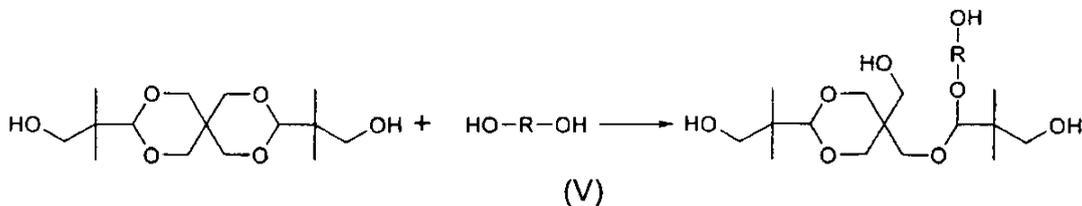
10

【0046】

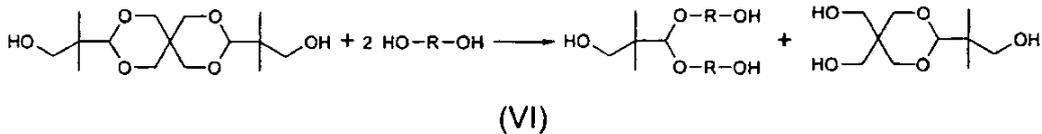
分岐剤の形成についての他のルート、式V、VI、およびVIIは、グリコール（例えばエチレングリコール）とSPGとの間の反応である。式V～VIIにおける全生成物は、分子上に3以上のヒドロキシルを有し、従って分岐剤として作用する。分岐剤の形成をもたらす、これらの反応の他の変形が存在する。

【0047】

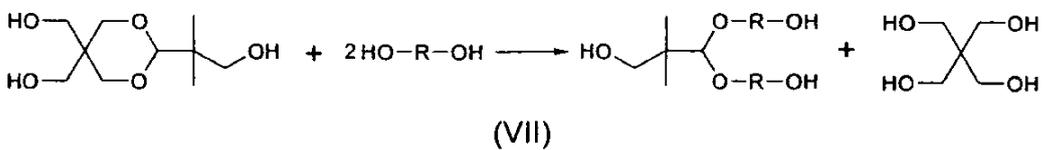
【化5】



20



30



(VII)

【0048】

一態様において、本発明において有用なこれらのポリエステルは、分子量分布2.5未満または2もしくはそれ未満（溶融物におけるポリエステル合成中に生じる）を有することができ；本発明の他の態様は、それから製造される物品を更に包含し；そして、他の態様において、本発明は、SPGによって改質されるこれらのPCTポリエステル組成物の製造方法であって、改善された耐熱性、PCTとの比較での結晶化度の低減、および溶融物におけるポリマー合成中に、分子量分布2.5未満または2もしくはそれ未満によって示される分岐が殆どから全く生じないこと、の少なくとも1つが存在する方法を包含する。一態様において、本発明において有用なこれらのポリエステルは、分子量分布2.5未満または2もしくはそれ未満を有することができ；本発明の他の態様は、それから製造される物品を更に包含し；そして、他の態様において、本発明は、SPGで改質されたこれらのPCTポリエステル組成物の製造方法であって、改善された耐熱性、PCTとの比較での結晶化度の低減、および溶融物におけるポリマー合成中に、分子量分布2.5未満

40

50

たは2もしくはそれ未満によって示される分岐が殆どから全く生じないこと（ポリマー合成中または単離されたポリマー組成物中で）、の少なくとも1つが存在する方法を包含する。

【0049】

一態様において、本発明において有用なポリエステル製造方法は、バッチまたは連続のプロセスを含むことができる。

【0050】

一態様において、本発明において有用なポリエステル製造方法は、連続プロセスを含む。

【0051】

一態様において、用語「から本質的になる」は、本発明において有用なポリエステルが、改質用グリコール（SPGまたはCHDMではない）を、ポリエステルの特性が、SPGおよびCHDMのみを含有する本発明のポリエステルと比べて顕著には変化しない限度の量で含有できることを意味する。

【0052】

本明細書で用いる用語「ポリエステル」は、「コポリエステル」を包含することが意図され、そして、1種以上の二官能カルボン酸および/または多官能カルボン酸と、1種以上の二官能ヒドロキシル化合物および/または多官能ヒドロキシル化合物（例えば分岐剤）とを反応させることによって製造される合成ポリマーを意味することが理解される。典型的には、二官能カルボン酸は、ジカルボン酸であることができ、そして二官能ヒドロキシル化合物は、二価アルコール、例えばグリコールおよびジオール等であることができる。本明細書で用いる用語「グリコール」としては、これらに限定するものではないが、ジオール、グリコール、および/または多官能ヒドロキシル化合物（例えば分岐剤）が挙げられる。これに代えて、二官能カルボン酸は、ヒドロキシカルボン酸、例えばp-ヒドロキシ安息香酸等であることができ、そして二官能ヒドロキシル化合物は、2つのヒドロキシル置換基を有する芳香核、例えばヒドロキノン等であることができる。本明細書で用いる用語「残基」は、対応するモノマーからの重縮合および/またはエステル化および/またはトランスエステル化の反応を通じてポリマー中に組み込まれる任意の有機構造を意味する。本明細書で用いる用語「繰返し単位」は、カルボニルオキシ基を介して結合するジカルボン酸残基およびジオール残基を有する有機構造を意味する。よって、例えば、ジカルボン酸残基は、ジカルボン酸モノマーまたはその関連の酸ハライド、エステル、塩、無水物、および/またはこれらの混合物に由来することができる。更に、本明細書で用いる用語「二塩基酸」は、多官能酸、例えば分岐剤を包含する。従って、本明細書で用いる用語「ジカルボン酸」は、ジカルボン酸およびジカルボン酸の任意の誘導体、例えばその関連の酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物、またはこれらの混合物の、ジオールと反応してポリエステルを形成するプロセスにおいて有用なものを包含することが意図される。本明細書で用いる用語「テレフタル酸」は、テレフタル酸自体およびその残基、さらにテレフタル酸の任意の誘導体、例えばその関連の酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物、および/もしくはそれらの混合物またはそれらの残基の、ジオールと反応してポリエステルを形成するプロセスにおいて有用なものを包含することが意図される。本明細書で用いる用語「分子量分布」は、重量平均分子量の数平均分子量に対する比を意味し、そして多分散性指数ということもできる。

【0053】

本発明において用いるポリエステルは、典型的には、ジカルボン酸およびジオールから調製でき、これらは実質的に等比で反応して、その対応する残基としてポリエステルポリマー中に組み込まれる。従って、本発明のポリエステルは、実質的に等モル比の酸残基（100モル%）およびジオール（および/または多官能ヒドロキシル化合物）残基（100モル%）を含有して、繰返し単位の総モルが100モル%となるようにできる。従って、本開示において与えられるモル%は、酸残基の総モル、ジオール残基の総モル、または繰

10

20

30

40

50

返し単位の総モルを基準とすることができる。例えば、10モル%のイソフタル酸（総酸残基基準）を含有するポリエステルは、ポリエステルが、10モル%のイソフタル酸残基（全部で100モル%の酸残基のうち）を含有することを意味する。よって、100モル当たりの酸残基の中に10モルのイソフタル酸残基が存在する。別の例において、30モル%のSPG（総ジオール残基基準）を含有するポリエステルは、ポリエステルが、全100モルのジオール残基の中に30モル%のSPG残基を含有することを意味する。よって、100モル当たりのジオール残基の中に30モルのSPG残基が存在する。

【0054】

本発明の他の側面において、本発明のポリエステル組成物において有用なポリエステルのTgは、以下の範囲の少なくとも1つであることができる：95～150；95～145；95～140；95～135；95～130；95～125；95～120；95～115；95～110；95～105；95～100；100～150；100～145；100～140；100～135；100～130；100～125；100～120；100～115；100～110；105～150；105～145；105～140；105～135；105～130；105～125；105～120；105～115；105～110；110～150；110～145；110～140；110～135；110～130；110～125；110～120；110～115；115～150；115～145；115～140；115～135；115～130；115～125；115～120；120～150；120～145；120～140；120～135；120～130；125～150；125～145；125～140；125～135；130～150；130～145；130～140；130～135；135～150；135～145；および135～140。

【0055】

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：1～49モル%SPGおよび51～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；1～45モル%SPGおよび55～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；1～40モル%SPGおよび60～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；1～35モル%SPGおよび65～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；1～30モル%SPGおよび70～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；1～25モル%SPGおよび75～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；1～20モル%SPGおよび80～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；1～15モル%SPGおよび85～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；1～10モル%SPGおよび90～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；および1～5モル%SPGおよび95～99モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

【0056】

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：5～49モル%SPGおよび51～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；5～45モル%SPGおよび55～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；5～40モル%SPGおよび60～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；5～35モル%SPGおよび65～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；5～30モル%SPGおよび70～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；5～25モル%SPGおよび75～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；5～20モル%SPGおよび80～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；5～15モル%SPGおよび85～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；および5～10モル%SPGおよび90～95モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

【0057】

10

20

30

40

50

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：10～49モル%SPGおよび51～90モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；10～45モル%SPGおよび55～90モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；10～40モル%SPGおよび60～90モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；10～35モル%SPGおよび65～90モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；10モル%～35モル%未満SPGおよび65モル%超～90%1,4-シクロヘキサジメタノール；10～30モル%SPGおよび70～90モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；10～25モル%SPGおよび75～90モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；10～20モル%SPGおよび80～90モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；および10～15モル%SPGおよび85～90モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

10

【0058】

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：15～49モル%SPGおよび51～85モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；15～45モル%SPGおよび55～85モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；15～40モル%SPGおよび60～85モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；15～35モル%SPGおよび65～85モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；15～30モル%SPGおよび70～85モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；15～25モル%SPGおよび75～85モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；および15～24モル%SPGおよび76～85モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

20

【0059】

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：20～49モル%SPGおよび51～80モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；20～45モル%SPGおよび55～80モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；20～40モル%SPGおよび60～80モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；20～35モル%SPGおよび65～80モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；20～30モル%SPGおよび70～80モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；および20～25モル%SPGおよび75～80モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

30

【0060】

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：25～49モル%SPGおよび51～75モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；25～45モル%SPGおよび55～75モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；25～40モル%SPGおよび60～75モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；25～35モル%SPGおよび65～75モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；および25～30モル%SPGおよび70～75モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

40

【0061】

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：30～49モル%SPGおよび51～70モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；30～45モル%SPGおよび55～70モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；30～40モル%SPGおよび60～70モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；30～35モル%SPGおよび65～70モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

50

【0062】

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：35～49モル%SPGおよび51～65モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；35～45モル%SPGおよび55～65モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；35～40モル%SPGおよび60～65モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

【0063】

本発明の他の側面において、本発明において有用なポリエステルについてのグリコール成分としては、これらに限定するものではないが、以下の組合せの範囲の少なくとも1つが挙げられる：40～49モル%SPGおよび51～60モル%1,4-シクロヘキサジメタノール；および40～45モル%SPGおよび55～60モル%1,4-シクロヘキサジメタノール。

【0064】

本発明の特定の態様について、本発明において有用なポリエステルは、60/40(wt/wt)フェノール/テトラクロロエタン中で濃度0.25g/50mlにて25で評価したときに、以下のインヘレント粘度の少なくとも1つを示すことができる：0.50～1.2dL/g；0.50～1.1dL/g；0.50～1dL/g；0.50dL/g～1dL/g未満；0.50～0.98dL/g；0.50～0.95dL/g；0.50～0.90dL/g；0.50～0.85dL/g；0.50～0.80dL/g；0.50～0.75dL/g；0.50dL/g～0.75dL/g未満；0.50～0.72dL/g；0.50～0.70dL/g；0.50dL/g～0.70dL/g未満；0.50～0.68dL/g；0.50dL/g～0.68dL/g未満；0.50～0.65dL/g；0.55～1.2dL/g；0.55～1.1dL/g；0.55～1dL/g；0.55dL/g～1dL/g未満；0.55～0.98dL/g；0.55～0.95dL/g；0.55～0.90dL/g；0.55～0.85dL/g；0.55～0.80dL/g；0.55～0.75dL/g；0.55dL/g～0.75dL/g未満；0.55～0.72dL/g；0.55～0.70dL/g；0.55dL/g～0.70dL/g未満；0.55～0.68dL/g；0.55dL/g～0.68dL/g未満；0.55～0.65dL/g；0.58～1.2dL/g；0.58～1.1dL/g；0.58～1dL/g未満；0.58～0.98dL/g；0.58～0.95dL/g；0.58～0.90dL/g；0.58～0.85dL/g；0.58～0.80dL/g；0.58～0.75dL/g；0.58dL/g～0.75dL/g未満；0.58～0.72dL/g；0.58～0.70dL/g；0.58dL/g～0.70dL/g未満；0.58～0.68dL/g；0.58dL/g～0.68dL/g未満；0.58～0.65dL/g；0.60～1.2dL/g；0.60～1.1dL/g；0.60～1dL/g；0.60dL/g～1dL/g未満；0.60～0.98dL/g；0.60～0.95dL/g；0.60～0.90dL/g；0.60～0.85dL/g；0.60～0.80dL/g；0.60～0.75dL/g；0.60dL/g～0.75dL/g未満；0.60～0.72dL/g；0.60～0.70dL/g；0.60dL/g～0.70dL/g未満；0.60～0.68dL/g；0.60dL/g～0.68dL/g未満；0.60～0.65dL/g；0.65～1.2dL/g；0.65～1.1dL/g；0.65～1dL/g；0.65dL/g～1dL/g未満；0.65～0.98dL/g；0.65～0.95dL/g；0.65～0.90dL/g；0.65～0.85dL/g；0.65～0.80dL/g；0.65～0.75dL/g；0.65dL/g～0.75dL/g未満；0.65～0.72dL/g；0.65～0.70dL/g；0.65dL/g～0.70dL/g未満；0.68～1.2dL/g；0.68～1.1dL/g；0.68～1dL/g未満；0.68～0.98dL/g；0.68～0.95dL/g；0.68～0.90dL/g；0.68～

10

20

30

40

50

0.85 dL/g; 0.68 ~ 0.80 dL/g; 0.68 ~ 0.75 dL/g; 0.68 dL/g ~ 0.75 dL/g 未満; 0.68 ~ 0.72 dL/g。

【0065】

特記がない限り、本発明において有用な組成物は、本明細書に記載するインヘレント粘度範囲の少なくとも1つおよび本明細書に記載する組成物についてのモノマー範囲の少なくとも1つを有することができることが意図される。特記がない限り、本発明において有用な組成物は、本明細書に記載するTg範囲の少なくとも1つおよび本明細書に記載する組成物についてのモノマー範囲の少なくとも1つを有することができることもまた意図される。特記がない限り、本発明において有用な組成物は、本明細書に記載するインヘレント粘度範囲の少なくとも1つ、本明細書に記載するTg範囲の少なくとも1つ、および本明細書に記載する組成物についてのモノマー範囲の少なくとも1つを有することができることもまた意図される。

10

【0066】

一態様において、テレフタル酸を出発物質として使用できる。別の態様において、ジメチルテレフタレートを出発物質として使用できる。更に別の態様において、テレフタル酸とジメチルテレフタレートとの混合物を出発物質として、および/または中間物質として、使用できる。

【0067】

特定の態様において、テレフタル酸またはそのエステル、例えばジメチルテレフタレートまたはテレフタル酸残基とそのエステルとの混合物等は、本発明において有用なポリエステルを形成するために用いるジカルボン酸成分の一部または全部を形成できる。特定の態様において、テレフタル酸残基は、本発明において有用なポリエステルを形成するために用いるジカルボン酸成分の一部または全部を形成できる。特定の態様において、より高い衝撃強さのポリエステルを製造するためにより高量のテレフタル酸を使用できる。本開示の目的のために、用語「テレフタル酸」および「ジメチルテレフタレート」は本明細書で互換的に用いる。一態様において、ジメチルテレフタレートは、本発明において有用なポリエステルを形成するために用いるジカルボン酸成分の一部または全部である。本発明のポリエステルの特定の態様において、70 ~ 100モル%、または80 ~ 100モル%、または90 ~ 100モル%、または99 ~ 100モル%、または100モル%の範囲のテレフタル酸および/もしくはジメチルテレフタレートならびに/またはその混合物を使用できる。

20

30

【0068】

テレフタル酸残基に加え、本発明の特定の態様において有用なポリエステルのジカルボン酸成分は20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、または1モル%以下の1種以上の改質用芳香族ジカルボン酸を含むことができる。更に別の態様は、0モル%の改質用芳香族ジカルボン酸を含有する。よって、存在する場合、1種以上の改質用芳香族ジカルボン酸の量は、これらの前述の端点値からのいずれかの範囲であることができることが意図され、例えば、0.01 ~ 20モル%、0.01 ~ 10モル%、0.01 ~ 5モル%および0.01 ~ 1モル%が挙げられる。他の態様において、本発明において有用なポリエステルのジカルボン酸成分は、1 ~ 20モル%、または5 ~ 20モル%、または10 ~ 20モル%、または15 ~ 20モル%；または1 ~ 10モル%、または1 ~ 5モル%の1種以上の改質用芳香族ジカルボン酸を含むことができる。一態様において、本発明において使用できる改質用芳香族ジカルボン酸としては、これらに限定するものではないが、20個以下の炭素原子を有するものが挙げられ、そしてこれは直鎖、パラ配向、または対称性であることができる。本発明において使用できる改質用芳香族ジカルボン酸の例としては、これらに限定するものではないが、イソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-、1,5-、2,6-、2,7-ナフタレンジカルボン酸およびトランス-4,4'-スチルベンジカルボン酸ならびにそれらのエステルが挙げられる。一態様において、改質用芳香族ジカルボン酸はイソフタル酸である。

40

【0069】

50

本発明において有用なポリエステルのカルボン酸成分は、更に、例えば20モル%以下、例えば10モル%以下、例えば5モル%以下または1モル%以下の、2～16個の炭素原子を含有する1種以上の脂肪族ジカルボン酸、例えばシクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸およびドデカン二酸のジカルボン酸等で改質することができる。特定の態様はまた、0.01～10モル%、例えば0.1～10モル%、1または10モル%、5～10モル%の1種以上の改質用脂肪族ジカルボン酸を含むことができる。他の態様において、本発明において有用なポリエステルのジカルボン酸成分は、1～20モル%、または5～20モル%、または10～20モル%、または15～20モル%；または1～10モル%、または1～5モル%の、1種以上の改質用脂肪族ジカルボン酸を含むことができる。更に別の態様は、0モル%の改質用脂肪族ジカルボン酸を含有する。ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%である。一態様において、アジピン酸および/またはグルタル酸が本発明の改質用脂肪族ジカルボン酸成分において与えられる。

10

【0070】

テレフタル酸のエステルならびに他の改質用ジカルボン酸またはその対応するエステルおよび/もしくは塩を、ジカルボン酸に代えて使用できる。ジカルボン酸エステルの好適な例としては、これらに限定するものではないが、ジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル、ジイソプロピルエステル、ジブチルエステル、およびジフェニルエステルが挙げられる。一態様において、エステルは、以下：メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、およびフェニルエステルの少なくとも

20

【0071】

所望のポリエステルについて、シス/トランス2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールのモル比は、各異性体の純粋形からその混合物で変動できる。特定の態様において、シスおよび/またはトランスの2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールのモル%は、50モル%超のシスおよび50モル%未満のトランス；または55モル%超のシスおよび45モル%未満のトランス；または30～70モル%のシスおよび70～30モル%のトランス；または40～60モル%のシスおよび60～40モル%のトランス；または50～70モル%のトランスおよび50～30モル%のシス；または50～70モル%のシスおよび50～30モル%のトランス；または60～70モル%のシスおよび30～40モル%のトランス；または70モル%超のシスおよび30モル%未満のトランス；であり、ここでシス-およびトランス-の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールの総モル%は100モル%である。追加の態様において、シス/トランスの2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールのモル比は、50/50～0/100の範囲内、例えば40/60～20/80の範囲で変動できる。

30

【0072】

シクロヘキサンジメタノールは、シス、トランス、またはこれらの混合物であることができ、例えば、シス/トランス比60:40～40:60またはシス/トランス比70:30～30:70であることができる。別の態様において、トランス-シクロヘキサンジメタノールは60～80モル%の量で存在でき、そしてシス-シクロヘキサンジメタノールは20～40モル%の量で存在でき、ここでシス-シクロヘキサンジメタノールおよびトランス-シクロヘキサンジメタノールの総%は100モル%である。特定の態様において、トランス-シクロヘキサンジメタノールは60モル%の量で存在でき、そしてシス-シクロヘキサンジメタノールは40モル%の量で存在できる。特定の態様において、トランス-シクロヘキサンジメタノールは70モル%の量で存在でき、そしてシス-シクロヘキサンジメタノールは30モル%の量で存在できる。シクロヘキサンジメタノールの1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-異性体のいずれかまたはこれらの混合物は、本発明のグリコール成分において存在できる。シスおよびトランスの異性体は、1,1-シクロヘキサンジメタノールについては存在しない。

40

50

【0073】

一態様において、本発明において有用なポリエステルは、SPGおよび1,4-シクロヘキサジメタノールを含む。別の態様において、本発明において有用なポリエステルは、SPG、1,4-シクロヘキサジメタノールおよび2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールを含む。シス/トランス1,4-シクロヘキサジメタノールのモル比は、50/50~0/100の範囲内、例えば40/60~20/80の範囲内で変動できる。

【0074】

一態様において、本発明において有用なポリエステル組成物のポリエステル部分のグリコール成分は、48モル%またはそれ未満の1種以上の改質用グリコール（SPGまたはシクロヘキサジメタノールではないもの）を含有でき；一態様において、本発明において有用なポリエステル組成物のポリエステル部分のグリコール成分は、25モル%またはそれ未満の1種以上の改質用グリコール（SPGまたはシクロヘキサジメタノールではないもの）を含有でき；一態様において、本発明において有用なポリエステル組成物のポリエステル部分のグリコール成分は、20モル%またはそれ未満の1種以上の改質用グリコール（SPGまたはシクロヘキサジメタノールではないもの）を含有でき；一態様において、本発明において有用なポリエステルは、15モル%未満の1種以上の改質用グリコールを含有できる。別の態様において、本発明において有用なポリエステルは、10モル%未満の1種以上の改質用グリコールを含有できる。別の態様において、本発明において有用なポリエステルは、5モル%またはそれ未満の1種以上の改質用グリコールを含有できる。別の態様において、本発明において有用なポリエステルは、3モル%またはそれ未満の1種以上の改質用グリコールを含有できる。別の態様において、本発明において有用なポリエステルは、2モル%またはそれ未満の1種以上の改質用グリコールを含有できる。別の態様において、本発明において有用なポリエステルは、0モル%の改質用グリコールを含有できる。

【0075】

一態様において、エチレングリコールは、ポリエステル中に、存在しないか、または実質的に存在しない；「実質的に存在しない」により、我々は、エチレングリコールが、ポリエステル合成中に分岐の原因とならない量でのみ存在すること、または言い換えると、溶融物におけるポリエステル合成中に分子量分布2.5未満または約2もしくはそれ未満を有することを意味する。

【0076】

本発明において有用なポリエステルにおいて有用な改質用グリコールは、SPGおよびシクロヘキサジメタノール以外のジオールを意味し、そして2~16個の炭素原子を含有することができる。好適な改質用グリコールの例としては、これらに限定するものではないが、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、p-キシレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、およびこれらの混合物が挙げられる。別の態様において、改質用グリコールとしては、これらに限定するものではないが、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールの少なくとも1つが挙げられる。一態様において、少なくとも1種の改質用グリコールは、ジエチレングリコールである。一態様において、ジエチレングリコールは、別個のモノマーとしては添加しないが重合中に形成される。

【0077】

本発明において有用なポリエステルは、0~10モル%、例えば0.01~5モル%、0.01~1モル%、0.05~5モル%、0.05~1モル%、または0.1~0.7モル%（ジオール残基または二塩基酸残基のそれぞれいずれかの総モル%基準で）の分岐用モノマー（本明細書で分岐剤ともいう）の1種以上の残基であって3つ以上のカルボキシル置換基、ヒドロキシル置換基、またはこれらの組合せを有するものを含むことができる。特定の態様において、分岐用モノマーまたは分岐剤は、ポリエステルの重合の前およ

10

20

30

40

50

び/または間および/または後に添加できる。よって、本発明において有用な1種または複数種のポリエステルは直鎖または分岐であることができる。分岐剤が本発明のポリエステルの重合中に存在する場合にはポリエステルが分子量分布2.5超を有することが理解される。

【0078】

分岐用モノマーの例としては、これらに限定するものではないが、多官能酸または多官能アルコール、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、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、ペンタエリスリトール、クエン酸、酒石酸、3-ヒドロキシグルタル酸等が挙げられる。一態様において、分岐用モノマー残基は、0.1~0.7モル%の、以下の少なくとも1種から選択される1種以上の残基を含むことができる：無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、グリセロール、ソルビトール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、および/またはトリメシン酸。分岐用モノマーは、ポリエステル反応混合物に添加でき、またはポリエステルとブレンドできる（例えば、米国特許第5,654,347号および第5,696,176号（これらの分岐用モノマーに関する開示は参照により本明細書に組入れる）に記載されるような濃縮物の形状で）。「多官能」により、我々は分岐用モノマーが単官能または二官能でないことを意味する。

【0079】

本発明のポリエステルは、少なくとも1種の鎖延長剤を含むことができる。好適な鎖延長剤としては、これらに限定するものではないが、多官能（例えば、これに限定するものではないが、二官能）イソシアネート、多官能エポキシド、例えばエポキシレート化ノボラック、およびフェノキシレジン等が挙げられる。特定の態様において、鎖延長剤は、重合プロセスの終了時または重合プロセスの後に添加できる。重合プロセスの後に添加する場合、鎖延長剤は、転化プロセス（例えば射出成形または押出）の間のコンパウンドまたは添加によって組入れることができる。使用する鎖延長剤の量は、用いる具体的なモノマー組成および所望の物理特性に応じて変えることができるが、一般的には、約0.1~約10質量%、例えば約0.1~約5質量%（ポリエステルの総質量基準）である。

【0080】

本発明において有用なポリエステルのガラス転移温度（ T_g ）は、TADSC 2920（Thermal Analyst Instrumentより）を用い、スキャン速度20 /分にて評価した。

【0081】

本発明において有用な特定のポリエステルによって170にて示される長い半結晶化時間（例えば5分超）に起因して、物品（これらに限定するものではないが、射出成形部品、射出ブロー成形物品、射出延伸ブロー成形物品、押出フィルム、押出シート、押出ブロー成形物品、押出延伸ブロー成形物品、および繊維が挙げられる）を製造することが可能である可能性がある。熱形成性シートは、本発明の特定の態様によって提供される製品の例である。本発明のポリエステルは、非晶または半結晶であることができる。一側面において、本発明において有用な特定のポリエステルは、比較的低い結晶性を有することができる。よって、本発明において有用な特定のポリエステルは、実質的に非晶のモルホロジーを有することができ、ポリエステルがポリマーの実質的に無秩序の領域を含むことを意味する。

【0082】

一態様において、「非晶」ポリエステルは、170で半結晶化時間5分超、または170で10分超、または170で50分超、または170で100分超を有することができる。本発明の一態様において、半結晶化時間は170で1,000分超であることができる。本発明の別の態様において、本発明において有用なポリエステルの半結晶化時間は170で10,000分超であることができる。本明細書で用いるポリエステルの半結晶化時間は、当業者によく知られた方法を用いて測定できる。例えば、ポリエステルの半結晶化時間 $t_{1/2}$ は、温度制御された高温ステージ上でレーザーおよび光検知器

10

20

30

40

50

によってサンプルの光透過率を時間の関数として測定することによって評価できる。この測定は、ポリマーを温度 T_{max} に暴露し、次いでそれを所望の温度まで冷却することによって行うことができる。次に、サンプルを、高温ステージによって所望の温度に保持し、その間に透過率測定を時間の関数として行う。最初はサンプルは目視によって明澄であって高い光透過率を有し、サンプルが結晶化するにつれて不透明になることができる。半結晶化時間は、光透過率が初期透過率と最終透過率との中間であった時間である。 T_{max} はサンプルの結晶性ドメインを溶融させる（結晶性ドメインが存在するならば）のに必要な温度と定義する。半結晶化時間の測定前にサンプルを状態調整するために、サンプルを T_{max} まで加熱できる。絶対 T_{max} 温度は各組成毎に異なる。例えば、PCTは、結晶ドメインを溶融させるために、290より高いある温度まで加熱できる。

10

【0083】

一態様において、本発明において有用な特定のポリエステルは目視で明澄であることができる。用語「目視で明澄」は、本明細書で、目視で検査した場合に曇り（cloudiness）、霞み（haziness）、および/またはくすみ（muddiness）が感知できるほどには存在しないこととして定義する。別の態様において、ポリエステルをポリカーボネート、例えばこれらに限定するものではないがビスフェノールAポリカーボネートとブレンドする場合、ブレンド物は目視で明澄であることができる。

【0084】

一態様において、本発明において有用なポリエステルおよび/または本発明のポリエステル組成物は、1種または複数種のトナーの存在下および/または不存在下で、色値 L^* 、 a^* および b^* （本明細書で、Hunter Lab Ultrascan Spectra Colorimeter (Hunter Associates Lab Inc., Reston, Va) により製造）を用いて評価できるものとして記載されるような）を有することができる。色の評価は、ポリエステルのペレットもしくはブランクまたは他の物体であってそれから射出成形または押し出されたもののいずれかで測定される値の平均である。これらはCIE (International Commission on Illumination) (翻訳)の $L^*a^*b^*$ 色系によって評価し、ここで L^* は明度座標を表し、 a^* は、赤/緑座標を表し、そして b^* は黄/青座標を表す。特定の態様において、本発明において有用なポリエステルについての b^* 値は、-12から12未満であることができ、そして L^* 値は50~90であることができる。他の態様において、本発明において有用なポリエステルについての b^* 値は、以下の範囲の1つで存在できる：-10~10；-10~10未満；-10~9；-10~8；-10~7；-10~6；-10~5；-10~4；-10~3；-10~2；-5~9；-5~8；-5~7；-5~6；-5~5；-5~4；-5~3；-5~2；0~9；0~8；0~7；0~6；0~5；0~4；0~3；0~2；1~10；1~9；1~8；1~7；1~6；1~5；1~4；1~3；および1~2。他の態様において、本発明において有用なポリエステルについての L^* 値は、以下の範囲の1つで存在できる：50~60；50~70；50~80；50~90；60~70；60~80；60~90；70~80；79~90。

20

30

【0085】

本発明のポリエステルおよび/またはポリエステル組成物および/またはポリエステルの製造方法に対してリンを添加する場合、これはリン化合物、例えば少なくとも1種の1種または複数種のホスフェートエステルの形態で添加する。本発明のポリエステルおよび/または本発明のポリエステル組成物および/または本発明の方法に添加する1種または複数種のリン化合物（例えば、少なくとも1種のホスフェートエステル）の量は、最終ポリエステル中に存在するリン原子の形態で、例えばppm単位で測定される質量基準で測定できる。

40

【0086】

重合および/または後加工の間に添加する1種または複数種のリン化合物の量としては、これらに限定するものではないが：1~5000ppm；1~1000ppm，1~900ppm，1~800ppm，1~700ppm，1~600ppm，1~500pp

50

m, 1 ~ 400 ppm, 1 ~ 350 ppm, 1 ~ 300 ppm, 1 ~ 250 ppm, 1 ~ 200 ppm, 1 ~ 150 ppm, 1 ~ 100 ppm; 10 ~ 5000 ppm; 10 ~ 1000 ppm, 10 ~ 900 ppm, 10 ~ 800 ppm, 10 ~ 700 ppm, 10 ~ 600 ppm, 10 ~ 500 ppm, 10 ~ 400 ppm, 10 ~ 350 ppm, 10 ~ 300 ppm, 10 ~ 250 ppm, 10 ~ 200 ppm, 10 ~ 150 ppm, 10 ~ 100 ppm (ポリエステル組成物の総質量基準)を挙げることができる。

【0087】

一態様において、重合中に添加する本発明のホスフェートエステルの量は、以下から選択される：1 ~ 5000 ppm; 1 ~ 1000 ppm, 1 ~ 900 ppm, 1 ~ 800 ppm, 1 ~ 700 ppm, 1 ~ 600 ppm, 1 ~ 500 ppm, 1 ~ 400 ppm, 1 ~ 350 ppm, 1 ~ 300 ppm, 1 ~ 250 ppm, 1 ~ 200 ppm, 1 ~ 150 ppm, 1 ~ 100 ppm; 1 ~ 60 ppm; 2 ~ 5000 ppm; 2 ~ 1000 ppm, 2 ~ 900 ppm, 2 ~ 800 ppm, 2 ~ 700 ppm, 2 ~ 600 ppm, 2 ~ 500 ppm, 2 ~ 400 ppm, 2 ~ 350 ppm, 2 ~ 300 ppm, 2 ~ 250 ppm, 2 ~ 200 ppm, 2 ~ 150 ppm, 2 ~ 100 ppm; 2 ~ 60 ppm; 2 ~ 20 ppm, 3 ~ 5000 ppm; 3 ~ 1000 ppm, 3 ~ 900 ppm, 3 ~ 800 ppm, 3 ~ 700 ppm, 3 ~ 600 ppm, 3 ~ 500 ppm, 3 ~ 400 ppm, 3 ~ 350 ppm, 3 ~ 300 ppm, 3 ~ 250 ppm, 3 ~ 200 ppm, 3 ~ 150 ppm, 3 ~ 100 ppm; 3 ~ 60 ppm; 3 ~ 20 ppm, 4 ~ 5000 ppm; 4 ~ 1000 ppm, 4 ~ 900 ppm, 4 ~ 800 ppm, 4 ~ 700 ppm, 4 ~ 600 ppm, 4 ~ 500 ppm, 4 ~ 400 ppm, 4 ~ 350 ppm, 4 ~ 300 ppm, 4 ~ 250 ppm, 4 ~ 200 ppm, 4 ~ 150 ppm, 4 ~ 100 ppm; 4 ~ 60 ppm; 4 ~ 20 ppm, 5 ~ 5000 ppm; 5 ~ 1000 ppm, 5 ~ 900 ppm, 5 ~ 800 ppm, 5 ~ 700 ppm, 5 ~ 600 ppm, 5 ~ 500 ppm, 5 ~ 400 ppm, 5 ~ 350 ppm, 5 ~ 300 ppm, 5 ~ 250 ppm, 5 ~ 200 ppm, 5 ~ 150 ppm, 5 ~ 100 ppm; 5 ~ 60 ppm; 5 ~ 20 ppm, 6 ~ 5000 ppm; 6 ~ 1000 ppm, 6 ~ 900 ppm, 6 ~ 800 ppm, 6 ~ 700 ppm, 6 ~ 600 ppm, 6 ~ 500 ppm, 6 ~ 400 ppm, 6 ~ 350 ppm, 6 ~ 300 ppm, 6 ~ 250 ppm, 6 ~ 200 ppm, 6 ~ 150 ppm, 6 ~ 100 ppm; 6 ~ 60 ppm; 6 ~ 20 ppm, 7 ~ 5000 ppm; 7 ~ 1000 ppm, 7 ~ 900 ppm, 7 ~ 800 ppm, 7 ~ 700 ppm, 7 ~ 600 ppm, 7 ~ 500 ppm, 7 ~ 400 ppm, 7 ~ 350 ppm, 7 ~ 300 ppm, 7 ~ 250 ppm, 7 ~ 200 ppm, 7 ~ 150 ppm, 7 ~ 100 ppm; 7 ~ 60 ppm; 7 ~ 20 ppm, 8 ~ 5000 ppm; 8 ~ 1000 ppm, 8 ~ 900 ppm, 8 ~ 800 ppm, 8 ~ 700 ppm, 8 ~ 600 ppm, 8 ~ 500 ppm, 8 ~ 400 ppm, 8 ~ 350 ppm, 8 ~ 300 ppm, 8 ~ 250 ppm, 8 ~ 200 ppm, 8 ~ 150 ppm, 8 ~ 100 ppm; 8 ~ 60 ppm; 8 ~ 20 ppm, 9 ~ 5000 ppm; 9 ~ 1000 ppm, 9 ~ 900 ppm, 9 ~ 800 ppm, 9 ~ 700 ppm, 9 ~ 600 ppm, 9 ~ 500 ppm, 9 ~ 400 ppm, 9 ~ 350 ppm, 9 ~ 300 ppm, 9 ~ 250 ppm, 9 ~ 200 ppm, 9 ~ 150 ppm, 9 ~ 100 ppm; 9 ~ 60 ppm; 9 ~ 20 ppm, 10 ~ 5000 ppm; 10 ~ 1000 ppm, 10 ~ 900 ppm, 10 ~ 800 ppm, 10 ~ 700 ppm, 10 ~ 600 ppm, 10 ~ 500 ppm, 10 ~ 400 ppm, 10 ~ 350 ppm, 10 ~ 300 ppm, 10 ~ 250 ppm, 10 ~ 200 ppm, 10 ~ 150 ppm, 10 ~ 100 ppm, 10 ~ 60 ppm, 10 ~ 20 ppm, 50 ~ 5000 ppm, 50 ~ 1000 ppm, 50 ~ 900 ppm, 50 ~ 800 ppm, 50 ~ 700 ppm, 50 ~ 600 ppm, 50 ~ 500 ppm, 50 ~ 400 ppm, 50 ~ 350 ppm, 50 ~ 300 ppm, 50 ~ 250 ppm, 50 ~ 200 ppm, 50 ~ 150 ppm, 50 ~ 100 ppm; 50 ~ 80 ppm, 100 ~ 5000 ppm, 100 ~ 1000 ppm, 100 ~ 900 ppm, 100 ~ 800 ppm, 100 ~ 700 ppm, 100 ~ 600 ppm, 100 ~ 500 p

10

20

30

40

50

ppm, 100 ~ 400 ppm, 100 ~ 350 ppm, 100 ~ 300 ppm, 100 ~ 250 ppm, 100 ~ 200 ppm, 100 ~ 150 ppm; 150 ~ 5000 ppm, 150 ~ 1000 ppm, 150 ~ 900 ppm, 150 ~ 800 ppm, 150 ~ 700 ppm, 150 ~ 600 ppm, 150 ~ 500 ppm, 150 ~ 400 ppm, 150 ~ 350 ppm, 150 ~ 300 ppm, 150 ~ 250 ppm, 150 ~ 200 ppm, 200 ~ 5000 ppm, 200 ~ 1000 ppm, 200 ~ 900 ppm, 200 ~ 800 ppm, 200 ~ 700 ppm, 200 ~ 600 ppm, 200 ~ 500 ppm, 200 ~ 400 ppm, 200 ~ 350 ppm, 200 ~ 300 ppm, 200 ~ 250 ppm, 250 ~ 5000 ppm, 250 ~ 1000 ppm, 250 ~ 900 ppm, 250 ~ 800 ppm, 250 ~ 700 ppm, 250 ~ 600 ppm, 250 ~ 500 ppm, 250 ~ 400 ppm, 250 ~ 350 ppm, 250 ~ 300 ppm, 500 ~ 5000 ppm, 300 ~ 1000 ppm, 300 ~ 900 ppm, 300 ~ 800 ppm, 300 ~ 700 ppm, 300 ~ 600 ppm, 300 ~ 500 ppm, 300 ~ 400 ppm, 300 ~ 350 ppm, 350 ~ 5000 ppm, 350 ~ 1000 ppm, 350 ~ 900 ppm, 350 ~ 800 ppm, 350 ~ 700 ppm, 350 ~ 600 ppm, 350 ~ 500 ppm, 350 ~ 400 ppm (ポリエステル組成物の総質量基準で、最終ポリエステル中のリン原子の形態で測定したときに)。

【0088】

縮合、エステル化および/またはトランスエステル化の触媒量は、特記がない限り本発明の方法または組成物において任意量で包含でき、任意に 10 ppm ~ 20,000 ppm または 10 ~ 10,000 ppm, または 10 ~ 5000 ppm または 10 ~ 1000 ppm または 10 ~ 500 ppm, または 10 ~ 300 ppm または 10 ~ 250 ppm (触媒金属として測定され、最終ポリマーの質量基準である) であることができる。

【0089】

一態様において、本発明において有用なポリエステルを形成するために本発明の方法において使用するのに好適な触媒は、有機亜鉛化合物、スズ化合物、チタン系触媒、またはこれらの混合物の少なくとも1種を含むことができる。一態様において、触媒は、少なくとも1種のチタン化合物を含む。本発明のポリエステル組成物はまた、本発明の方法において有用な少なくとも1種のスズ化合物を含むことができる。一態様において、触媒は少なくとも1種の有機亜鉛化合物を含む。一態様において、触媒は少なくとも1種のスズ化合物および少なくとも1種のチタン化合物の組合せを含むことができる。一態様において、触媒は、少なくとも1種のスズ化合物から本質的になる。一態様において、触媒は少なくとも1種のチタン化合物から本質的になる。一態様において、触媒は少なくとも1種のチタン化合物および少なくとも1種のスズ化合物から本質的になる。一態様において、スズ化合物および/またはチタン化合物は、エステル化反応もしくは重縮合反応または両反応のいずれかにおいて使用できる。一態様において、触媒はエステル化反応において用いるチタン化合物を含む。任意に、一態様において、チタン化合物触媒は約0.005質量% ~ 約0.2質量% (ジカルボン酸またはジカルボン酸エステルの質量基準で) の量で使用する。任意に、一態様において、約700 ppm未満の元素チタンが、ポリエステル中の残基として存在できる (最終ポリエステルの総質量基準で)。

【0090】

本発明のポリエステルおよび/またはポリエステル組成物および/またはポリエステルの製造方法に対してスズを添加する場合、これはポリエステルの製造方法に対して、スズ化合物の形態で添加する。本発明のポリエステルおよび/または本発明のポリエステル組成物および/または本発明の方法に対して添加するスズ化合物の量は、最終ポリエステル中に存在するスズ原子の形態で、例えば ppm 単位で測定される質量基準で、測定できる。

【0091】

本発明のポリエステルおよび/またはポリエステル組成物および/またはポリエステルの製造方法に対してチタンを添加する場合、これはポリエステルの製造方法に対して、チ

10

20

30

40

50

タン化合物の形態で添加する。本発明のポリエステルおよび/または本発明のポリエステル組成物および/または本発明の方法に対して添加するチタン化合物の量は、最終ポリエステル中に存在するチタン原子の形態で、例えばppm単位で測定される質量基準で、測定できる。

【0092】

本発明のポリエステルおよび/またはポリエステル組成物および/またはポリエステルの製造方法に対して亜鉛を添加する場合、これはポリエステルの製造方法に対して、有機亜鉛化合物の形態で添加する。本発明のポリエステルおよび/または本発明のポリエステル組成物および/または本発明の方法に対して添加する亜鉛化合物の量は、最終ポリエステル中に存在する亜鉛原子の形態で、例えばppm単位で測定される質量基準で、測定できる。

10

【0093】

別の態様において、本発明のポリエステルは、少なくとも1種のスズ化合物を1種または複数種の触媒として用いて調製できる。例えば、米国特許第2,720,507号(スズ触媒に関する部分を参照により本明細書に組入れる)を参照のこと。これらの触媒は少なくとも1種の有機基を含有するスズ化合物である。

【0094】

一態様において、本発明において有用な触媒としては、これらに限定するものではないが、以下の1種以上が挙げられる：ブチルスズトリス-2-エチルヘキサノエート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズオキサイド、およびジメチルスズオキサイド。

20

【0095】

スズ系触媒を用いたポリエステルの調製方法は周知であり、そして上記の米国特許第2,720,507号に記載されている。

【0096】

本発明において有用なチタン含有化合物としては、チタンを含有する任意の化合物が挙げられ、これらに限定するものではないが：テトラエチルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、ポリブチルチタネート、2-エチルヘキシルチタネート、オクチレングリコールチタネート、ラクテートチタネート、トリエタノールアミンチタネート、アセチルアセトネートチタネート、エチルアセト酢酸エステルチタネート、イソステアрилチタネート、アセチルトリイソプロピルチタネート、チタンテトライソプロポキシドチタングリコレート、チタンブトキシド、ヘキシレングリコールチタネート、およびテトライソオクチルチタネート、二酸化チタン、二酸化チタン/二酸化ケイ素共沈物、および二酸化チタン/二酸化ジルコニウム共沈物が挙げられる。本発明は、これらに限定するものではないが、二酸化チタン/二酸化ケイ素共沈物触媒(米国特許第6,559,272号に記載されるもの)を包含する。

30

【0097】

本発明において有用なポリエステル組成物のポリエステル部分は、溶融物における公知の縮合、エステル化またはトランスエステル化のプロセスによって形成できる。好適な方法としては、これらに限定するものではないが、1種以上のジカルボン酸と1種以上のグリコールとを温度100~315で圧力0.1~760mmHgにて、ポリエステルの形成するのに十分な時間、反応させるステップが挙げられる。ポリエステルの製造方法について米国特許第3,772,405号を参照のこと。この方法に関する開示は参照により本明細書に組入れる。

40

【0098】

ポリエステルは一般的にはジカルボン酸またはジカルボン酸エステルとグリコールとをチタン触媒ならびに/またはチタンおよびスズの触媒(本明細書に記載するもの)の存在下で、縮合の過程に温度約225~310まで徐々に増大される高温にて、不活性雰囲気中で縮合し、そして該縮合を、縮合の後期の間は低圧で行う(米国特許第2,720,507号(参照により本明細書に組入れる)に更に詳細に記載するように)ことによって調製できる。

50

【 0 0 9 9 】

別の側面において、これらの発明は、本発明のコポリエステルの製造方法に関する。一態様において、該方法は、テレフタル酸、SPG、および1,4-シクロヘキサジメタノールを含むコポリエステルの製造に関する。一側面において、本発明は：

(I) 触媒の存在下、温度150～240 で、初期ポリエステルを生成するのに十分な時間、ジカルボン酸成分およびグリコール成分を含むモノマーを含む混合物を加熱するステップであって、該混合物が

(a) (i) 約80～約100モル%のテレフタル酸残基；

(ii) 約0～約20モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族のジカルボン酸残基；

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) 約1～約49モル%のスピログリコール残基；および

(ii) 約51～約99モル%の、1,4-シクロヘキサジメタノール残基および2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基の少なくとも1種から選択されるもの；

を含むグリコール成分：

を含み、

ジカルボン酸成分の総モル%が100モル%であり、そして

グリコール成分の総モル%が100モル%である、

混合物であるステップ；

(II) ステップ(I)の該初期ポリエステルを、温度240～320 で1～4時間加熱するステップ；ならびに

(III) 任意の未反応グリコールを除去するステップ；

を含む、ポリエステルの製造方法に関する。

【 0 1 0 0 】

別の側面において、本発明は、本発明のコポリエステルの製造方法に関する。一態様において、該方法は、テレフタル酸、SPG、および1,4-シクロヘキサジメタノールを含むコポリエステルの製造に関する。一側面において、本発明は：

(I) 触媒の存在下、温度150～240 で、初期ポリエステルを生成するのに十分な時間、本発明において有用な任意のポリエステルにおいて有用なモノマーを含む混合物を加熱するステップであって、該混合物が

(a) (i) 約80～約100モル%のテレフタル酸残基；

(ii) 約0～約20モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族のジカルボン酸残基；

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) 約1～約49モル%のスピログリコール残基；および

(ii) 約51～約99モル%の、1,4-シクロヘキサジメタノール残基および2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基の少なくとも1種から選択されるもの；

を含むグリコール成分：

を含み、

ジカルボン酸成分の総モル%が100モル%であり、そして

グリコール成分の総モル%が100モル%である、

混合物であるステップ；

(II) ステップ(I)の該初期ポリエステルを、温度240～320 で1～4時間加熱するステップ；ならびに

(III) 任意の未反応グリコールを除去するステップ；

を含む、ポリエステルの製造方法に関する。

【 0 1 0 1 】

一態様において、該方法の間、ポリエステルの分子量分布は、例において記載するよう

10

20

30

40

50

にGPC（ゲル浸透クロマトグラフィ）によって評価したときに2.5未満または2もしくはそれ未満である。

【0102】

一態様において、ポリエステル分子量分布は、例において記載するようにGPC（ゲル浸透クロマトグラフィ）によって評価したときに2.5未満または2もしくはそれ未満である。

【0103】

エステル化ステップ（I）についての反応時間は、選択される温度、圧力、およびグリコールのジカルボン酸に対する供給モル比に左右される。

【0104】

一態様において、ステップ（I）は、50質量%またはそれを超えるSPGが反応するまで実施できる。ステップ（I）は、圧力0psig～100psigの範囲で実施できる。本発明において有用な任意の触媒に関して用いる用語「反応生成物」は、触媒および任意のモノマー（ポリエステルの形成において用いるもの）との重縮合またはエステル化の反応の任意の生成物、更には触媒と任意の他の種類の添加剤との重縮合またはエステル化の反応の生成物を意味する。

【0105】

典型的には、ステップ（II）およびステップ（III）は同時に実施できる。これらのステップは当該分野で公知の方法によって、例えば反応混合物を圧力0.002psigから大気圧未満までにて入れることによって、または高温窒素ガスを混合物に亘ってブローすることによって実施できる。

【0106】

本発明において有用なポリエステルの製造において有用な本発明の任意の方法において、少なくとも1種のリン化合物および/またはその反応生成物、ならびにその混合物を、エステル化（ステップ（I））、重縮合（ステップ（II））、もしくは両者の間のいずれかに添加でき、ならびに/またはこれを重合後に添加できる。一態様において、本発明の任意の方法において有用なリン化合物は、エステル化の間に添加できる。一態様において、本発明において有用な1種または複数種のリン化合物をエステル化および重縮合の両者の後に添加する場合、これは0.01～2質量%（最終ポリエステルの総質量基準で）の量で添加する。一態様において、リン化合物は、少なくとも1種のホスフェートエステルを含むことができる。一態様において、リン化合物は少なくとも1種のリン化合物であってエステル化ステップの間に添加されるものを含むことができる。一態様において、リン化合物は少なくとも1種のホスフェートエステル、例えばエステル化ステップの間に添加されるものを含むことができる。

【0107】

任意の従来のポリエステルの製造方法を用いて本発明において有用な任意のポリエステルを製造できると考えられる。

【0108】

本発明の任意の方法のエステル化ステップ（I）についての反応時間は、選択される温度、圧力、およびグリコールのジカルボン酸に対する供給モル比に左右される。

【0109】

本発明において有用な1種または複数種のポリエステルの製造するための任意の方法の態様において、ステップ（II）の加熱時間は、1～5時間または1～4時間または1～3時間または1.5～3時間または1～2時間であることができる。一態様において、ステップ（II）の加熱時間は1.5～3時間であることができる。

【0110】

一態様において、本発明の1種もしくは複数種のポリエステル、ポリエステル組成物および/または方法のいずれも、少なくとも1種のチタン化合物を含むことができる。

【0111】

一態様において、本発明の1種もしくは複数種のポリエステル、ポリエステル組成物お

10

20

30

40

50

よび/または方法のいずれも、少なくとも1種のスズ化合物を含むことができる。

【0112】

一態様において、本発明の1種もしくは複数種のポリエステル、ポリエステル組成物および/または方法のいずれも、少なくとも1種のチタン化合物および少なくとも1種のリン化合物を含むことができる。

【0113】

一態様において、本発明において有用な1種もしくは複数種のポリエステル、ポリエステル組成物および/またはポリエステルの製造方法のいずれも、少なくとも1種のスズ化合物および少なくとも1種のチタン化合物を含むことができる。

【0114】

一態様において、本発明において有用な1種もしくは複数種のポリエステル、ポリエステル組成物および/またはポリエステルの製造方法のいずれも、少なくとも1種のスズ化合物、少なくとも1種のチタン化合物および少なくとも1種のリン化合物を含むことができる。

【0115】

一態様において、本発明において有用な1種もしくは複数種のポリエステル、ポリエステル組成物および/または方法のいずれも、少なくとも1種の有機亜鉛化合物を含むことができる。

【0116】

一態様において、本発明において有用なポリエステル中のスズ原子の量は、0~400 ppmスズ原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができる。

【0117】

一態様において、本発明において有用なポリエステル中のスズ原子の量は、15~400 ppmスズ原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができる。

【0118】

一態様において、本発明において有用なポリエステル中のチタン原子の量は、0~400 ppmチタン原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができる。

【0119】

一態様において、本発明において有用なポリエステル中のチタン原子の量は、15~400 ppmチタン原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができる。

【0120】

一態様において、本発明において有用なポリエステル中のリン原子の量は、1~500 ppmリン原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができる。

【0121】

一態様において、本発明において有用なポリエステル中のスズ原子の量は、1~400 ppmスズ原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができ、そして本発明において有用な最終ポリエステル中のリン原子の量は、1~500 ppmリン原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができる。

【0122】

一態様において、本発明において有用なポリエステル中のリン原子の量は、1~500 ppmリン原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができ、そして本発明において有用なポリエステル中のチタン原子の量は、1~400 ppmチタン原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができる。

【0123】

一態様において、本発明において有用なポリエステル中のリン原子の量は、1~500 ppmリン原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができ、そして本発明において有用なポリエステル中のチタン原子の量は、1~100 ppmチタン原子(最終ポリエステルの質量基準で)であることができる。

【0124】

一態様において、本発明において有用な1種または複数種のポリエステル中のリン原子

10

20

30

40

50

の量は、1～500ppmリン原子（最終ポリエステル（質量基準））であることができ、そして本発明において有用な1種または複数種のポリエステル中のスズ原子の量は、1～400ppmスズ原子（最終ポリエステル（質量基準））であることができ、そしてポリエステル中のチタン原子の量は、1～100ppmチタン原子（最終ポリエステル（質量基準））であることができる。

【0125】

本発明は上記の1つまたは複数の方法によって製造されるポリエステル組成物に更に関する。

【0126】

本発明はポリマーブレンド物に更に関する。ブレンド物の特定の態様は：

10

【0127】

(a) 5～95質量%の少なくとも1種の上記のポリエステル；および

【0128】

(b) 5～95質量%の少なくとも1種のポリマー成分；
を含む。

【0129】

ブレンド物の特定の態様は：

【0130】

(a) 5～95質量%の少なくとも1種の上記のポリエステル；および

【0131】

(b) 5～95質量%の少なくとも1種のポリマー成分；
を含み、ここで

20

【0132】

該ポリマー成分は、ナイロン；本明細書に記載するものとは異なるポリエステル；ポリアミド；ポリスチレン；ポリスチレンコポリマー；スチレンアクリロニトリルコポリマー；アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー；ポリ（メチルメタクリレート）；アクリルコポリマー；ポリ（エーテル-イミド）；ポリフェニレンオキサイド；ポリ（2，6-ジメチルフェニレンオキサイド）；ポリ（フェニレンオキサイド）/ポリスチレンブレンド物；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンスルフィド/スルホン；ポリ（エステルカーボネート）；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリスルホンエーテル；およびポリ（エーテル-ケトン）の芳香族ジヒドロキシ化合物；またはこれらの混合物からなる群から選択される。

30

【0133】

ポリマー成分の好適な例としては、これらに限定するものではないが、ナイロン；本明細書に記載するものとは異なるポリエステル；ポリアミド，例えばZYTEL（登録商標）（DuPontより）；ポリスチレン；ポリスチレンコポリマー；スチレンアクリロニトリルコポリマー；アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー；ポリ（メチルメタクリレート）；アクリルコポリマー；ポリ（エーテル-イミド），例えばULTEM（登録商標）（ポリ（エーテル-イミド）（General Electricより））；ポリフェニレンオキサイド，例えばポリ（2，6-ジメチルフェニレンオキサイド）またはポリ（フェニレンオキサイド）/ポリスチレンブレンド物，例えばNORYL 1000（登録商標）（ポリ（2，6-ジメチルフェニレンオキサイド）とポリスチレンレジン（General Electricより）とのブレンド物）；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンスルフィド/スルホン；ポリエステル-カーボネート）；ポリカーボネート，例えばLEXAN（登録商標）（General Electricによるポリカーボネート）；ポリスルホン；ポリスルホンエーテル；およびポリ（エーテル-ケトン）の芳香族ジヒドロキシ化合物；または任意の前記のポリマーの混合物が挙げられる。ブレンド物は、当該分野で公知の従来の加工方法，例えば溶融ブレンドまたは溶液ブレンドによって調製できる。一態様において、ポリカーボネートは、ポリエステル組成物中に存在しない。本発明のポリエステル組成物においてポリカーボネートをブレンド物において使用

40

50

する場合、ブレンド物は目視で明澄であることができる。しかし、本発明において有用なポリエステル組成物はまた、ポリカーボネートの排除およびポリカーボネートの包含を意図する。

【0134】

加えて、本発明において有用なポリエステル組成物およびポリマーブレンド組成物は、任意に、任意量の一般的な添加剤、例えば、組成物全体の0.01~25質量%の、着色剤、1種または複数種のトナー、染料、型離型剤、難燃剤、可塑剤、成核剤、安定剤（これらに限定するものではないが、UV安定剤、熱安定剤および/またはその反応生成物が挙げられる）、フィラー、および衝撃改質剤を含有できる。当該分野において周知で本発明において有用である、典型的な市販で入手可能な衝撃改質剤の例としては、これらに限定するものではないが、エチレン/プロピレンターポリマー、官能化ポリオレフィン、例えばメチルアクリレートおよび/またはグリシジルメタクリレートを含有するもの、スチレン系ブロックコポリマー衝撃改質剤、および種々のアクリルコア/シェル型衝撃改質剤が挙げられる。このような添加剤の残基もまたポリエステル組成物の一部として意図される。

10

【0135】

加えて、ポリマーを着色する特定の剤を熔融物に添加できる。一態様において、得られるポリエステルポリマー-熔融相生成物の b^* を低減するために青味トナーを熔融物に添加する。このような青味剤としては、無機および有機の1種または複数種の青トナーが挙げられる。加えて、1種または複数種の赤トナーを用いて a^* 色を調整することもできる。1種または複数種の有機トナー、例えば青および赤の1種または複数種の有機トナー、例えば米国特許第5,372,864号および第5,384,377号（これらはその全部を参照により本明細書に組入れる）に記載されるような1種または複数種のトナーを使用できる。1種または複数種の有機トナーは前混合組成物として供給できる。前混合組成物は赤および青の化合物のストレートのブレンド物であることができ、または組成物はポリエステル原料の1つの中で前溶解またはスラリー化できる。

20

【0136】

添加するトナー成分の総量は、無論、ベースポリエステルの固有の黄色の量およびトナーの効果に左右される。一般的に、濃度約15ppm以下の組合せ有機トナー成分および最小濃度約0.5ppmを用いる。青味添加剤の総量は、典型的には0.5~10ppmの範囲である。

30

【0137】

1種または複数種のトナーは、エステル化ゾーンまたは重縮合ゾーンに添加できる。好ましくは、1種または複数種のトナーは、エステル化ゾーンまたは重縮合ゾーンの早期段階、例えば前重合反応器に添加する。

【0138】

補強物質は本発明の組成物において有用である場合がある。補強物質としては、これらに限定するものではないが、カーボンフィラメント、シリケート、マイカ、クレー、タルク、二酸化チタン、珪灰石、ガラスフレーク、ガラスビーズおよび繊維、ならびに高分子繊維ならびにこれらの組合せを挙げることができる。一態様において、補強物質としては、ガラス、例えば繊維ガラスフィラメント、ガラスおよびタルク、ガラスおよびマイカ、ならびにガラスおよび高分子繊維の混合物が挙げられる。

40

【0139】

本発明は、本発明のポリエステル組成物および/またはポリマーブレンド物を含む1種もしくは複数種のフィルムおよび/または1種もしくは複数種のシートに関する。ポリエステルおよび/またはブレンド物を1種もしくは複数種のフィルムおよび/または1種もしくは複数種のシートに形成する方法は当該分野で周知である。本発明の1種もしくは複数種のフィルムおよび/または1種もしくは複数種のシートの例としては、これらに限定するものではないが、1種もしくは複数種の押出フィルムおよび/または1種もしくは複数種のシート、カレンダー処理された1種もしくは複数種のフィルムおよび/または

50

1種もしくは複数種のシート、圧縮成形された1種もしくは複数種のフィルムおよび/または1種もしくは複数種のシート、溶液キャストされた1種もしくは複数種のフィルムおよび/または1種もしくは複数種のシートが挙げられる。フィルムおよび/またはシートの製造方法としては、これらに限定するものではないが、押出し、カレンダー、圧縮成形、および溶液キャストが挙げられる。

【0140】

本発明において有用なフィルムおよび/またはシートから製造される可能な物品の例としては、これらに限定するものではないが、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、収縮フィルム（一軸延伸または二軸延伸がされており、またはされていないもののいずれも）、液晶ディスプレイフィルム（例えば、これらに限定するものではないが、ディフューザーシート、補償フィルムおよび保護フィルムが挙げられる）、熱形成されたシート、グラフィックアートフィルム、屋外標識、スカイライト、1種もしくは複数種のコーティング、コート物品、塗装物品、ラミネート、ラミネート物品、および/またはマルチウォールのフィルムもしくはシートが挙げられる。

10

【0141】

マルチウォールのフィルムまたはシートは、縦リブによって互いに接続された複数層からなるプロファイルとして押出されたシートを意味する。マルチウォールのフィルムまたはシートの例としては、これらに限定するものではないが、屋外シェルター（例えば、グリーンハウスおよび商業用キャノピー）が挙げられる。

20

【0142】

本発明において有用なポリエステル組成物を含む押出物品の例としては、これらに限定するものではないが、熱形成シート、グラフィックアート用途用、屋外標識用、スカイライト用のフィルム、マルチウォールフィルム、プラスチックガラスラミネート用のプラスチックフィルム、および液晶ディスプレイ（LCD）フィルム（これらに限定するものではないがディフューザーシート、補償フィルム、および保護フィルム（LCD用）が挙げられる）が挙げられる。

【0143】

一態様において、本発明は、熱可塑性物品、典型的にはシート材料の形状（中に埋め込まれた装飾材料を有するもの）であって本明細書に記載する任意の組成物を含むものを含む。

30

【0144】

以下の例は、本発明のポリエステルをどのように製造および評価できるかを更に説明し、そして純粋に本発明の例示であってその範囲の限定を意図しないことを意図する。特記がない限り、部は質量部であり、温度は 単位または室温であり、そして圧力は大気圧またはその近傍である。

【0145】

例

測定方法

ポリエステルのインヘレント粘度は、60/40（wt/wt）フェノール/テトラクロロエタン中で濃度0.5g/100mlで25にて評価した。そしてdL/g単位で報告する。

40

【0146】

特記がない限り、ガラス転移温度（T_g）は、TADSC 2920装置（Thermal Analyst Instrumentsより）を用いて、走査速度20/分でASTM D3418に従って評価した。

【0147】

組成物のグリコール量およびシス/トランス比は、プロトン核磁気共鳴（NMR）分光法によって評価した。全てのNMRスペクトルは、JEOL Eclipse Plus 600MHz核磁気共鳴分光計で、クロロホルム-トリフルオロ酢酸（70-30体積/体積）（ポリマーについて）または、例えばオリゴマーサンプルについては、60/4

50

0 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン(ロック用に添加した重水素化クロロホルムを有する)を用いて記録した。2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール共鳴についてのピーク同定は、モデルの2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールのモノ-およびジベンゾエートエステルとの比較によって行った。これらのモデル化合物は、ポリマーおよびオリゴマーで見出される共鳴部位を近接近似する。

【0148】

本明細書で報告される色値は、CIE L^{*}a^{*}b^{*}値であり、これはASTM D 6290-98およびASTM E 308-99に従って、Hunter Lab Ultrascan XE Spectrophotometer (Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, VA)による測定(以下のパラメータ:(1) D65光源、(2) 10度視野角、(3) 反射モード(含まれる反射角で)、(4) 大面積視野、(5) 1"ポートサイズを有する)を用いて測定される。特記がない限り、測定は、6mm篩を通過するように粉碎したポリマー顆粒で実施した。ヘイズは、4x4x1/8" プラークでASTM D-1003に従って測定した。

10

【0149】

GPC分析は、95/5 体積/体積の塩化メチレンおよびHFIPの混合物(0.5g/lのテトラエチルアンモニウムナイトレートを含む)中で室温にて流量1ml/分で行った。サンプル溶液は、4mgのポリマーを10mlの70/30 体積/体積の塩化メチレン/HFIP(流量マーカーとして添加される10μlのトルエンを有する)中に溶解させることによって調製した。10μlの各溶液を、5μm PLgel Guardカラムおよび5μm PLgel Mixed-Cカラム(Polymer Laboratoriesより)からなるカラムセットに注入した。検出は、波長255nmにおけるUV吸収によった。クロマトグラムを収集してEastmanで書いたソフトウェアで処理した。システムを一連のほぼ単分散のポリスチレン標準で、分子量範囲580~4,000,000g/molで校正し、そして一般的な校正手順を用いた。

20

【0150】

特記がない限り、以下の例で用いた1, 4-シクロヘキサジメタノールのシス/トランス比は約30/70であり、そして35/65~25/75の範囲であることができた。特記がない限り、以下の例で用いた2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールのシス/トランス比は約50/50であり、そして45/55~55/45の範囲であることができた。

30

【0151】

以下の略号は実験例を通じて該当する。

【0152】

【表1】

CHDM	1, 4-シクロヘキサジメタノール
EG	エチレングリコール
IV	インヘレント粘度
T _g	ガラス転移温度
TMCD	2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール
TPA	テレフタル酸

40

【0153】

例1

この例は、100モル%のテレフタル酸、36モル%のスピログリコール、および64モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノール(70/30トランス/シス)を含む

50

ポリエステル調製の例示する。58.2 g (0.30 mol) ジメチルテレフタレート、33.9 g の 1,4-シクロヘキサジメタノール (0.24 mol)、28.7 g のスピログリコール (0.09 mol)、および 50 ppm の Ti (チタンテトライソプロポキシド基準) の混合物を、窒素用入口、金属攪拌器、および短い蒸留カラムを備える 500 ミリリットルのフラスコに入れた。フラスコを、予め 220 に加熱した Wood の金属浴に入れ、そしてフラスコの内容物を 220 で 1.5 時間加熱し、次いで 290 に 1 時間かけて加熱した。290 の時点で、圧力 0.3 mmHg を次の 10 分間に亘って徐々に適用した。フルバキュームを全体で約 20 分間維持して過剰の未反応ジオールを除去して熔融粘度を高めた。高熔融粘度、明澄、無色のポリマーが、ガラス転移温度 110 およびインヘレント粘度 0.68 dL/g で得られた。GPC によって評価される分子重量分布は 1.96 であり、この物質 (3 mm スクリーンを通過するように粉碎したものの) の b^* は、2.6 である。

【0154】

例 2

この例は、100 モル% のテレフタル酸、26 モル% のスピログリコール、32 モル% の 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール (60/40 シス/トランス)、および 42 モル% の 1,4-シクロヘキサジメタノール (70/30 トランス/シス) を含有するポリエステルの調製を例示する。62.1 g (0.32 mol) のジメチルテレフタレート、22.3 g (0.16 mol) の 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、19.4 g (0.13 mol) の 1,4-シクロヘキサジメタノール、および 30.1 g のスピログリコール (0.1 mol)、200 ppm の Sn (ブチルスズトリス (2-エチル-ヘキサノエート) 基準) 、および 30 ppm の P の混合物 (トリフェニルホスフェート基準) を、窒素用入口、金属攪拌器、および短い蒸留カラムを備える 500 ミリリットルのフラスコに入れた。フラスコを、予め 200 に加熱した Wood の金属浴に入れ、そしてフラスコの内容物を 200 ~ 210 で 1 時間加熱し、次いで 220 に 1 時間かけ、次いで 275 で 1.5 時間かけて加熱した。275 の時点で、圧力 0.3 Hgmm を次の 10 分間に亘って徐々に適用した。フルバキュームを全体で約 80 分間維持して過剰の未反応ジオールを除去して熔融粘度を高めた。高熔融粘度、明澄、無色のポリマーが、ガラス転移温度 128 およびインヘレント粘度 0.61 dL/g で得られた。GPC によって評価される分子重量分布は 2.07 であった。

【0155】

比較例 3

この例は、100 モル% のテレフタル酸、45 モル% のスピログリコール、および 55 モル% のエチレングリコールを含有するポリエステルの調製を例示する。58.2 g (0.15 mol) のジメチルテレフタレート、27.9 g のエチレングリコール (0.45 mol)、45.7 g のスピログリコール (0.15 mol)、および 50 ppm の Ti (チタンテトラ-イソプロポキシドを基にする) を、窒素用入口、金属攪拌器、および短い蒸留カラムを備える 500 ミリリットルのフラスコに入れた。フラスコを、予め 200 に加熱した Wood の金属浴に入れ、そしてフラスコの内容物を 200 ~ 210 で 1 時間加熱し、次いで 275 に 2 時間かけて加熱した。275 の時点で、圧力 0.5 mmHg を次の 15 分間に亘って徐々に適用した。フルバキュームを全体で約 15 分間維持して過剰の未反応ジオールを除去して熔融粘度を高めた。高熔融粘度、明澄、黄/茶のポリマーが、ガラス転移温度 110 およびインヘレント粘度 0.76 dL/g で得られた。GPC によって評価される分子重量分布は 4.93 であった。

【0156】

比較例 4

この例は、100 モル% のテレフタル酸、28 モル% のスピログリコール、および 72 モル% のエチレングリコールを含有するポリエステルの調製を例示する。77.6 g (0.40 mol) のジメチルテレフタレート、42.2 g のエチレングリコール (0.68

10

20

30

40

50

mol)、36.5gのスピログリコール(0.12mol)、および50ppmのTi(チタンテトラ-イソプロポキシドを基にする)の混合物を、窒素用入口、金属攪拌器、および短い蒸留カラムを備える500ミリリットルのフラスコに入れた。フラスコを、予め200に加熱したWoodの金属浴に入れ、そしてフラスコの内容物を200~210で1時間加熱し、次いで275に1.5時間かけて加熱した。275の時点で、圧力0.5mmHgを次の15分間に亘って徐々に適用した。フルバキュームを全体で約18分間維持して過剰の未反応ジオールを除去して溶解粘度を高めた。高溶解粘度、明澄、黄/茶のポリマーが、ガラス転移温度100およびインヘレント粘度0.80dL/gで得られた。GPCによって評価される分子量分布は4.61であった。この物質の b^* (3mmのスクリーンを通過するように粉碎したものは、15.3である。

10

【0157】

当業者には、本発明において、本発明の範囲または精神から逸脱することなく種々の改変および変更をなすことが可能であることが明らかとなろう。本発明の他の態様は、本明細書に開示する発明の詳述および実施を考慮すれば当業者には明らかであろう。明細書および例が例示のみとして解釈され、発明の真の範囲および精神が特許請求の範囲によって示されることが意図される。

本発明は以下の態様を有する。

[1] (a) (i) 約80~約100モル%のテレフタル酸残基；
(ii) 約0~約20モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族のジカルボン酸残基；

20

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) 約1~約49モル%のスピログリコール残基；および
(ii) 約51~約99モル%の、1,4-シクロヘキサンジメタノール残基および2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基の少なくとも1種から選択される少なくとも1種のグリコール；

を含むグリコール成分：

を含む少なくとも1種のポリエステルを含み、
ジカルボン酸成分の総モル%が100モル%であり、そしてグリコール成分の総モル%が100モル%である、ポリエステル組成物。

[2] スピログリコールが、約20~約45モル%の量で存在する、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

30

[3] スピログリコールが、約20~約40モル%の量で存在する、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

[4] スピログリコールが、約25~約40モル%の量で存在する、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

[5] ポリエステルのインヘレント粘度が、0.5~1dL/gである、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

[6] ポリエステルのインヘレント粘度が、0.60~0.75dL/gである、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

[7] ポリエステルが、エチレングリコールを含有しない、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

40

[8] ポリエステルが、 T_g 95~140を有する、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

[9] ポリエステルが、 T_g 95~120を有する、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

[10] ポリエステルが、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、p-キシレングリコール、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールまたはこれらの混合物から選択される少なくとも1種の改質用グリコールを含む、上記[1]に記載のポリエステル組成物。

50

[1 1] 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基が、30 ~ 70 モル%のシス2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基と30 ~ 70 モル%のトランス2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基とを含む混合物である、上記 [1] に記載のポリエステル組成物。

[1 2] 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基が、40 ~ 60 モル%のシス2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基と40 ~ 60 モル%のトランス2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基とを含む混合物である、上記 [1] に記載のポリエステル組成物。

[1 3] 上記 [1] に記載のポリエステル組成物を含み、そしてポリ(エーテルイミド)、ポリフェニレンオキサイド、ポリ(フェニレンオキサイド)/ポリスチレンブレンド物、ポリスチレンレジン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド/スルホン、ポリ(エステルカーボネート)、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリスルホンエーテル、ポリ(エーテル-ケトン)、上記 [1] のもの以外のポリエステル、およびこれらの混合物の少なくとも1種のポリマーを含む、ブレンド物。

10

[1 4] 着色剤、型離型剤、リン化合物、可塑剤、成核剤、UV安定剤、ガラス繊維、カーボン繊維、フィラー、衝撃改質剤、またはこれらの混合物から選択される少なくとも1種の添加剤を含む、上記 [1] に記載のポリエステル組成物。

[1 5] 本発明において有用なポリエステルについての、L* a* b* 色系によって評価したときのb*色値が、-12から12未満である、上記 [1] に記載のポリエステル組成物。

20

[1 6] 上記 [1] に記載のポリエステル組成物を含む製品であって、フィルムまたはシートを含む、製品。

[1 7] 上記 [1] に記載のポリエステル組成物を含む製品であって、熱形成されたフィルムまたはシートを含む、製品。

[1 8] (I) 触媒の存在下、温度150 ~ 240 で、初期ポリエステルの生成するのに十分な時間、混合物を加熱するステップであって、該混合物が

(a) (i) 約80 ~ 約100モル%のテレフタル酸残基；

(i i) 約0 ~ 約20モル%の、20個以下の炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族のジカルボン酸残基；

を含むジカルボン酸成分：ならびに

(b) (i) 約1 ~ 約49モル%のスピログリコール残基；および

(i i) 約51 ~ 約99モル%の、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基および2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基の少なくとも1種から選択される少なくとも1種のグリコール；

を含むグリコール成分；

を含む少なくとも1種のポリエステルを含み、

ジカルボン酸成分の総モル%が100モル%であり、そして

グリコール成分の総モル%が100モル%である、

混合物であるステップ；

(I I) ステップ (I) の該初期ポリエステルの、温度240 ~ 320 で1 ~ 4時間加熱するステップ；ならびに

(V I) 任意の未反応グリコールを除去するステップ；

を含む、ポリエステルの製造方法であって、

該方法の間、ポリエステルの分子量分布が2.5未満である、方法。

30

40

[1 9] ポリエステル組成物が、分子量分布2.5未満を有する、上記 [1] に記載のポリエステル組成物。

フロントページの続き

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 エンメット デュドリー クラウフォード

アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングSPORT, ウッドリーフ レーン 3818

(72)発明者 ゲイリー ウェイン コンネル

アメリカ合衆国, テネシー 37642, チャーチ ヒル, ギルダ アベニュー 212

審査官 米村 耕一

(56)参考文献 特開2004-067973(JP, A)

特開2003-292593(JP, A)

特開2005-343953(JP, A)

特開2008-297336(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00-63/91