

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5219821号
(P5219821)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 67/02 (2006.01)
C O 8 L 77/00 (2006.01)
C O 8 J 5/00 (2006.01)
B 6 5 D 65/02 (2006.01)C O 8 L 67/02
C O 8 L 77/00
C O 8 J 5/00 C F D
C O 8 J 5/00 C F G
B 6 5 D 65/02 E

請求項の数 7 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2008-537286 (P2008-537286)
 (86) (22) 出願日 平成18年10月25日(2006.10.25)
 (65) 公表番号 特表2009-513768 (P2009-513768A)
 (43) 公表日 平成21年4月2日(2009.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2006/053922
 (87) 国際公開番号 W02007/049232
 (87) 国際公開日 平成19年5月3日(2007.5.3)
 審査請求日 平成21年10月26日(2009.10.26)
 (31) 優先権主張番号 60/730,197
 (32) 優先日 平成17年10月25日(2005.10.25)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 60/730,198
 (32) 優先日 平成17年10月25日(2005.10.25)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502214480
 エンメ エ ジ・ポリメリ・イタリア・ソ
 チエタ・ベル・アツィオーニ
 イタリア国フロジノーネ、イー・O・S・O・I・O
 パトリカ、ヴィア・モロレンセ・カーエ
 ンメ I O
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面張力低下剤を使用した、ポリエステル中の高カルボキシルポリアミドの向上した分散物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミドポリマー、結晶性ポリエステルおよび界面張力低下剤を含んで成るポリマー組成物であって；

ポリアミドポリマーが、ナイロンMXD6又はナイロン6であり；

ポリアミドポリマーのアミノノカルボキシル末端基比は、0.10未満であり；

結晶性ポリエステルの酸単位の少なくとも85%が、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸のジメチルエステル、および2,6-ナフタレンジカルボン酸のジメチルエステルから成る群から誘導され；

界面張力低下剤が、金属スルホネートから選択される；
 ポリマー組成物。

【請求項 2】

少なくとも1つの延伸層から成る容器の延伸壁であって、該延伸層が、請求項 1 に記載のポリマー組成物からなる、延伸壁。

【請求項 3】

A) ポリアミドポリマー、結晶性ポリエステルおよび界面張力低下剤を含んで成る物品を選択する工程であって、

ポリアミドポリマーが、ナイロンMXD6又はナイロン6であり、

ポリアミドポリマーのアミノノカルボキシル末端基比は、0.10未満であり、

結晶性ポリエステルの酸単位の少なくとも85%が、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカ

ルボン酸、テレフタル酸のジメチルエステル、および2,6-ナフタレンジカルボン酸のジメチルエステルから成る群から誘導され、

ポリアミドが、組成物中に、ポリアミド + 結晶性ポリエステル + 界面張力低下剤100部につき1～15部で存在し、

界面張力低下剤が、金属スルホネートから選択される、工程；

B) 物品の温度が、結晶性ポリエステルのガラス転移温度から結晶性ポリエステルの融点より10 低い温度の範囲になるように、物品の温度を調節する工程；ならびに

C) 少なくとも1つの方向において物品の寸法を増加させるように、物品に力を適用する工程；

を含んで成る、容器の延伸壁の製造方法。

10

【請求項4】

A) 結晶性ポリエステルの乾燥させる工程であって、結晶性ポリエステルの酸単位の少なくとも85%が、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの各ジメチルエステルから成る群から誘導される工程；

B) ポリアミドポリマーを乾燥させる工程であって、該ポリアミドポリマーが、ナイロンMXD6又はナイロン6であり、ポリアミドポリマーのアミノ / カルボキシル末端基比は、0.10未満である工程；

C) 結晶性ポリエステル、ポリアミドポリマー、ならびに金属スルホネートから選択される界面張力低下剤を液体に溶解ブレンドする工程；ならびに

D) 液体を、シート、フィルム、プレフォームおよび管から成る群から選択される物品に形成する工程；

を含んで成る、物品の製造方法。

20

【請求項5】

ポリアミドおよびポリエステルの、同じ容器で同時に乾燥させる、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

ポリアミドおよびポリエステルの、同じ容器で、少なくとも2つの区画を有する区画化ペレットの形態で乾燥させ、ポリエステルから成る第一区画がシースであり、ポリアミドから成る第二区画がコアである、請求項4に記載の方法。

【請求項7】

物品の製造方法であって、
該物品が、

結晶性ポリエステルであって、結晶性ポリエステルの酸単位の少なくとも85%が、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの各ジメチルエステルから成る群から誘導される、結晶性ポリエステル；

ポリアミドであって、該ポリアミドが、ナイロンMXD6又はナイロン6であり、ポリアミドポリマーのアミノ / カルボキシル末端基比は、0.10未満である、ポリアミド；ならびに
金属スルホネートから選択される界面張力低下剤；

から成り、該製造方法が、

A) 実質的にポリアミドが存在しない乾燥器で結晶性ポリエステルの乾燥させる工程；

C) 結晶性ポリエステル、ポリアミドポリマー、および界面張力低下剤を、液体溶解ブレンドに溶解ブレンドする工程；および

D) 液体溶解ブレンドを、シート、フィルム、プレフォームおよび管から成る群から選択される物品に形成する工程；

を含んで成る方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック包装に有用なポリマー組成物に関する。

【背景技術】

50

【0002】

酸素の影響を受ける製品、特に、食品、飲料および医薬品は、酸素の存在下で変質するかまたは損なわれる。無酸素環境を作る1つの方法は、物理的バリアであって容器壁を通る酸素透過を減少させるかまたは除去するが、酸素と反応しない、いわゆる「受動(passive)」気体バリアフィルムの少なくとも1つの層から成る容器に、そのような製品を包装することである。例えば、多くの場合、熱可塑性ポリエステル(PET)の層に包装材料の付加層を追加して、酸素透過を防止する。

【0003】

気体バリアフィルムのバリア層を付加することは、他の気体に対しても、包装容器の全体的受動バリアを増加させる。エチルビニルアルコール(EVOH)、ポリビニリデンジクロリド(PVDC)、およびポリ(m-キシリレンアジパミド)(MXD6)のようなポリアミドは、それらの優れた気体バリア特性により、この目的に一般に使用されるフィルムの例である。これらの材料はビール包装に使用されることが多いが、それは、低い透過率(高受動バリア)が製品から酸素を遠ざけ、しかも、二酸化炭素を飲料内に維持するからである。種々の材料の異なる層は好ましくない。何故なら、多層はコストを増加させるからである。

【0004】

従って、単層構造と呼ばれる単一層に、全ての成分をブレンドするのが好ましい。単層構造は、劣った外観により、ほとんどの組成物に適していない。例えば、PET(ポリエチレンテレフタレートまたはその結晶性コポリマー)にブレンドされたポリ(m-キシリレンアジパミド)(MXD6)の単層は、MXD6の望ましいバリアレベルにおいて、許容できない曇りを有する。これは、延伸吹込成形および再加熱延伸吹込成形容器または延伸フィルムラップの壁の場合に、特に言えることである。再加熱延伸吹込成形容器において、例えば、MXD6をPETに分散させ、次に、組成物を射出成形してプレフォームと呼ばれる非晶質物品にする。プレフォームはそれ自体容器であり、一般に、閉鎖末端を有する管形状であり、任意に、もう一方の末端の開口の周りにネジ蓋を受容するためにネジ山を設ける。広口ビンのためのプレフォームの場合、管の長さは短いので、プレフォームはダイヤフラムまたはディスクに似ている。

【0005】

次に、プレフォームを延伸して(材料の配向としても知られている)、容器の形にすることができる。方法に依っては、プレフォームを、射出成形または押出成形の後であるが、それが主成分(通常はポリエステル)のガラス転移温度未満に冷却する前に、延伸することができる。別法として、冷たい成形されたプレフォームを、プレフォームを構成している組成物のガラス転移温度または軟化温度より高い温度に再加熱した後に、延伸することができる。PETに分散されたMXD6の未延伸プレフォームは、典型的には透明であり、極めて少ない曇りである。しかし、延伸するか、引っ張るか、押し出すか、さらにはスキッシュ(圧搾)した際に生じる薄肉壁は、かなりの量の曇りを有する。この曇りは、ポリエステル-ポリアミドブレンドから作られた延伸壁を有する無着色単層ボトルを市場に向かないものにするほどである。

【0006】

米国特許第6288161号によれば、曇りおよび色は、ポリマーを配向する場合に材料の屈折率の変化によって生じる。配向がMXD6ドメインの大きさを大きくし、それによって、十分なドメインの大きさが可視光の最短波長(約400nm)より大きくなり、その結果、増加した光散乱を生じる。

【0007】

米国特許第6288161号の表1は、物品を9の引落比で配向(延伸)する場合、曇りが4倍増加することを示している。米国特許第6288161号の表2および3は、容器壁の再加熱延伸吹込成形によって生じるさらに大きい曇りの差を示している。

【0008】

米国特許第6288161号は、低延伸法を使用して配向の程度を制限し、それによってMXD6ドメインを可視光の最短波長より小さくすることによって、曇りを解決することを教示し

10

20

30

40

50

ている。低延伸は、押出吹込成形と呼ばれる方法によって行われる。低延伸押出吹込成形は、より高い延伸比（ドローダウン）に関係した経済性および有意に高いバリア特性のために、高延伸法、例えば再加熱吹込および射出延伸吹込成形より劣っている。従って、ポリエステルおよびポリアミド、好ましくはMXD6から成る低曇り単層高延伸壁が必要とされている。

【0009】

米国特許第6444283号は、ポリアミドとブレンドされたポリエステルのフィルムの曇りが、ポリアミドの増加量と共に増加することを開示している。米国特許第6444283号は、ポリアミドとブレンドされたポリエステルを含んで成るフィルムの曇りを、数平均分子量15000未満のポリアミドおよび1.0またはそれ以上のアミノ／カルボキシル末端基比の使用によって、減少しうることを教示している。現在、米国特許第644283号に教示されている必要分子量において利用可能な、好ましいポリアミドであるMXD6の商用銘柄が存在しない。

10

【0010】

特開平10-7893号公報は、末端基が以下の式を満たす場合に、相溶化剤を使用せずに、ポリエステル／mxポリアミドブレンドの優れた透明性が得られることを教示している：

- 1) $50 < a - b < 300$; および
- 2) $a + b < 300$;

式中、aは、アミノ末端基の数（ μ 当量／g）であり、bは、カルボキシル末端基の数（ μ 当量／g）である。同公開公報は、式1において、a-bが50未満であるとき、ブレンド樹脂組成物の明らかに向上した透明性を有する樹脂は得られないことを教示している。従って、a-bを50より大きくするためには、アミノ末端基の数が、カルボキシル末端基の数より多くなければならない。アミノ基の数がカルボキシル基の数より多い場合、アミノ／カルボキシル末端基比は、当然、1.0より大きい。

20

【0011】

WO2004/069909は、ポリエステルに分散したポリアミドなどの非相溶性ドメインの大きさに対応する波長において光を吸収する着色剤を添加することによって、曇りを視覚的にマスクできることを教示している。この方法は着色剤を必要とするので、その使用は、着色ボトルに限定される。

【0012】

従って、延伸した場合に、許容されない可視曇りを生じない無着色ポリエステル-ポリアミド組成物が必要とされている。

30

【0013】

米国特許出願公開第2004/0013833A1号は、ポリアミド、PETまたはPET含有コポリマー、および少なくとも1つの相溶化剤を含んで成る、相溶化ポリマーブレンドを開示している。米国特許出願公開第2004/0013833A1号の好ましい相溶化剤は、限定されないがポリエステルイオノマーを包含し、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体、ジオールまたはそのエステル形成誘導体、およびイオンスルホネート基を含むエステル形成化合物の重縮合反応生成物（米国特許第6500895B1号に開示）である。

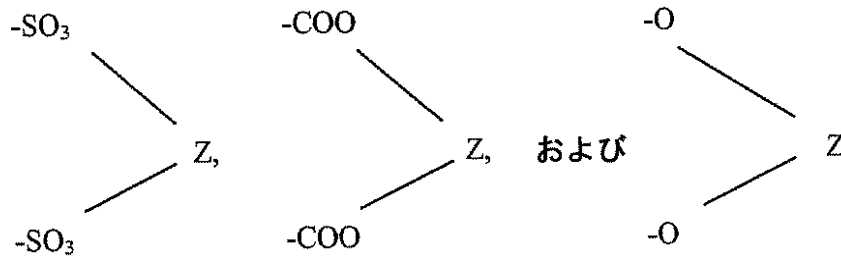
【0014】

特開平03-181246号公報は、多層構造物の耐衝撃性を向上させることを目的としている。該出願は、スルホン化ポリエステルおよびMXD6の組成物を開示し、以下を特許請求している：

40

1) m-キシリレンジアミン基含有ポリアミド(A)層、および熱可塑性ポリエステル(B1)またはポリカーボネート(B2)層の、少なくとも2つの層から成る多層構造物であって、全ジオールおよび／または全ジカルボン酸に対して0.1～20モル%の、式X-Rで示されるジオールおよび／またはジカルボン酸を含有する多層構造物；式中、Xは、ジオールまたはジカルボン酸であり、Rは、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 、 $-\text{COOY}$ 、 $-\text{OY}$ 、 $-\text{PO}(\text{OY})_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{Z}$ 、

【化 1】



であり、Yは一価金属であり、Zは二価金属である。

【0015】

特開平03-181246号公報は、組成物が、顕著に向上した耐衝撃性剥離特性を有する多層構造物、特に、同時射出延伸多層構造物および組成物に関係し、かつ、二価金属が一価金属より優れた性能であることを記載している。

【0016】

米国特許第5300572号は、成形可能なポリエステル樹脂組成物およびそれからの成形物品を開示し、それらは全樹脂組成物の合計重量を基準として、

A) 2～98wt%の相溶化金属スルホネート基含有芳香族ポリエステルコポリマーであって、(a)芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体、(b)ジオール化合物またはそのエステル形成誘導体、および(c)金属スルホネート基を含有するエステル形成化合物の重縮合反応生成物であるコポリマー；

B) 2～98wt%の添加樹脂であって、(B-I)オレフィンと、a,b-不飽和カルボン酸またはその誘導体およびビニルアルコールまたはそのエステルの少なくとも1つとの共重合反応生成物であるオレフィンコポリマー、(B-II)ポリアミド樹脂の1つである添加樹脂；および、

C) 任意に、0～96wt%の非相溶化芳香族ポリエステル樹脂を含有する。この場合も、二価金属が好ましい相溶化剤である。

【0017】

米国特許第5300572号は、延伸物品、例えば、再加熱延伸または押出吹込容器の壁における、変性ポリエステルおよびポリアミド組成物の末端基の役割もその使用も開示していない。

【0018】

従って、低曇り延伸壁単層容器を形成することができるポリエステル/ポリアミド組成物が必要とされている。

【0019】

日本国特許第2663578号は、ポリエステルおよびポリアミドブレンドを相溶化するために、ポリエステルに共重合されたナトリウムイソフタレートスルホネートの使用を開示している。日本国特許第2663578号に示されている例は、全て、ナトリウムイソフタレートを基礎とし、曇りの減少、およびMXD6量の増加に伴う曇りの増加を示しているにすぎない。

【0020】

WO 2005/023530は、ポリエステル、イオン相溶化剤および部分的な芳香族ポリアミドのブレンドによる増加した色を減少させるための、コバルトおよび亜鉛の使用を特許請求している。該出願は、二価金属が一価金属より有効であることを教示し、ナトリウムイソフタル酸とのコポリマーに分散されたMXD6のドメインが約200nmであることを示す例を含んでいる。

【0021】

WO 2005/023530において有用なコバルト化合物は、酢酸コバルト、炭酸コバルト、塩化コバルト、水酸化コバルト、ナフテン酸コバルト、オレイン酸コバルト、リノール酸コバルト、オクタン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、硝酸コバルト、燐酸コバルト、硫酸コバルト、コバルト(エチレングリコレート)、およびこれらの2つまたはそれ以上の混合

10

20

30

40

50

物などを包含する。活性酸素除去用の遷移金属触媒として、長鎖脂肪酸の塩が好ましく、オクタン酸コバルトまたはステアリン酸コバルトが最も好ましい。色制御のために、W020 05/023539は酢酸コバルトが好ましいとしている。しかし、市場における情報によれば、例えばビール会社は、認識される市場懸念により、それらの包装容器においてコバルトを望んでいない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

前記の先行技術はいずれも、延伸した場合に平均粒度200nm未満を有する分散粒子、分散材料の増加量に伴って実質的に増加した曇りを示さないかまたは製造に際して許容し得る曇りを有し、特にコバルトの不存在下で優れた色を有する優れた着色組成物を得る方法を開示していない。

10

【課題を解決するための手段】

【0023】

少なくとも1つの延伸層から成る容器の延伸壁が開示され、該延伸層は、ポリアミドポリマー、結晶性ポリエステルおよび界面張力低下剤を含んで成り、ポリアミドポリマーは、アミノカプロン酸のそれ自身との反応生成物およびA-Dの反応生成物から成る群から選択される反応生成物を含んで成り、ここで、Aは、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸またはナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸の残基であり、Dは、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミンまたは1,4-シクロヘキサンジメチルアミンを含むジアミンの残基であり、ポリアミドポリマーのアミノ/カルボキシル末端基比は、ポリアミドポリマーの相対粘度が2.0未満である場合に1.0未満であり、相対粘度が2.0~2.3である場合に0.30未満であり、相対粘度が2.3より大きい場合に0.20未満であり、結晶性ポリエステルの酸単位の少なくとも85%が、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸のジメチルエステル、および2,6-ナフタレンジカルボン酸のジメチルエステルから成る群から誘導される。

20

【0024】

ポリアミドポリマーは、好ましくはMXD6またはナイロン6であり、界面張力低下剤は、金属スルホネートおよび/またはリチウムを含んで成り、ポリアミドポリマーのアミノ/カルボキシル末端基比は0.20未満であることも開示される。

30

【0025】

ポリアミドポリマー、結晶性ポリエステルおよび界面張力低下剤を含んで成るポリマー組成物も開示され、ポリアミドポリマーは、アミノカプロン酸のそれ自身との反応生成物およびA-Dの反応生成物から成る群から選択される反応生成物を含んで成り、ここで、Aは、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸またはナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸の残基であり、Dは、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミンまたは1,4-シクロヘキサンジメチルアミンを含むジアミンの残基であり、ポリアミドポリマーのアミノ/カルボキシル末端基比は、ポリアミドポリマーの相対粘度が2.0未満である場合に1.0未満であり、相対粘度が2.0~2.3である場合に0.30未満であり、相対粘度が2.3より大きい場合に0.20未満であり、結晶性ポリエステルの酸単位の少なくとも85%が、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸のジメチルエステル、および2,6-ナフタレンジカルボン酸のジメチルエステルから成る群から誘導される。

40

【0026】

組成物のポリアミドポリマーは、好ましくはMXD6またはナイロン6であり、界面張力低下剤は、金属スルホネートおよび/またはリチウムを含んで成り、ポリアミドポリマーのアミノ/カルボキシル末端基比は0.20未満であることも開示される。

【0027】

本発明は、

50

A) ポリアミドポリマー、結晶性ポリエステルおよび界面張力低下剤を含んで成る物品を選択する工程であって、ポリアミドポリマーは、アミノカプロン酸のそれ自身との反応生成物およびA-Dの反応生成物から成る群から選択される反応生成物を含んで成り、ここで、Aは、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸またはナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸の残基であり、Dは、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミンまたは1,4-シクロヘキサンジメチルアミンを含むジアミンの残基であり、ポリアミドポリマーのアミノノカルボキシル末端基比は、ポリアミドポリマーの相対粘度が2.0未満である場合に1.0未満であり、相対粘度が2.0~2.3である場合に0.30未満であり、相対粘度が2.3より大きい場合に0.20未満であり、結晶性ポリエステルの酸単位の少なくとも85%が、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸のジメチルエステル、および2,6-ナフタレンジカルボン酸のジメチルエステルから成る群から誘導され、ポリアミドは、組成物中に、ポリアミド+結晶性ポリエステル+界面張力低下剤100部につき1~15部で存在する工程；

10

B) 物品の温度が、結晶性ポリエステルのガラス転移温度から結晶性ポリエステルの融点より10 低い温度の範囲になるように、物品の温度を調節する工程；および

C) 少なくとも1つの方向において物品の寸法を増加させるように、物品に力を適用する工程；

を含んで成る容器の延伸壁の製造方法も開示される。

【0028】

20

延伸物品を製造する方法に使用されるポリアミドポリマーは、好ましくはMXD6またはナイロン6であり、界面張力低下剤は、金属スルホネートおよび/またはリチウムを含んで成り、ポリアミドポリマーのアミノノカルボキシル末端基比は0.20未満であることも開示される。

【0029】

物品の製造方法も開示され、該方法は、

A) 結晶性ポリエステルの乾燥させる工程であって、結晶性ポリエステルの酸単位の少なくとも85%が、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの各ジメチルエステルから成る群から誘導される工程；

B) ポリアミドポリマーを乾燥させる工程であって、該ポリアミドポリマーは、アミノカプロン酸のそれ自身との反応生成物およびA-Dの反応生成物から成る群から選択される反応生成物から成り、ここで、Aは、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸またはナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸の残基であり、Dは、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミンまたは1,4-シクロヘキサンジメチルアミンを含むジアミンの残基であり、ポリアミドポリマーのアミノノカルボキシル末端基比は、ポリアミドポリマーの相対粘度が2.0未満である場合に1.0未満であり、相対粘度が2.0~2.3である場合に0.30未満であり、相対粘度が2.3より大きい場合に0.20未満である工程；

30

C) 結晶性ポリエステル、ポリアミドポリマー、ならびに官能化および非官能化界面張力低下剤から成る群から選択される界面張力低下剤を、液体に溶解ブレンドする工程；ならびに

40

D) 液体を、シート、フィルム、プレフォームおよび管から成る群から選択される物品に形成する工程；

を含んで成る。

【0030】

物品の製造に使用されるポリアミドポリマーは、好ましくはMXD6およびナイロン6から成る群から選択され、界面張力低下剤は、金属スルホネートおよび/またはリチウムを含んで成り、ポリアミドポリマーのアミノノカルボキシル末端基比は0.20未満であることも開示される。

【0031】

50

物品の製造方法の乾燥工程は、ポリアミドおよびポリエステルを同じ容器で同時に乾燥させる場合に最適に行われることも開示され、好ましい乾燥法は、ポリアミドポリマーおよびポリエステルの、少なくとも2つの区画を有する区画化ペレットの形態で、同じ容器で乾燥させる場合に行われ、第一区画はポリエステルから成り、第二区画はポリアミドから成る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

ポリアミドをポリエステルと熔融ブレンドする際に生じる色および曇りの欠陥は、次のような場合に有意に減少しうる：ポリエステルの界面張力低下剤の存在下でポリアミドと熔融ブレンドし、相対粘度が2.0未満である場合に、ポリアミドポリマーのアミノ/カルボキシル末端基比は1.0未満、好ましくは0.75未満であり、相対粘度が2.0~2.3である場合にアミノ/カルボキシル末端基比は0.30未満であり、相対粘度が2.3より大きい場合に0.20未満である。先行技術は、ポリアミドが低いアミノ/カルボキシル末端基比を有する場合に曇りが増加することを教示しているが、熔融ブレンドを界面張力低下剤の存在下で行う場合に、その反対であることが見出された。実際に、曇りおよび色の形成は、ポリアミドのアミノ/カルボキシル末端基比が減少するにつれて、減少する。

10

【0033】

本発明において教示されるポリエステルおよびポリアミドと組み合わせられた界面張力低下剤は、先行技術と比較して、未延伸ポリエステルマトリックスに分散されたポリアミドのドメインの大きさを減少させることが見出された。

20

【0034】

組成物はポリアミドの表面積を増加させるので、この組成物を使用して、脱酸素剤として使用されるポリアミドの量を減少しうると考えられる。しかし、脱酸素剤として使用されるために、組成物は、酸素と反応するポリアミドを含有する必要がある。これは、遷移金属触媒、通常は銅またはコバルト化合物を組成物に添加することによって通常行われる。

【0035】

本発明に適するポリアミドは、アミノカプロン酸またはA-Dの反復単位を含んで成るものとして記述でき、ここで、Aは、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸またはナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸の残基であり、Dは、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミンまたは1,4-シクロヘキサジメチルアミンを含むジアミンの残基である。

30

【0036】

これらのポリアミドは、以下から成る群から選択される少なくとも1つの反応生成物を含んで成るものとしても記述できる：アミノカプロン酸のそれ自身との反応生成物、および/または、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸またはナフタレンジカルボン酸を含むジカルボン酸の残基と、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミンまたは1,4-シクロヘキサジメチルアミンを含むジアミンの残基との反応生成物。

【0037】

当業者は、多くの組み合わせを、周知の商業的に入手可能なポリアミドとして認識する。セバシン酸の残基とヘキサメチレンジアミンとの反応生成物は、ナイロン6.10であり、アジピン酸の残基とヘキサメチレンジアミンとの反応生成物はナイロン6.6である。ナイロン6.12は、本発明から利益を得る他のナイロンである。ナイロン6は、式 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ で示されるポリアミドの特殊型であり、カプロラクタムの開環、次に、得られたアミノカプロン酸のそれ自身との重合によって製造される。ナイロン6は、アジピン酸およびm-キシリレンジアミンの残基の反応生成物（ポリ-m-キシリレンジアジパミドとして既知）のように、好適なポリアミドポリマーである。この組成は、MXD6またはナイロンMXD6として商業的に知られている。

40

【0038】

50

ポリアミドを変性することもでき、0.01～15モル%の各酸またはジアミンを、以下に記載する界面張力低下化合物、例えばスルホン化イソフタル酸で置き換えることができる。米国特許第3328484号（その開示は参照により本明細書に組み入れられる）は、そのような変性コポリアミドを記載している。

【0039】

組成物に使用されるポリアミドの顕著な特徴は、アミノ末端基の数対カルボキシル末端基の数の比が、1.0未満、好ましくは0.51未満、好ましくは0.20未満、さらに好ましくは0.10未満であることである。実験セクションに記載されるように、この比が小さいほど、より優れた結果が得られ、最も優れた実験結果は、試験された最も低い比の0.0395で得られている。従って、0.03未満も好ましい。全ての末端基がカルボキシル末端基である場合、アミノ/カルボキシル末端基比は、その最小値の0.0である。これは、アミノ末端基と、ポリマー鎖の末端に異なる末端基を配置する要素(entity)との反応によって得られる。この方法はエンドキャッピングとして知られている。

10

【0040】

アミノ末端基/カルボキシル末端基の比は、アミノ/カルボキシル末端基比としても既知であり、カルボキシル末端基の数で割ったアミノ末端基の数である。式を成立させるために、各末端基の数を、同じ単位、例えばミリモル/kgまたはミリ当量/kg (meq/kg、またはμ当量/kg、および当量/kg) で表す必要がある。アミノ末端基およびカルボキシル末端基の数を定量化する方法は、当分野において周知であり、試験法セクションに記載されている。

20

【0041】

ポリアミドの分子量はそれほど重要ではないが、好ましい数平均分子量(Mn)は2,000～27,000の範囲であり、1つの好ましい範囲は約13,000～27,000である。しかし、分子量は、より好ましくは約5,000～16,000、さらに好ましくは6,000～12,000であり、約8,500～10,000の範囲の分子量を有するポリアミドが最も好ましい。

【0042】

数平均分子量は、計算式： $2,000,000 \div \text{末端基の総数}$ によって求められ、末端基の総数は、アミノ末端基の数+カルボキシル末端基の数であり、ミリ当量/キログラム (meq/kg) またはμ当量/gm (μeq/g) で表される。エンドキャップされたポリマーの場合、分子量は $2,000,000 \div \text{末端基の総数}$ である。

30

【0043】

相対粘度(R.V.)は、ポリアミドポリマー鎖長の別の尺度である。相対粘度(、で表されることが多い)は、「粘度比」と同義語であり、ポリマーの溶液の粘度(で表されることが多い)/使用した溶媒の粘度(で示されることが多い)の比である。その測定は、試験法セクションに記載されている。好適なポリアミドは、1.4～2.9の範囲の相対粘度を有し、1.5～2.3がより好ましく、1.5～1.9がさらに好ましく、1.7～1.9が最も好ましい。

【0044】

相対粘度が1.84より大(Mn>12,000)である場合、アミノ/カルボキシル末端基比は0.51未満であってよく、0.40がより好ましく、0.20未満がさらに好ましく、0.06未満および0.03未満がさらに好ましい。

40

【0045】

MXD6に関して、ポリアミドの数平均分子量を、以下の計算式により、相対粘度に関連させることが当技術分野において認められている：

【数1】

$$M_n = 16,200 \times (R.V. - 1.1)$$

(式中、R.V.はポリアミドの相対粘度である)。

【0046】

米国特許第6239233号は、本発明のポリアミドを製造する方法を記載している。米国特

50

許第6239233号によれば、アジピン酸単位178.7g (1.224モル、2%モル過剰) および蒸留水210gの混合物を500mLのフラスコに入れ、次に、それをアルゴンで約30分間パージする。m-キシリレンジアミン163.4g (1.2モル) を素早くフラスコに添加する。フラスコには、窒素注入口、金属攪拌機および短い蒸留カラムが取り付けられている。次に、フラスコを、110 に予熱したBelmont金属浴に30分間入れる。次に、温度を、60分かけて徐々に275に上げる。米国特許第6239233号の発明者らは、溶液を275 で30分間加熱した場合、固有粘度0.458 (PM-95)、アミノ末端基0.01meq/g、COOH末端基0.22meq/gおよび融解吸熱238を有する低熔融粘度の透明ポリアミドが得られることを記載している。このポリアミドは、アミノ/カルボキシル末端基濃度 $0.01 \div 0.22$ 、即ち0.045を有する。アミノ/カルボキシル末端基濃度0.045またはそれ以下を有するポリアミドが本発明に好適である。

10

【0047】

ポリアミドを製造する他のいくつかの方法は以下の通りである：1つの好ましい方法は、圧力2~10バール、好ましくは3~8バール、特に好ましくは4~6バールで操作する攪拌スチールオートクレーブを使用する回分法である。次に、2段階圧力プロフィールを適用する。原料を容器に入れ、次に、オートクレーブ内を120 に加熱する。2バールの圧力に達した後に、約90w.%混合物が得られるまで水を留去する。蒸留の間に、温度を155~165に上げる。次に、所望の圧力4バールに達するまで、混合物をさらに加熱する。4バールにおいて、残存する水を留去し、温度を245~250 に上げる。その後、圧力を大気圧に減少させる。ペレット化に必要とされる粘度にまだ達していなければ、減圧または窒素流下に5~30分間にわたって、245~265 における溶融後縮合相を使用することができる。適切な粘度に達した後に、水浴を通してポリアミドをストランドとして容器から出し、ペレットにカットする。

20

【0048】

オートクレーブ内の内容物の温度は、全縮合過程の間、265 を超えるべきでない。ペレット化後に測定される相対粘度は、1.45~1.70の範囲である。

【0049】

好適な連続法は、アジピン酸およびメタ-キシリレンジアミンの塩溶液を210~330 、好ましくは250~300 、より好ましくは260~280 の温度で加熱し、次に、好ましくは、プレポリマーを回分的にまたは好ましくは連続法で分離し、分離したメタ-キシリレンジアミンを循環させることによって行うことができる。次に、プレポリマーを1~20バール、好ましくは1.5~15バール、最も好ましくは4~6バールの圧力下、230~330 、特に好ましくは260~280 の温度で維持し、重縮合させる。

30

【0050】

他の方法は、ジアミンおよびジカルボン酸の塩溶液を2~10バール、好ましくは4~6バールの圧力下で60秒の滞留時間内に加熱することを含んで成り、転化率は少なくとも95%であり、最大で7wt%の水である。このポリマーは、塩溶液を分割管状設計蒸発領域に通すことによって得られ、該領域において、加熱および水の蒸発によって二相流が生じ、それによって大量の溶液水を気相に運ぶ。使用した水溶液は、一般に30~70w.%、好ましくは45~65w.%のモノマー含量を有する。

【0051】

40

さらに他の方法は、塩の水溶液を、50~100 の温度で、回分的または好ましくは連続的に蒸発領域に通すことから成り、該領域において、塩溶液が2~10バール、好ましくは4~6バールの圧力下で、250~300 、好ましくは260~280 の温度に加熱される。蒸発領域における滞留時間は、一般に1~300秒、好ましくは30~120秒、特に好ましくは30~60秒である。蒸発領域の出口において、転化率は、80~100%、好ましくは90~99.5%、特に好ましくは95~99%、特に96~98%であり、使用した圧力に依存して、水分は一般に0.01~10w.%、好ましくは0.1~5w.%であり、1~3w.%が特に好ましい。蒸発領域は、好ましくは管の集まりとして設計され、単一管の直径は、周期的に管状または「スプリット状」に形成されている。さらに、プレポリマーおよび蒸気の混合物を相の分離前に、充填物で修飾される管状「物質交換領域」に通すことが有利であることが分かっている。この場合、

50

蒸発領域の圧力および温度条件は一定に維持される。充填物は、例えば、キャリア材、例えば、ラシヒリング、金属リング、特に、大きい表面積を生じるために金網から作られたキャリア材である。この設計において、相、プレポリマーおよび蒸気が密に接する。これは、蒸気によって遊離されるメタ-キシリレンジアミンの量を減少させる。この「物質交換領域」における滞留時間は、一般に1~5分である。蒸発領域および「物質交換領域」をそれぞれ出た後に、蒸気およびプレポリマーの2相混合物を分離する。発生した蒸気は、水、および水の蒸発によって遊離した微量のメタ-キシリレンジアミンを含有する。それによって、極めて少量のメタ-キシリレンジアミンが気相に含有されている（ポリマー処理量に基づいて<0.1w.%）。蒸気をカラムに供給し、精留して、メタ-キシリレンジアミンを回収することができる。適切なカラムは、キャリア材カラム、バブルキャップカラム、または5~15の理論段を有する篩板カラムである。カラムは、蒸発領域と同じ圧力条件で運転する。好ましくは、精留したメタ-キシリレンジアミンを重合領域に戻す。

10

【0052】

低分子量ポリアミドの転化率および少量の未転化塩に依存して、得られたプレポリマーは、一般に1.2以下の相対粘度を有し、次に、重合領域に導入する。重合領域において、得られた溶融物を245~285、好ましくは255~275の温度、2~10バール、特に4~6バールの圧力において、重縮合することができる。

【0053】

他の方法において、得られたポリアミドを、残りの水の同時除去の間に、吐出領域に暴露することができる。適切な吐出領域は、例えば、押出機である。このとき水から遊離した（水含有していない）溶融物を、ペレット化することができる。重縮合の後に、溶融物を周知の後処理のいずれか1つ、例えば、水中ペレット化（球形および円筒形チップ）またはストランドペレット化によって、処理することができる。得られた樹脂を、回分的または連続的に行うことができる抽出に付すこともできる。水、C₁~C₈アルカノール、例えばメタノールまたはエタノールを抽出剤として使用しうる。水が好ましい。1つの好ましい方法において、水中ペレット化を使用して、ポリアミドを球形チップにペレット化する。押出機から出た後の相対粘度は、1.45~1.55である。

20

【0054】

次に、抽出したポリアミドは、相対粘度の最終調節のために、固相（または固体状態）重合（SSP）を行うことができる。これは、真空下、または不活性ガス、例えば窒素またはアルゴン、好ましくは窒素下で行うことができる。温度は、一般に120~230、好ましくは130~210の範囲で変化することができ、140~190が特に好ましい。

30

【0055】

SSP後の最終相対粘度は、1.55~2.00の範囲、好ましくは1.60~1.9の範囲、特に1.65~1.75の範囲である。SSP後、水分は一般に250ppm未満である。

【0056】

ナイロン6の場合、末端基は、当然、同じ値である。より多い数のカルボキシル末端基を得るために、カルボキシル基の数を増加させると同時にアミノ末端基の数を減少させるポリマーに、付加的なジカルボン酸を反応させる必要がある。

【0057】

前記の全ての場合において、ペレット化工程を省いて、ポリアミドを区画化ペレットの1領域に導入し、ポリエステルをもう1つの領域に導入することによって、ポリアミドをポリエステルと組み合わせるのが好ましい。このペレット構造は後に記載する。

40

【0058】

組成物におけるポリアミドの好ましい量は、組成物中のポリエステルおよびポリアミド100部に対して1~15部、好ましくは組成物中のポリエステルおよびポリアミド100部に対して3~8部であり、最も有用であるのは、ポリエステルおよびポリアミド100部に対して4~7部のポリアミド、およびポリエステルおよびポリアミド100部に対して6~10部のポリアミドである。ポリエステルおよびポリアミドという用語は、組成物中に1種類より多いポリエステルまたはポリアミドが存在しうることを示すために使用される。さらに、以下

50

に示すように、界面張力低下剤がポリエステルポリマー鎖の一部である場合、界面張力低下剤もポリエステルであり、組成物中の「ポリエステル」の量を求める計算に含まれる。

【0059】

後にポリエステルで減少される高濃度の量のポリアミドが存在するマスターバッチに、材料を供給することも考えられる。マスターバッチが50～95wt%のポリアミドを含有し、残りがポリエステルおよび界面張力低下剤であるようにしうる。

【0060】

本発明に適するポリエステルは、ジオールとジカルボン酸またはその対応するエステルとの反応から生成されるフィルム形成ポリエステルである。多種類のジオールおよび二酸の種々のコポリマーも使用しうる。エチレンテレフタレートなどの唯1つの化学組成の反復単位を含有するポリエステルは、ホモポリマーである。同じ高分子中に2種類またはそれ以上の化学的に異なる反復単位を有するポリマーは、コポリマーと称される。反復単位の多様性は、初期重合反応で存在するモノマーの種類の数に依存する。ポリエステルの場合、コポリマーは、1種類またはそれ以上のジオールと、1種類の二酸または多種類の二酸との反応を含み、ターポリマーと称される場合もある。

【0061】

コポリマーという用語は、3種類またはそれ以上のモノマーを有する任意のポリマーを意味する。PETの場合、ホモポリマーは、テレフタル酸およびエチレングリコールモノマーから生成されるポリエチレンテレフタレートである。イソフタル酸、ジエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールまたはそれらの全ての添加は、PETコポリマーを生成する。

【0062】

ジカルボン酸とエチレングリコールとの重合は、ジカルボン酸100モル、エチレングリコール99モルに対して、約1モルのジエチレングリコールも有することは周知である。これは、ジエチレングリコールがインサイチュで生成され、反応器に直接的に装填されなくても、通常はポリマーに存在するからである。ポリエチレンテレフタレートの主要反復単位は、ポリマー鎖において見出されるように、エチレンテレフタレートであることに留意すべきである。それは、エチレングリコールと、テレフタル酸またはその誘導体、テレフタル酸のジメチルエステル（ジメチルテレフタレートとして知られる）との反応生成物である。他のフタレートについても術語に従う。エチレンイソフタレートは、エチレングリコールからのグリコール、およびイソフタル酸から誘導されたイソフタレート酸部分を有する。このイソフタレート部分は、イソフタル酸、またはイソフタル酸のジメチルエステル（ジメチルイソフタレート）に由来するかまたはそれから誘導することができ；エチレンスルホイソフタレートは、対応するスルホイソフタル酸（SIPA）またはスルホイソフタル酸のジメチルエステル、ジメチルスルホイソフタレート（DMSI）から誘導されたスルホイソフタレートで、同様に処理される。以下に記載するように、DMSIはスルホイソフタレートのビス-ヒドロキシエステルとして反応器に添加されることが多い。

【0063】

好適なジカルボン酸は、約4～約40個の炭素原子を有するジカルボン酸を包含する。特定のジカルボン酸は、以下のジカルボン酸を包含するが、それらに限定されない：テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、1,3-フェニレンジオキシ二酢酸、1,2-フェニレンジオキシ二酢酸、1,4-フェニレンジオキシ二酢酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸など。特定のエステルは、フタル酸エステルおよびナフタレンジカルボン酸ジエステルを包含するが、それらに限定されない。上記に列挙したものは主にジカルボン酸であるが、対応するジメチルエステルから同等のポリエステルの生成しうることは、当分野において周知である。従って、ジカルボン酸から誘導されたという語句は、ジカルボン酸のジメチルエステルを使用して生成されたポリエステルの包含し；例えば、テレフタル酸から誘導されたという語句は、テレフタル酸またはジメチルテレフタレートを使用して生成されたポリエステルにおけるテレフタレート部分を

意味する。同じ術語が、スルホネート、イソフタレート、ナフタレートおよびスルホイソフタレートなどの他のモノマーにも適用される。

【0064】

これらの酸またはエステルを、約2～約24個の炭素原子を有するのが好ましい脂肪族ジオール、約7～約24個の炭素原子を有する脂環式ジオール、約6～約24個の炭素原子を有する芳香族ジオール、または4～24個の炭素原子を有するグリコールエーテルと反応させてよい。好適なジオールは、エチレングリコール、1,4-ブテンジオール、トリメチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサングリメタノール、ジエチレングリコール、レゾルシノールおよびヒドロキノンを含むが、それらに限定されない。

【0065】

多官能性モノマーも、典型的には約0.01～約3モル%の量で使用する事ができる。好適なモノマーは、無水トリメリット酸、トリメチロールプロパン、ピロメリット酸二無水物(PMDA)およびペンタエリトリートを包含するが、それらに限定されない。ポリエステル形成ポリ酸またはポリオールを使用することもできる。ポリエステルおよびコポリエステルブレンドも本発明に有用でありうる。

【0066】

カルボン酸またはエステルとグリコールとのエステル化反応または重縮合反応は、典型的には触媒の存在下で行われる。好適な触媒は、酸化アンチモン、三酢酸アンチモン、アンチモンエチレングリコレート、有機マグネシウム、酸化錫、チタンアルコキシド、ジブチル錫ジラウレートおよび酸化マグネシウムを含むが、それらに限定されない。これらの触媒を、酢酸または安息香酸亜鉛、マンガンまたはマグネシウムと組み合わせて使用してよい。アンチモンを含んで成る触媒が好ましい。

【0067】

本発明のポリエステルは、少量の燐化合物、例えばホスフェート、および触媒、例えば青の色合いを付与する傾向があるコバルト化合物も含有しうる。さらに、少量の他のポリマー、例えばポリオレフィン、連続マトリックスにおいて許容されうる。コバルト塩は、着色を低減するために使用でき、WO2005/023530A1に教示されているが、ポリアミドが0.81未満のアミノ/カルボキシル末端基比を有し、界面張力低下剤がリチウム塩(スルホン酸金属塩)、特に、スルホイソフタル酸リチウム(LiSIPA)から誘導されるリチウムスルホイソフタレートである場合、発色を減少させるのにコバルト塩の使用は必要ないことが見出された。当分野において既知の代替的着色剤も使用しうる。従って、本発明の組成物はコバルトを含有しなくてもよい。

【0068】

着色剤添加の別の代替策は、安定剤をポリアミドに添加することである。

【0069】

本発明のポリエステルは、重縮合ポリマーに適する事実上あらゆる重縮合方法によって製造しうる。ポリエステルポリマーおよびコポリマーは、エステル化を含む溶融相重合、またはモノマーのジエステルの対応するエステル交換、次に、真空溶融相重合によって、製造しうる。溶融相重合は、回分法、連続法または半連続法、またはこれらの組合せによって行うことができる。

【0070】

溶融相重合の終了後、ポリエステルのフィルムまたは部品などの形状にするか、またはストランドにし、小さいチップ、例えばペレットにカットする。次に、ポリエステルの通常、結晶化し、固相(固体状態)重合(SSP)工程に付して、ボトルなどの特定の物品の製造に必要な固有粘度を得る。結晶化および重合は、回分式システムにおけるタンブル乾燥反応器で行うことができる。重合副生物を抽出するためにポリマーが高真空に付される同じタンブル乾燥機において、固相重合を継続することができる。

【0071】

あるいは、結晶化および重合を、連続固相重合法で行うことができ、その方法によれば、各容器での所定処理後に、ポリマーが1つの容器から他の容器に流れる。結晶化条件は

10

20

30

40

50

、ポリマーの結晶化および粘着傾向に関係する。しかし、好ましい温度は約100 ~ 約150 である。結晶性ポリエステルの場合、固相重合条件は、一般に、ポリマーの融点より10 低い。非結晶性ポリエステルの場合は、固相重合温度は、ポリマーがそれ自信固着し始める温度より10 低い。結晶性ポリマーの常套の固相重合温度は、約200 ~ 約232 、より好ましくは約215 ~ 約232 である。最適固相重合温度はポリマー特有であり、生成物におけるコポリマーの種類および量に依存することを、当業者は理解する。しかし、最適固相重合条件の決定は、工業においてよく行われることであり、過度の実験をせずに容易に行うことができる。

【0072】

固相重合は、固有粘度を、用途に依存する所望のレベルに上げるのに十分な時間で行われる。典型的なボトル用途のために、好ましい固有粘度 (I.V.) は、方法セクションに記載されている方法によって求められ、約0.65 ~ 約1.0 dl/gである。このI.V.に達するのに必要な時間は、約8 ~ 約21時間である。

【0073】

本発明の実施のための1つの好適な種類のポリエステルは、その酸単位の85モル%超がテレフタル酸または2,6-ナフタレンジカルボン酸またはそれらの各ジメチルエステルから誘導されたポリエステルとして定義される結晶性テレフタレートまたはナフタレートポリエステルである。ポリマーを結晶性に維持するために、モノマー含量は通常約15 ~ 20モル%未満に維持されることが、一般に認識されている。

【0074】

結晶性ポリエステルという用語は、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートが、配向または熱誘導結晶性によって、半結晶性になりうることを意味する。どのプラスチックも完全には結晶性でなく、結晶形態は、より正確には、半結晶性と記述される。半結晶性という用語は、結晶性領域の鮮明な特徴および、非晶質領域に特徴的な拡散特徴を有するX線パターンを示すポリマーを記述するものである。半結晶性は、純粋な結晶性状態および非晶質状態と区別すべきことは、当分野において周知である。

【0075】

1つの好ましい結晶性ポリエステルはPETであり、これは、以下の化合物から成るポリエステルの群である：ポリエチレンテレフタレート；酸またはそれらのジ-エステルとエチレングリコールとの約1：1の化学量論的反応において、スルホイソフタレート (SIPA) のジエステルまたはジカルボン酸から誘導されたスルホイソフタレート金属塩で変性されたポリエチレンテレフタレートのコポリマーを包含する、ポリエチレンテレフタレートのコポリマー。

【0076】

対象とする特定のポリマーは、結晶性ポリエチレンテレフタレートであり、それは、酸部分としての少なくとも1つのスルホイソフタレート、および少なくとも1つの他の酸部分を有し、該他の酸部分は、イソフタル酸またはそのジエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸またはそのジエステル、およびシクロヘキサジメタノールから成る群から選択されるモノマーから誘導される。好ましいスルホイソフタレートは、組成物中のポリエステルの酸部分を基準にして0.05 ~ 2.0モル%の範囲のリチウムスルホイソフタレートレベルを有するリチウムスルホイソフタレートである。2.0モル%を超えても、意図する作用に有害ではないが、2.0モル%を超えると、更なる向上はほとんどまたは全く得られない。

【0077】

他の好ましい結晶性ポリエステルは、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) である。それは、例えば、1,3-プロパンジオールと少なくとも1つの芳香族二酸またはそのアルキルエステルとの反応によって生成しうる。好ましい二酸およびアルキルエステルは、テレフタル酸 (TPA) またはジメチルテレフタレート (DMT) を包含する。従って、PTTは、好ましくは、少なくとも約80モル%のTPAまたはDMTを含有する。そのようなポリエステルにおいて共重合しうるジオールは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよび1,4-ブタンジオールである。スルホイソフタル

10

20

30

40

50

酸の金属塩などの界面張力低下剤に加えて、コポリマーを生成するのに同時に使用しうる他の芳香族および脂肪族酸は、例えば、イソフタル酸およびセバシン酸である。

【 0 0 7 8 】

PTTの生成に好ましい触媒は、チタンおよびジルコニウム化合物である。好適な触媒チタン化合物は、チタンアルキレートおよびそれらの誘導体、チタン錯塩、チタンとヒドロキシカルボン酸との錯体、二酸化チタン-二酸化珪素共沈物、および水和アルカリ含有二酸化チタンを包含するが、それらに限定されない。特定の例として、テトラ-(2-エチルヘキシル)-チタネート、テトラステアリルチタネート、ジイソプロポキシ-ビス(アセチルアセトナト)-チタン、ジ-n-ブトキシ-ビス(トリエタノールアミナト)-チタン、トリブチルモノアセチルチタネート、トリイソプロピルモノアセチルチタネート、四安息香酸チタネート、アルカリチタンオキサレートおよびマロネート、カリウムヘキサフルオロチタネート、およびチタンと酒石酸、クエン酸または乳酸との錯体が挙げられる。好ましい触媒チタン化合物は、チタンテトラブチレートおよびチタンテトライソプロピレートである。対応するジルコニウム化合物も使用しうる。

10

【 0 0 7 9 】

他の好ましい結晶性ポリエステルは、PENとしても知られているポリエチレンナフタレートである。それは、2,6-ナフタレンジカルボン酸またはそのジエステル(2,6-ジメチルナフタレート)とエチレングリコールとの反応によって生成される。

【 0 0 8 0 】

本発明の結晶性ポリエステルは、消費者使用済みまたは工業使用済みの再利用ポリエステルから誘導された再利用ポリエステルまたは材料、例えばポリエステルモノマー、触媒およびオリゴマーを含んで成りうることも考えられる。

20

【 0 0 8 1 】

ポリエステルとポリアミドとの間の界面張力を減少させる少なくとも1つの界面張力低下剤を組成物が含有することは、本発明にとって不可欠である。界面張力低下剤の重要性を理解するために、ポリエステル-ポリアミド分散物における界面張力低下剤の役割を理解する必要がある。

【 0 0 8 2 】

ポリエステル-ポリアミド分散物は、分散ポリマーおよびマトリックス相ポリマーから成る多相系として記述しうる。分散ポリマーは不連続相であり、多くの小さい粒子がマトリックスポリマー全体に分散している。マトリックスポリマーは連続相であり、ポリマーは個別単位に分割されず、常に接触している。言い換えれば、通常、唯1つのマトリックス相が存在し、分散ポリマーの多くの粒子が存在する。従って、技術的には、分散成分は、各粒子がそれ自身の相であるので、多くの相と考えられる。しかし、その記述において、各粒子は他の粒子と同じ平衡状態の特性を有する。本発明の目的上、分散相または分散ポリマーという用語は、連続相に存在する不連続成分の個別粒子全体を意味する。

30

【 0 0 8 3 】

ポリアミドは、ポリエステルマトリックスに分散して、ポリエステル中の個別粒子を形成すると考えられる。さらに、いかなる理論にも縛られるものではないが、ポリエステル/ポリアミド系の劣った分散は、2つのポリマー間に存在する高い界面張力(IFT)によることも考えられる。

40

【 0 0 8 4 】

閉鎖系(An Introduction to the Principles of Surface Chemistry, Aveyard, R. and Haydon, D.A. 1973参照)について、系の内部ネエルギーUの微分方程式は、

【 数 2 】

$$dU = dQ + dW$$

(式中、dQは系によって吸収された熱であり、dwは仕事量の変化である。)として表される。次に、その関係式を、dWに関して分離して、以下の式：

【数 3】

$$dW = -p dV + \gamma dA$$

(式中、 dV は容量の変化であり、 γ は界面張力であり、 dA は界面面積 (2成分間の界面の面積) の変化である。)

にする。溶融ポリエステル / ポリアミドの混合物で存在するなどの、液体-液体系において、容量変化は存在せず ($dV=0$)、方程式は、界面張力および界面面積変化の関数としての仕事量の変化になる：

【数 4】

$$dW = \gamma dA$$

10

【 0 0 8 5 】

従って、界面張力が小さいほど、2つの材料の接触面積は大きくなる。所定量の材料の界面接触のより大きい面積は、マトリックス材料に分散される材料がより小さい粒子を形成することによってのみ得られる。より大きい界面接触面積は、より小さい直径を必要とし、従って、より多くの粒子を必要とする。界面張力低下剤の有効性は、平均粒度によって直接的に規定される。平均分散粒子粒度が小さいほど、界面張力はより低く、界面張力低下剤はより有効である。

【 0 0 8 6 】

この表面積増加および対応するドメインサイズの減少、そして、ドメイン数の増加は、バリアを増加させ、外観を向上させ (減少した曇り)、さらに、ポリアミドが活性化されて酸素と反応する場合に、酸素排除能力も増加させる。この活性化は、ポリアミドを、遷移金属触媒に、通常はその正原子価状態において暴露することによって行われる場合が多い。

20

【 0 0 8 7 】

表面積を増加させる別の方法が存在する。これらの方法は、溶融ブレンド過程に剪断量を増加させること、粘度比を変化させること、材料を架橋またはグラフトすることを包含する。本発明者らは、前記の全ての方法に精通しているが、どの方法も、2つのポリマー間の界面張力を減少させるために少なくとも1つのポリマーを直接的に変性する方法ほど成功していない。

30

【 0 0 8 8 】

液体状態における2つのポリマー間の界面張力は、関係している高温の故に、測定するのが困難である。1つの方法は、スピン張力計を使用することである。しかし、高性能装置がない場合には、同じ仕事量 (トルク、スクリー設計、温度) を使用して、2つの別々のポリマー分散物 (一方は変性、他方は未変性) を形成し、分散材料の平均粒径の違いを比較するほうが、かなり簡単である。

【 0 0 8 9 】

界面張力減少の直接的な効果は、延伸物品におけるナイロンドメインによって生じる曇りの減少、または未変性ポリエステルポリアミド分散物と変性ポリエステルポリアミド系との平均ポリアミド粒径の比較によって確認できる。平均ドメインサイズの比較によって、界面張力が減少したかどうかを容易に決定できる。ある種の界面張力低下剤は、それ自身、固有の曇りを生じることに注意すべきであり、従って、界面張力低下剤の有効性の指標として曇りを用いることに注意すべきである。当業者が曇りを指標として使用する場合、当業者は、ナイロンのレベルを変化する際の曇りと、ナイロンを含有しない対照の曇りとを比較する必要がある。

40

【 0 0 9 0 】

組成物は、組成物に分離して存在するか、またはポリエステル、ポリアミドまたは両方のポリマー鎖と反応した有効量の界面張力低下剤を含有する必要がある。分離した界面張力低下剤と、界面張力低下剤で変性されたポリエステルおよび / またはポリアミドとの組合せが考えられる。それらの界面張力低下剤は、同じである必要はない。組合せも考えら

50

れる。

【 0 0 9 1 】

好ましくは、界面張力低下剤は、ポリマー鎖と反応したモノマーから誘導される。モノマーにするために、界面張力低下剤が組成物中の少なくとも1つの他のポリマーまたはポリマーモノマーと反応することを可能にする少なくとも1つの末端基により、界面張力低下剤を官能化する。

【 0 0 9 2 】

ポリエステルの場合、これらは、ポリエステルイオノマーを生成するために使用される極性モノマーであってよい。ポリアミドの場合、界面張力低下剤は、ポリアミドイオノマーを生成するために使用される極性モノマーであってよい。これらのモノマーの例は、その開示が本明細書に組み入れられる米国特許第6500895(B1)号に記載されている各スルホネートの一価および/または二価塩である。さらに、その開示が本明細書に組み入れられる日本国特許出願第03281246A号に見出される下記の式で示される一価および二価金属塩も包含される。

【 0 0 9 3 】

種々の金属塩を記述する1つの方法は、式： $R-SO_3M$ の化合物を記述する官能化金属スルホネートという用語を使用することであり、ここで、Mは金属イオンであり、Rは、少なくとも1つの官能基を有する脂肪族、芳香族または環式化合物であって、該官能基は、官能化金属塩がポリエステルまたはポリアミドまたはそれらの各モノマーまたはオリゴマーと反応しうるようにする。本発明に包含される官能化金属スルホネートは、脂肪族および芳香族アルコール、カルボン酸、ジオール、ジカルボン酸、および多官能性アルコール、カルボン酸、アミンおよびジアミンを包含するスルホン化モノマーのリチウムおよびナトリウム塩である。これに対して、非官能性金属スルホネートは、Rが官能基を有さない式： $R-SO_3M$ の化合物である。従って、金属スルホネートという用語は、官能性および非官能性金属スルホネートの両方を意味する。その例は、ポリエステル-ポリアミド系における界面張力低下剤として作用することが既知の、スルホン化ポリスチレンまたはポリオレフィンである。

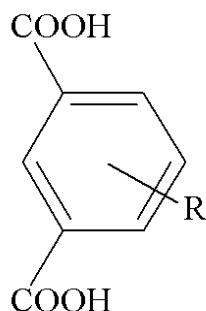
【 0 0 9 4 】

一般に、界面張力低下剤は、式： $X-R$ の官能化形態で存在し、ここで、Xは、アルコール、カルボン酸またはエポキシ、最も好ましくはジカルボン酸またはジオールであり、Rは、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-OM$ 、 $-PO_3(M)_2$ であり、Mは、+1または+2原子価状態の金属であって、Li、Na、Zn、Sn、KおよびCaから成る群から選択することができ、X-Rは界面張力を変化させるためにポリエステルポリマーに共重合される。必要とされるX-Rの量は、ポリマー組成物中の各ジカルボン酸またはジオールの総モル数に対して、0.01モル%を超える。X-Rがジオールおよびジカルボン酸の両方を含有することも可能である。その場合、モルパーセントは、各ジオール、ジカルボン酸、またはポリマー反復単位の、総モル数を基準とする。

【 0 0 9 5 】

官能化界面張力低下剤は、2個またはそれ以上のR基を含有しうる。Rは、ジオール、ジカルボン酸、またはメチレン基などの側鎖であってよいXの芳香環に、直接的に結合される。以下の構造はその例である：

【 化 2 】



10

20

30

40

50

式中、Rは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{OM}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M})_2$ であり、Mは、+1または+2原子価状態の金属であって、Li、Na、Zn、Sn、CaおよびKから成る群から選択することができる。Rが $-\text{SO}_3\text{M}$ である場合、化合物は、スルホネート、有機スルホネート、より具体的にはスルホイソフタル酸として知られている。この成分が界面張力低下剤である場合、ポリエステルは、スルホイソフタル酸の金属塩から誘導される酸単位を含有し、金属は、リチウム、ナトリウム、亜鉛、錫、カルシウムおよびカリウムから成る群から選択できる。

【0096】

Xで示されるジカルボン酸は、それぞれ、オルト、メタまたはパラであってよい。それらは、例えば、芳香族ジカルボン酸、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニル-4,4-ジカルボン酸などである。

10

【0097】

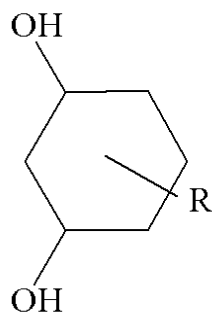
Xは脂肪族であってもよい。その場合、脂肪族ジカルボン酸、例えば、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが好適である。脂環式ジカルボン酸、例えばシクロヘキサンジカルボン酸、およびこれらの1種類またはそれ以上の種類も使用できる。イセチオン酸も包含される。ジカルボン酸の混合物も特に考えられる。

【0098】

Xは、アルコール、好ましくは下記の構造のジオールを表すこともできる：

【化3】

20



式中、Rは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{OM}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M})_2$ であり、Mは、+1または+2原子価状態の金属であって、Li、Na、Zn、Sn、KおよびCaから成る群から選択することができる。

30

【0099】

Xによって示されるジオールは、脂肪族グリコール、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、および脂環式ジオール、例えば、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、および1種類またはそれ以上の種の組合せを使用することができる。これらの中で、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびシクロヘキサンジオールが好ましい。

【0100】

界面張力を減少させるのに使用しうる他の官能化界面張力低下剤は、ヒドロキシル末端ポリエーテル、例えばポリエチレングリコール（カーボワックス）、および環状アミド、例えばエトキシ化ジメチルヒダントインを包含する。さらに、ポリエステルを、エポキシ末端ポリエーテルを包含するエポキシ末端化合物と反応させて、ポリマーに結合したポリエーテル側鎖を形成することができる。

40

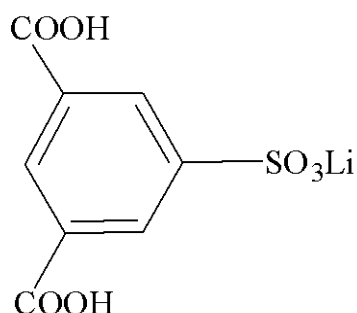
【0101】

多くの金属を使用することができ、先行技術はバイメタルが好ましいことを教示しているが、意外にも、リチウム、一価金属が、ナトリウムよりかなり優れていることが見出された。実際に、リチウム塩は、以前に測定されたレベルより低い平均ドメインを有する分散物を生じる。下記のように、コバルト化合物を用いないリチウムスルホイソフタレートは、WO2005/023530A1に記載されているようなコバルト塩の存在下で同量のMXD6とブレン

50

ドしたナトリウムスルホイソフタレートより優れた色を有する。従って、コバルトを使用しない組成物は、特許請求される組成物、物品および方法の1つの実施形態である。本明細書に記載の実験結果によって示されるように、組成物を含有する物品を延伸する場合、リチウム塩の存在下でポリエステルマトリックスに分散されたポリアミドドメインは、ポリエステルマトリックスほど延伸しない。これは、延伸物品において、可視光範囲（約400nm～700nm）の直径を有するドメインがかなり少ないことを意味する。

【化4】



10

リチウムスルホイソフタル酸（LiSIPA）またはスルホン酸リチウム塩変性イソフタル酸。

【0102】

塩形態の中で、ジカルボン酸、ジエステル、または予備反応低分子量オリゴマー、例えば、リチウムスルホイソフタレートのビス-ヒドロキシエチルエステルが好ましい。界面張力低下剤、この場合リチウムスルホネートが、ジオール形態で存在することも可能である。可能な選択肢は、側鎖の末端にスルホネート基を有するエチレングリコールである。ポリエステル分子の末端にスルホネートを配置することも提案されている。これは、熔融反応器または押出機において、ポリエステルを、安息香酸または他の単官能種、例えばイセチオン酸のスルホン化塩と反応させるかまたは共重合させることによって行うことができる。

20

【0103】

いずれかのポリマーと反応させる（共重合としても既知）ために、変性剤は、少なくとも1つの官能基を有する必要がある。これらの官能基の例は、カルボン酸（-COOH）、アルコール（-OH）、カルボン酸のエステル、エポキシ末端、ジアミンまたはアミン末端基である。

30

【0104】

高I.V.ポリエステルは2つの官能性末端基を有するので、その主鎖に金属スルホネートを有する高I.V.ポリエステルは、金属スルホネートを含有しないポリアミドおよびポリエステルとブレンドした場合に、界面張力低下剤である。高I.V.ポリエステルが停止した両末端を有していれば、それは非官能化界面張力低下剤であると考えられる。

【0105】

非官能化界面張力低下剤は、極性基、特にリチウム塩を含有するが、界面張力低下剤がポリエステルまたはポリアミドと反応しうるようにするどのような官能性末端基も有していない化合物である。スルホン化ポリスチレンのリチウム塩がその例である。3成分系において、界面張力低下剤のモルパーセントは、ポリエステルの全ての酸基を基準にしたモルパーセントである。

40

【0106】

以下に記載するように、ポリマーは、界面張力低下剤で変性するのが好ましい。この変性は、界面張力低下剤をポリマー鎖に共重合させることによって行われる。

【0107】

組成物は、2成分形態に存在する不可欠成分を含むことができる。2つの不可欠成分に加えて、他の成分も当然、組成物に存在しうる。2成分形態の1つの実施形態において、界面張力低下剤をポリエステルポリマーと共重合させて、ポリエステルを、ポリエステルおよび界面張力低下剤の両方にする。従って、単一ポリエステル分子が、特許請求される本発

50

明の2つの成分（ポリエステルおよび界面張力低下剤）を含む。ポリアミドは、界面張力低下剤を有さなくてもよい。または、界面張力低下剤をポリアミドに組み込むこともできる。2成分形態の他の実施形態において、界面張力低下剤をポリアミドポリマーに重合させて、ポリアミドを、ポリアミドおよび界面張力低下剤の両方にする。従って、単一ポリアミド分子が、特許請求される本発明の2つの成分（ポリアミドおよび界面張力低下剤）を含む。ポリエステルは、界面張力低下剤を有さなくてもよい。または、界面張力低下剤をポリエステルに組み込むこともできる。

【0108】

組成物の不可欠成分は、2より多い成分として存在することもできる。この場合も、不可欠成分に加えて、他の成分も当然、組成物に存在しうる。例えば、1つの実施形態は、ポリマーと共重合した界面張力低下剤を含有しないポリエステル、ポリマーと共重合した界面張力低下剤を含有するポリエステル、ポリアミドと共重合した界面張力低下剤を含有しないポリアミドである。他の実施形態は、ポリマーと共重合した界面張力低下剤を含有しないポリエステル、ポリマーと共重合した界面張力低下剤を含有するポリエステル、およびポリアミドと共重合した界面張力低下剤を含有するポリアミドである。他の実施形態は、ポリマーと共重合した界面張力低下剤を含有しないポリエステル、ポリマーと共重合した界面張力低下剤を含有するポリエステル、ポリアミドと共重合した界面張力低下剤を含有するポリアミド、およびポリアミドと共重合した界面張力低下剤を含有しないポリアミドである。前記の実施形態によって分かるように、界面張力低下剤は、第三成分、スルホン化ポリスチレン、ポリエステルまたはポリアミドであってよく、ポリエステルおよび/またはポリアミドと共重合してよい。

【0109】

12,000またはそれ未満の数平均分子量 M_n （1.84またはそれ未満のR.V.（相対粘度））を有する低分子量ポリアミドの場合、界面張力低下剤の一部のみがポリアミドポリマーと共重合しているのが好ましい。言い換えれば、分子量が12,000またはそれ未満であるかまたはポリアミドポリマーの相対粘度が1.84未満である場合、表面張力低下剤の少なくとも一部は、ポリアミドポリマーと共重合していない。より詳しくは、分子量が12,000またはそれ未満であるか、ポリアミドの相対粘度が1.84未満である場合、リチウムまたはナトリウムスルホイソフタル酸から誘導された部分の少なくともいくらかは、ポリアミドポリマーと共重合してはならない。ポリアミドと共重合していない部分は、好ましくは、ポリ

【0110】

界面張力低下剤の量に上限がないことが多いが、界面張力を低下させるのに必要とされる界面張力低下剤のレベルは、組成物の各酸またはジオールの総モル数に対して0.01モル%~15モル%である。例えば、典型的なホモポリマーポリエステルは、テレフタル酸から誘導された100モル%テレフタレート、およびエチレングリコールから誘導されたほぼ100モル%エチレンを有し、残りのグリコールは製造過程中にインサイチュで誘導されたジエチレングリコールから誘導されたジエチレンである。リチウムスルホイソフタル酸などのイオンジカルボン酸モノマー5モル%を含有するポリマー100モルは、テレフタル酸から誘導されたテレフタレート95モル、リチウムスルホイソフタレート5モル、およびエチレングリコールから誘導されたエチレン約100モルを含有する。同様に、イソフタル酸などの他のモノマーを使用するのが好都合な場合もある。例えば、テレフタレート2モルをイソフタレート2モルで置き換えて、2モルイソフタレート、93モルテレフタレート、5モルスルホイソフタレートおよび約100モルエチレンを含有するポリマーを生成して、100モルのポリマー反復単位を形成しうる。

【0111】

3成分ブレンド系において、酸のモルは、変性ポリマー中の酸のモルおよび相溶性未変性ポリマー中の酸のモルである。例えば、2つのポリエステルが存在し、一方はスルホイソフタレートを含有し、他方は含有しない場合、スルホイソフタレートのモルパーセントは、一緒に添加された2つのポリエステルの酸部分のモルで割ったスルホイソフタレート

のモルである。

【0112】

ジエチレングリコールがポリエステル製造中にインサイチュで生成されることも周知であり、グリコール誘導反復単位の総モルの約1~3%は、ジエチレングリコールから誘導されたジエチレンである。従って、ポリエステルの組成は、一般に、97モル%エチレンおよび3モル%ジエチレンである。

【0113】

界面張力低下剤の量は、実験的に求められる。一般に、少ない量しか必要ではなく、その量を超えると追加量が効果を示さない臨界量に近づく。表面科学分野において、この量は、臨界ミセル濃度(CMC)と呼ばれる。実施例から分かるように、少量のスルホン化材料は有意な作用を有するが、ある特定の量、リチウムスルホイソフタル酸から誘導されたリチウムスルホイソフタレートの場合に約0.4または0.7モル%の酸部分においては、界面張力低下剤の量を増加させることによる有効性の向上が見られない。CMCより高いレベルは、それがポリエステル-ポリアミドの界面張力を減少させることに関係しているため、CMCの官能当量(functional equivalent)である。他の塩と異なり、リチウム塩は、特に約0.3~1.0モル/100モルポリマー反復単位において、最適レベルを示す。これは、リチウム塩が結合している酸またはグリコール部分の0.4~1.0モル%として表すこともできる。

【0114】

金属スルホイソフタル酸から誘導された金属スルホイソフタレートの典型的なレベルは、約0.01~約15モル%であり、約0.05~約10モル%がより好ましく、約0.1~5モル%も好ましく、約0.2~約4モル%および約0.4~約2モル%も優れた操作範囲である。スルホネート界面張力低下剤の量は、ポリマーおよび金属中の硫黄の量を測定することによって求められる。イソフタレートの種類に属するスルホネートの場合、それらは、金属スルホイソフタル酸またはグリコールから誘導された金属スルホイソフタレートとして記述することができ、金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛およびマンガンから成る群から選択される。

【0115】

本発明に使用される界面張力低下剤で変性したポリエステルは、重合法によって製造できる。常套法は、エステル、酸および変形法に分類できる。エステル法において、カルボン酸のジメチルエステルを、熱の存在下、グリコールと反応させ、メタノールを除去して、酸のビス-ヒドロキシエチルエステルを得る。次に、材料を真空および熱に暴露することによってビス-ヒドロキシエチルエステルを液体状態で重合させて、グリコールを除去し、分子量を増加させる。界面張力低下剤を有する目的ポリマーに関する一般的な方法は、以下の割合で開始される：98モルのジメチルテレフタレート、2モルのスルホイソフタレートのジメチルナトリウム塩、および220モルのグリコール、典型的にはエチレングリコール。220モルのグリコールのうち、120モルは過剰であり、これは処理中に除去される。スルホン化モノマーを、そのビス-(ヒドロキシエチル)またはジメチルエステル形態で得られることに留意すべきである。

【0116】

明確化のために、少なくともXパーセントの特定の酸と共重合したという表現は、化合物が、テレフタル酸またはイソフタル酸などの、ポリマーの酸基の一部とみなされることを意味する。それは、どの程度のモルの化合物を使用するかを決定するための基準を与える。その表現は、化合物を、酸として工程に付加すべきことを意味しない。例えば、リチウムスルホイソフタル酸を、2個のカルボン酸末端基を有する酸として；カルボン酸のジメチルエステルとして；ジメチルエステルのビス-ヒドロキシエチルとして；酸部分が少なくとも部分的にスルホイソフタレート塩であるグリコール酸ポリマーの極めて低い分子量のオリゴマーとして；またはジ-アルコールとして；ポリエチレンテレフタレートに共重合させることができる。

【0117】

「酸の共重合塩」という語句は、酸形態を使用することだけに請求の範囲を限定すべき

10

20

30

40

50

ではなく、化合物がポリマー中の酸誘導基の1つであることを意味すると理解すべきである。

【0118】

「～と共重合した」という語句は、化合物が、ポリマー鎖において、または側基として、ポリマーと化学的に反応したことを意味する。例えば、リチウムスルホイソフタレートと共重合された、または少なくとも0.01モル%のスルホイソフタレートをポリエステルに共重合させることによって変性されたポリエステルは、少なくとも1つの化学結合によってスルホイソフタレートがポリマーに結合していることを意味する（ポリマー鎖への結合を包含する）。この語句は、物質がどのようにポリマーに組み込まれているかに関係しない。リチウムスルホイソフタレートと共重合された、または少なくとも0.01モル%のリチウムスルホイソフタレートをポリエステルに共重合させることによって変性されたポリエステルは、リチウムスルホイソフタレートを含有するポリエステルを意味し、そのリチウムスルホイソフタレートは、以下の化合物（それらに限定されない）を使用して組み込まれている：リチウムスルホイソフタル酸、リチウムスルホ安息香酸、リチウムスルホイソフタル酸のジメチルエステル、リチウムスルホ安息香酸のメチルエステル、リチウムスルホイソフタレートのジ-アルコール、リチウムスルホヒドロキシベンゼン、ヒドロキシベンゼンスルホン酸のリチウム塩、またはリチウムスルホイソフタレートを含有するオリゴマーもしくはポリマー。

10

【0119】

前段落はリチウムを例として使用したが、ナトリウムおよび他の金属塩にも同じことが言える。本明細書におけるリチウムに関する記載は、請求の範囲をリチウム塩だけに限定するものでないことに留意すべきである。リチウムは好ましい金属であるが、実施例に示されているように他の金属を用いた、所定のアミノノカルボキシル（酸）末端基比内のポリアミドの使用が実際に示されている。

20

【0120】

「および誘導体」ならびに「およびその誘導体」という語句は、ポリマーに共重合させることができる界面張力低下剤の種々の官能化形態を意味する。例えば、リチウムスルホイソフタレート「およびその誘導体」は、以下の化合物を集合的に指すが、それらに限定されない：リチウムスルホイソフタル酸、リチウムスルホイソフタル酸のジメチルエステル、リチウムスルホイソフタル酸のビス-ヒドロキシエチルエステル、リチウムスルホイソフタレートのジ-アルコール、低分子量オリゴマー、リチウムスルホイソフタレートをポリマー鎖に含有する高I.V.ポリマー。

30

【0121】

同じ命名が、界面張力低下剤を含有するグルコールおよびアルコールにも適用される。

【0122】

酸法において、出発物質はジカルボン酸であり、水は主な副生物である。典型的な酸法における装填比は、98モルテレフタル酸、スルホイソフタル酸の金属塩（2モル）（例えば、リチウムスルホイソフタル酸、LiSIPA）および120モルグリコール、典型的にはエチレングリコールである。グリコールと酸との反応後に、材料をエステル法と同じ重合工程条件に付す。実際には、多くの塩が分解し、従って、実施例に記載のように、予備反応ビス-ヒドロキシエステル形態として添加される。

40

【0123】

変形法は、いずれかの方法の変形法であり；中間生成物のある工程で組み合わせる。例えば、テレフタル酸だけを用いて酸法を使用して、その低分子量中間体を生成し、エステル法を使用して、ホモポリマースルホン化ポリエステルのビス-ヒドロキシエチルエステルを生成しうる。次に、これら2つの中間体を合わせ、重合させて、よりランダムなコポリマーを得る。他の変型は、最終変性ポリマーを溶融反応器に添加し、溶融法によって変性ポリマーを解重合し、次に、ランダムコポリマーを生成する方法である。PET、PETイオノマーおよびポリアミドの3成分系は、2成分系（PETイオノマー、ポリアミド）のよりランダムなコポリマーと同程度に有効であることがわかっていないが、3成分系は本発明の

50

一部と考えられる。

【0124】

変性ポリマーを製造する他の方法は、未変性ポリエステルに多量の界面張力低下剤を使用して、変性ポリエステルを完全にエステル交換し、よりブロック性のコポリマーを生成する方法である。これは、他の方法、例えば、長い滞留時間および/または高温押出しを使用して行うこともできる。

【0125】

類似のコモノマーを組み込む他の方法は、米国特許第3936389号、第3899470号、第5178950号、およびUnited States Statutory Invention Registration H1760に示されており、それらの全ての開示は本明細書に組み入れられる。

10

【0126】

組成物の製造方法において、ポリエステル、ポリアミドおよび界面張力低下剤を、任意の既知の方法によって熔融ブレンドし、次に、物品に成形するか、形成するか、または流延する。熔融ブレンディングは、少なくともポリエステルおよびポリアミドが液体であるようにするために個々の材料を加熱し、液体に剪断応力を加えることを含む。これは、押出機または加熱した容器で行うことができ、連続的にまたは回分操作で行うことができる。界面張力低下剤がポリアミドまたはポリエステルに結合していない場合、温度は、それも液化するのに十分な温度にすべきである。実際のブレンディングは、攪拌容器または押出機、例えば射出成形機において行うことができる。材料が熔融ブレンドされた後に、それを物品に造形する。

20

【0127】

物品の例は、フィルム、繊維、ペレット、プレフォームおよび射出成形品である。多くの場合、これらの物品をさらに処理して、種々の物品、例えば、ボトル、容器、トレイ、または延伸フィルムを製造する。ある場合には、組成物は、層として物品に導入され、最終製品における層になる。

【0128】

物品を製造するために、熔融ブレンドをノズルまたはダイに通す。フィルムまたはシートの場合、ブレンドした組成物をダイに通し、通常はロール上に押しつける。プレフォームまたは射出成形品の場合、熔融ブレンドした組成物を金型に押入れ、金型の形状にする。ペレットの場合、熔融ブレンドした組成物を穴に通してストランドを形成し、それをカットする。繊維の場合、ストランドをカットせずに、ボビンに巻き取る。

30

【0129】

ポリアミドおよびポリエステルは両方とも吸湿性であるので、熔融ブレンドする前に、それらの両方を乾燥させるのが好ましい。一般に、熔融ブレンドする際に、いずれの材料も250ppmを超える水を含有すべきでない。しかし、乾燥前に材料から除去される水分の最終量は、当業者の判断による。従って、この明細書の目的上、乾燥するという動詞または乾燥工程は、ポリマーがその融点より低いときにポリマーから水分を除去することを意味する。乾燥は、ポリマーと接触している水分、例えば、ペレット化の間の表面水分を除去することを意味しない。乾燥は、所定レベルまたはそれ未満にまで水分を除去することを意味しない。それは、融点未満での水分の除去にすぎない。乾燥は、除湿空気または不活性ガス、例えば窒素の存在下、一般にペレット形態のポリマーを、高温であるがポリマーの融点より低い温度に暴露することによって最も有効に行われる。

40

【0130】

1つの方法は、ポリエステルおよび/または界面張力低下剤を有するポリエステルのポリアミドとは別に乾燥し、次に、成分を同じ押出機中で熔融ブレンドすることである。言い換えれば、あらゆるポリアミドの不存在下でポリエステルの乾燥させるか、またはポリアミドを含有しない容器でポリエステルの乾燥させることである。いくつかのポリアミドは、ポリエステルと共に使用しうるが、そのレベルは、乾燥器中のポリマーの1wt%を超えるべきでない。即ち、ポリエステルは、いずれのポリアミドも実質的に含有しない容器で乾燥させることができ、ここで、実質的に含有しないとは、容器内容物の1wt%未満のポリ

50

アミドが存在することを意味する。この種の乾燥は、同じ容器で、単に異なる時点で行うことができるか；または2つの別の容器で乾燥を行うことができる。ある場所で材料を乾燥し、湿密容器に材料を包装し、異なる場所で材料を使用することも可能である。これは、予備乾燥と呼ばれることが多く、考えられる乾燥方法である。

【0131】

ポリエステルだけを乾燥するか、またはポリアミドだけを乾燥してもよい。

【0132】

WO 2005/110694には、ポリアミドおよびポリエステルの乾燥させる最も効率的な方法は、同じ容器でそれを行うことであると記載されている。しかし、ポリアミドの存在下でポリエステルの同時乾燥することは、発色をもたらす。その開示が全て本明細書に組み入れられるWO2005/110694A1は、乾燥中の発色を最小限にするために、少なくとも2つの領域（第一領域はポリエステルを含み、第二領域はポリアミドを含む）を有する区画化ペレットの使用および製造を教示している。図5～8は、区画化ペレットの種々の実施形態を示している。

10

【0133】

3成分系において、1つの区画、好ましくは、図5の数字2および図6の数字22で示されるシースにポリエステルの配置し、他の区画、好ましくは、図5の数字1および図6の数字21で示されるコアに、ポリアミドを配置することによって区画化構造が使用され、界面張力低下剤は任意の区画に存在する。次に、区画化ペレットを溶融押出する際に、成分をブレンドして組成物を製造する。ポリエステルおよびポリアミドの完全な分離は、区画化構造に不可欠でないことに留意すべきである。

20

【0134】

区画化ペレットであるために、区画の容量は、ペレットの総容量の少なくとも0.001%でなければならない。実用上、0.01vol%がより好ましく、少なくとも0.1vol%が最も好ましい。全ペレットに対する区画化領域（コア）の容量のパーセンテージは、 $(\text{コアの半径})^2$ の $(\text{ペレットの円筒形部分の半径})^2$ に対する割合である。

【0135】

好ましい実施形態は、コア-シース構造であり、コアは、m-キシリレンアジパミドポリアミド（MXD6）を含み、シースは、ポリエステル、特に、0.4～1.2 dl/gの固有粘度（1.V）を有する結晶性ポリエチレンテレフタレートを含む。

30

【0136】

成分を溶融ブレンドする好ましい方法は、区画化ペレットを乾燥させることを含み、ペレットは第一区画および第二区画を有し、ここで、ペレットの第一区画はポリエステルの含み、第二区画はポリアミドを含む。界面張力低下剤、好ましくは金属スルホネート塩、例えば、リチウムスルホネート、リチウムスルホイソフタレートまたはナトリウムスルホイソフタレートは、どちらの区画にも存在でき、異なる区画または界面張力低下剤を、溶融押出の間に別に添加することができる。

【0137】

界面張力低下剤を、ポリエステル分子の主鎖に組み込むか、またはポリエステル分子と共重合させた場合、界面張力低下剤は、ポリエステルの含有する区画において区画化ペレットに存在する。何故なら、ポリエステルは、その主鎖に組み込まれた界面張力低下剤を有するポリエステルであるからである。あるいは、区画化ペレットは、シースにポリエステルの含有し、コアにポリアミドを含有し、界面張力低下剤が分離形態で存在する場合もある。2ペレット系の場合、界面張力低下剤を含有するペレットを、別の容器、または区画化ペレットと同じ容器で乾燥させてよい。

40

【0138】

ペレットを乾燥させた後に、ポリエステル、ポリアミドおよび界面張力低下剤を溶融ブレンドし、次に、物品に成型するか、形成するか、または流延する。溶融ブレンドは、ポリエステル、ポリアミド、およびポリマーに結合されていない場合には界面張力低下剤がそれらの各溶融温度より高くなるように個別の材料を加熱し、次に、それらを押出

50

機に存在するような剪断力下で混合することを含む。実際のブレンディングは、攪拌容器または押出機、例えば射出成形機において行うことができる。材料を熔融ブレンドした後に、それを、先に記載した物品の1つに造形する。

【0139】

界面張力が組成物にいつ導入されたかに関係なく、成形品は一般に曇っていない。しかし、いったん物品をさらなる物品、通常は容器側壁に延伸すると、球状ドメインが伸長し、楕円形になり、楕円の少なくとも1つの径が可視光を干渉するのに十分な大きさになる。数値的に言えば、楕円の径の1つが、約400nmより大きいのが約720nmより小さくなり、これは可視光の波長に対応する。

【0140】

10

本発明の容器側壁および容器壁という用語は、容器の蓋、底部（下側）および上側、ならびに食肉ラップなどの製品に巻き付けられうるフィルムも意味する。容器壁は、完全に延伸されていてもよく、または延伸および未延伸部分を有していてもよい。例えば、再加熱吹込成形または射出延伸吹込成形ボトルは、壁の中央に高延伸部分を有する容器であり、壁がネックおよびスレッド領域で未延伸にされるまで、壁は首尾よくより低い延伸を有する。明確のために、キャップが適用されるスレッド、ネックおよび密封部分は、容器壁の一部とみなされる。再加熱吹込成形ボトルにおいて、スレッドおよびネック領域は、一般に未延伸である。プレフォームまたはパリソンも、少なくとも1つの壁を有する容器である。プレフォームは、中間製品であるが、包装された内容物を含有することができる。

【0141】

20

成形品、フィルムまたは繊維を、組成物の伸び温度に加熱または冷却した場合に、延伸が生じる。伸び温度は、物品を延伸しうる温度であり、通常は物品のガラス転移温度より10 低い温度からその融点より10 低い温度である。次に、物品を、通例、少なくとも1点で固定し、物品を引っ張るかまたは伸ばす力に付す。物品を、1方向または2方向、またはバブル(球体)またはボトルの場合は、3方向に引っ張るか伸ばすことができる。繊維または一軸延伸フィルムが、一軸延伸の例である。延伸繊維は、その長さ方向に引っ張られて強度を生じる。漸進的に速く動く一連のギアを有するテンターと呼ばれる機械にフィルムを配置し、それによって、各ギアまたは他の取付け機構間でフィルムを延伸する。

【0142】

ボトル、二軸延伸フィルムまたは吹込フィルムの場合、物品を少なくとも2方向に延伸する。吹込成形ボトル、または再加熱吹込成形または再加熱延伸吹込成形ボトルの場合、プレフォームをスレッドで固定し、圧縮空気などの圧力をプレフォームまたはパリソンとしても知られる物品に導入する。次に、圧縮空気が物品を膨張させて、物品の周囲の吹込金型の形を呈する。物品および金型のデザインに依存して、物品は2方向において変動する延伸の程度を有する。

30

【0143】

フィルムの場合、機械において横方向に物品を同時に延伸するいくつかの方法がある。しかし、工業的常法において、初めに1つの方向に、次に、他の方向にフィルムを延伸するのがより一般的である。

【0144】

40

本発明の組成物が特に有用であるのは、この延伸物品である。分散ポリマーのドメインの直径が極めて小さくなるように界面張力を減少させることによって、物品はより高いレベルに延伸することができ、しかも、減少した曇り外観を維持することができる。何故なら、より多くの延伸粒子が400nmまたは光の波長より小さいからである。

【0145】

延伸倍率としても知られている延伸量は、延伸比または延伸面積として記述される。一軸延伸の場合、比は、延伸物品の長さを未延伸物品の長さで割った値であり、ここで、両方の長さは延伸方向で測定される。8cmに延伸された2cm試験片は、延伸比4を有する。

【0146】

二軸延伸物品の場合、その比は、方向1の延伸比と方向2の延伸比との積として記述され

50

ることが多く、ここで、方向1は方向2に垂直である。従って、一方向に3倍および他の方向（第一方向に垂直）に3倍延伸された物品は、 3×3 即ち9の延伸比を有する。しかし、一方向に2の延伸比および垂直方向に4.5の延伸比を有する物品も、延伸比9を有する。

【0147】

延伸比、延伸倍率または引落比を測定する他の方法は、物品の平面に円をトレースするかまたは描き、円の面積を測定し、物品を延伸し、次に、元の円の拡大した円周によって取り囲まれた新しい面積を測定する方法である。従って、延伸比は、新しい延伸円の面積を延伸されていない元の円の面積で割った値（商）である。延伸比は、それぞれの直径またはそれぞれの半径を用いて求めることもできる。

【0148】

三次元延伸の場合、球の体積または面積の変化を用いて、延伸比を求めることができる。

【0149】

延伸比を求めるのに使用される方法に関係なく、成形品の延伸は、分散成分も延伸させる。分散成分が延伸しない場合でも、分散成分の周囲のドメインは伸長する。ドメイン（分散材料で完全に満たされているかまたはそうでない）の伸長が、約400nmより大きいが約720nmより小さい場合、延伸物品は増加したHunter曇り値を有する。ここで、曇りは、少なくとも2.5度での透過方向からの光線偏位量の尺度である。

【0150】

十分な粒子が400～720ナノメートルの直径を有する場合、曇りはヒトの眼によって検出可能である。以下に記載するように、粒度分布の標準偏差も重要になる。

【0151】

従って、延伸した場合に、分散粒子およびその粒子を取り囲むドメインの最大寸法が400nm未満になるように、分散粒子の直径が十分に小さいことが重要である。1つの方向に3、他の方向に3延伸した物品の場合、未延伸物品における最大粒度は $400\text{nm} \div 3$ 、即ち133nmである必要がある。2×4.5延伸した物品の場合、粒度は $400 \div 4.5$ 、即ち89nmまたはそれ未満である必要がある。従って、未延伸マトリックス相における分散粒子の標的平均直径は、 $400 \div$ 最長延伸寸法として容易に表すことができる。例えば、最終延伸寸法が7×2の場合、目標は、未延伸物品における平均粒径が $400 \div 7$ 、即ち57nmになるように界面張力を変更することである。平均直径が特定の大きさ未満であることだけでなく、延伸後に400～700nmで存在する分散粒子の数を減少させるのに十分に分布が狭いことも重要である。目標は、可視領域におけるドメインの数を最小限にすることであり、従って、平均ドメインサイズを小さくすることが重要であるが、広い分布を縮小することも重要である。

【0152】

粒子は分布して存在するので、平均粒径が使用される。延伸比の範囲を与えた場合、未延伸容器中の分散粒子の平均粒径は、125nm未満、より好ましくは100nm未満、さらに好ましくは80nm未満である必要がある。高延伸高強度材料に延伸される物品の場合、90nm未満の平均粒径を使用する必要がある、70nm未満の粒径が好ましく、60nm未満の粒径がさらに好ましく、最良外観は、50nm未満の平均粒径で生じる。低いまたは許容される曇りを有する延伸ボトルにおいて、全ての粒子が400nm未満である必要はない。しかし、目標は、400nm未満のドメインをできるだけ多く有することである。

【0153】

結晶性ポリエステル、低いアミノ/カルボキシル末端基比を有するポリアミド、リチウムスルホイソフタレート界面張力低下剤の組成物を延伸する場合、ポリアミドドメインは物品の延伸よりかなり少なく延伸する。

【0154】

本発明の容器の壁の厚さは、フィルムの場合の0.01mmの厚さから、一般に6.5mm未満であるプレフォームの厚さの範囲であってよい。ボトルの場合、延伸壁は0.2～0.9mmの厚さを通常有する。容器壁は、異なる厚さの層から成ることもでき、層の厚さは一般に0.02～0.2mmである。単層は、好ましい容器壁であり、1つの層から成る。ポリエステル-ポリア

10

20

30

40

50

ミド分散物の単層は、1つの層から成る。これは、単層がそれに巻きつけられるラベルを有し得ないことを意味するのではない。これに対して、多層ボトルは、本発明の組成物の層を少なくとも1つ有する。

【0155】

この時点での分散物の分析は、ポリエステルマトリックス相に分散したポリアミドを示す。分散特性を分析する多くの方法がある。しかし、物品における測定的位置が重要である。未延伸物品における、分散ポリアミドのドメインの大きさを含めた分散特性は、延伸物品の未延伸領域において測定することができる。未延伸領域は、壁の未延伸領域、例えば、スレッド、ネックおよびある種の封止面に存在することができ、または延伸前の物品において測定されうる。物品の延伸前に、物品における分散粒子の大きさを測定することは、延伸後に、未延伸部分における大きさを測定した場合と同じ数値を与える。従って、延伸壁が未延伸部分を有さない場合は、延伸前の分散粒子の大きさを使用する。多くの場合、実施例における測定は、延伸前のプレフォームまたはパリソンにおいて行った。

10

【0156】

壁の延伸部分におけるドメインの測定は、自明であり、一般に、最大延伸の領域で行われる。何故なら、その領域は、可視光領域のドメインを最も多く有する可能性が最も高いからである。

【0157】

SEM法において、砕いた試料を冷蟻酸で処理して、PETからポリアミドを除去し、試料を走査電子顕微鏡（SEM）にかける。コントラストに基づいて、先にポリアミドが存在していたドメインを容易に決定し測定することができる（図1および3参照）。図1および3は、マトリックス間のコントラストを示す。ドメインは、手動で、またはコンピュータを用いて測定できる。

20

【0158】

成形試料は延伸されていないので、粒子は球として存在する。SEM画像は、手動で、または種々のコンピュータプログラムを用いて分析できる。次に、平均粒度を、画像から容易に計算できる。平均値は、画像中の全粒子の直径を合計し、画像中の粒子の数で割ることによって求められる。

【0159】

同様に、図2および4に示されている分布分析は、所定直径に対応する粒子の数のヒストグラムを作成することによって行うことができる。データを正規化して、粒子密度関数を形成することもできる。そのような正規化は、観察された面積当たりの粒子の数を数え、次に、結果を正規化するために所望される係数を掛けるかまたはそれで割ることによって行われる。

30

【0160】

例えば、250粒子/100nm²の観測を、1000nm²についての粒子の数に正規化したい場合は、250に10（これは、1000nm²÷100nm²の係数である）を掛ける。

【0161】

同じ方向におけるポリエステル延伸比で割ったドメイン延伸比として定義される延伸のパーセントは、以下のように求めることができる。

40

【0162】

ドメイン延伸比は、測定方向における延伸後のドメインの平均長さを延伸前のドメインの平均長さで割った値である。未延伸ドメインは球形であるので、任意の半径または方向を使用できる。

【0163】

ある容器の場合は、延伸の軸におけるドメイン直径を測定することが重要ではない。何故なら、別の軸における延伸が同じ結果を生じるからである。ボトル側壁において、分析を壁の縁に平行にまたは視線に垂直に走るドメインにおいて行うことができる。最大延伸は、フープまたは外向き半径方向に存在する可能性がある。視線に垂直、軸方向に平行にドメインを分析する場合、同じ測定値が得られることに留意すべきである。これは、ドメ

50

インの最大部分が両視角において同じだからである。視線に垂直であるが、フープ方向に平行に分析を行った場合だけは、最大ドメイン直径が異なる。

【0164】

ポリエステルまたはマトリックス延伸比は、ドメインが測定されるおよその面積に一致してマトリックスが延伸した量の変化である。延伸パーセント計算のために延伸比を測定する最も簡単な方法は、既知の長さの物品に線を引くことである。おそらくは線の方に物品を延伸し、次に、新しい長さを測定する。ポリエステル延伸比は、延伸線の長さを未延伸線の長さで割った値である。

【0165】

従って、パーセント延伸は、マトリックスまたはポリエステル延伸比で割った、ドメイン延伸比である。シリーズ9に示すように、従来のナトリウムイソフタレート界面張力低下剤の延伸のパーセントは91であり、リチウム塩を使用した延伸のパーセントは71であった。

10

【0166】

熱可塑性物品の色および明度は、目視的に観察でき、HunterLab ColorQuest分光計によって定量的に測定することもできる。この装置は、1976 CIE、色および明度の a^* 、 b^* および L^* 表示を使用する。 a^* 座標は、色軸を規定し、同色軸において、プラス値は、色のスペクトルの赤色端に向かい、マイナス値は緑色端に向かう。

【0167】

b^* 座標は、第二色軸を規定し、プラス値は、可視スペクトルの黄色端に向かい、マイナス値は、可視スペクトルの青色端に向かう

20

【0168】

より高い L^* 値は、材料の高い明度を示す。

【0169】

先の記載に基づいて、好ましい組成物は、ポリアミドポリマー、好ましくは、アミノ/カルボキシル末端基比0.06未満および相対粘度約1.695を有するMXD6またはナイロン6とブレンドされた、リチウムスルホイソフタレート変性ポリエステル、特に結晶性ポリエチレンテレフタレートまたはそのコポリマーである。

【0170】

他の好ましい実施形態は、結晶性ポリエチレンテレフタレートまたはそのコポリマー、アミノ/カルボキシル末端基比0.06未満および相対粘度約1.695を有するポリアミド（特にMXD6またはナイロン6）、ならびに分離界面張力低下剤のブレンドである。そのような分離界面張力低下剤は、スルホン化ポリスチレンの金属塩、またはスルホン化ポリエステルの金属塩であってよい。

30

【0171】

好ましい物品は、容器の単層延伸壁である。この壁は、プレフォーム、閉鎖端を有する中空管から、または押出吹込成形法において延伸することができ、該成形法において、組成物を連続管に押し出し、金型が管を囲み、管の一端を締め付けて閉鎖する。次に、空気を他方の端から注入し、管を容器の形に膨張させ延伸する。

【0172】

40

延伸壁の曇りは、重要な属性である。延伸壁のどこにおいても、Hunter曇りは特定の好ましい曇り（Hunter曇り%、または%Hunter曇り/mm壁厚さとして表される）を超えるべきでない。好ましくは、壁は20%Hunter曇り/mm未満を有する必要がある、16%Hunter曇り/mm未満がさらに好ましく、14%Hunter曇り/mm未満がさらに好ましく、12%Hunter曇り/mm未満がさらに好ましく、10%Hunter曇り/mm未満がさらに好ましく、9%Hunter曇り/mm未満がさらに好ましく、8.5%Hunter曇り/mm未満が最も好ましい。

【実施例】

【0173】

以下の実施例は、本発明の機能性を示す。実施例1~3において、表Iに示す末端基および分子量を有するポリアミドペレット100gを別に乾燥させ、表Iに示す特徴を有する結晶

50

性ポリエステル1900gとブレンドした。実施例2および3における結晶性ポリエステルは、ポリマーの主鎖に重合された界面張力低下剤を表示されたモルパーセントで含有していたことに留意されたい。実施例2Aおよび2Bは、E. I. DuPont Nemours, USAから入手可能なCrystar 3919/089である。実施例3Aおよび3Bで使用されている主鎖に共重合された界面張力低下剤リチウムスルホイソフタレートを含む結晶性ポリエステルは、以下の方法で調製した。

【0174】

種々の量のリチウムスルホネートをリチウムスルホイソフタル酸 (LiSIPA) から誘導されたリチウムイソフタレートの形態で含有する結晶性ポリエステルを、以下のように調製した：テレフタル酸7567g、イソフタル酸157g、およびエチレングリコール2974gを、先のバッチからの予備反応オリゴマーの容器に入れた。内容物を、圧力3.38バール、262 に維持した。35分後に、エチレングリコール中の酢酸リチウムの1wt%リチウム混合物45.4g、およびエチレングリコール中で希釈した燐酸の1wt%燐混合物18.1gを反応器に装填した。内容物を、この容器で、攪拌下に3時間、油温271 で維持し、内容物温度が3.38バールにおいて248 ~ 263 に上昇した。この間に、水を容器から除去した。

【0175】

3時間反応させた後に、内容物の一部を第二容器に移した。第一容器に残っている量は、原料を初めに装填した際の容器中の量とほぼ同じであった。第二容器に入れたら、リチウムスルホイソフタル酸の5%ビス-ヒドロキシエチルエステル - 95%エチレングリコール溶液146gおよびエチレングリコール1044gを、第一容器から第二容器に移した材料に添加した。第二容器の内容物を、大気圧および244 で攪拌した。30分後に、さらに、リチウムスルホイソフタル酸のビス-ヒドロキシエステル146gおよびエチレングリコール1044gを第二容器に添加した。30分間混合した後、酢酸コバルトおよびエチレングリコールの0.47wt%コバルト混合物38.6gを第二容器に添加した。3分間混合した後、エチレングリコール中の酸化アンチモンの1wt%アンチモン混合物206gをその容器に添加した。45分後に、圧力を100トルに下げ、さらに26分後に、圧力を1.0トルに下げた。40分後に、圧力は0.2トルであり、20分間維持し、次に、成分を排出し、材料をペレット化した。

【0176】

この非晶質材料を、同様に調製した他のいくつかのバッチと合わせ、次に、固相を、0.80 2 I.V. (dl/g) に達するまで、0.1mmHgおよび232 においてバッチ回転真空器で重合させた。リチウムスルホイソフタレートの量を、得られるモルパーセントのために変化させた。表に示されているリチウムスルホイソフタレートの量は、X線を使用したポリマー中の硫黄量の測定を基準にし、装填した量を基準にしない。

【0177】

実施例1Aおよび1Bは、界面張力低下剤を使用せずにアミノ/カルボキシル末端基比を低下させることの不利な作用を示す比較例である。1Aおよび1Bは、アミノ/カルボキシル末端基比を低下させた際に劇的に増加する曇りを示す。これは、より低い比を有するポリアミドの分子量もより低い場合でさえ当てはまる。界面張力低下剤の存在の逆作用が、実施例2Aと2Bおよび3Aと3Bの比較によって示され、それらは両方とも、金属の種類に関係なくアミノ/カルボキシル末端基比を減少させた場合に曇りが減少することを示している。Li塩の優位性は、リチウム (シリーズ3) およびナトリウム (シリーズ2) の色の比較によって示されている。

【表 1】

表 1 ー種々のアミノ／カルボキシル末端基比（AEG／CEG）を有するポリアミドとブレンドしたポリエステルに対する界面張力低下剤の作用

実施例	1A	1B	2A	2B	3A	3B
ポリアミド (ポリマー成分のwt%)	5	5	5	5	5	5
R. V.	2.3-2.5 ^(a)	1.695	2.3-2.5 ^(a)	1.695	2.3-2.5 ^(a)	1.695
アミノ末端基 (AEG) (ミリモル/kg)	16	12	16	12	16	12
カルボキシル末端基 (CEG) (ミリモル/kg)	68	196	68	196	68	196
AEG/CEG (アミノ／カルボキシル末端基比)	0.24	0.0612	0.24	0.0612	0.24	0.0612
全末端基 (TEG) に基づく Mn	23810	9615	23810	9615	23810	9615
ポリエステルおよび界面張力低下剤 (ポリマー成分のwt%)	95	95	95	95	95	95
TPA モル% ^(b)	97.5	97.5	98.2	98.2	98.3	98.3
IPA モル% ^(b)	2.5	2.5	0		1.2	1.2
LiSIPA mole ^(b) %	0	0	0		0.5	0.5
NaSIPA mole ^(b) %	0	0	1.72	1.72		
コバルト (ppm)	0	0	40	40	25	25
プレフォーム						
平均ドメインサイズ (nm)	239	405	71.9	58.6	47.6	44.93
延伸ボトル側壁						
フープ方向でのポリマー延伸比	2.91	3.09	3.36	3.36	2.73	2.73
Hunter b*	11.83	12.96	10.59	8.35	8.3	5.7
厚さ (mm)	0.3	0.29	0.28	0.28	0.29	0.31
ドメインサイズ (nm)	799	1146	220	234	93.2	68
フープ方向でのドメイン延伸比	3.34	2.8	3.06	4.0	1.96	1.5
フープ方向でのポリマー延伸比	2.91	3.09	3.36	3.36	2.73	2.73
延伸のパーセント	115	90	91	119	71	55
曇り (%)	12.09	21.6	5.7	3.9	6.1	4.9
%曇り/mm	40	74	20	14	21	16

(a) MXD6 6007の代表的な測定値

(b) 酸基のモル%は、略称から誘導された酸部分に関する。例えば、TPA モル%は、ポリマー中のテレフタル酸 (TPA) から誘導されたテレフタレート of the モル数を示す。同じことが他のモノマーにも当てはまり、この用語が他の表に見られる場合にも当てはまる。

【0178】

シリーズ4 (表II) は、コバルトが必要でないことを示している。実施例4Aにおいて、

10

20

30

40

50

ナトリウムスルホイソフタレート界面張力低下剤で変性したポリエステルを、2容器反応器系列で調製した。以下の記載は、0.5モル%ナトリウムスルホイソフタレートを含有するポリマーの製造方法を示す。2.0モル%の場合も、同じ手順を用いた。

【0179】

ジメチルテレフタレート8933.0g、ジメチルナトリウムスルホイソフタレート69.7g、エチレングリコール7175gおよび酢酸マンガン261gを第一容器に添加した。成分を0.4 /分の速度で214 に加熱し、メタノールを除去した。メタノール3660mLを除去した後、成分を第二容器に移し、バッチ温度を226 に上げた。ホスフィット安定剤67gを添加し、5分間混合した。次に、イソフタル酸140gをバッチに添加した。15分間攪拌した後、酢酸コバルト77gおよびグリコール化酸化アンチモン173gを添加し、容器を0.13ミリバール真空下に置いた。バッチを連続的に攪拌し、温度を256 に上げた。所望の固有粘度に達した後、得られたポリマーを排出し、ペレット化した。この特定バッチで生成されたポリマーは、0.53 dl/gのI.V.、カルボキシル末端基数（当量mg/gポリマー）14および融点246.9を有していた。

10

【0180】

回転真空容器において、いくつかの溶融バッチを固相重合させることによって、材料の分子量を増加させた。固相重合は、同じ分子構成の5溶融バッチを容器に入れることによって行った。容器圧力を0.13ミリバールに低下させ、温度を225 に設定し、容器をゆっくり回転させて、材料を混転した。12時間の混転後に、温度を6時間かけて230 に上げ、次に、2時間かけて235 に上げた。次に、ペレットを冷却し、排出した。最終固有粘度は0.82 dl/gであった。

20

【0181】

実施例4Bは、4Aに極めて類似しているが、2モル%のイソフタル酸ナトリウムを有するポリマーを生成するように配合を調節した。

【0182】

実施例4Cにおいては、コバルトを使用しなかった。0.5モル%のスルホン酸リチウムを含有するポリエステルを実施例3と同様に作製し、但し、酢酸コバルトを非コバルトカラーパッケージで置き換えた。カラーパッケージを反応の初めに添加し、それは、最終ポリマー収量に基づいて3.03ppmのSB138（Solvent Blue 138）および最終ポリマー収量に基づいて1.60ppmのSV50（Solvent Violet 50）から成っていた。両着色剤は、Colorchem InternationalからAmaplast Violet PCおよびAmaplast Blue HBとして入手できる。これらの着色剤レベルを、酢酸コバルトと同様のL*、a*、b*を生じるように選択した。

30

【0183】

4Bおよび4Cの変性ポリエステルを別に乾燥させ、次に、7wt%のMXD6ナイロン（Mitsubishi Gas Chemical, JapanからのGrade 6007）と溶融ブレンドし、プレフォームに射出成形し、次に、ボトルに吹込成形した。実施例4Aを、MXD6ナイロン（Mitsubishi Gas Chemical, JapanからのGrade 6001）と合わせ、同様の方法でボトルを作製した。実施例4Dは、表に示されている物質に加えて以下の添加剤を含有するポリエステル組成物と共に、かなり低い分子量およびアミノ/カルボキシル末端基比を有するMXD6を使用した：12ppmのP（燐酸として）、250ppmのSb、30ppmのFeP（燐化鉄）、50pmのLi（酢酸塩として）、SB138（2.42ppm）およびSV50（1.60ppm）。それは他と比較して、測定された優位性を有するだけでなく、それは、ボトルの目視検査者全員によって最も美的なボトルであると考えられた。

40

【表 2】

表Ⅱ コバルトの除去

実施例	4A	4B	4C	4D
ポリアミド (ポリマー成分のwt%)	6001, 7%	6007, 7%	6007, 7%	5
R. V.	2.1 ^(a)	2.3-2.5 ^(a)	2.3-2.5 ^(a)	1.72
AEG (ミリモル/kg)	38 ^(a)	14	14	11
CEG (ミリモル/kg)	98 ^(a)	64	64	162
AEG/CEG (アミノ/カルボキシル末端基比)	0.388	0.219	0.219	0.0612
全末端基 (TEG) に基づく M _n	14,706	25,641	25,641	11,560
ポリエステル (ポリマー成分のwt%)				
TPA モル%	97.71	95.55	98.3	98.3
IPA モル%	1.79	2.45	1.2	1.2
LiSIPA モル%	0	0	0.5	0.5
NaSIPA モル%	0.5	2.0	0	0
コバルト (ppm)	25-40 ^(c)	25-40 ^(c)	0.0	0.0
ボトルHunter b*	14.91	15.58	12.49	4.73 ^(b)

(a) 典型的な値

(b) 3ボトルの平均

(c) MXD6とのブレンド前の、最終樹脂色に依存したコバルト範囲

【0184】

実施例シリーズ5：低アミノ/カルボキシル末端基比の全体的な効果

5Aにおいて、酢酸コバルトとして添加されたコバルト20ppmを有する実施例3と同様に作製した樹脂94.6部を、MXD6ナイロン5.4部と溶融ブレンドし、プレフォームに射出した。MXD6ナイロンは、相対粘度1.599、9ミリモル/kgアミノ末端基 (AEG)、228ミリモル/kgカルボキシル (酸) 末端基 (CEG) (AEG/CEG=0.0395)、および数平均分子量8439を有していた。未延伸プレフォームにおけるドメインの平均直径は 53.8 ± 20.4 nmであった。説明はつかないが、驚くべきことに、延伸部分におけるドメインの平均直径は 89.9 ± 40.2 nmであった。

【0185】

実施例5Bは5Aを繰り返したが、相対粘度1.989、9ミリモル/kgアミノ末端基、133ミリモル/kgカルボキシル (酸) 末端基 (AEG/CEG=0.0677)、および数平均分子量14598を有する異なるMXD6を使用した。未延伸プレフォームにおけるドメインの平均直径は 49.6 ± 22.5 nmであった。延伸部分におけるドメインの平均直径は 94.3 ± 77.3 nmであった。

【0186】

実施例5Cは、先行技術の教示による比較例である。界面張力低下剤を使用せずに、低分子量、高アミノ/カルボキシル末端基比のMXD6を、ポリエステルと溶融ブレンドした。MXD6は、相対粘度1.687、199ミリモル/kgアミノ末端基、33ミリモル/kgカルボキシル (酸) 末端基 (AEG/CEG=6.03)、および数平均分子量8621を有するポリアミドであった。ポリエステルは、Cleartuf (登録商標) MAX、イソフタル酸から誘導されたイソフタレート1.7~1.8モル%を含有する0.84 I.V.の結晶性ポリエチレンテレフタレートであり、プレフォー

10

20

30

40

50

ムに射出した。未延伸プレフォームにおけるドメインの平均直径は、 $87.37 \pm 24.9\text{nm}$ であった。延伸部分におけるドメインの平均直径は、 $308.8 \pm 83.23\text{nm}$ であった。これは予期した結果であり、 $308/87=3.54$ はプレフォームが受けた1方向におけるおよその延伸であることを示す。

【0187】

実施例5Eおよび5Fは、先行技術で開示されている高いアミノノカルボキシル末端基比に比べて、低いアミノノカルボキシル末端基比を有するポリアミドを使用することの優位性を示している。実施例5Eは、先行技術による比較例である。5Eにおいて、5Cのポリアミド（AEG/CEG=6.03）を、0.5モル%リチウムスルホイソフタレート含有ポリエステルと混合した。5Fにおいて、AEG/CEG=0.0647（1.0未満）を有するポリアミドを、5Eのポリエステルに添加した。同量のポリアミドを使用した曇りの向上は、界面張力低下剤の存在下で使用した場合に低いAEG/CEGが高いAEG/CEGより優れていることを示している。

10

【0188】

シリーズ6は、区画化ペレットにおける組成物の使用を示す。実施例6Aにおいて、実施例5Fと同じ特徴を有するポリエステルおよびポリアミドを、区画化ペレット構造に入れた。ポリアミドはコアに存在し、ポリエステルはシースに存在した。次に、窒素をペレットに通しながら、区画化ペレットを攪拌容器で210～215℃に加熱した。全ペレットの固有粘度が約0.81 dl/gに達するまで、ペレットをこの条件で保持した。実際には、これは約10～14時間であった。次に、ペレットをプレフォームに射出成形し、ボトルに延伸した。シリーズ6Bにおいて、かなり高い相対粘度のポリアミドを使用した。表IIIに見られるように、区画化構造から作製したボトルの曇りは、別に添加した成分に対応する曇りを有していた。

20

【表 3】

表Ⅲ 裏付けとなる実施例および区画化ペレット

実施例	5A	5B	5C	5D	5E	5F	6A	6B
ポリアミド (ポリマー成分の wt%)	5.4	4.9	5	5	5	5	5	5
R. V.	1.599	1.989	1.687	2.38-2.5 ^(a)	1.687	1.68	1.68	2.428
AEQ (ミレル/kg)	9	9	199	14	199	13	13	13
CEG (ミレル/kg)	228	133	33	64	33	201	201	89
AEQ/CEG (アミ ノ/カルボキシ ル末端基比)	0.0395	0.0677	6.03	0.219	6.03	0.0647	0.0647	0.146
全末端基 (TEG) に基づく Mn	8,439	14,598	8,621	25,641	8,621	9,346	9,346	19,608
ポリエステル (ポ リマー成分のwt%)	94.6	95.1	95	95	95	95	95	95
TPA モル%	98.3	98.3	98.3 ^(b)	98.3	98.3	98.3	98.3	98.3
IPA モル%	1.2	1.2	1.7 ^(b)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
LiSIPA モル%	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
NaSIPA モル%	0	0	0	0	0	0	0	0
コバレット (ppm)	20	20	0	25	25	25	25	25
延伸ボトル側壁								
曇り (%)	3.47	5.19	5.4	5.4	3.7	2.6	2.8	4.44
%曇り/mm		15.26	16.8	16.9	11.6	8.13	8.8	16.4

(a) 種々のロットの測定値範囲

(b) 使用した樹脂種の典型的な値

【0189】

試験方法

固有粘度

60/40フェノール/テトラクロロエタンに可溶性の、中分子量および低結晶性ポリ(エチレンテレフタレート)および関連ポリマーの固有粘度は、60/40フェノール/テトラクロロエタン溶液25mLに、ポリマーまたは粉砕ペレット0.1gを溶解させ、ウペローデ1B粘度計を使用して30 ± 0.05の溶液の粘度を、同温の溶媒に対して測定することによって測定することができる。相対粘度を基準にしてBillmeyerの式を用いて固有粘度を計算する。

【0190】

フェノール/テトラクロロエタンに不溶性の、高分子量または高結晶性ポリ(エチレンテレフタレート)および関連ポリマーの固有粘度は、50/50トリフルオロ酢酸/ジクロロメタン25mLに、ポリマーまたは粉砕ペレット0.1gを溶解させ、Type 0Cウペローデ粘度計を使用して30 ± 0.05の溶液の粘度を、同温の溶媒に対して測定することによって測定することができる。固有粘度を、Billmeyerの式を用いて計算し、線形回帰を用いて変換して

、60/40フェノール/テトラクロロエタン溶媒を使用して得た数値と一致する数値を得る。
線形回帰は以下の通りである：フェノール/テトラクロロエタン中のI.V. = 0.8229 ×
50/50トリフルオロ酢酸/ジクロロメタン中のI.V. + 0.0124

【0191】

ポリマー中の酸およびグリコール部分のモル%

酸およびグリコール部分のモル%は、ポリマーをその成分に分解し、内部標準および触媒としての酢酸亜鉛を含有するメタノール溶液中でモノマーを誘導体化することによって求めることができる。酸は、カルボン酸のジメチルエステルに誘導体化され、グリコール部分はグリコールとして存在する。次に、内標準法を使用して定量化する。

【0192】

誘導体化溶液は、1000mLのメスフラスコにおいて、試薬用のテトラエチレングリコールジメチルエーテル3.0gおよびメタノール約500mLの溶液に酢酸亜鉛0.30gを溶解することによって調製される。溶解後に、フラスコを目盛までメタノールで満たし、十分な混合のために振とうする。

【0193】

0.2±0.02gのポリマーを秤量し、誘導体化溶液4mLを含有する反応器に移すことによって、試料を蒸解する。反応器をしっかりと密閉し、オープンに入れるか、または220 ±5に2時間、最大2.5時間加熱する。オープンから反応器を取り出すか、または反応器から熱を除去し、室温に冷却させる。溶液を10mLのメスフラスコに移し、全ての結晶が溶液に存在するまで、反応器の壁をクロロホルムまたはジクロロメタンで2回濯ぐ。フラスコを目盛までクロロホルムまたはジクロロメタンで満たす。

【0194】

内標準法に関する方法として、クロマトグラフィを使用する方法が当分野において知られている。試料の数は装置に依存するが、典型的には、4標準液が酸およびグリコールの変動組成で調製される。次に、これらの標準液をクロマトグラフ装置に入れ、校正曲線を得る。校正曲線を得た後、未知試料をクロマトグラフによって分析する。

【0195】

通常は試料のwt%である酸およびグリコール量が決まると、ポリマー中の成分のモル%量は、単に標準的な計算上の変換である。

【0196】

例えば、テレフタル酸から誘導された酸部分のモルパーセントは、(クロマトグラフで測定されたジメチルテレフタレート(DMT)の質量) ÷ (DMTの分子量) ÷ (試料中のジカルボン酸のジメチルエステルの総モル) である。ジカルボン酸の各ジメチルエステルのモルは、単に、その各分子量で割った測定質量である。すなわち、

【数5】

$$\% \text{Moles}_{\text{DAT}} = \frac{\text{Moles}_{\text{DAT}}}{\text{Moles}_{\text{TOTAL}}}$$

式中、

$\% \text{Moles}_{\text{DMT}}$ = DMTのモルパーセント (これは、試料の誘導体化前のTPAの当量モルにも等しい) ;

かつ、

【数6】

$$\text{Moles}_{\text{TOTAL}} = \sum_{\text{ALL METHYLESTERS}} \text{Moles}_A$$

式中、

$\text{Moles}_{\text{TOTAL}}$ = 試料中のジメチルエステルのモル数 (酸のモル数と等量) の合計 ;

Moles_A = 各酸のモル数と等量の各ジメチルエステルのモル数

【0197】

相対粘度

MXD6を含め、ポリアミドの相対粘度は、DIN EN ISO 1628-1およびISO 307-1984に従って、ウベローデ粘度計2 Type 50120 (Schott) を使用して、96wt%硫酸に対して、96wt%硫酸100mL中のポリアミド1gの試料を用いて測定した。粘度計が浸されている静バッチは 25 ± 0.05 にする必要がある。硫酸へのポリアミドの溶解は、30 以下の温度で行う必要がある。溶解が終了する際に、約25 に冷却し、溶媒で容量目盛まで希釈し、十分に混合する。希釈の間の溶液温度は23~27 である。

【0198】

Hunter曇り測定

測定はボトル側壁で行った。種々の試料ホルダー、および緑色、灰色および白色校正タイル、および光トラップを有するHunterLab ColorQUEST球分光光度計システム(Sphere Spectrophotometer System)を使用して、曇りおよび色を測定することができる。HunterLab分光比色計積分球センサは、色および外観測定装置である。ランプからの光が、積分球によって拡散され、対象を通る(透過)かまたは反射して(反射)、レンズに向かう。レンズは光を集め、それを回折格子に向け、該回折格子は光をその成分波長に分散させる。分散光はシリコンダイオードアレイで反射される。ダイオードからのシグナルが、増幅器を通して転換装置に行き、処理されてデータを生じる。曇りデータは、ソフトウェアによって与えられる。それは、「曇り%」を得るための、拡散光透過/総光透過 $\times 100$ の計算比である(0%は透明材料であり、100%は不透明材料である)。透過または反射用に調製される試料は清浄であり、表面のかき傷または磨耗を有してはならない。試料の大きさは、球口(sphere opening)の形状寸法と一致する必要がある。透過の場合、試料の大きさは区画寸法によって制限される。各試料を、4つの異なる場所、例えば、ボトル側壁または代表的なフィルム領域で試験する。

【0199】

Panametrics Magna-Mike 8000 Hall Effect Thickness Gaugeまたは類似装置を使用して、ボトル側壁の厚さを測定することができる。

【0200】

成分分離および区画化ペレット中の成分量の測定

ペレット中の各成分の量は、他の成分からほぼ1成分を溶解することによって測定できる。ポリエステルからポリアミドを分離するために、ペレット1gを、蟻酸50mLと共にフラスコに入れ、超音波浴に入れる。フラスコ溶液を、30 に維持した超音波浴によって、110hz超音波周波数で少なくとも15分間振とうしてポリアミド成分を溶解する。次に、材料を、真空濾過の間に脱イオン水で2回洗浄する。水のpHをチェックする必要がある。酸性であれば、非酸性になるまで洗浄工程を繰り返す。PETの量は直接秤量することができ、ポリアミドの量は差によって求められる。ポリアミドコアが、蟻酸に不溶性の他の成分を含有する場合、溶液を濾過し、水の添加によってポリアミドを蟻酸から沈殿させることができる。次に、試料を乾燥させ、ポリアミドの量を直接秤量によって求める。互いに分離させたら、個々の結晶化度または固有粘度を求めることができる。I.V.の場合、報告されるI.V.は6つ分析の平均にする必要がある。

【0201】

分散ドメインの大きさの分析

走査電子顕微鏡法

容器のプレフォームまたは壁をカットし、片を液体窒素5分間入れる。次に、片を鋭い一撃(sharp blow)で壊す。プレフォームの一片または壁の一片を所定の角度で薄片にカットする。薄片を50ccのピーカーに入れ、約25ccの 96%蟻酸(Fluka, AldrichまたはMerckからACS試薬[64-18-6]として入手可能)で覆い、室温で攪拌する。1時間後に試料を除去し、水が中性pHになるまで薄片を水で洗浄する。次に、試料をアセトンで洗浄する。

【0202】

アセトンで洗浄後、試料をアガー自動スパッタコーター(agar auto sputter coater)(モデル108A, s.n. A10S)に入れ、それを導電性にするために金でメッキする。アガー自動スパッタコーターの典型的な条件は、金金属(gold metal)を用いて20mAの電流で30秒間

アルゴン流を使用することである。

【0203】

次に、被覆試験片をSEMホルダーに配置し、写真を撮る。典型的なSEM装置は、二次電子検出1獲得システム (Secondary Electron Detection 1 acquiring system) と共に、真空槽様式で使用されるSEM Leo Electronic Microscopy Ltd, model LEO 1450 VP, s.n.01-22である。他の設定は以下の通りである：

電圧EHT：20KV

焦点距離（作動距離またはWDとしても既知）：10～11mm

スポットサイズ（無次元）：200～300、大倍率において80に減少

フィラメント電流：フィラメント寿命に依存して3～3.5A

10

【0204】

Lucia Mソフトウェア（ニコン、日本から入手可能）を自動または手動モードで使用して、ポリアミドメインの寸法および分布を測定する。典型的には、250より多いドメインが約10の異なる写真で測定され、1つの写真について分析されるドメインの数は、より優れた分散と共に増加する。次に、ドメインについての統計分析を行って、図4におけるようにドメインの平均値、中央値および分布、ならびに各試料についての単位面積当たりの所定サイズインターバルにおけるドメインの頻度を求める。

【0205】

末端基分析

ポリアミドはカルボキシル末端基およびアミノ末端基を含有する。省略表現としては、AEG＝アミノ末端基分、CEG＝カルボキシル（または酸）末端基分と表されることが多い。

20

【0206】

末端基濃度は、質量単位ポリアミド当たりの末端基の量（モル）、例えば、kgポリアミド当たりの「X」ミリモル末端基として規定される。種々の表示単位への変換は、当分野において周知である。比の計算のために、AEGおよびCEGの両方が同じ単位で表示されることだけが重要である。以下の分析試験は、表示された単位における末端基数を与える。両測定のために、ポリアミドは0.3%未満の水を含有すべきことに留意すべきである。そうでない場合は、真空における70℃での乾燥が必要である。分析に使用される装置も、その表面に残留する酸または塩基を有さずに乾燥している必要がある。

【0207】

30

アミノ末端基（AEG）の測定は、指示薬の存在下にポリアミド溶液を滴定することによって行われる。フェノールおよびメタノール（例えば、75wt%フェノールおよび25wt%メタノール）の混合物を温め、次に、既知量のポリアミドを溶液に添加し、溶解するまで維持することによって、ポリアミドを溶解する。

【0208】

指示薬溶液は、100mLのメスフラスコ中で、ベンジルオレンジ65mgおよびメチレンブルー35mgを、メタノール50mLに溶解することによって調製する。溶解後、メタノールを、フラスコの100mL目盛に達するまで添加する。

【0209】

滴定溶液は、エチレングリコール中のメタノール含有過塩素酸溶液である。それは、1000mLのメスフラスコに、過塩素酸1.72mL、次に、メタノール100mLをピペットで入れることによって調製する。次に、1000mLのフラスコに、エチレングリコールを1000mL目盛まで満たし、振とうして、十分に混合する。

40

【0210】

標準溶液は、250mLのビーカー中で、6-アミノヘキサン酸0.04gを、フェノール/メタノール溶液約50mLに50～60℃で溶解することによって調製する。次に、溶液を定量的に250mLのメスフラスコに移し、フラスコに250mL目盛まで溶媒混合物を満たす。

【0211】

定量方程式の係数「f」は、100mLの三角フラスコに標準溶液25mLをピペットで入れることによって求められる。磁気攪拌バーをフラスコに入れ、上昇パイプ (ascension pipe) を

50

フラスコに取り付ける。次に、105 に予熱した加熱磁気攪拌プレート上にフラスコを置く。次に、溶液を20分間にわたって還流させながら沸騰させる。溶液の沸騰温度は約90である。溶液を室温（23 ）に冷却した後、指示薬溶液3滴を添加する。次に、色が緑色から赤色に変わるまで、溶液を、攪拌しながら過塩素酸溶液で滴定する。

【0212】

消費された過塩素酸溶液の量（mL）をV1とする。

【0213】

次に、標準を含有しない溶媒溶液の消費は、以下のように行われる：溶媒溶液25mLを100mLの三角フラスコにピペットで入れる。磁気攪拌バーをフラスコに入れ、上昇パイプをフラスコに取り付ける。次に、105 に予熱した加熱磁気攪拌プレート上にフラスコを置く。次に、溶液を20分間にわたって還流させながら沸騰させる。溶液の沸騰温度は約90である。溶液を室温（23 ）に冷却した後、指示薬溶液3滴を添加する。次に、色が緑色から赤色に変わるまで、溶液を、攪拌しながら過塩素酸溶液で滴定する。

10

【0214】

消費された過塩素酸溶液の量（mL）をV0とする。消費量が0.1mLより多い場合、溶媒混合物を交換する必要がある、溶媒混合物を使用して調製された全ての物質も交換する。

【0215】

過塩素酸溶液の係数「f」は、以下の通りである：

【数7】

$$f = (W_s/MW)/(1000 \times (V_1 - V_0)) : \text{ミリモル NH}_2/\text{mL溶液}$$

20

式中、

Wsは、6-アミノヘキサン酸の正確な量（g）であり；

MWは、6-アミノヘキサン酸の分子量（131.18g/モル）である。

【0216】

ポリアミドのアミノ末端基は、質量（Wp）が0.0001gであることが既知のポリアミド約1gを、100mLの三角フラスコに入れ、溶媒溶液25mLをフラスコにピペットで入れることによって求められる。磁気攪拌バーをフラスコに入れ、上昇パイプをフラスコに取り付ける。次に、105 に予熱した加熱磁気攪拌プレート上にフラスコを置く。次に、溶液を20分間にわたって還流させながら沸騰させる。溶液の沸騰温度は約90 である。溶液を室温（23 ）に冷却した後、指示薬溶液3滴を添加する。次に、色が緑色から赤色に変わるまで、溶液を、攪拌しながら過塩素酸溶液で滴定する。消費された過塩素酸の量（mL）はV2である。

30

【0217】

アミノ基（AEG）の数は以下の通りである：

【数8】

$$AEG = [(V_2 - V_0) \times f \times 1000 / W_p] (\text{ミリモル NH}_2/\text{kg ポリアミド})$$

式中、

V2は、試料滴定によって消費された過塩素酸の容量であり；

40

V0は、溶媒によって消費された過塩素酸の容量であり；

fは、前もって求めた係数であり；

Wpは、0.0001gに最も近い試料の正確な質量である。

【0218】

アミノ末端基濃度は、過塩素酸の消費から計算できる。

【0219】

カルボキシル末端基の測定を、指示薬の使用によるポリアミド溶液の滴定によって行うこともできる。ポリアミドを、加温する、例えば窒素還流下に沸騰させる（約245 ）ことによって、ベンジルアルコール（フェニルメタノール）に溶解する。

【0220】

50

好適な指示薬または指示薬混合物（例えば、クレゾールレッドのプロパノール溶液）を、熱い溶液（180℃）に添加する。この溶液を直ぐに、水酸化カリウムのアルコール溶液（メタノール、1-プロパノールおよび1-ヘキサノールの混合物に溶解したKOH）で色が変わるまで滴定する。カルボキシル末端基濃度を、水酸化カリウムの消費から計算することができる。

【0221】

100mL目盛までメタノールで満たしたメスフラスコにおいて5.51 KOHを溶解することによって、滴定溶液を調製する。KOH-メタノール溶液20mLを、1000mLのメスフラスコにピペットで入れる。次に、フラスコを、1-プロパノール430mLおよび1-ヘキサノール550mLで満たす。この溶液の濃度は約0.02Nである。

10

【0222】

指示薬溶液は、クレゾールレッド100mgを1-プロパノール100mLに溶解することによって調製する。

【0223】

攪拌バーを有する三角フラスコに、ベンジルアルコール25mLをピペットで入れることによって溶液を試験する。窒素用の接続部を有する上昇パイプ（還流用）を三角フラスコに取付け、系を窒素でフラッシングする。次に、三角フラスコ中のベンジルアルコールを、磁気攪拌機で微沸騰（245℃）において25分間加熱する。次に、フラスコを、攪拌機から取り、上昇パイプを除去し、180℃に冷却させ、指示薬溶液6滴を添加する。直ぐに、溶液をKOH溶液で、色が黄色から紫色に変化するまで滴定する。滴定中の溶液の温度は、140℃より低くないようにする必要がある。KOH溶液の消費は、V0（mL）であり、0.4mL未満である必要がある。消費が、0.4mLより多い場合、溶媒を新しい溶媒と交換する必要がある。

20

【0224】

係数「f」を、滴定溶液に関して求める必要がある。これは、既知のCOOHのポリアミド標準を使用して行われる。この場合、80.5ミリモル/kgのCOOHを有するBASE，DEからのUltradamid AS2503を使用した。約1g（0.0001gの精度）のポリアミド標準を、100mLの三角フラスコに入れる。攪拌バーを有するフラスコに、ベンジルアルコール25mLをピペットで入れる。窒素用の接続部を有する上昇パイプ（還流用）を三角フラスコに取付け、系を窒素でフラッシングする。次に、ベンジルアルコール-ポリアミドを、磁気攪拌機で微沸騰（245℃）において25分間加熱する。次に、フラスコを攪拌機から取り、上昇パイプを除去し、180℃に冷却させ、指示薬溶液6滴を添加する。滴定中の溶液の温度は、140℃より低くないようにする必要がある。溶液を、KOH溶液で、色が黄色から紫色に変化するまで滴定する。

30

【0225】

即ち、係数「f」は以下の通りである：

【数9】

$$f = \text{CEG} \times W / (V1 - V0)$$

式中、

f = 滴定溶液の係数

40

CEG = 標準ポリアミドCOOH末端基のmEqu./kg（この場合、AS2503）

V1 = 滴定溶液の消費量（mL）

V0 = 系における滴定溶液の消費量

W = AS2503試料の正確な重量

【0226】

標準ポリアミドに関して80.5ミリモル/kg値を使用した例

W = 1.0100g

V1 = 4.16mL

V0 = 0.14mL

f = 80.5 × 1.0100 / (4.16 - 0.14) = 20.23

50

【 0 2 2 7 】

「f」の数値は、18～22の範囲内になければならならず、そうでなければ測定を繰り返す必要がある。

【 0 2 2 8 】

試料ポリアミドのCOOH末端基（CEG）を、約1g（0.0001gの精度）のポリアミドを100mLの三角フラスコに入れることによって求める。攪拌バーを有するフラスコに、ベンジルアルコール25mLをピペットで入れる。窒素用の接続部を有する上昇パイプ（還流用）を三角フラスコに取付け、系を窒素でフラッシングする。次に、ベンジルアルコール-ポリアミドを、磁気攪拌機で微沸騰（245℃）において25分間加熱する。次に、フラスコを攪拌機から除去し、上昇パイプを除去し、180℃に冷却させ、指示薬溶液6滴を添加する。直ぐに、溶液をKOH溶液で、色が黄色から紫色に変化するまで滴定する。滴定中の溶液の温度は、140℃より低くないようにする必要がある。消費された滴定溶液の量は、V2（mL）である。

10

【 0 2 2 9 】

即ち、COOH末端基は以下の通りである：

【数 1 0】

$$f = \text{CEG} \times W / (V1 - V0)$$

$$\text{CEG} = [(V2 - V0) \times f] / W$$

20

式中、

f = 前もって求めた滴定溶液の係数

CEG = ミリモル/kg

V2 = 試料による滴定溶液の消費（mL）

V0 = 系における滴定溶液の消費（mL）

W = ポリアミド試料の正確な重量（g）

【 0 2 3 0 】

例

$$W = 1.0150\text{g}$$

$$V2 = 4.11\text{mL}$$

$$V0 = 0.16\text{mL}$$

$$f = 20.23 \text{ (前もって求める)}$$

$$\text{CEG} = [(4.11 - 0.16) \times 20.23] / 1.015 = 78.3 \text{ ミリモル/kg}$$

30

【図面の簡単な説明】

【 0 2 3 1 】

【図 1】界面張力低下剤、例えば、リチウムスルホイソフタル酸（LiSIPA）から誘導されたりチウムスルホイソフタレートの不存在下でポリエステルマトリックスに分散されたポリアミドドメインの走査電子顕微鏡写真（SEM）を示す。試験法セクションに詳しく記載したように、冷蟻酸でポリアミドを除去することによって試料を作製し、試料を走査電子顕微鏡にかけた。

40

【図 2】図1のポリエステル-ポリアミド系に対応するドメインの分布のグラフを示す。

【図 3】界面張力低下剤（リチウムスルホイソフタル酸（LiSIPA）から誘導されたりチウムスルホイソフタレート）の存在下でポリエステルマトリックスに分散されたポリアミドドメインの走査電子顕微鏡写真を示す。詳しく記載されているように、冷蟻酸でポリアミドを除去することによって試料を作製した。

【図 4】図3のポリエステル-ポリアミド系に対応するドメインの分布のグラフを示す。

【図 5】コア-シース配置の2つの区画または領域を有する樹脂ペレットを示す。

【図 6】コア-シース配置の2つの区画または領域を有する樹脂ペレットを示し、コアは、外側シース層によって封入されているか、囲まれているか、または密閉されている。

【図 7】多層またはサンドイッチ配置の3つの区画または領域を有する樹脂ペレットを示

50

す。

【図 8】コアを囲む2つの同心層に配置にされた3つの区画化領域の樹脂ペレットを示す。

【図 1】

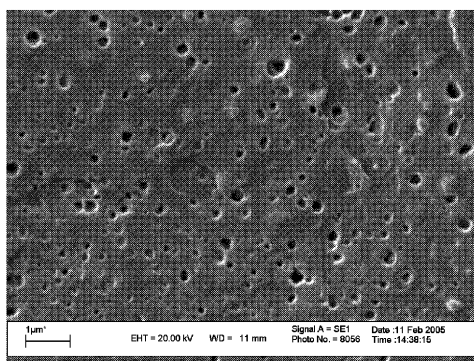


FIGURE 1

【図 3】

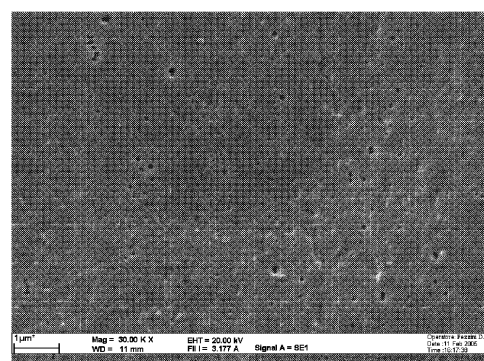


FIGURE 3

【図 2】

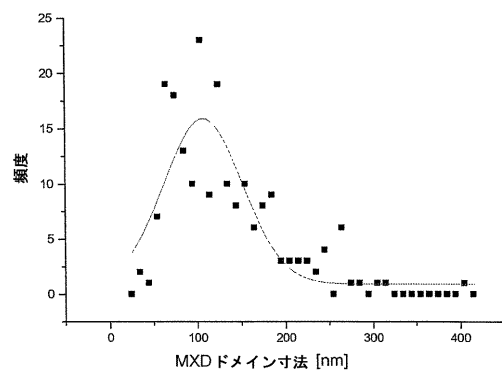


FIGURE 2

【図 4】

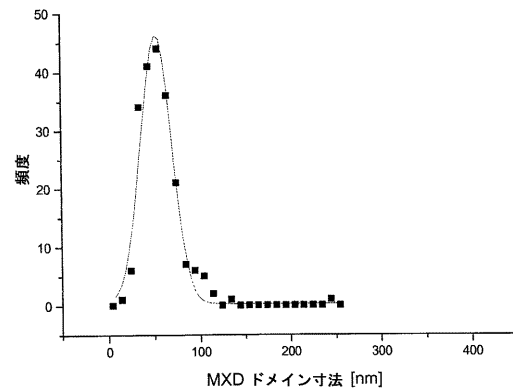
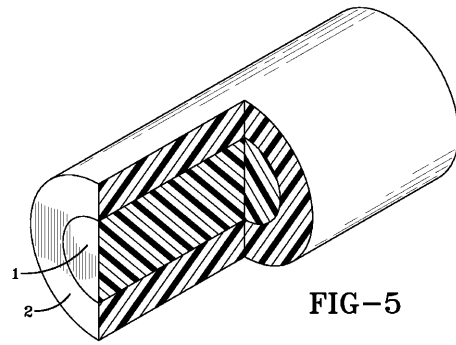
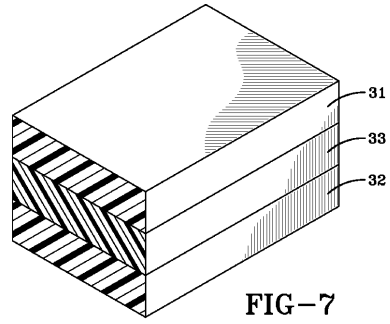


FIGURE 4

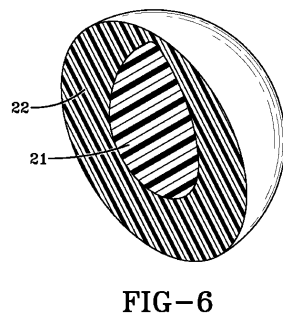
【図 5】



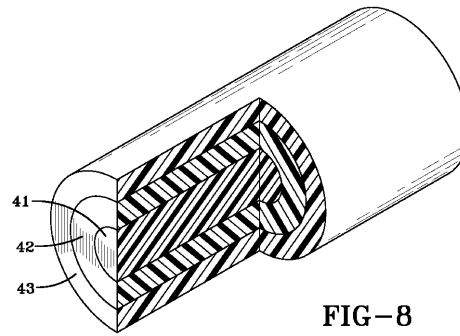
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジャンルカ・フェラーリ
アメリカ合衆国 4 4 2 7 4 - 0 5 9 0 オハイオ州 シャロン・センター、リッジ・ロード 6 9 5 1 番
- (72)発明者 アリアンナ・ジョヴァンニニ
アメリカ合衆国 4 4 2 7 4 - 0 5 9 0 オハイオ州 シャロン・センター、リッジ・ロード 6 9 5 1 番
- (72)発明者 シモーネ・フェレロ
アメリカ合衆国 4 4 2 7 4 - 0 5 9 0 オハイオ州 シャロン・センター、リッジ・ロード 6 9 5 1 番
- (72)発明者 マリア・テレサ・スクリヴァーニ
アメリカ合衆国 4 4 2 7 4 - 0 5 9 0 オハイオ州 シャロン・センター、リッジ・ロード 6 9 5 1 番
- (72)発明者 ダグラス・デイビッド・カラnder
アメリカ合衆国 4 4 2 7 4 - 0 5 9 0 オハイオ州 シャロン・センター、リッジ・ロード 6 9 5 1 番

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 2 1 4 2 4 4 (J P , A)
特許第 3 2 3 5 8 5 6 (J P , B 2)
特開 2 0 0 1 - 0 0 9 8 3 3 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 2 7 4 5 7 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 1 1 7 9 3 (J P , A)
米国特許第 0 6 2 3 9 2 3 3 (U S , B 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 2 3 5 3 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 1 1 0 6 9 4 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | | | |
|---------|-----------|---|-----------|
| C 0 8 L | 6 7 / 0 0 | - | 6 7 / 0 8 |
| C 0 8 L | 7 7 / 0 0 | - | 7 7 / 1 2 |