

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-544020

(P2008-544020A)

(43) 公表日 平成20年12月4日(2008.12.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 63/199 (2006.01)</b>	CO8G 63/199	4 J 0 0 2
<b>CO8L 67/02 (2006.01)</b>	CO8L 67/02	4 J 0 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 77 頁)

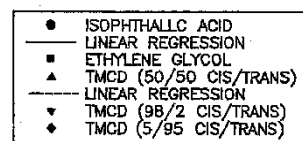
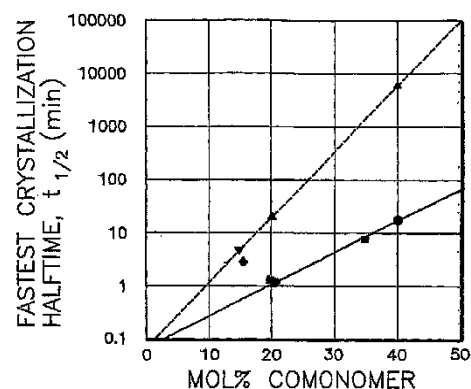
(21) 出願番号	特願2008-516829 (P2008-516829)	(71) 出願人	594055158
(86) (22) 出願日	平成18年3月30日 (2006.3.30)		イーストマン ケミカル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成20年2月8日 (2008.2.8)		アメリカ合衆国 37662 テネシー州
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/011700		キングスポート ウィルコックス ドラ
(87) 国際公開番号	W02007/001535		イブ サウス 200
(87) 国際公開日	平成19年1月4日 (2007.1.4)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	60/691,567		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成17年6月17日 (2005.6.17)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	60/731,389	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成17年10月28日 (2005.10.28)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100102990
(31) 優先権主張番号	60/731,454		弁理士 小林 良博
(32) 優先日	平成17年10月28日 (2005.10.28)	(74) 代理人	100128495
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されたポリエステル組成物を含む透析フィルターハウジング

## (57) 【要約】

(a) テレフタル酸残基；場合によっては、芳香族ジカルボン酸残基若しくは脂肪族ジカルボン酸残基又はそれらのエステル残基を含むジカルボン酸成分；2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基；及び1, 4-シクロヘキサンジメタノール残基を含むポリエステルを含むポリエステル組成物を含む透析フィルターハウジングが記載される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

ii) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び

iii) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

(b) i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 10 ~ 99 モル % ; 及び

ii) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 1 ~ 90 モル %

を含むグリコール成分

(ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である)

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなり、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0.5 g / 100 ml の濃度で測定した場合に、0.1 ~ 1.2 dL / g であり ; 且つ前記ポリエステルが 100 ~ 200 の Tg を有する透析フィルターハウジング。

## 【請求項 2】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.35 ~ 1.2 dL / g である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 3】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.35 ~ 1.0 dL / g である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 4】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.35 ~ 0.75 dL / g である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 5】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.40 ~ 0.90 dL / g である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 6】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.42 dL / g 超 ~ 0.80 dL / g である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 7】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.45 ~ 0.75 dL / g である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 8】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.50 ~ 0.68 dL / g である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 9】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.60 ~ 0.72 dL / g である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 10】

前記ポリエステルが 100 ~ 160 の Tg を有する請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 11】

前記ポリエステルが 100 ~ 150 の Tg を有する請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 12】

前記ポリエステルが 130 ~ 145 の Tg を有する請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

10

20

30

40

50

## 【請求項 13】

前記ポリエステルが 130 ~ 145 の T<sub>g</sub> を有する請求項 9 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 14】

前記ポリエステルのグリコール成分が 15 ~ 70 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残基及び 30 ~ 85 モル%の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 15】

前記ポリエステルのグリコール成分が 15 ~ 60 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残基及び 40 ~ 85 モル%の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

10

## 【請求項 16】

前記ポリエステルのグリコール成分が 15 ~ 50 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残基及び 50 ~ 85 モル%の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 17】

前記ポリエステルのグリコール成分が 15 ~ 40 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残基及び 60 ~ 85 モル%の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 18】

20

前記ポリエステルのグリコール成分が 40 ~ 55 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残基及び 45 ~ 60 モル%の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 19】

前記ジカルボン酸成分が 80 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 20】

前記ジカルボン酸成分が 90 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 21】

30

前記ジカルボン酸成分が 95 ~ 100 モル%のテレフタル酸残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 22】

前記ポリエステルが 0.1 ~ 25 モル%の 1, 3 - プロパンジオール残基、1, 4 - ブタンジオール残基又はそれらの混合物を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 23】

前記ポリエステルが 0.1 ~ 10 モル%の 1, 3 - プロパンジオール残基、1, 4 - ブタンジオール残基又はそれらの混合物を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

40

## 【請求項 24】

前記ポリエステルが 0.01 ~ 15 モル%のエチレングリコール残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 25】

前記 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 50 モル%より多いシス - 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 50 モル%未満のトランス - 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基を含む混合物である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 26】

前記 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 55 モル%

50

より多いシス - 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 45 モル % 未満のトランス - 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基を含む混合物である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 27】

前記 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールが 50 モル % より多いシス - 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールと 50 モル % 未満のトランス - 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを含む混合物であり且つ前記ジカルボン酸成分が 80 ~ 100 モル % のテレフタル酸残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 28】

10

前記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シド、ポリ(フェニレンオキシド)/ポリスチレンブレンド、ポリスチレン樹脂、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)、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)及びアクリルコポリマーから選ばれた少なくとも 1 種のポリマーを含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 29】

20

前記ポリエステル組成物が少なくとも 1 種のポリカーボネートを含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 30】

前記ポリエステルが少なくとも 1 種の分岐剤の残基を、ポリエステルの総重量に基づき 0.01 ~ 10 重量 % の量で含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 31】

前記ポリエステルの溶融粘度が、回転メルトレオメーターで 290 において 1 ラジアン/秒で測定した場合に、30,000 ポアズ未満である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 32】

30

前記ポリエステルが 170 において 100 分より長い半結晶化時間を有する請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 33】

前記ポリエステルが 170 において 1,000 分より長い半結晶化時間を有する請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 34】

前記ポリエステル組成物が 23 において 1.2 g/ml 未満の密度を有する請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 35】

40

前記ポリエステル組成物が少なくとも 1 種の熱安定剤又はその反応生成物を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 36】

ASTM D-1925 による前記ポリエステルの黄色度指数が 50 未満である請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 37】

前記ポリエステルが、ASTM D256 に従って 23 においてノッチ 10 mil で厚さ 1/8 インチのバーで測定した場合に、少なくとも 3 ft-lbs/in のノッチ付きアイゾッド衝撃強度を有する請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 38】

50

前記ポリエステルが、ASTM D256 に従って 23 においてノッチ 10 mil で厚さ 1/4 インチのバーで測定した場合に、少なくとも 10 ft-lbs/in のノッチ

付きアイゾッド衝撃強度を有する請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 39】

前記ポリエステルが錫化合物又はその反応生成物を含む少なくとも 1 種の触媒の残基を含む請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 40】

前記透析フィルターハウジングが透析物の取り込み及び／又は排出用の多数の開口部を有する保護ケーシングである請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 41】

前記透析フィルターハウジングが射出成形によって形成される請求項 1 に記載の透析フィルターハウジング。

10

【請求項 42】

(a) i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

i i) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び

i i i) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

(b) i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 15 ~ 70 モル % ; 及び

i i) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 30 ~ 85 モル %

を含むグリコール成分

(ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である)

20

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなり、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0.5 g / 100 ml の濃度で測定した場合に、0.35 ~ 1.2 dL / g であり ; 且つ前記ポリエステルが 100 ~ 160 の Tg を有する透析フィルターハウジング。

【請求項 43】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.35 ~ 0.75 dL / g である請求項 42 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 44】

30

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.45 ~ 0.75 dL / g である請求項 42 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 45】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.50 ~ 0.68 dL / g である請求項 42 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 46】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.60 ~ 0.72 dL / g である請求項 42 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 47】

前記ポリエステルが 130 ~ 145 の Tg を有する請求項 42 に記載の透析フィルターハウジング。

40

【請求項 48】

前記ポリエステルが 130 ~ 145 の Tg を有する請求項 46 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 49】

前記透析フィルターハウジングが透析物の取り込み及び／又は排出用の多数の開口部を有する保護ケーシングである請求項 42 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 50】

(a) i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

i i) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び

50

i i i) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %  
を含むジカルボン酸成分；並びに

(b) i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 15 ~ 70 モル %；及び

i i) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 30 ~ 85 モル %  
を含むグリコール成分

(ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である)

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなり、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0.5 g / 100 ml の濃度で測定した場合に、0.35 ~ 0.75 dL / g であり；且つ前記ポリエステルが 100 ~ 150 の Tg を有する透析フィルターハウジング。

【請求項 51】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.45 ~ 0.75 dL / g である請求項 50 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 52】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.50 ~ 0.68 dL / g である請求項 50 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 53】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.60 ~ 0.72 dL / g である請求項 50 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 54】

前記ポリエステルが 130 ~ 145 の Tg を有する請求項 50 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 55】

前記ポリエステルが 130 ~ 145 の Tg を有する請求項 53 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 56】

前記透析フィルターハウジングが透析物の取り込み及び / 又は排出用の多数の開口部を有する保護ケーシングである請求項 50 に記載の透析フィルターハウジング。

【請求項 57】

(a) i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル %；

i i) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル %；及び

i i i) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分；並びに

(b) i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 15 ~ 60 モル %；及び

i i) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 40 ~ 85 モル %

を含むグリコール成分

(ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である)

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなり、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0.5 g / 100 ml の濃度で測定した場合に、0.35 ~ 0.75 dL / g であり；且つ前記ポリエステルが 100 ~ 150 の Tg を有する透析フィルターハウジング。

【請求項 58】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.45 ~ 0.75 dL / g である請求項 57 に記載の透析フィルターハウジング。

10

20

30

40

50

## 【請求項 59】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.50 ~ 0.68 dL / g である請求項 57 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 60】

前記ポリエステルのインヘレント粘度が 0.60 ~ 0.72 dL / g である請求項 57 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 61】

前記ポリエステルが 130 ~ 145 の Tg を有する請求項 57 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【請求項 62】

前記透析フィルターハウジングが透析物の取り込み及び / 又は排出用の多数の開口部を有する保護ケーシングである請求項 57 に記載の透析フィルターハウジング。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般に、テレフタル酸若しくはそのエステル又はそれらの混合物、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノールから生成された、以下の性質：高い衝撃強度、高いガラス転移温度 (Tg)、靱性、特定のインヘレント粘度、低い延性 - 脆性遷移温度、良好な色及び明澄度、低い密度、耐薬品性、加水分解安定性及び長い半結晶化時間 (それによって物品の形成が容易になる) の 2 つ又はそれ以上の特定の組合せを有する透析フィルターハウジング (dialysis filter housing) に関する。例えば、本発明の透析フィルターハウジングは、以下の性質：靱性、明澄度、耐薬品性、Tg 及び加水分解安定性の 2 つ又はそれ以上の組合せを有することができる。

## 【背景技術】

## 【0002】

透析フィルターハウジングは、種々のプラスチック材料を用いて、射出成形のような種々の方法によって製造できる。ポリカーボネートが種々の成形及び押出用途において広範に使用されている。

## 【0003】

テレフタル酸又はそのエステルと 1, 4 - シクロヘキサジメタノールのみをベースとするポリエステルであるポリ (1, 4 - シクロヘキシレンジメチレン) テレフタレート (PCT) は当業界で知られており、市販されている。このポリエステルは、メルト (溶融体) からの冷却時に急速に結晶化するので、押出、射出成形などのような、当業界で知られた方法によって非晶質物品を形成するのは非常に困難である。PCT の結晶化速度を遅くするために、追加のジカルボン酸又はグリコール、例えばイソフタル酸又はエチレングリコールを含むコポリエステルを製造することができる。これらのエチレングリコール - 又はイソフタル酸改質 (又は変性) PCT も当業界で知られており、市販されている。

## 【0004】

フィルム、シート材料及び成形品の製造に使用される 1 つの一般的なコポリエステルは、テレフタル酸、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及びエチレングリコールから生成される。これらのコポリエステルは、多くの最終用途において有用であるが、半結晶化時間 (crystallization half-time) を長くするのに十分な改質用エチレングリコールが配合物中に組み込まれている場合には、ガラス転移温度及び衝撃強度のような性質が欠けている。例えば、十分に長い半結晶化時間を有する、テレフタル酸、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及びエチレングリコールから生成されたコポリエステルは、本明細書中で明らかにする組成物よりも不所望に高い延性 - 脆性遷移温度及び低いガラス転移温度と見られるものを示す非晶質製品を生じる可能性がある。

## 【0005】

4, 4' - イソプロピリデンジフェノールのポリカーボネート (ビスフェノール A ポリ

10

20

30

40

50

カーボネート)は、当業界において知られたポリエステル代替品として使用されており、よく知られた成形用エンジニアリングプラスチックである。ビスフェノールAポリカーボネートは、寸法安定性、高い耐熱性及び良好な衝撃強度のような良好な物理的性質を有する、明澄な高性能プラスチックである。ビスフェノールAポリカーボネートは多くの良好な物理的性質を有するが、その比較的高い溶融粘度のために溶融加工性が不良であり、このポリカーボネートは不良な耐薬品性を示す。これは、また、熱成形が困難である。

#### 【0006】

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ポリマーも当業界で一般に文献に記載されている。しかし、一般に、これらのポリマーは高いインヘレント粘度、高い溶融粘度及び/又は高いT<sub>g</sub>(ガラス転移温度)を示すので、当業界において使用される装置は、これらの材料の製造又は後重合プロセスには不十分な可能性がある。

10

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

従って、当業界で用いられる標準的な装置での加工性を保持しながら、靱性、高いガラス転移温度、高い衝撃強度、加水分解安定性、耐薬品性、長い半結晶化時間、低い延性 - 脆性遷移温度、良好な色及び明澄度、比較的低い密度及び/又はポリエステルの熱成形性のうち少なくとも1つから選ばれた2つ又はそれ以上の性質の組合せを有する少なくとも1種のポリマーを含む透析フィルターハウジングが当業界で必要とされている。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

特定のモノマー組成、インヘレント粘度及び/又はガラス転移温度を有するテレフタル酸、そのエステル又はそれらの混合物、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールから形成されたポリエステル組成物を含むある種の透析フィルターハウジングは、当業界で知られたポリエステル及びポリカーボネートよりも、高い衝撃強度、加水分解安定性、靱性、耐薬品性、良好な色及び明澄度、長い半結晶化時間、低い延性 - 脆性遷移温度、比較的低い比重並びに熱成形性のうち1つ又はそれ以上に関して優れていると考えられる。これらの組成物は、耐熱性がポリカーボネートと同様であると考えられ、標準的な工業設備において依然として加工可能である。

30

#### 【0009】

一態様において、本発明は、

(a) i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

ii) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び

iii) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

(b) i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 10 ~ 99 モル % ; 及び

ii) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 1 ~ 90 モル %

40

を含むグリコール成分

(ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である)

を含む少なくとも1種のポリエステルを含む少なくとも1種のポリエステル組成物を含んでなる透析フィルターハウジングであって、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0.5 g / 100 ml の濃度で測定した場合に、0.1 ~ 1.2 dL / g であり ; 且つ前記ポリエステルが 100 ~ 200 の T<sub>g</sub> を有するものに関する。

#### 【0010】

一態様において、本発明は、

50



- ( a ) i ) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;
- i i ) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び
- i i i ) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- ( b ) i ) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 15 ~ 70 モル % ; 及び

- i i ) 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基 30 ~ 85 モル %

を含むグリコール成分

( ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である )

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなる透析フィルターハウジングであって、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 ( w t / w t ) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0 . 5 g / 100 m l の濃度で測定した場合に、0 . 35 ~ 1 . 2 d L / g であり ; 且つ前記ポリエステルが 100 ~ 160 の T g を有するものに関する。

【 0011 】

一態様において、本発明は、

- ( a ) i ) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;
- i i ) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び
- i i i ) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- ( b ) i ) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 15 ~ 70 モル % ; 及び

- i i ) 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基 30 ~ 85 モル %

を含むグリコール成分

( ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である )

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなる透析フィルターハウジングであって、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 ( w t / w t ) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0 . 5 g / 100 m l の濃度で測定した場合に、0 . 35 ~ 0 . 75 d L / g であり ; 且つ前記ポリエステルが 100 ~ 150 の T g を有するものに関する。

【 0012 】

一態様において、本発明は、

- ( a ) i ) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;
- i i ) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び
- i i i ) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- ( b ) i ) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 15 ~ 60 モル % ; 及び

- i i ) 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基 40 ~ 85 モル %

を含むグリコール成分

( ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である )

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなる透析フィルターハウジングであって、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 ( w t / w t ) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0 . 5 g / 100 m l の濃度で測定した場合に、0 . 35 ~ 0 . 75 d L / g であり ; 且つ前記ポリエステルが 100 ~ 150 の T g を有するものに関する。

【 0013 】

10

20

30

40

50

一態様において、本発明は、

(a) i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

i i) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び

i i i) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

(b) i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 15 ~ 90 モル % ; 及び

i i) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 10 ~ 85 モル %

を含むグリコール成分

(ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である) 10

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなる透析フィルターハウジングであって、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0.5 g / 100 ml の濃度で測定した場合に、0.1 ~ 1.2 dL / g であり ; 且つ前記ポリエステルが 100 ~ 200 の Tg を有するものに関する。

#### 【0014】

一態様において、本発明は、

(I) (a) i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

i i) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び 20

i i i) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

(b) i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 10 ~ 99 モル % ; 及び

i i) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 1 ~ 90 モル %

を含むグリコール成分

(ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である)

を含む少なくとも 1 種のポリエステル ; 更に

(II) 少なくとも 1 種の分岐剤の残基 30

を含む、少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含んでなる透析フィルターハウジングであって、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 において 0.5 g / 100 ml の濃度で測定した場合に、0.1 ~ 1.2 dL / g であり ; 且つ前記ポリエステルが 100 ~ 200 の Tg を有するものに関する。

#### 【0015】

一態様において、本発明は、

(I) (a) i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

i i) 炭素数 20 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 30 モル % ; 及び

i i i) 炭素数 16 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 10 モル % 40

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

(b) i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 10 ~ 99 モル % ; 及び

i i) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 1 ~ 90 モル %

を含むグリコール成分

(ここでジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり、グリコール成分の総モル % は 100 モル % である)

を含む少なくとも 1 種のポリエステル ; 更に

(II) 少なくとも 1 種の熱安定剤又はその反応生成物

を含む、少なくとも 1 種のポリエステルを含む少なくとも 1 種のポリエステル組成物を含 50

んでなる透析フィルターハウジングであって、前記ポリエステルのインヘレント粘度が、 $60/40$  (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中で  $25$  において  $0.5$  g /  $100$  ml の濃度で測定した場合に、 $0.1 \sim 1.2$  dL / g であり；且つ前記ポリエステルが  $100 \sim 200$  の Tg を有するものに関する。

【0016】

一態様において、ポリエステル組成物は少なくとも１種のポリカーボネートを含む。

【0017】

一態様において、ポリエステル組成物はポリカーボネートを含まない。

【0018】

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%未満のエチレングリコール残基、例えば  $0.01$  モル%  $\sim 15$  モル%未満のエチレングリコール残基を含む。

10

【0019】

一態様において、本発明において有用なポリエステルはエチレングリコール残基を含まない。

【0020】

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は少なくとも１種の熱安定剤及び／又はその反応生成物を含む。

【0021】

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岐剤を含まないか、或いは少なくとも１種の分岐剤をポリエステルの重合前又は重合中に添加する。

20

【0022】

一態様において、本発明において有用なポリエステルは、添加の方法又は順序を問わず、少なくとも１種の分岐剤を含む。

【0023】

一態様において、本発明において有用なポリエステルの製造には、 $1, 3$  - プロパンジオール若しくは  $1, 4$  - ブタンジオールを単独でも組合せでも用いない。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製造に、 $1, 3$  - プロパンジオール又は  $1, 4$  - ブタンジオールを単独又は組合せて使用することができる。

【0024】

本発明の一態様において、本発明において有用ないくつかのポリエステル中で有用なシス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオールのモル%は、 $50$  モル%より大きい、又は  $55$  モル%より大きい、又は  $70$  モル%より大きく、シス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオール及びトランス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオールの総モル百分率は合計  $100$  モル%に等しい。

30

【0025】

本発明の一態様において、本発明において有用ないくつかのポリエステル中で有用な  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオールの異性体のモル%は、シス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオール  $30 \sim 70$  モル%若しくはトランス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオール  $30 \sim 70$  モル%又はシス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオール  $40 \sim 60$  モル%若しくはトランス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオール  $40 \sim 60$  モル%であり、シス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオール及びトランス -  $2, 2, 4, 4$  - テトラメチル -  $1, 3$  - シクロブタンジオールの総モル百分率は合計  $100$  モル%に等しい。

40

【0026】

一態様において、ポリエステル組成物は、射出成形品を含む（これに限定するものではないが）成形品を含む（これらに限定するものではないが）透析フィルターハウジングにおいて有用である。

50

## 【 0 0 2 7 】

更に、一態様において、本発明のポリエステル組成物の使用は溶融加工又は熱成形前の乾燥工程を最小限に抑え且つ／又は排除する。

## 【 0 0 2 8 】

一態様において、本発明において有用ないくつかのポリエステルは非晶質又は半結晶質であることができる。一態様において、本発明において有用ないくつかのポリエステルは比較的低い結晶化度を有することができる。従って、本発明において有用ないくつかのポリエステルは実質的に非晶質の形態を有することができ、これは、ポリエステルが実質的に不規則なポリマー領域を含むことを意味する。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 9 】

図 1 は改質 P C T コポリエステルの最も速い半結晶化時間に対するコモノマーの影響を示すグラフである。

## 【 0 0 3 0 】

図 2 はノッチ付きアイゾッド衝撃強度試験 ( A S T M D 2 5 6 , 厚さ 1 / 8 i n , ノッチ 1 0 m i l ) における脆性 - 延性遷移温度 (  $T_{bd}$  ) に対するコモノマーの影響を示すグラフである。

## 【 0 0 3 1 】

図 3 はコポリエステルのガラス転移温度 (  $T_g$  ) に対する 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール組成の影響を示すグラフである。

## 【 0 0 3 2 】

本発明は、本発明のいくつかの実施態様及び実施例についての以下の詳細な説明を参照することによって、より理解し易くなるであろう。

## 【 0 0 3 3 】

本発明の目的に従って、本発明のいくつかの実施態様を、前述の「発明の開示」において既に記載し、更に以下に記載する。更に、本発明の他の実施態様もここに記載する。

## 【 0 0 3 4 】

ここに記載する本発明の透析フィルターハウジングに含まれるポリエステル及び／又はポリエステル組成物は、高い衝撃強度、中程度～高いガラス転移温度、耐薬品性、加水分解安定性、靱性、低い延性 - 脆性遷移温度、良好な色及び明澄度、低い密度、長い半結晶化時間並びに良好な加工性（その結果、物品への形成が容易である）のような物理的性質のうち 2 つ又はそれ以上の独特の組合せを有することができると考えられる。本発明の実施態様のいくつかにおいては、ポリエステルは、ここに開示したポリエステルを含むポリエステル組成物を含む透析フィルターハウジング中に存在することがこれまでは考えられなかった、良好な衝撃強度、耐熱性、耐薬品性及び密度の性質の独特な組合せ並びに／又は良好な衝撃強度、耐熱性及び加工性の性質の組合せ並びに／又は前記性質の 2 つ又はそれ以上の組合せを有する。

## 【 0 0 3 5 】

本明細書において使用する「透析フィルターハウジング」は、患者への透析物の取り込み又は排出に使用できる、多数の中空系又は管を収容するための多数の開口部を有する保護ケーシングを意味する。一実施態様において、保護ケーシング中の 1 つの開口部の断面積は  $0.001\text{ cm}^2 \sim 50\text{ cm}^2$  未満の範囲である。

## 【 0 0 3 6 】

一実施態様において、透析フィルターハウジングは、靱性、明澄度、耐薬品性、 $T_g$  及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも 1 つの性質を有する。

## 【 0 0 3 7 】

ここで使用する用語「ポリエステル」は、「コポリエステル」を含むものとし、1 種又はそれ以上の二官能価カルボン酸及び／又は多官能価カルボン酸と 1 種又はそれ以上の二官能価ヒドロキシル化合物及び／又は多官能価ヒドロキシル化合物との反応によって製造される合成ポリマーを意味するものと解釈する。典型的には、二官能価カルボン酸はジカ

10

20

30

40

50

ルボン酸であることができ、二官能価ヒドロキシル化合物は二価アルコール、例えばグリコールであることができる。更に、本明細書で使用する用語「二酸」又は「ジカルボン酸」は、多官能価酸、例えば分岐剤を含む。本明細書において使用する用語「グリコール」としては、ジオール、グリコール及び／又は多官能価ヒドロキシル化合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。或いは、二官能価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であることができ、二官能価ヒドロキシル化合物は2個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であることができる。ここで使用する用語「残基」は、対応するモノマーから重縮合及び／又はエステル化反応によってポリマー中に組み入れられた任意の有機構造を意味する。ここで使用する用語「反復単位」は、カルボニルオキシ基を介して結合されたジカルボン酸残基及びジオール残基を有する有機構造を意味する。従って、例えば、ジカルボン酸残基はジカルボン酸モノマー若しくはその関連酸ハライド、エステル、塩、無水物又はそれらの混合物に由来することができる。従って、ここで使用する用語「ジカルボン酸」はポリエステルを製造するためのジオールとの反応プロセスにおいて有用なジカルボン酸並びにその関連酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物又はそれらの混合物を含む任意のジカルボン酸誘導体を含むものとする。ここで使用する用語「テレフタル酸」は、テレフタル酸自体及びその残基並びにポリエステルを製造するためのジオールとの反応プロセスにおいて有用なテレフタル酸の任意の誘導体、例えばその関連酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物若しくはそれらの混合物又はそれらの残基を含むものとする。

10

20

#### 【0038】

一実施態様においては、テレフタル酸を出発原料として使用できる。別の実施態様においては、テレフタル酸ジメチルを出発原料として使用できる。別の実施態様においては、テレフタル酸とテレフタル酸ジメチルとの混合物を出発原料として及び／又は中間材料として使用できる。

#### 【0039】

本発明において使用するポリエステルは、典型的には、実質的に等しい比で反応し且つ対応する残基としてポリエステルポリマー中に組み入れられるジカルボン酸及びジオールから製造できる。従って、本発明のポリエステルは、実質的に等しいモル比の酸残基（100モル％）並びにジオール（及び／又は多官能価ヒドロキシル化合物）残基（100モル％）を含むことができるので、反復単位の総モルは100モル％に等しい。従って、この開示中において示すモル百分率は、酸残基の総モル、ジオール残基の総モル又は反復単位の総モルに基づくことができる。例えば、総酸残基に基づき30モル％のイソフタル酸を含むポリエステルは、合計100モル％の酸残基のうちイソフタル酸残基を30モル％含むことを意味する。従って、酸残基100モル当たりイソフタル酸残基が30モル存在する。別の例において、総ジオール残基に基づき30モル％の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ポリエステルは、合計100モル％のジオール残基のうち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30モル％含むことを意味する。従って、ジオール残基100モル当たり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モル存在する。

30

40

#### 【0040】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルのTgは、以下の範囲：100～200；100～190；100～180；100～170；100～160；100～155；100～150；100～145；100～140；100～138；100～135；100～130；100～125；100～120；100～115；100～110；105～200；105～190；105～180；105～170；105～160；105～155；105～150；105～145；105～140；105～138；105～135；105～130；105～125；105～120；105～115；105～110；105超～125；105超～1

50

20 ; 105 超 ~ 115 ; 105 超 ~ 110 ; 110 ~ 200 ; 110 ~ 1  
 90 ; 110 ~ 180 ; 110 ~ 170 ; 110 ~ 160 ; 110 ~ 155 ;  
 110 ~ 150 ; 110 ~ 145 ; 110 ~ 140 ; 110 ~ 138 ; 110 ~  
 135 ; 110 ~ 130 ; 110 ~ 125 ; 110 ~ 120 ; 110 ~ 115  
 ; 115 ~ 200 ; 115 ~ 190 ; 115 ~ 180 ; 115 ~ 170 ; 115  
 ~ 160 ; 115 ~ 155 ; 115 ~ 150 ; 115 ~ 145 ; 115 ~ 140  
 ; 115 ~ 138 ; 115 ~ 135 ; 110 ~ 130 ; 115 ~ 125 ; 11  
 5 ~ 120 ; 120 ~ 200 ; 120 ~ 190 ; 120 ~ 180 ; 120 ~ 17  
 0 ; 120 ~ 160 ; 120 ~ 155 ; 120 ~ 150 ; 120 ~ 145 ; 1  
 20 ~ 140 ; 120 ~ 138 ; 120 ~ 135 ; 120 ~ 130 ; 125 ~ 2  
 00 ; 125 ~ 190 ; 125 ~ 180 ; 125 ~ 170 ; 125 ~ 160 ;  
 125 ~ 155 ; 125 ~ 150 ; 125 ~ 145 ; 125 ~ 140 ; 125 ~  
 138 ; 125 ~ 135 ; 127 ~ 200 ; 127 ~ 190 ; 127 ~ 180  
 ; 127 ~ 170 ; 127 ~ 160 ; 127 ~ 150 ; 127 ~ 145 ; 127  
 ~ 140 ; 127 ~ 138 ; 127 ~ 135 ; 130 ~ 200 ; 130 ~ 190  
 ; 130 ~ 180 ; 130 ~ 170 ; 130 ~ 160 ; 130 ~ 155 ; 13  
 0 ~ 150 ; 130 ~ 145 ; 130 ~ 140 ; 130 ~ 138 ; 130 ~ 13  
 5 ; 135 ~ 200 ; 135 ~ 190 ; 135 ~ 180 ; 135 ~ 170 ; 1  
 35 ~ 160 ; 135 ~ 155 ; 135 ~ 150 ; 135 ~ 145 ; 135 ~ 1  
 40 ; 140 ~ 200 ; 140 ~ 190 ; 140 ~ 180 ; 140 ~ 170 ;  
 140 ~ 160 ; 140 ~ 155 ; 140 ~ 150 ; 140 ~ 145 ; 148 ~  
 200 ; 148 ~ 190 ; 148 ~ 180 ; 148 ~ 170 ; 148 ~ 160  
 ; 148 ~ 155 ; 148 ~ 150 ; 150 ~ 200 ; 150 ~ 190 ; 150  
 ~ 180 ; 150 ~ 170 ; 150 ~ 160 ; 155 ~ 190 ; 155 ~ 180  
 ; 155 ~ 170 ; 及び 155 ~ 165 の少なくとも1つであることができる。

# 【0041】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエ  
 ステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4 - テトラメチル  
 - 1，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 99 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 1 ~ 90 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 10  
 ~ 95 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 5 ~ 90 モル%；2，2，4，4 -  
 テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 90 モル%と1，4 - シクロヘキサ  
 ジメタノール 10 ~ 90 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタ  
 ンジオール 10 ~ 85 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 15 ~ 90 モル%；  
 2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 80 モル%と1，  
 4 - シクロヘキサジメタノール 20 ~ 90 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1  
 ，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 75 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 2  
 5 ~ 90 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 10 ~  
 70 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 30 ~ 90 モル%；2，2，4，4 -  
 テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 65 モル%と1，4 - シクロヘキサ  
 ジメタノール 35 ~ 90 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタ  
 ンジオール 10 ~ 60 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 40 ~ 90 モル%；  
 2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 55 モル%と1，  
 4 - シクロヘキサジメタノール 45 ~ 90 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1  
 ，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 50 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 5  
 0 ~ 90 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 10 モ  
 ル% ~ 50 モル%未満と1，4 - シクロヘキサジメタノール 50 モル%超 ~ 90 モル%  
 ；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 45 モル%と1  
 ，4 - シクロヘキサジメタノール 55 ~ 90 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル -  
 1，3 - シクロブタンジオール 10 ~ 40 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール

60～90モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール10～35モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール65～90モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール10モル%～35モル%未満と1，4-シクロヘキサジメタノール65モル%超～90モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール10～30モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール70～90モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール10～25モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール75モル%超～90モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール11～25モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール75～89モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール12～25モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール75～88モル%；及び2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール13～25モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール75～87モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

#### 【0042】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～99モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール1～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～95モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール5～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～90モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール10～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～85モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール15～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～80モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール20～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～75モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール25～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～70モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール30～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～65モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール35～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～60モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール40～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～55モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール45～86モル%；及び2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～50モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール50～86モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

20

30

#### 【0043】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14モル%～50モル%未満%と1，4-シクロヘキサジメタノール50モル%超～86モル%以下；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～45モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール55～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～40モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール60～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～35モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール65～86モル%；2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～30モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール70～86モル%；及び2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール14～25モル%と1，4-シクロヘキサジメタノール75～86モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

40

#### 【0044】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエ

50

ステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～99モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 1～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～95モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 5～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～90モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 10～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～85モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 15～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～80モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 20～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～75モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 25～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～70モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 30～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～65モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 35～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～60モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 40～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～55モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 45～85モル%；及び2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～50モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 50～85モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

20

#### 【0045】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15モル%～50モル%未満%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 50モル%超～85モル%以下；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～45モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 55～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～40モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 60～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～35モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 65～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～30モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 70～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～25モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 75～85モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 15～20モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 75～80モル%；及び2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 17～23モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 77～83モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

30

40

#### 【0046】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 20～99モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 1～80モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 20～95モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 5～80モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 20～90モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 10～80モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 20～85モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 15～80モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 20～80モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 20～80モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 20～75モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 25～80モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 20～70モル%と1，4 - シクロヘキサンジメタノール 30～80モル%；2，2，4，4 -

40

50



テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 20 ~ 65 モル%と1, 4 - シクロヘキサ  
ンジメタノール 35 ~ 80 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタ  
ンジオール 20 ~ 60 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 40 ~ 80 モル%;  
2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 20 ~ 55 モル%と1,  
4 - シクロヘキサジメタノール 45 ~ 80 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1  
, 3 - シクロブタンジオール 20 ~ 50 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 5  
0 ~ 80 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 20 ~  
45 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 55 ~ 80 モル%; 2, 2, 4, 4 -  
テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 20 ~ 40 モル%と1, 4 - シクロヘキサ  
ンジメタノール 60 ~ 80 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタ  
ンジオール 20 ~ 35 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 65 ~ 80 モル%;  
2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 20 ~ 30 モル%と1,  
4 - シクロヘキサジメタノール 70 ~ 80 モル%; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル  
- 1, 3 - シクロブタンジオール 20 ~ 25 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノ  
ール 75 ~ 80 モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

#### 【0047】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエ  
ステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ: 2, 2, 4, 4 - テトラメチル  
- 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 99 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノ  
ール 1 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25  
~ 95 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 5 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 -  
テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 90 モル%と1, 4 - シクロヘキサ  
ンジメタノール 10 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタ  
ンジオール 25 ~ 85 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 15 ~ 75 モル%;  
2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 80 モル%と1,  
4 - シクロヘキサジメタノール 20 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1  
, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 75 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 2  
5 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~  
70 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 30 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 -  
テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 65 モル%と1, 4 - シクロヘキサ  
ンジメタノール 35 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタ  
ンジオール 25 ~ 60 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 40 ~ 75 モル%;  
2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 55 モル%と1,  
4 - シクロヘキサジメタノール 45 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1  
, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 50 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 5  
0 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~  
45 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 55 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 -  
テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 40 モル%と1, 4 - シクロヘキサ  
ンジメタノール 60 ~ 75 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタ  
ンジオール 25 ~ 35 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 65 ~ 75 モル%;  
及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 25 ~ 30 モル%と  
1, 4 - シクロヘキサジメタノール 70 ~ 75 モル%の少なくとも1つが挙げられるが  
、これらに限定するものではない。

20

30

40

#### 【0048】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエ  
ステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ: 2, 2, 4, 4 - テトラメチル  
- 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 99 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノ  
ール 1 ~ 70 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30  
~ 95 モル%と1, 4 - シクロヘキサジメタノール 5 ~ 70 モル%; 2, 2, 4, 4 -  
テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 90 モル%と1, 4 - シクロヘキサ

50

ンジメタノール 10 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 85 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 80 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 20 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 75 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 25 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 70 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 30 ~ 65 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 35 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 60 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 40 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 55 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 45 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 50 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 50 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 モル% ~ 50 モル% 未満と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 50 モル% 超 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 45 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 55 ~ 70 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 40 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 60 ~ 70 モル% ; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 30 ~ 35 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 65 ~ 70 モル% の少なくとも 1 つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0049】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ： 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 99 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 1 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 95 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 5 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 90 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 10 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 85 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 80 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 20 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 75 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 25 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 70 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 30 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 65 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 35 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 60 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 40 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 55 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 45 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 50 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 50 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 モル% ~ 50 モル% 未満と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 50 モル% 超 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 45 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 55 ~ 65 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 35 ~ 40 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 60 ~ 65 モル% の少なくとも 1 つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0050】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ： 2, 2, 4, 4 - テトラメチル

- 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 99 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 1 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 95 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 5 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 90 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 10 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 85 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 15 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 80 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 20 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 75 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 25 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 70 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 30 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 63 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 37 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 60 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 40 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 55 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 45 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 50 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 50 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 モル% ~ 50 モル% 未満 と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 50 モル% 超 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 45 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 55 ~ 63 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 37 ~ 40 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 60 ~ 63 モル% の少なくとも 1 つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

20

30

40

#### 【0051】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ: 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 99 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 1 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 95 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 5 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 90 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 10 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 85 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 15 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 80 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 20 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 75 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 25 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 70 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 30 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 65 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 35 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 60 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 40 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 55 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 45 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 モル% ~ 50 モル% 未満 と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 50 モル% 超 ~ 60 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 50 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 50 ~ 60 モル%; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 40 ~ 45 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 55 ~ 60 モル% の少なくとも 1 つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0052】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエ

50

ステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 99 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 1 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 95 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 5 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 90 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 10 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 85 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 15 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 80 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 20 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 75 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 25 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 70 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 30 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 65 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 35 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 60 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 40 ~ 55 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 モル%超 ~ 55 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 45 モル% ~ 55 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 55 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 45 ~ 55 モル%；及び2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 45 ~ 50 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 50 ~ 55 モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0053】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 99 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 1 モル% ~ 50 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 95 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 5 モル% ~ 50 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 90 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 10 モル% ~ 50 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 85 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 15 モル% ~ 50 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 80 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 20 モル% ~ 50 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 75 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 25 モル% ~ 50 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 70 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 30 モル% ~ 50 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 65 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 35 モル% ~ 50 モル%未満；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 60 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 40 モル% ~ 50 モル%未満；及び2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 モル%超 ~ 55 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 45 モル% ~ 50 モル%未満の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0054】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 ~ 99 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 1 ~ 50 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 ~ 95 モル%と1，4 - シクロヘキサジメタノール 5 ~ 50 モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール 50 ~ 90 モル%と1，4 - シクロヘキサ

ンジメタノール 10 ~ 50 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 50 ~ 85 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 50 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 50 ~ 80 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 20 ~ 50 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 50 ~ 75 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 25 ~ 50 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 50 ~ 70 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 30 ~ 50 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 50 ~ 65 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 35 ~ 50 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 50 ~ 60 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 40 ~ 50 モル% ; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 50 ~ 55 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 45 ~ 50 モル% の少なくとも 1 つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

20

30

40

50

#### 【0055】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 99 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 1 ~ 45 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 95 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 5 ~ 45 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 90 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 10 ~ 45 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 85 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 45 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 80 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 20 ~ 45 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 75 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 25 ~ 45 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 70 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 30 ~ 45 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 65 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 35 ~ 45 モル% ; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 55 ~ 60 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 40 ~ 45 モル% の少なくとも 1 つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0056】

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 60 ~ 99 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 1 ~ 40 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 60 ~ 95 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 5 ~ 40 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 60 ~ 90 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 10 ~ 40 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 60 ~ 85 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 40 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 60 ~ 80 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 20 ~ 40 モル% ; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 60 ~ 75 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 25 ~ 40 モル% ; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 60 ~ 70 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 30 ~ 40 モル% の少なくとも 1 つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0057】

本発明の他の態様において、本発明において有用なポリエステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 65 ~ 99 モル% と 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 1 ~ 35 モル% ; 2, 2,

4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 65 ~ 95 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 5 ~ 35 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 65 ~ 90 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 10 ~ 35 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 65 ~ 85 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 35 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 65 ~ 80 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 20 ~ 35 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 65 ~ 75 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 25 ~ 35 モル%; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 65 ~ 70 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 35 ~ 40 モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

**【0058】**

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ: 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 70 ~ 99 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 1 ~ 30 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 70 ~ 95 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 5 ~ 30 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 70 ~ 90 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 10 ~ 30 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 70 ~ 85 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 30 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 70 ~ 80 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 20 ~ 30 モル%; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 70 ~ 75 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 25 ~ 30 モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

20

**【0059】**

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ: 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 75 ~ 99 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 1 ~ 25 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 75 ~ 95 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 5 ~ 25 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 75 ~ 90 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 10 ~ 25 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 75 ~ 85 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 25 モル%; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 75 ~ 80 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 20 ~ 25 モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

30

**【0060】**

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ: 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 80 ~ 99 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 1 ~ 20 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 80 ~ 95 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 5 ~ 20 モル%; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 80 ~ 90 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 10 ~ 20 モル%; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 80 ~ 85 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジメタノール 15 ~ 20 モル%の少なくとも1つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

40

**【0061】**

本発明の他の態様において、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ: 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 45 モル%超 ~ 55 モル%と1, 4 - シクロヘキサンジ

50

メタノール 45 モル% ~ 55 モル% 未満; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 45 モル% 超 ~ 50 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 50 モル% ~ 55 モル% 未満; 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 46 ~ 55 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 45 ~ 54 モル%; 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 46 ~ 65 モル% と 1, 4 - シクロヘキサジメタノール 35 ~ 54 モル% の少なくとも 1 つが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0062】

前記ジオールの他に、本発明の透析フィルターハウジングのポリエステル組成物中で有用なポリエステルは更に、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール又はそれらの混合物から生成することもできる。1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール又はそれらの混合物から生成した本発明の組成物は、ここに記載した T<sub>g</sub> 範囲の少なくとも 1 つ、ここに記載したインヘレント粘度範囲の少なくとも 1 つ及び / 又はここに記載したグリコール若しくは二酸範囲の少なくとも 1 つを有することができる。更に、又は代わりに、1, 3 - プロパンジオール若しくは 1, 4 - ブタンジオール又はそれらの混合物から生成したポリエステルは、以下の量: 0.1 ~ 99 モル%; 0.1 ~ 90 モル%; 0.1 ~ 80 モル%; 0.1 ~ 70 モル%; 0.1 ~ 60 モル%; 0.1 ~ 50 モル%; 0.1 ~ 40 モル%; 0.1 ~ 35 モル%; 0.1 ~ 30 モル%; 0.1 ~ 25 モル%; 0.1 ~ 20 モル%; 0.1 ~ 15 モル%; 0.1 ~ 10 モル%; 0.1 ~ 5 モル%; 1 ~ 99 モル%; 1 ~ 90 モル%; 1 ~ 80 モル%; 1 ~ 70 モル%; 1 ~ 60 モル%; 1 ~ 50 モル%; 1 ~ 40 モル%; 1 ~ 35 モル%; 1 ~ 30 モル%; 1 ~ 25 モル%; 1 ~ 20 モル%; 1 ~ 15 モル%; 1 ~ 10 モル%; 1 ~ 5 モル%; 5 ~ 99 モル%; 5 ~ 90 モル%; 5 ~ 80 モル%; 5 ~ 70 モル%; 5 ~ 60 モル%; 5 ~ 50 モル%; 5 ~ 40 モル%; 5 ~ 35 モル%; 5 ~ 30 モル%; 5 ~ 25 モル%; 5 ~ 20 モル%; 5 ~ 15 モル%; 5 ~ 10 モル%; 10 ~ 99 モル%; 10 ~ 90 モル%; 10 ~ 80 モル%; 10 ~ 70 モル%; 10 ~ 60 モル%; 10 ~ 50 モル%; 10 ~ 40 モル%; 10 ~ 35 モル%; 10 ~ 30 モル%; 10 ~ 25 モル%; 10 ~ 20 モル%; 10 ~ 15 モル%; 20 ~ 99 モル%; 20 ~ 90 モル%; 20 ~ 80 モル%; 20 ~ 70 モル%; 20 ~ 60 モル%; 20 ~ 50 モル%; 20 ~ 40 モル%; 20 ~ 35 モル%; 20 ~ 30 モル%; 及び 20 ~ 25 モル% の少なくとも 1 つの 1, 4 - シクロヘキサジメタノールから生成させることもできる。

#### 【0063】

本発明のいくつかの実施態様については、本発明において有用なポリエステルは、25 において 60 / 40 (w t / w t) フェノール / テトラクロロエタン中で 0.5 g / 100 ml の濃度で測定した場合に、以下のインヘレント粘度: 0.10 ~ 1.2 dL / g; 0.10 ~ 1.1 dL / g; 0.10 ~ 1 dL / g; 0.10 dL / g ~ 1 dL / g 未満; 0.10 ~ 0.98 dL / g; 0.10 ~ 0.95 dL / g; 0.10 ~ 0.90 dL / g; 0.10 ~ 0.85 dL / g; 0.10 ~ 0.80 dL / g; 0.10 ~ 0.75 dL / g; 0.10 dL / g ~ 0.75 dL / g 未満; 0.10 ~ 0.72 dL / g; 0.10 ~ 0.70 dL / g; 0.10 dL / g ~ 0.70 dL / g 未満; 0.10 ~ 0.68 dL / g; 0.10 dL / g ~ 0.68 dL / g 未満; 0.10 ~ 0.65 dL / g; 0.20 ~ 1.2 dL / g; 0.20 ~ 1.1 dL / g; 0.20 ~ 1 dL / g; 0.20 dL / g ~ 1 dL / g 未満; 0.20 ~ 0.98 dL / g; 0.20 ~ 0.95 dL / g; 0.20 ~ 0.90 dL / g; 0.20 ~ 0.85 dL / g; 0.20 ~ 0.80 dL / g; 0.20 ~ 0.75 dL / g; 0.20 dL / g ~ 0.75 dL / g 未満; 0.20 ~ 0.72 dL / g; 0.20 ~ 0.70 dL / g; 0.20 dL / g ~ 0.70 dL / g 未満; 0.20 ~ 0.68 dL / g; 0.20 dL / g ~ 0.68 dL / g 未満; 0.20 ~ 0.65 dL / g; 0.35 ~ 1.2 dL / g; 0.35 ~ 1.1 dL / g; 0.35 ~ 1 dL / g; 0.35 dL / g ~ 1 dL / g 未満; 0.35 ~ 0.98 dL / g; 0.35 ~ 0.95 dL / g; 0.35 ~ 0.90 dL / g; 0.35 ~ 0.8

5 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 3 5 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 3 5 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 3 5 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 3 5 d L / g ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 3 5 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 3 5 d L / g ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; 0 . 3 5 ~ 0 . 6 5 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 1 d L / g ; 0 . 4 0 d L / g ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 4 0 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 4 0 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 4 0 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 4 0 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 4 0 d L / g ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 4 0 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 4 0 d L / g ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; 0 . 4 0 ~ 0 . 6 5 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 1 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; 及び 0 . 4 2 d L / g 超 ~ 0 . 6 5 d L / g の少なくとも 1 つを示すことができる。

10

20

# 【 0 0 6 4 】

本発明のいくつかの実施態様については、本発明において有用なポリエステルは、25において60/40 (w t / w t) フェノール/テトラクロロエタン中で0.5 g / 100 m l の濃度で測定した場合に、以下のインヘレント粘度：0.45 ~ 1.2 d L / g ; 0.45 ~ 1.1 d L / g ; 0.45 ~ 1 d L / g ; 0.45 ~ 0.98 d L / g ; 0.45 ~ 0.95 d L / g ; 0.45 ~ 0.90 d L / g ; 0.45 ~ 0.85 d L / g ; 0.45 ~ 0.80 d L / g ; 0.45 ~ 0.75 d L / g ; 0.45 d L / g ~ 0.75 d L / g 未満 ; 0.45 ~ 0.72 d L / g ; 0.45 ~ 0.70 d L / g ; 0.45 d L / g ~ 0.70 d L / g 未満 ; 0.45 ~ 0.68 d L / g ; 0.45 d L / g ~ 0.68 d L / g 未満 ; 0.45 ~ 0.65 d L / g ; 0.50 ~ 1.2 d L / g ; 0.50 ~ 1.1 d L / g ; 0.50 ~ 1 d L / g ; 0.50 d L / g ~ 1 d L / g 未満 ; 0.50 ~ 0.98 d L / g ; 0.50 ~ 0.95 d L / g ; 0.50 ~ 0.90 d L / g ; 0.50 ~ 0.85 d L / g ; 0.50 ~ 0.80 d L / g ; 0.50 ~ 0.75 d L / g ; 0.50 d L / g ~ 0.75 d L / g 未満 ; 0.50 ~ 0.72 d L / g ; 0.50 ~ 0.70 d L / g ; 0.50 d L / g ~ 0.70 d L / g 未満 ; 0.50 ~ 0.68 d L / g ; 0.50 d L / g ~ 0.68 d L / g 未満 ; 0.50 ~ 0.65 d L / g ; 0.55 ~ 1.2 d L / g ; 0.55 ~ 1.1 d L / g ; 0.55 ~ 1 d L / g ; 0.55 d L / g ~ 1 d L / g 未満 ; 0.55 ~ 0.98 d L / g ; 0.55 ~ 0.95 d L / g ; 0.55 ~ 0.90 d L / g ; 0.55 ~ 0.85 d L / g ; 0.55 ~ 0.80 d L / g ; 0.55 ~ 0.75 d L / g ; 0.55 d L / g ~ 0.75 d L / g 未満 ; 0.55 ~ 0.72 d L / g ; 0.55 ~ 0.70 d L / g ; 0.55 d L / g ~ 0.70 d L / g 未満 ; 0.55 ~ 0.68 d L / g ; 0.55 d L / g ~ 0.68 d L / g 未満 ; 0.55 ~ 0.65 d L / g ; 0.58 ~ 1.2 d L / g ; 0.58 ~ 1.1 d L / g ; 0.58 ~ 1 d L / g ; 0.58 d L / g ~ 1 d L / g 未満 ; 0.58 ~ 0.98 d L / g ; 0.58 ~ 0.95 d L / g ; 0.58 ~ 0.90 d L / g ; 0.58 ~ 0.85 d L / g ; 0.58 ~ 0.80 d L / g ; 0.58 ~ 0.75 d L / g ; 0.58 d L / g ~ 0.75 d L / g 未満 ; 0.58 ~ 0.72 d L / g ; 0.58 ~ 0.70 d L / g ; 0.58 d L / g ~ 0.70 d L / g 未満 ; 0.58 ~ 0.68 d L / g ; 0.58 d L / g ~ 0.68 d L / g 未満 ; 0.58 ~ 0.65 d L / g ; 0.60 ~ 1.2 d L / g ; 0.60 ~ 1.1 d L / g ; 0.60 ~ 1 d L / g ; 0.60 d L / g ~ 1 d L / g 未満 ; 0.60 ~ 0.98 d L / g ; 0.60 ~ 0.95 d L / g ; 0.60 ~ 0.90 d L

30

40

50



/ g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 5  
 d L / g ; 0 . 6 0 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0  
 . 6 0 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 6 0 d L / g ~ 0 . 7 0 d L / g 未満 ; 0 . 6 0 ~ 0 .  
 6 8 d L / g ; 0 . 6 0 d L / g ~ 0 . 6 8 d L / g 未満 ; 0 . 6 0 ~ 0 . 6 5 d L / g  
 ; 0 . 6 5 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 1 d L / g ; 0 .  
 6 5 d L / g ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 6 5 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 9 5 d L  
 / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 8 0  
 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 6 5 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g 未満 ; 0  
 . 6 5 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 6 5 d L / g ~ 0 . 7 0  
 d L / g 未満 ; 0 . 6 8 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 1 d  
 L / g ; 0 . 6 8 d L / g ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 6 8 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 6 8 ~  
 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6  
 8 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 6 8 d L / g ~ 0 . 7 5 d L  
 / g 未満 ; 0 . 6 8 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 7  
 6 d L / g 超 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 1 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超  
 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 .  
 9 5 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 . 2 d  
 L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 d L / g ; 0 .  
 8 0 d L / g 超 ~ 1 d L / g 未満 ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 8 0 d L  
 / g 超 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g  
 超 ~ 0 . 9 0 d L / g の少なくとも 1 つを示すことができる。

#### 【 0 0 6 5 】

本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用な組成物は、特に断らない限り、ここ  
 に記載したインヘレント粘度範囲の少なくとも 1 つ及びここに記載した組成物のモノマー  
 範囲の少なくとも 1 つを有することができると考えられる。また、本発明の透析フィルタ  
 ーハウジングにおいて有用な組成物は、特に断らない限り、ここに記載した T g 範囲の少  
 なくとも 1 つ及びここに記載した組成物のモノマー範囲の少なくとも 1 つを有することが  
 できると考えられる。また、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用な組成物は  
 、特に断らない限り、ここに記載した T g 範囲の少なくとも 1 つ、ここに記載したインヘ  
 レント粘度範囲の少なくとも 1 つ及びここに記載した組成物のモノマー範囲の少なくとも

#### 【 0 0 6 6 】

望ましいポリエステルについては、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それぞれの純粋な形態からそれらの混合物まで様  
 々であることができる。いくつかの実施態様において、シス及び / 又はトランス 2 , 2 ,  
 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールに関するモル百分率は、シスが 5  
 0 モル % より多く且つトランスが 5 0 モル % 未満 ; 又はシスが 5 5 モル % より多く且つト  
 ランスが 4 5 モル % 未満 ; 又はシスが 3 0 ~ 7 0 モル % で且つトランスが 7 0 ~ 3 0 モル  
 % である ; 又はシスが 4 0 ~ 6 0 モル % で且つトランスが 6 0 ~ 4 0 モル % である ; 又は  
 トランスが 5 0 ~ 7 0 モル % で且つシスが 5 0 ~ 3 0 モル % であるか若しくはシスが 5 0  
 ~ 7 0 モル % で且つトランスが 5 0 ~ 3 0 モル % である ; 又はシスが 6 0 ~ 7 0 モル % で  
 且つトランスが 3 0 ~ 4 0 モル % である ; 又はシスが 7 0 モル % より多く且つトランスが  
 3 0 モル % 未満であることができ、シス - 及びトランス - 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百分率の総計は 1 0 0 モル % に等しい。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、5 0 / 5 0 ~ 0 / 1 0 0 の範囲  
 内で、例えば 4 0 / 6 0 ~ 2 0 / 8 0 の範囲内で異なることができる。

#### 【 0 0 6 7 】

いくつかの実施態様においては、テレフタル酸若しくはそのエステル、例えばテレフタ  
 ル酸ジメチル又はテレフタル酸とそのエステルとの混合物が、本発明において有用なポリ  
 エステルの形成に使用するジカルボン酸成分のほとんど、又は全て、を構成する。いくつ

かの実施態様においては、テレフタル酸残基が、少なくとも70モル%、例えば少なくとも80モル%、少なくとも90モル%、少なくとも95モル%、少なくとも99モル%又は100モル%の濃度で本発明のポリエステル形成に使用するジカルボン酸成分の一部又は全てを構成することができる。いくつかの実施態様においては、衝撃強度がより高いポリエステルを生成するために、より高量のテレフタル酸を使用できる。一実施態様においては、テレフタル酸ジメチルが、本発明において有用なポリエステルの生成に使用するジカルボン酸成分の一部又は全てである。この開示に関しては、用語「テレフタル酸」及び「テレフタル酸ジメチル」はここでは同義で使用する。全ての実施態様において、70～100モル%；又は80～100モル%；又は90～100モル%；又は99～100モル%の範囲；又は100モル%のテレフタル酸及び/若しくはテレフタル酸ジメチル並びに/又はそれらの混合物を使用できる。

10

#### 【0068】

テレフタル酸の他に、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、30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下又は1モル%以下の1種又はそれ以上の改質用芳香族ジカルボン酸を含むことができる。更に別の実施態様は、0モル%の改質用芳香族ジカルボン酸を含む。従って、存在する場合には、1種又はそれ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のいずれかからの範囲であることができ、例えば0.01～30モル%、0.01～20モル%、0.01～10モル%、0.01～5モル%及び0.01～1モル%の範囲であることができると考えられる。一実施態様において、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、直鎖であるか、パラ配向であるか又は対称性を有することができる、炭素数20以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。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、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及びトランス-4,4'-スチルベンジカルボン酸並びにそれらのエステルが挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、改質用芳香族ジカルボン酸はイソフタル酸である。

20

#### 【0069】

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、10モル%以下、例えば5モル%以下又は1モル%以下の、炭素数2～16の1種又はそれ以上の脂肪族ジカルボン酸、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸及びドデカン二酸で改質することができる。いくつかの実施態様は、更に、0.01モル%若しくはそれ以上、例えば0.1モル%若しくはそれ以上、1モル%若しくはそれ以上、5モル%若しくはそれ以上又は10モル%若しくはそれ以上の1種又はそれ以上の改質用脂肪族ジカルボン酸を含むことができる。更に別の実施態様は、0モル%の改質用脂肪族ジカルボン酸を含む。従って、存在する場合には、1種又はそれ以上の改質用脂肪族ジカルボン酸の量は、これらの前述の端点値のいずれかからの範囲であることができ、例えば0.01～10モル%及び0.1～10モル%の範囲であることができると考えられる。ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%である。

30

#### 【0070】

テレフタル酸のエステル及び他の改質用ジカルボン酸又はそれらの対応するエステル及び/若しくは塩をジカルボン酸の代わりに使用できる。ジカルボン酸エステルの適当な例としては、ジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジイソプロピル、ジブチル及びジフェニルエステルが挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、エステルは、以下：メチル、エチル、プロピル、イソプロピル及びフェニルエステルの少なくとも1つから選ばれる。

40

#### 【0071】

1,4-シクロヘキサジメタノールはシス、トランス又はそれらの混合物、例えばシス/トランス比60:40～40:60であることができる。別の実施態様においては、トランス-1,4-シクロヘキサジメタノールが60～80モル%の量で存在することができる。

50

## 【 0 0 7 2 】

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、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールでも1, 4 - シクロヘキサンジメタノールでもない1種又はそれ以上の改質用グリコールを25モル%又はそれ以下含むことができ；一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは15モル%未満の1種又はそれ以上の改質用グリコールを含むことができる。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは10モル%又はそれ以下の1種又はそれ以上の改質用グリコールを含むことができる。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは5モル%又はそれ以下の1種又はそれ以上の改質用グリコールを含むことができる。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは3モル%又はそれ以下の1種又はそれ以上の改質用グリコールを含むことができる。別の実施態様において、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むことができる。いくつかの実施態様はまた、1種又はそれ以上の改質用グリコールを0.01モル%若しくはそれ以上、例えば0.1モル%若しくはそれ以上、1モル%若しくはそれ以上、5モル%若しくはそれ以上、又は10モル%若しくはそれ以上含むことができる。従って、存在する場合には、1種又はそれ以上の改質用グリコールの量は、これらの前述の端点値のいずれかからの範囲であることができ、例えば0.01～15モル%及び0.1～10モル%の範囲であることができると考えられる。

## 【 0 0 7 3 】

本発明において有用なポリエステル中で有用な改質用グリコールは、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール及び1, 4 - シクロヘキサンジメタノール以外のジオールを意味し、2～16個の炭素原子を含むことができる。適当な改質用グリコールの例としては、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又はそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、改質用グリコールはエチレングリコールである。別の実施態様において、改質用グリコールは1, 3 - プロパンジオール及び/又は1, 4 - ブタンジオールである。別の実施態様においては、エチレングリコールは改質用ジオールとしては除外される。別の実施態様においては、1, 3 - プロパンジオール及び1, 4 - ブタンジオールは改質用ジオールとしては除外される。別の実施態様においては、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオールは改質用ジオールとしては除外される。

## 【 0 0 7 4 】

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及び/又はポリカーボネートは、3個又はそれ以上のカルボキシル置換基、ヒドロキシル置換基又はそれらの組合せを有する分岐剤とも称する分岐モノマーの1種又はそれ以上の残基を、ジオール又は二酸残基の総モル百分率に基づき、それぞれ、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%又は0.1～0.7モル%含むことができる。いくつかの実施態様においては、分岐モノマー又は分岐剤は、ポリエステルの重合前及び/又は重合の間及び/又は重合後に添加することができる。従って、本発明において有用なポリエステルは線状又は分岐状であることができる。ポリカーボネートも線状又は分岐状であることができる。いくつかの実施態様において、分岐モノマー又は分岐剤は、ポリカーボネートの重合前及び/又は重合の間及び/又は重合後に、添加することができる。

## 【 0 0 7 5 】

分岐モノマーの例としては、多官能価酸又は多官能価アルコール、例えばトリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、クエン酸、酒石酸、3 - ヒドロキシグルタル酸などが挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、分岐モノマー残基は、以下のうち少なくとも1つから選ばれた1種又はそれ以上の残基を0.1～0.7モル

%含むことができる：トリメリット酸無水物、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及び/又はトリメシン酸。分岐モノマーはポリエステル反応混合物に添加することもできるし、或いは例えば米国特許第5, 654, 347号及び第5, 696, 176号に記載されたように、コンセントレートの形態でポリエステルとブレンドすることもできる。分岐モノマーに関するこれらの特許の開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

#### 【0076】

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、Thermal Analyst Instrument製のTA DSC 2920を用いて、20 /分の走査速度で測定した。

10

#### 【0077】

本発明において有用ないくつかのポリエステルは170 において長い半結晶化時間(例えば5分より長い)を示すので、射出成形透析フィルターハウジングを製造することが可能である。本発明のポリエステルは非晶質又は半結晶質であることができる。一態様において、本発明において有用ないくつかのポリエステルは、比較的低い結晶化度を有することができる。従って、本発明において有用ないくつかのポリエステルは実質的に非晶質の形態を有することができ、これはポリエステルが実質的に不規則なポリマー領域を含むことを意味する。

#### 【0078】

一実施態様において、「非晶質」ポリエステルは、170 において5分より長い、又は170 において10分より長い、又は170 において50分より長い、又は170 において100分より長い半結晶化時間を有することができる。本発明の一実施態様においては、半結晶化時間は170 において1, 000分より長い。本発明の別の実施態様においては、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 において10, 000分より長い。ここで使用する、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又は光検知器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算出できる。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することができ、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することができ、サンプルが結晶化するにつれて不透明になる。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る時間である。 $T_{max}$ 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 $T_{max}$ まで加熱することができる。絶対 $T_{max}$ 温度は各組成毎に異なる。例えばPCTは、結晶性ドメインを溶融させるために、290 より若干高い温度まで加熱することができる。

20

30

#### 【0079】

実施例の表I及び図1に示すように、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールは、半結晶化時間、即ちポリマーがその最大結晶化度の半分に達するのに必要な時間を増加させるのに、エチレングリコール及びイソフタル酸のような他のモノマーよりも有効である。PCTの結晶化速度を減少させることによって、即ち、半結晶化時間を増加させることによって、改質PCTを基材とする非晶質物品は、押出、射出成形などのような当業界で知られた方法によって、二次加工することができる。表Iに示されるように、これらの材料は他の改質PCTコポリエステルよりも高いガラス転移温度及び低い密度を示すことができる。

40

#### 【0080】

ポリエステルは、本発明の実施態様の一部については、加工性及び靱性の改善を示すことができる。例えば本発明において有用なポリエステルのインヘレント粘度をわずかに低下させると、靱性及び耐熱性のようなポリエステルの良好な物理的性質を保持しながら、

50

より加工可能な溶融粘度が得られることは予想外のことである。

【0081】

テレフタル酸、エチレングリコール及び1,4-シクロヘキサジメタノールをベースとするコポリエステル中の1,4-シクロヘキサジメタノールの含量を増加させると、ASTM D256によって測定されるノッチ付きアイゾッド衝撃強度試験における脆性-延性遷移温度によって判断できる靱性を改善することができる。1,4-シクロヘキサジメタノールによる脆性-延性遷移温度の低下による、この靱性の改善は、コポリエステル中の1,4-シクロヘキサジメタノールの可撓性及び配座挙動によって起こると考えられる。PCT中への2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールの組み込みは、実施例の表II及び図2に示されるように、脆性-延性遷移温度を低下させることによって靱性を改善すると考えられる。これは、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールの剛性を考えると、予想外のことである。

10

【0082】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステルの溶融粘度は、回転メルトレオメーターで290において1ラジアン/秒で測定した場合に、30,000ポアズ未満である。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルの溶融粘度は、回転メルトレオメーターで290において1ラジアン/秒で測定した場合に、20,000ポアズ未満である。

【0083】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステルの溶融粘度は、回転メルトレオメーターで290において1ラジアン/秒(rad/sec)で測定した場合に、15,000ポアズ未満である。一実施態様において、本発明において有用なポリエステルの溶融粘度は、回転メルトレオメーターで290において1ラジアン/秒(rad/sec)で測定した場合に、10,000ポアズ未満である。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルの溶融粘度は、回転メルトレオメーターで290において1ラジアン/秒で測定した場合に、6,000ポアズ未満である。rad/secでの粘度は加工性と関係する。典型的なポリマーは、それらの加工温度で測定する場合には、1ラジアン/秒において測定した場合に10,000ポアズ未満の粘度を有する。ポリエステルは、典型的には、290より高温では加工されない。ポリカーボネートは典型的には290において加工される。典型的なメルトフローレートが12のポリカーボネートの1rad/secでの粘度は290において7000ポアズである。

20

30

【0084】

一実施態様において、本発明において有用ないくつかのポリエステルは、目視によって明澄である。本明細書中では、用語「目視によって明澄な(visually clear)」は、目視検査した場合に曇り(cloudiness)、濁り(haziness)及び/又はくすみ(muddiness)が存在しないことがはっきりと認められることと定義する。ポリエステルを、ビスフェノールAポリカーボネートを含むポリカーボネートとブレンドする場合には、本発明の一態様においてブレンドは目視によって明澄であることができる。

【0085】

本発明のポリエステルは、以下の性質の1つ又はそれ以上を有する。他の実施態様においては、本発明において有用なポリエステルは50未満、例えば20未満の黄色度指数(yellowness index)(ASTM D-1925)を有することができる。

40

【0086】

一実施態様において、本発明のポリエステルは、厚いセクションにおいて優れた切り欠き靱性(notched toughness)を示す。ASTM D256に記載されたノッチ付きアイゾッド衝撃強度は、一般的な靱性測定方法である。アイゾッド法によって試験した場合、ポリマーは、破壊モードが完全破壊(試験片が割れて2つの別個の部分になる)であるか、又は破壊モードが部分破壊又は非破壊(試験片が依然として1つの部分である)であることができる。完全破壊の破壊モードは低エネルギー破壊と関連する。部分破壊及び非破壊の破壊モードは高エネルギー破壊と関連する。アイゾッド靱性の測定に使用する典型的な

50

厚さは  $1/8$  " である。この厚さでは、部分破壊又は非破壊の破壊モードを示すと考えられるポリマーはほとんどなく、ポリカーボネートが1つの注目に値する例である。しかし、試験片の厚さを  $1/4$  " まで増加させた場合に、市販の非晶質材料は部分破壊又は非破壊の破壊モードを示さない。一実施態様において、この例の組成物は、厚さ  $1/4$  " の試験片を用いてアイゾッドにおいて試験した場合に、非破壊の破壊モードを示す。

【0087】

本発明において有用なポリエステルは、以下の性質の1つ又はそれ以上を有することができる。一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ3.2mm ( $1/8$  インチ) のバーでの23におけるノッチ付きアイゾッド衝撃強度が少なくとも  $150 \text{ J/m}$  ( $3 \text{ ft} \cdot \text{lb/in}$ ) であり；一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ3.2mm ( $1/8$  インチ) のバーでの23におけるノッチ付きアイゾッド衝撃強度が少なくとも  $(400 \text{ J/m}) 7.5 \text{ ft} \cdot \text{lb/in}$  であり；一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ3.2mm ( $1/8$  インチ) のバーでの23におけるノッチ付きアイゾッド衝撃強度が少なくとも  $1000 \text{ J/m}$  ( $18 \text{ ft} \cdot \text{lb/in}$ ) である。一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ6.4mm ( $1/4$  インチ) のバーでの23におけるノッチ付きアイゾッド衝撃強度が少なくとも  $150 \text{ J/m}$  ( $3 \text{ ft} \cdot \text{lb/in}$ ) であり；一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ6.4mm ( $1/4$  インチ) のバーでの23におけるノッチ付きアイゾッド衝撃強度が少なくとも  $(400 \text{ J/m}) 7.5 \text{ ft} \cdot \text{lb/in}$  であり；一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ6.4mm ( $1/4$  インチ) のバーでの23におけるノッチ付きアイゾッド衝撃強度が少なくとも  $1000 \text{ J/m}$  ( $18 \text{ ft} \cdot \text{lb/in}$ ) である。

【0088】

別の実施態様において、本発明において有用ないくつかのポリエステルは、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ  $1/8$  インチのバーで、0において測定した場合には、-5において測定した場合に比較して、少なくとも3%又は少なくとも5%又は少なくとも10%又は少なくとも15%のノッチ付きアイゾッド衝撃強度の増加を示すことができる。更に、いくつかの他のポリエステルは、また、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ  $1/8$  インチのバーでは、0~30において測定した場合には、 $\pm 5\%$  の範囲内のノッチ付きアイゾッド衝撃強度の保持を示すことができる。

【0089】

更に別の実施態様において、本発明において有用ないくつかのポリエステルは、ASTM D256に従って測定された、ノッチ10milで厚さ  $1/4$  インチのバーで23において測定した場合には、ASTM D256に従って測定した、ノッチ10milで厚さ  $1/8$  インチのバーでの同一温度において測定された場合の同一ポリエステルのノッチ付きアイゾッド衝撃強度に比較して、70%以下の損失でノッチ付きアイゾッド衝撃強度の保持を示すことができる。

【0090】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステル及び/又は本発明のポリエステル組成物は、トナーの有無にかかわらず、カラー値  $L^*$ 、 $a^*$  及び  $b^*$  を有することができる。それらは、Hunter Associates Lab Inc., Reston, Va. 製の Hunter Lab Ultrascan Spectra Colorimeterを用いて測定できる。カラー測定値はポリエステルのペレット又はそれらから射出成形若しくは押出されたブラック若しくは他の成形品について測定された値の平均値である。これらは、CIE (International Commission on Illumination) の  $L^*a^*b^*$  表色系 (translated) によって測定さ

れ、 $L^*$ は明度座標を表し、 $a^*$ は赤／緑座標を表し、 $b^*$ は黄／青座標を表す。いくつかの実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、 $b^*$ 値は $-10$ から $10$ 未満までであることができ、 $L^*$ 値は $50 \sim 90$ であることができる。他の実施態様において、本発明において有用なポリエステルの $b^*$ 値は、以下の範囲： $-10 \sim 9$ ； $-10 \sim 8$ ； $-10 \sim 7$ ； $-10 \sim 6$ ； $-10 \sim 5$ ； $-10 \sim 4$ ； $-10 \sim 3$ ； $-10 \sim 2$ ； $-5 \sim 9$ ； $-5 \sim 8$ ； $-5 \sim 7$ ； $-5 \sim 6$ ； $-5 \sim 5$ ； $-5 \sim 4$ ； $-5 \sim 3$ ； $-5 \sim 2$ ； $0 \sim 9$ ； $0 \sim 8$ ； $0 \sim 7$ ； $0 \sim 6$ ； $0 \sim 5$ ； $0 \sim 4$ ； $0 \sim 3$ ； $0 \sim 2$ ； $1 \sim 10$ ； $1 \sim 9$ ； $1 \sim 8$ ； $1 \sim 7$ ； $1 \sim 6$ ； $1 \sim 5$ ； $1 \sim 4$ ； $1 \sim 3$ ；及び $1 \sim 2$ の1つに含まれることができる。他の実施態様において、本発明において有用なポリエステルの $L^*$ 値は、以下の範囲： $50 \sim 60$ ； $50 \sim 70$ ； $50 \sim 80$ ； $50 \sim 90$ ； $60 \sim 70$ ； $60 \sim 80$ ； $60 \sim 90$ ； $70 \sim 80$ ； $79 \sim 90$ の1つに含まれることができる。

10

#### 【0091】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、ASTM D256によって規定された、ノッチ10milで厚さ1/8インチのバーで、0 未満の延性-脆性遷移温度を示す。

#### 【0092】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、以下の密度： $23$  において $1.3 \text{ g/ml}$ 未満の密度； $23$  において $1.2 \text{ g/ml}$ 未満の密度； $23$  において $1.18 \text{ g/ml}$ 未満の密度； $23$  において $0.80 \sim 1.3 \text{ g/ml}$ の密度； $23$  において $0.80 \sim 1.2 \text{ g/ml}$ の密度； $23$  において $0.80 \text{ g/ml} \sim 1.2 \text{ g/ml}$ 未満の密度； $23$  において $1.0 \sim 1.3 \text{ g/ml}$ の密度； $23$  において $1.0 \sim 1.2 \text{ g/ml}$ の密度； $23$  において $1.0 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ の密度； $23$  において $1.13 \sim 1.3 \text{ g/ml}$ の密度； $23$  において $1.13 \sim 1.2 \text{ g/ml}$ の密度の少なくとも1つを示すことができる。

20

#### 【0093】

一部の実施態様において、本発明において有用なポリエステル組成物の使用は溶融加工及び／又は熱成形前の乾燥工程を最小限に抑え且つ／又は排除する。

#### 【0094】

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、文献から周知の方法によって、例えば均質溶液中における方法によって、メルト中におけるエステル交換法によって及び2相界面法によって、生成させることができる。適当な方法としては、1種又はそれ以上のジカルボン酸と1種又はそれ以上のグリコールとを、温度 $100 \sim 315$ 及び圧力 $0.1 \sim 760 \text{ mmHg}$ において、ポリエステルの形成するのに十分な時間反応させる工程が挙げられるが、これに限定するものではない。ポリエステルの製造方法については米国特許第3,772,405号を参照されたい。この方法に関する開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

30

#### 【0095】

別の態様において、本発明は、

(I) 本発明における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触媒の存在下、 $150 \sim 240$  の温度で初期ポリエステルの生成に十分な時間加熱し；

40

(II) 工程(I)の初期ポリエステルの $240 \sim 320$  の温度で $1 \sim 4$ 時間加熱し；そして

(III) 未反応のグリコールを全て除去する

ことを含む方法によって生成されるポリエステルを含む透析フィルターハウジングに関する。

#### 【0096】

この方法に使用するのに適当な触媒としては、有機-亜鉛又は錫化合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。この型の触媒の使用は当業界でよく知られている。本発明において有用な触媒の例としては、酢酸亜鉛、ブチル錫トリス-2-エチルヘキサノエート、ジブチル錫ジアセテート及びジブチル錫オキシドが挙げられるが、これらに限定

50

するものではない。他の触媒としては、チタン、亜鉛、マンガン、リチウム、ゲルマニウム及びコバルトをベースとするものが挙げられるが、これら限定するものではない。触媒の量は、触媒金属に基づき且つ最終ポリマーの重量に基づいて、 $10 \sim 20,000$  ppm、又は $10 \sim 10,000$  ppm、又は $10 \sim 5000$  ppm、又は $10 \sim 1000$  ppm、又は $10 \sim 500$  ppm、又は $10 \sim 300$  ppm、又は $10 \sim 250$  ppmの範囲であることができる。この方法は、回分法又は連続法のいずれかで実施することもできる。

#### 【0097】

典型的には、工程(I)は、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール50重量%又はそれ以上が反応するまで実施できる。工程(I)は、大気圧 $\sim 100$  psigの範囲の加圧下で、実施することができる。本発明において有用な任意の触媒に関連して使用する用語「反応生成物」は、ポリエステル生成に使用する触媒及び任意のモノマーを用いた重縮合又はエステル化反応の任意の生成物並びに触媒と他の任意の型の添加剤との重縮合又はエステル化反応の生成物を意味する。

10

#### 【0098】

典型的には、工程(II)及び工程(III)は同時に実施することができる。これらの工程は、当業界で知られた方法によって、例えば反応混合物を $0.002$  psig $\sim$ 大気圧未満の範囲の圧力下に置くことによって、又は高温窒素ガスを混合物全体に吹き付けることによって、実施できる。

20

#### 【0099】

本発明は更に、前記方法によって生成されるポリエステル生成物に関する。

#### 【0100】

本発明は、更に、ポリマーブレンドに関する。このブレンドは、

(a) 少なくとも1種の前記ポリエステル5 $\sim$ 95重量%; 及び

(b) 少なくとも1種のポリマー成分5 $\sim$ 95重量%

を含む。

#### 【0101】

ポリマー成分の適当な例としては以下のもの: ナイロン、ここに記載した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製); 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)(General Electric製のポリ(エーテル-イミド)); ポリフェニレンオキシド、例えばポリ(2, 6-ジメチルフェニレンオキシド)又はポリ(フェニレンオキシド)/ポリスチレンブレンド、例えばNORYL 1000(登録商標)(General Electric製のポリ(2, 6-ジメチルフェニレンオキシド)とポリスチレン樹脂とのブレンド); 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製のポリカーボネート); ポリスルホン; ポリスルホンエーテル; 及び芳香族ジヒドロキシ化合物のポリ(エーテル-ケトン); 又はその他の前記ポリマーのいずれかの混合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。ブレンドは、当業界で知られた従来の加工技術によって、例えば溶融ブレンド又は溶液ブレンドによって製造できる。一実施態様において、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。本発明において有用なポリエステル組成物中のブレンド中にポリカーボネートを用いる場合には、ブレンドは目視によって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除外もポリカーボネートの包含も考える。

30

40

#### 【0102】

本発明において有用なポリカーボネートは、既知の方法に従って、例えばジヒドロキシ芳香族化合物とカーボネート前駆体、例えばホスゲン、ハロ蟻酸又は炭酸エステル、分子量調節剤、受酸剤及び触媒を反応させることによって製造できる。ポリカーボネートの製

50



造方法は当業界で知られており、例えば米国特許第4,452,933号に記載されている。ポリカーボネートの製造に関するこの特許の開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

【0103】

適当なカーボネート前駆体の例としては、臭化カルボニル、塩化カルボニル若しくはそれらの混合物；炭酸ジフェニル；ジ（ハロフェニル）カーボネート、例えばジ（トリクロロフェニル）カーボネート、ジ（トリプロモフェニル）カーボネートなど；ジ（アルキルフェニル）カーボネート、例えばジ（トリル）カーボネート；ジ（ナフチル）カーボネート；ジ（クロロナフチル）カーボネート若しくはそれらの混合物；並びに二価フェノールのビス-ハロホルメートが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

【0104】

適当な分子量調節剤の例としては、フェノール、シクロヘキサノール、メタノール、アルキル化フェノール、例えばオクチルフェノール、p-tert-ブチル-フェノールなどが挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、分子量調節剤はフェノール又はアルキル化フェノールである。

【0105】

受酸剤は有機又は無機受酸剤であることができる。適当な有機受酸剤は第三アミンであることができ、その例としてはピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリブチルアミンなどのような物質が挙げられるが、これらに限定するものではない。無機受酸剤はアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩又は磷酸塩であることができる。

20

【0106】

使用できる触媒としては、モノマーとホスゲンとの重合を典型的に助けるものが挙げられるが、これらに限定するものではない。適当な触媒としては以下のもの：第三アミン、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチルアニリン、第四アンモニウム化合物、例えばテトラエチルアンモニウムブロミド、セチルトリエチルアンモニウムブロミド、テトラ-n-ヘプチルアンモニウムヨード、テトラ-n-プロピルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラ-メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨード、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及び第四ホスホニウム化合物、例えばn-ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド及びメチルトリフェニルホスホニウムブロミドが挙げられるが、これらに限定するものではない。

30

【0107】

本発明のポリエステル組成物において有用なポリカーボネートはまた、コポリエステルカーボネート、例えば米国特許第3,169,121号；第3,207,814号；第4,194,038号；第4,156,069号；第4,430,484号、第4,465,820号及び第4,981,898号に記載されたものであることができる。これらの米国特許のそれぞれからのコポリエステルカーボネートに関する開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

【0108】

本発明において有用なコポリエステルカーボネートは、商業的に入手することができ且つ/又は当業界で知られた方法によって製造できる。例えば、これらは典型的には、少なくとも1種のジヒドロキシ芳香族化合物と、ホスゲンと少なくとも1種のジカルボン酸塩化物、特に塩化イソフタロイル、塩化テレフタロイル又は両者との混合物との反応によって得ることができる。

40

【0109】

更に、本発明の透析フィルターハウジングにおいて有用なポリエステル組成物及びポリマーブレンド組成物は、また、組成物全体の0.01~25重量%の一般的な添加剤、例えば着色剤、染料、離型剤、難燃剤、可塑剤、成核剤、安定剤（UV安定剤、熱安定剤及び/又はそれらの反応混合物を含むが、これらに限定するものではないが）、充填剤及び

50

耐衝撃性改良剤を含むことができる。当業界でよく知られ且つ本発明において有用な、典型的な市販の耐衝撃性改良剤の例としては、エチレン/プロピレンターポリマー；官能基化ポリオレフィン、例えばアクリル酸メチル及び/又はメタクリル酸グリシジルを含むもの；スチレン系ブロックコポリマー耐衝撃性改良剤並びに種々のアクリルコア/シェル型耐衝撃性改良剤が挙げられるが、これらに限定するものではない。このような添加剤の残基もポリエステル組成物の一部として考えられる。

#### 【0110】

本発明のポリエステルは少なくとも1種の連鎖延長剤を含むことができる。適当な連鎖延長剤の例としては、多官能価（二官能価を含むが、これに限定するものではないが）イソシアネート、多官能価エポキシド、例えばエポキシ化ノボラック及びフェノキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定するものではない。いくつかの実施態様において、連鎖延長剤は、重合プロセスの最後に又は重合プロセスの後に、添加することができる。重合プロセス後に添加する場合には、連鎖延長剤は、射出成形又は押出のような転化プロセスの間に添加によって又は配合によって、組み入れることができる。使用する連鎖延長剤の量は、使用する具体的なモノマー組成及び目的の物理的性質によって異なり得るが、一般にポリエステルの総重量に基づき、約0.1～約10重量%、好ましくは約0.1～約5重量%である。

10

#### 【0111】

熱安定剤は、ポリエステルの製造及び/又は後重合の過程においてポリエステルの安定化させる化合物、例えば燐化合物（これに限定するものではないが）である。燐化合物の例としては、燐酸、亜燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、亜ホスホン酸並びにそれらの種々のエステル及び塩が挙げられるが、これらに限定するものではない。エステルはアルキル、分岐アルキル、置換アルキル、二官能価アルキル、アルキルエーテル、アリール及び置換アリールであることができる。一実施態様において、個々の燐化合物中に存在するエステル基の数は、ゼロから、使用する熱安定剤上に存在するヒドロキシル基の数に基づいて許容可能な最大までさまざまであることができる。用語「熱安定剤」は、その反応生成物を含むものとする。本発明の熱安定剤に関連して使用する用語「反応生成物」は、ポリエステルの製造に使用する熱安定剤と任意のモノマーとの間の重縮合又はエステル化反応の任意の生成物、及び触媒と他の任意の型の添加剤との間の重縮合又はエステル化反応の生成物を意味する。これらは本発明において有用なポリエステル組成物中に存在することができる。

20

30

#### 【0112】

強化材は本発明の組成物中で有用であることができる。強化材の例としては、炭素フィラメント、シリケート、マイカ、クレイ、タルク、二酸化チタン、ウォラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ及び繊維、並びにポリマー繊維、更にそれらの組合せが挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、強化材は、ガラス、例えばガラス繊維フィラメント、ガラスとタルクとの混合物、ガラスとマイカとの混合物、並びにガラスとポリマー繊維との混合物である。

#### 【0113】

本発明は更に、本明細書中に記載した透析フィルターハウジングに関する。これらの透析フィルターハウジングの例としては、射出成形透析フィルターハウジングが挙げられるが、これに限定するものではない。透析フィルターハウジングの製造方法としては、射出成形が挙げられるが、これに限定するものではない。

40

#### 【0114】

本明細書の開示に関しては、用語「wt」は「重量」を意味する。

#### 【実施例】

#### 【0115】

以下の例は、本発明の透析フィルターハウジングの製造方法及び評価方法を更に示す。これらは、本発明の単なる代表例であって、本発明の範囲を限定するものではない。特に断らない限り、部は重量部であり、温度は で表すか又は室温であり、圧力は大気圧又は

50

ほぼ大気圧である。

【0116】

測定方法

ポリエステルのインヘレント粘度は、25 において60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中で0.5 g/100 mlの濃度で、測定した。

【0117】

特に断らない限り、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、Thermal Analyst Instruments製のTA DSC 2920計測器を用いてASTM D3418に従って20 /分の走査速度で測定した。

【0118】

組成物のグリコール含量及びシス/トランス比は、プロトン核磁気共鳴 (NMR) 分光分析法によって測定した。全てのNMRスペクトルを、ポリマーについてはクロロホルム-トリクロロ酢酸 (容量/容量70-30) を又はオリゴマーサンプルについては60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン (ロックのために重水素化クロロホルムが添加されている) を用いて、JOEL Eclipse Plus 600 MHz核磁気共鳴分光計上に記録した。2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールの共鳴のピーク指定は、モデルとなる、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安息香酸エステル及びジ安息香酸エステルと比較することによって行った。これらのモデル化合物はポリマー及びオリゴマー中に見られる共鳴位置に非常に似ている。

【0119】

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又は光検知器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算出した。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った。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ながら、透過率測定を時間の関数として行った。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った。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る時間として記録した。 $T_{max}$  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。以下の例中に報告した  $T_{max}$  は、半結晶化時間の測定前にサンプルを状態調整(condition)するために各サンプルを加熱した温度を表す。 $T_{max}$  温度は組成によって異なり、典型的にはポリエステル毎に異なる。例えば、PCTは、結晶性ドメインを溶融させるためには、290 より若干高い温度まで加熱することが必要な可能性がある。

【0120】

密度は23 において密度勾配カラム (gradient density column) を用いて測定した。

【0121】

ここに報告した溶融粘度はRheometrics Dynamic Analyzer (RDA II) を用いることによって測定した。溶融粘度は、報告した温度において1~400 rad/secの範囲の周波数において剪断速度の関数として測定した。ゼロ剪断溶融粘度 ( $\eta_0$ ) は、当業界における既知のモデルによってデータを外挿することによって推定されたゼロ剪断速度における溶融粘度である。この工程は、Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II) ソフトウェアによって自動的に実施される。

【0122】

ポリマーを、真空オーブン中で80~100 の範囲の温度において24時間乾燥させ、Boy 22S成形機上で射出成形して、1/8 x 1/2 x 5インチ及び1/4 x 1/2 x 5インチの曲げバー (flexure bar) を生成した。これらのバーを長さ2.5インチに切断し、ASTM D256に従って幅1/2インチに10 milのノッチ (切り欠き) を入れた。23 における平均アイゾッド衝撃強度を、5つの試験片に関する測定値から算出した。

## 【0123】

更に、脆性 - 延性遷移温度を測定するために、5つの試験片を5刻みで温度を増加させて種々の温度において試験を行った。脆性 - 延性遷移温度は、ASTM D256によって示されるように試験片の50%が脆性破壊する温度と定義する。

## 【0124】

ここに報告したカラー値は、Hunter Associates Lab Inc. Reston, Va. 製の Hunter Lab Ultrascan Spectra Colorimeter を用いて測定した。カラー測定値は、ポリエステルのペレット又はそれらから射出成形若しくは押出されたブラック若しくは他の成形品について測定された値の平均値とした。これらは、CIE (International Commission on Illumination) の  $L^*a^*b^*$  表色系 (translated) によって測定した。 $L^*$  は明度座標を表し、 $a^*$  は赤 / 緑座標を表し、 $b^*$  は黄 / 青座標を表す。

10

## 【0125】

更に、10mil のフィルムを、Carver プレスを用いて 240 において圧縮成形した。

## 【0126】

特に断らない限り、以下の例中で用いる 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、35 / 65 ~ 25 / 75 の範囲であることができた。特に断らない限り、以下の例中で用いる 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 であった。

20

## 【0127】

実施例及び図の全体を通じて、以下の略語を適用する。

## 【0128】

## 【表1】

TPA	テレフタル酸
DMT	テレフタル酸ジメチル
TMCD	2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール
CHDM	1, 4 - シクロヘキサジメタノール
IV	インヘレント粘度
$\eta_0$	ゼロ剪断熔融粘度
T <sub>g</sub>	ガラス転移温度
T <sub>bd</sub>	脆性 - 延性遷移温度
T <sub>max</sub>	半結晶化時間測定のための状態調整温度

30

## 【0129】

## 例 1

この例は、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールが、PCT の結晶化速度の低下において、エチレングリコール又はイソフタル酸よりも有効であることを示す。更に、この例は、ガラス転移温度及び密度に対する 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールのメリットを示す。

40

## 【0130】

種々のコポリエステルを下記のようにして製造した。これらのコポリエステルは全て、結晶化の研究の間における核生成に対する触媒の型及び濃度の影響を最小限に抑えるために、触媒として 200 ppm のジブチル錫オキシドを用いて生成した。1, 4 - シクロヘキサジメタノールのシス / トランス比は 31 / 69 とした。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 / トランス比は表 I に報告してある。

## 【0131】

50

この例に関しては、サンプルは十分に類似したインヘレント粘度を有し、その結果、これは結晶化速度測定における変数としては効果的に排除された。

【 0 1 3 2 】

メルトからの半結晶化時間の測定は、10 ずつ温度を増加させながら 140 ~ 200 の温度において行った。この測定値を表 I に報告する。各サンプルについて最も速い半結晶化時間は、温度の関数としての半結晶化時間の最小値とし、これは典型的には約 170 ~ 180 に現れた。サンプルに関する最も速い半結晶化時間を、PCT へのコモノマー改質のモル%の関数として図 1 にプロットしてある。

【 0 1 3 3 】

データは、結晶化速度の低下（即ち、半結晶化時間の増加）において、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールが、エチレングリコール及びイソフタル酸よりも有効であることを示している。更に、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールは T<sub>g</sub> を増加させ、密度を低下させる。

10

【 0 1 3 4 】

【表 2】

表 1  
半結晶化時間 (分)

例	モノマー (モル%) <sup>1</sup>	IV (dl/g)	密度 (g/ml)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	140°C (分)	150°C (分)	160°C (分)	170°C (分)	180°C (分)	190°C (分)	200°C (分)
1A	20.2%A <sup>2</sup>	0.630	1.198	87.5	290	2.7	2.1	1.3	1.2	0.9	1.1	1.5
1B	19.8%B	0.713	1.219	87.7	290	2.3	2.5	1.7	1.4	1.3	1.4	1.7
1C	20.0%C	0.731	1.188	100.5	290	>180	>60	35.0	23.3	21.7	23.3	25.2
1D	40.2%A <sup>2</sup>	0.674	1.198	81.2	260	18.7	20.0	21.3	25.0	34.0	59.9	96.1
1E	34.5%B	0.644	1.234	82.1	260	8.5	8.2	7.3	7.3	8.3	10.0	11.4
1F	40.1%C	0.653	1.172	122.0	260	>10日	>5日	>5日	19204	>5日	>5日	>5日
1G	14.3%D	0.646 <sup>3</sup>	1.188	103.0	290	55.0	28.8	11.6	6.8	4.8	5.0	5.5
1H	15.0%E	0.728 <sup>4</sup>	1.189	99.0	290	25.4	17.1	8.1	5.9	4.3	2.7	5.1

1 表 1 中のポリエステル中のジオール成分の残りは 1, 4-シクロヘキサジメタノールであり; 表 1 中のポリエステル中のジカルボン酸成分の残りはテレフタル酸ジメチルであり; ジカルボン酸が記載されていない場合は、テレフタル酸ジメチル 100 モル%である。

2 1, 4-シクロヘキサジメタノール 100 モル%。

3 フィルムは、例 1 G の粉砕ポリエステルから 240°C においてプレスされた。得られたフィルムは 0.575 dl/g のインヘレント粘度値を有していた。

4 フィルムは、例 1 H の粉砕ポリエステルから 240°C においてプレスされた。得られたフィルムは 0.652 dl/g のインヘレント粘度値を有していた。

10

20

30

40

50

【0135】

前記表中、

A は、イソフタル酸であり;

B は、エチレングリコールであり;

C は、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール(シス/トランス約 50/50)であり;

D は、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール(シス/トランス 98/2)であり;

E は、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール (シス / トランス 5 / 95) である。

【0136】

表 I 及び図 1 に示される通り、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールは、半結晶化時間の増加、即ち、ポリマーが最大結晶化度の半分に達するのに必要な時間の増加において、エチレングリコール及びイソフタル酸のような他のコモノマーよりも有効である。PCT の結晶化速度を減少させる (半結晶化時間を増加させる) ことによって、ここに記載した 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール改質 PCT を基材とする非晶質物品は、当業界で知られた方法によって、二次加工することができる。表 I に示されるように、これらの材料は、他の改質 PCT コポリエステルよりも高いガラス転移温度及び低い密度を示すことができる。

10

【0137】

表 I に示したポリエステル製造について、以下に記載する。

【0138】

例 1 A

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基 80 モル%、イソフタル酸ジメチル残基 20 モル% 及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 (シス / トランス 28 / 72) 100 モル% であるコポリエステルの製造を示す。

【0139】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した 500 ml フラスコ中に、テレフタル酸ジメチル 56.63 g、1, 4 - シクロヘキサジメタノール 55.2 g、イソフタル酸ジメチル 14.16 g 及びジブチル錫オキシド 0.0419 g の混合物を入れた。このフラスコを、既に 210 に加熱してある Wood 金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して 200 RPM に設定した。フラスコの内容物を 210 で 5 分間加熱し、次いで温度を 30 分にわたって 290 まで徐々に上昇させた。反応混合物を 290 に 60 分間保持し、次いで、フラスコ内部の圧力が 100 mmHg に達するまで次の 5 分間にわたって徐々に真空を適用した。フラスコ内部の圧力を、次の 5 分間にわたって、0.3 mmHg まで更に低下させた。0.3 mmHg の圧力を合計 90 分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶解粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は 87.5、インヘレント粘度は 0.63 dL/g であった。NMR 分析は、ポリマーが 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 100 モル% 及びイソフタル酸ジメチル残基 20.2 モル% から成ることを示した。

20

30

【0140】

例 1 B

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基 100 モル%、エチレングリコール残基 20 モル% 及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 (シス / トランス 32 / 68) 80 モル% であるコポリエステルの製造を示す。

【0141】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した 500 ml フラスコ中に、テレフタル酸ジメチル 77.68 g、1, 4 - シクロヘキサジメタノール 50.77 g、エチレングリコール 27.81 g 及びジブチル錫オキシド 0.0433 g の混合物を入れた。このフラスコを、既に 200 に加熱してある Wood 金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して 200 RPM に設定した。フラスコの内容物を 200 で 60 分間加熱し、次いで温度を 5 分にわたって 210 まで徐々に上昇させた。反応混合物を 210 に 120 分間保持し、次いで 30 分で 280 まで昇温させた。280 に達したら、フラスコ内部の圧力が 100 mmHg に達するまで次の 5 分間にわたって徐々に真空を適用した。フラスコ内部の圧力を、次の 10 分間にわたって 0.3 mmHg まで更に低下させた。0.3 mmHg の圧力を合計 90 分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶解粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は 87.7、インヘレント粘度は 0.71 dL/g であった。NMR 分析は、ポリマーがエチ

40

50

レングリコール残基 19.8 モル% から成ることを示した。

【0142】

例 1 C

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基 100 モル%、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基 20 モル% 及び 1,4-シクロヘキサジメタノール残基 (シス/トランス 31/69) 80 モル% であるコポリエステルの製造を示す。

【0143】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した 500 ml フラスコ中に、テレフタル酸ジメチル 77.68 g、1,4-シクロヘキサジメタノール 48.46 g、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール 17.86 g 及びジブチル錫オキシド 0.046 g の混合物を入れた。このポリエステルを、例 1 A に記載したのと同様な方法で製造した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は 100.5、インヘレント粘度は 0.73 dL/g であった。NMR 分析は、ポリマーが 1,4-シクロヘキサジメタノール残基 80.5 モル% 及び 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基 19.5 モル% から成ることを示した。

10

【0144】

例 1 D

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基 100 モル%、イソフタル酸ジメチル残基 40 モル% 及び 1,4-シクロヘキサジメタノール残基 (シス/トランス 28/72) 100 モル% であるコポリエステルの製造を示す。

20

【0145】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した 500 ml フラスコ中に、テレフタル酸ジメチル 42.83 g、1,4-シクロヘキサジメタノール 55.26 g、イソフタル酸ジメチル 28.45 g 及びジブチル錫オキシド 0.0419 g の混合物を入れた。このフラスコを、既に 210 に加熱してある Wood 金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して 200 RPM に設定した。フラスコの内容物を 210 で 5 分間加熱し、次いで温度を 30 分にわたって 290 まで徐々に上昇させた。反応混合物を 290 に 60 分間保持し、次いで、フラスコ内部の圧力が 100 mmHg に達するまで次の 5 分間にわたって徐々に真空を適用した。フラスコ内部の圧力を、次の 5 分間にわたって 0.3 mmHg まで更に低下させた。0.3 mmHg の圧力を合計 90 分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は 81.2、インヘレント粘度は 0.67 dL/g であった。NMR 分析は、ポリマーが 1,4-シクロヘキサジメタノール残基 100 モル% 及びイソフタル酸ジメチル残基 40.2 モル% から成ることを示した。

30

【0146】

例 1 E

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基 100 モル%、エチレングリコール残基 40 モル% 及び 1,4-シクロヘキサジメタノール残基 (シス/トランス 31/69) 60 モル% であるコポリエステルの製造を示す。

40

【0147】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した 500 ml フラスコ中に、テレフタル酸ジメチル 81.3 g、1,4-シクロヘキサジメタノール 42.85 g、エチレングリコール 34.44 g 及びジブチル錫オキシド 0.0419 g の混合物を入れた。このフラスコを、既に 200 に加熱してある Wood 金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して 200 RPM に設定した。フラスコの内容物を 200 で 60 分間加熱し、次いで温度を 5 分にわたって 210 まで徐々に上昇させた。反応混合物を 210 に 120 分間保持し、次いで 30 分で 280 まで昇温させた。280 に達したら、フラスコ内部の圧力が 100 mmHg に達するまで次の 5 分間にわたって徐々に真空を適用した

50



。フラスコ内部の圧力を、次の10分間にわたって0.3 mmHgまで更に低下させた。0.3 mmHgの圧力を合計90分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は82.1、インヘレント粘度は0.64 dL/gであった。NMR分析は、ポリマーがエチレングリコール残基34.5モル%から成ることを示した。

【0148】

#### 例1F

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基100モル%、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基40モル%及び1,4-シクロヘキサジメタノール残基(シス/トランス31/69)60モル%であるコポリエステルの製造を示す。

10

【0149】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した500 mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル77.4 g、1,4-シクロヘキサジメタノール36.9 g、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール32.5 g及びジブチル錫オキシド0.046 gの混合物を入れた。このフラスコを、既に210に加熱してあるWood金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して200 RPMに設定した。フラスコの内容物を210で3分間加熱し、次いで温度を30分にわたって260まで徐々に上昇させた。反応混合物を260に120分間保持し、次いで、30分で290まで昇温させた。290に達したら、フラスコ内部の圧力が100 mmHgに達するまで次の5分間にわたって徐々に真空を適用した。フラスコ内部の圧力を、次の5分間にわたって0.3 mmHgまで更に低下させた。0.3 mmHgの圧力を合計90分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は122、インヘレント粘度は0.65 dL/gであった。NMR分析は、ポリマーが1,4-シクロヘキサジメタノール残基59.9モル%及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基40.1モル%から成ることを示した。

20

【0150】

#### 例1G

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基100モル%、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基(シス/トランス98/2)20モル%及び1,4-シクロヘキサジメタノール残基(シス/トランス31/69)80モル%であるコポリエステルの製造を示す。

30

【0151】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した500 mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル77.68 g、1,4-シクロヘキサジメタノール48.46 g、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール20.77 g及びジブチル錫オキシド0.046 gの混合物を入れた。このフラスコを、既に210に加熱してあるWood金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して200 RPMに設定した。フラスコの内容物を210で3分間加熱し、次いで温度を30分にわたって260まで徐々に上昇させた。反応混合物を260に120分間保持し、次いで、30分で290まで昇温させた。290に達したら、フラスコ内部の圧力が100 mmHgに達するまで次の5分間にわたって徐々に真空を適用し、攪拌速度も100 RPMまで低下させた。フラスコ内部の圧力を、次の5分間にわたって0.3 mmHgまで更に低下させ、攪拌速度を50 RPMまで低下させた。0.3 mmHgの圧力を合計60分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は103、インヘレント粘度は0.65 dL/gであった。NMR分析は、ポリマーが1,4-シクロヘキサジメタノール残基85.7モル%及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基14.3モル%から成ることを示した。

40

50

## 【 0 1 5 2 】

## 例 1 H

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基 1 0 0 モル %、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 (シス / トランス 5 / 9 5) 2 0 モル % 及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 (シス / トランス 3 1 / 6 9) 8 0 モル % であるコポリエステルの製造を示す。

## 【 0 1 5 3 】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した 5 0 0 m l フラスコ中に、テレフタル酸ジメチル 7 7 . 6 8 g、1, 4 - シクロヘキサジメタノール 4 8 . 4 6 g、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 2 0 . 7 7 g 及びジブチル錫オキシド 0 . 0 4 6 g の混合物を入れた。このフラスコを、既に 2 1 0 に加熱してある W o o d 金属浴に入れた。攪拌速度を、実験の初めに 2 0 0 R P M に設定した。フラスコの内容物を 2 1 0 で 3 分間加熱し、次いで温度を 3 0 分にわたって 2 6 0 まで徐々に上昇させた。反応混合物を 2 6 0 に 1 2 0 分間保持し、次いで、3 0 分で 2 9 0 まで昇温させた。2 9 0 に達したら、次の 5 分間にわたって真空を安定値 1 0 0 m m H g で徐々に適用し、攪拌速度も 1 0 0 R P M まで低下させた。フラスコ内部の圧力を、次の 5 分間にわたって 0 . 3 m m H g の安定値まで更に低下させ、攪拌速度を 5 0 R P M まで低下させた。この圧力を合計 6 0 分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。真空系は前記安定値に達しなかったが、溶解粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色の、9 9 のガラス転移温度及び 0 . 7 3 d L / g のインヘレント粘度を有するポリマーを生成するのに十分な真空を生じることが認められた。N M R 分析は、ポリマーが 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 8 5 モル % 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 1 5 モル % から成ることを示した。

## 【 0 1 5 4 】

## 例 2

この例は、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールが、P C T をベースとするコポリエステル (テレフタル酸及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノールを含むポリエステル) の靱性を改善することを示す。

## 【 0 1 5 5 】

2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールをベースとするコポリエステルを下記のようにして製造した。1, 4 - シクロヘキサジメタノールのシス / トランス比は、全てのサンプルについて約 3 1 / 6 9 であった。エチレングリコール及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノールをベースとするコポリエステルは市販ポリエステルであった。例 2 A のコポリエステル (E a s t a r P C T 5 4 4 5) は、Eastman Chemical Co. から入手した。例 2 B のコポリエステルは、Eastman Chemical Co. から商品名 S p e c t a r として入手した。例 2 C 及び 2 D は、例 1 A に記載した方法を手直した後で、パイロットプラント規模で (それぞれ 1 5 l b のバッチ) 製造し、以下の表 I I に記載したインヘレント粘度及びガラス転移温度を有していた。例 2 C は、3 0 0 p p m の目標錫量 (ジブチル錫オキシド) を用いて製造した。最終生成物は 2 9 5 p p m の錫を含んでいた。例 2 C のポリエステルに関するカラー値は、 $L^* = 77.11$ ;  $a^* = -1.50$ ; 及び  $b^* = 5.79$  であった。例 2 D は、3 0 0 p p m の目標錫量 (ジブチル錫オキシド) を用いて製造した。最終生成物は 3 0 7 p p m の錫を含んでいた。例 2 D のポリエステルに関するカラー値は、 $L^* = 66.72$ ;  $a^* = -1.22$ ; 及び  $b^* = 16.28$  であった。

## 【 0 1 5 6 】

材料をバーに射出成形し、続いてアイゾッド試験のためにノッチ (切り欠き) を入れた。ノッチ付きアイゾッド衝撃強度を温度の関数として得た。これも表 I I に報告する。

## 【 0 1 5 7 】

所定のサンプルについて、アイゾッド衝撃強度は短い温度幅で主要な遷移を受ける。例えば、エチレングリコール 3 8 モル % をベースとするコポリエステルのアイゾッド衝撃強

度は、15～20 においてこの遷移を受ける。この遷移温度は破壊モードの変化と関連し；脆性／低エネルギー破壊はより低温において、延性／高エネルギー破壊はより高温において起こる。遷移温度は脆性 - 延性遷移温度  $T_{bd}$  と示され、靱性の尺度である。 $T_{bd}$  を表 I I に報告し、図 2 にモノマーのモル % に対してプロットしてある。

【0158】

データは、PCT への 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールの添加は、PCT の  $T_{bd}$  を増加させるエチレングリコールに比較して、 $T_{bd}$  を低下させ且つ靱性を改善することを示している。

【0159】

【表 3】

表 11  
ノッチ付きアイソッド衝撃エネルギー (ft-lb/in)

例	コモノマー (モル%) <sup>1</sup>	IV (dl/g)	Tg (°C)	T <sub>bd</sub> (°C)	-20°C	-15°C	-10°C	-5°C	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
2A	38.0%B	0.68	86	18	NA	NA	NA	1.5	NA	NA	1.5	1.5	32	32	NA
2B	69.0%B	0.69	82	26	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2.1	NA	2.4	13.7	28.7
2C	22.0%C	0.66	106	-5	1.5	NA	12	23	23	NA	23	NA	NA	NA	NA
2D	42.8%C	0.60	133	-12	2.5	2.5	11	NA	14	NA	NA	NA	NA	NA	NA

1 表中のポリエステルのグリコール成分の残りは 1, 4-シクロヘキサンジメタノールである。ポリマーは全て、100モル %のテレフタル酸ジメチルから製造した。

NA=入手不可

表中、Bはエチレングリコールであり；Cは 2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール (シス/トランス 50/50) である。

10

20

30

40

【0160】

例 3

この例は、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールが、PCTをベースとするコポリエステル (テレフタル酸及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノール

50

を含むポリエステル)の靱性を改善できることを示す。この例において製造したポリエステルは、15～25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残基を含む。

【0161】

表ⅠⅠⅠに示した組成及び性質を有する、テレフタル酸ジメチル、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール及び1,4-シクロヘキサンジメタノールをベースとするコポリエステルを下記のようにして製造した。表ⅠⅠⅠ中のポリエステルのジオール成分の100モル%までの残りは、1,4-シクロヘキサンジメタノール(シス/トランス31/69)であった。

【0162】

材料は厚さ3.2mm及び6.4mmの2つのバーに射出成形し、続いてアイゾッド衝撃試験のためにノッチを入れた。ノッチ付きアイゾッド衝撃強度を23において得た。これを表ⅠⅠⅠに報告する。密度、Tg及び半結晶化時間を成形バーについて測定した。290において溶融粘度をペレットについて測定した。

【0163】

【表 4】

表 111  
本発明において有用ないくつかのポリエステルに関する種々の性質の集計

例	TMCD モル%	シス TMCD%	ペレット IV (dl/g)	成形バー IV (dl/g)	23℃での 厚さ3.2mmの バーのノッチ付 アイゾッド (J/m)	23℃での 厚さ6.4mmの バーのノッチ付 アイゾッド (J/m)	比重 (g/mL)	Tg (℃)	170℃の メルトから の半結晶化 時間 (分)	290℃、 1rad/秒での 溶融粘度 (ポアズ)
A	15	48.8	0.736	0.707	1069	878	1.184	104	15	5649
B	18	NA	0.728	0.715	980	1039	1.183	108	22	6621
C	20	NA	0.706	0.696	1006	1130	1.182	106	52	6321
D	22	NA	0.732	0.703	959	988	1.178	108	63	7161
E	21	NA	0.715	0.692	932	482	1.179	110	56	6162
F	24	NA	0.708	0.677	976	812	1.180	109	58	6282
G	23	NA	0.650	0.610	647	270	1.182	107	46	3172
H	23	47.9	0.590	0.549	769	274	1.181	106	47	1736
I	23	48.1	0.531	0.516	696	352	1.182	105	19	1292

NA = 入手不可

【0164】

例 3 A

テレフタル酸ジメチル 21.24 1b (49.71 グラム - モル)、1,4 - シクロ  
ヘキサンジメタノール 14.34 1b (45.21 グラム - モル) 及び 2,2,4,4

10

20

30

40

50

- テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 4.58 lb (14.44 グラム - モル) を、200 ppm の触媒ブチル錫トリス (2 - エチルヘキサノエート) の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び H E L I C O N E 型攪拌機を装着した 18 ガロステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスパージ下において実施した。攪拌機を 25 R P M で作動させながら、反応混合物の温度を 250 °C まで増加させ、圧力を 20 p s i g まで増加させた。反応混合物を 250 °C 及び圧力 20 p s i g に 2 時間保持した。次いで、圧力を、3 p s i g / 分の速度で 0 p s i g まで低下させた。次いで、反応混合物の温度を 270 °C まで増加させ、圧力を 90 mm H g まで低下させた。270 °C 及び 90 mm H g に 1 時間保持後、攪拌機速度を 15 R P M まで低下させ、反応混合物温度を 290 °C まで増加させ、圧力を < 1 mm H g まで低下させた。攪拌機へのパワードロー (power draw) がもはや増加しなくなるまで (70 分)、反応混合物を 290 °C 及び圧力 < 1 mm H g に保持した。次いで、圧力容器の圧力を、窒素ガスを用いて 1 気圧まで増加させた。次に、溶融ポリマーを圧力容器から押出した。冷却した押出ポリマーを、6 mm の篩を通るように粉砕した。ポリマーは、0.736 d L / g のインヘレント粘度及び 104 °C の T g を有していた。NMR 分析は、ポリマーが 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 85.4 モル% 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 14.6 モル% から成ることを示した。ポリマーは、 $L^* = 78.20$ 、 $a^* = -1.62$  及び  $b^* = 6.23$  のカラー値を有していた。

10

【0165】

例 3 B ~ 例 3 D

20

例 3 B ~ 例 3 D に記載したポリエステルは、例 3 A について記載したのと同様な方法に従って製造した。これらのポリエステルの組成及び性質を表 I I I に示す。

【0166】

例 3 E

テレフタル酸ジメチル 21.24 lb (49.71 グラム - モル)、1, 4 - シクロヘキサジメタノール 12.61 lb (39.77 グラム - モル) 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 6.30 lb (19.88 グラム - モル) を、200 ppm の触媒ブチル錫トリス (2 - エチルヘキサノエート) の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び H E L I C O N E 型攪拌機を装着した 18 ガロステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスパージ下において実施した。攪拌機を 25 R P M で作動させながら、反応混合物の温度を 250 °C まで増加させ、圧力を 20 p s i g まで増加させた。反応混合物を 250 °C 及び圧力 20 p s i g に 2 時間保持した。次いで、圧力を、3 p s i g / 分の速度で 0 p s i g まで低下させた。次いで、反応混合物の温度を 270 °C まで増加させ、圧力を 90 mm H g まで低下させた。270 °C 及び 90 mm H g に 1 時間保持後、攪拌機速度を 15 R P M まで低下させ、反応混合物温度を 290 °C まで増加させ、圧力を < 1 mm H g まで低下させた。反応混合物を 290 °C 及び圧力 < 1 mm H g に 60 分間保持した。次いで、圧力容器の圧力を、窒素ガスを用いて 1 気圧まで増加させた。次に、溶融ポリマーを圧力容器から押出した。冷却した押出ポリマーを、6 mm の篩を通るように粉砕した。ポリマーは、0.715 d L / g のインヘレント粘度及び 110 °C の T g を有していた。X 線分析は、ポリエステルが錫を 223 ppm 含むことを示した。NMR 分析は、ポリマーが 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 78.6 モル% 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 21.4 モル% から成ることを示した。ポリマーは、 $L^* = 76.45$ 、 $a^* = -1.65$  及び  $b^* = 6.47$  のカラー値を有していた。

30

40

【0167】

例 3 F

例 3 F に記載したポリエステルは、例 3 A について記載したのと同様な方法に従って製造した。このポリエステルの組成及び性質を表 I I I に示す。

【0168】

例 3 G

50

例 3 G に記載したポリエステルは、例 3 A について記載したのと同様な方法に従って製造した。このポリエステルの組成及び性質を表 I I I に示す。

【 0 1 6 9 】

#### 例 3 H

テレフタル酸ジメチル 2 1 . 2 4 1 b ( 4 9 . 7 1 グラム - モル )、1, 4 - シクロヘキサジメタノール 1 2 . 6 1 1 b ( 3 9 . 7 7 グラム - モル ) 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 6 . 3 0 1 b ( 1 9 . 8 8 グラム - モル ) を、2 0 0 p p m の触媒ブチル錫トリス ( 2 - エチルヘキサノエート ) の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び H E L I C O N E 型攪拌機を装着した 1 8 ガロステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスバージ下において実施した。攪拌機を 2 5 R P M で作動させながら、反応混合物の温度を 2 5 0 まで増加させ、圧力を 2 0 p s i g まで増加させた。反応混合物を 2 5 0 及び圧力 2 0 p s i g に 2 時間保持した。次いで、圧力を、3 p s i g / 分の速度で 0 p s i g まで低下させた。次いで、反応混合物の温度を 2 7 0 まで増加させ、圧力を 9 0 m m H g まで低下させた。2 7 0 及び 9 0 m m H g に 1 時間保持後、攪拌機速度を 1 5 R P M まで低下させ、反応混合物温度を 2 9 0 まで増加させ、圧力を < 1 m m H g まで低下させた。反応混合物を 2 9 0 及び圧力 < 1 m m H g に 1 2 分間保持した。次いで、圧力容器の圧力を、窒素ガスを用いて 1 気圧まで増加させた。次に、溶融ポリマーを圧力容器から押出した。冷却した押出ポリマーを、6 m m の篩を通るように粉碎した。ポリマーは、0 . 5 9 0 d L / g のインヘレント粘度及び 1 0 6 の T g を有していた。N M R 分析は、ポリマーが 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 7 7 . 1 モル % 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 2 2 . 9 モル % から成ることを示した。ポリマーは、 $L^* = 8 3 . 2 7$ 、 $a^* = - 1 . 3 4$  及び  $b^* = 5 . 0 8$  のカラー値を有していた。

【 0 1 7 0 】

#### 例 3 I

テレフタル酸ジメチル 2 1 . 2 4 1 b ( 4 9 . 7 1 グラム - モル )、1, 4 - シクロヘキサジメタノール 1 2 . 6 1 1 b ( 3 9 . 7 7 グラム - モル ) 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 6 . 3 0 1 b ( 1 9 . 8 8 グラム - モル ) を、2 0 0 p p m の触媒ブチル錫トリス ( 2 - エチルヘキサノエート ) の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び H E L I C O N E 型攪拌機を装着した 1 8 ガロステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスバージ下において実施した。攪拌機を 2 5 R P M で作動させながら、反応混合物の温度を 2 5 0 まで増加させ、圧力を 2 0 p s i g まで増加させた。反応混合物を 2 5 0 及び圧力 2 0 p s i g に 2 時間保持した。次いで、圧力を、3 p s i g / 分の速度で 0 p s i g まで低下させた。次いで、反応混合物の温度を 2 7 0 まで増加させ、圧力を 9 0 m m H g まで低下させた。2 7 0 及び 9 0 m m H g に 1 時間保持後、攪拌機速度を 1 5 R P M まで低下させ、反応混合物温度を 2 9 0 まで増加させ、圧力を 4 m m H g に低下させた。反応混合物を 2 9 0 及び圧力 4 m m H g に 3 0 分間保持した。次いで、圧力容器の圧力を、窒素ガスを用いて 1 気圧まで増加させた。次に、溶融ポリマーを圧力容器から押出した。冷却した押出ポリマーを、6 m m の篩を通るように粉碎した。ポリマーは、0 . 5 3 1 d L / g のインヘレント粘度及び 1 0 5 の T g を有していた。N M R 分析は、ポリマーが 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 7 6 . 9 モル % 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 2 3 . 1 モル % から成ることを示した。ポリマーは、 $L^* = 8 0 . 4 2$ 、 $a^* = - 1 . 2 8$  及び  $b^* = 5 . 1 3$  のカラー値を有していた。

【 0 1 7 1 】

#### 例 4

この例は、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールが、P C T をベースとするコポリエステル ( テレフタル酸及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノールを含むポリエステル ) の靱性を改善できることを示す。この例において製造したポリエステルは全て、2 5 モル % より多く且つ 4 0 モル % 未満の 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む。

【0172】

表IVに示した組成及び性質を有する、テレフタル酸ジメチル、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール及び1, 4 - シクロヘキサンジメタノール（シス/トランス31/69）をベースとするコポリエステルを下記のようにして製造した。表IV中のポリエステルのジオール成分の100モル%までの残りは、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール（シス/トランス31/69）であった。

【0173】

材料は厚さ3.2mm及び6.4mmの2つのバーに射出成形し、続いてアイゾッド衝撃試験のためにノッチを入れた。ノッチ付きアイゾッド衝撃強度を23において得た。これを表IVに報告する。密度、Tg及び半結晶化時間を成形バーについて測定した。290において熔融粘度をペレットについて測定した。

10

【0174】

【 表 5 】

表ⅠⅤ  
本発明において有用ないくつかのポリエステルに関する種々の性質の集計

例	TMCD モル%	シス TMCD%	ベレット IV (dl/g)	成形バー IV (dl/g)	23℃での 厚さ3.2mmの バーのノッチ付 アイゾッド (J/m)	23℃での 厚さ6.4mmの バーのノッチ付 アイゾッド (J/m)	比重 (g/mL)	Tg (℃)	170℃の メルトから の半結晶化 時間 (分)	290℃、 1rad/秒での 溶融粘度 (ポアズ)
A	27	47.8	0.714	0.678	877	878	1.178	113	280	8312
B	31	NA	0.667	0.641	807	789	1.174	116	600	6592

NA＝入手不可。

【 0 1 7 5 】

例 4 A

テレフタル酸ジメチル 2 1 . 2 4    1 b ( 4 9 . 7 1 グラム - モル )、 1 , 4 - シクロ  
ヘキサンジメタノール 1 1 . 8 2    1 b ( 3 7 . 2 8 グラム - モル ) 及び 2 , 2 , 4 , 4

10

20

30

40

50

- テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール 6 . 9 0 1 b ( 2 1 . 7 7 グラム - モル ) を、 2 0 0 p p m の触媒ブチル錫トリス ( 2 - エチルヘキサノエート ) の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び H E L I C O N E 型攪拌機を装着した 1 8 ガロンステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスパージ下において実施した。攪拌機を 2 5 R P M で作動させながら、反応混合物の温度を 2 5 0 まで増加させ、圧力を 2 0 p s i g まで増加させた。反応混合物を 2 5 0 及び圧力 2 0 p s i g に 2 時間保持した。次いで、圧力を、 3 p s i g / 分の速度で 0 p s i g まで低下させた。次いで、反応混合物の温度を 2 7 0 まで増加させ、圧力を 9 0 m m H g まで低下させた。2 7 0 及び 9 0 m m H g に 1 時間保持後、攪拌機速度を 1 5 R P M まで低下させ、反応混合物温度を 2 9 0 まで増加させ、圧力を < 1 m m H g まで低下させた。攪拌機へのパワードロー ( p o w e r d r a w ) がもはや増加しなくなるまで ( 5 0 分 )、反応混合物を 2 9 0 及び圧力 < 1 m m H g に保持した。次いで、圧力容器の圧力を、窒素ガスを用いて 1 気圧まで増加させた。次に、溶融ポリマーを圧力容器から押出した。冷却した押出ポリマーを、 6 m m の篩を通るように粉碎した。ポリマーは、 0 . 7 1 4 d L / g のインヘレント粘度及び 1 1 3 の T g を有していた。N M R 分析は、ポリマーが 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール残基 7 3 . 3 モル % 及び 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール残基 2 6 . 7 モル % から成ることを示した。

10

【 0 1 7 6 】

例 4 B

例 4 B のポリエステルは、例 4 A について記載したのと同様な方法に従って製造した。このポリエステルの組成及び性質を表 I V に示す。

20

【 0 1 7 7 】

例 5

この例は、 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールが、 P C T をベースとするコポリエステル ( テレフタル酸及び 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールを含むポリエステル ) の靱性を改善できることを示す。この例において製造したポリエステルは、 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 4 0 モル % 又はそれ以上の量で含む。

【 0 1 7 8 】

表 V に示した組成及び性質を有する、テレフタル酸ジメチル、 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール及び 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールをベースとするコポリエステルを下記のようにして製造した。表 V 中のポリエステルのジオール成分の 1 0 0 モル % までの残りは、 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール ( シス / トランス 3 1 / 6 9 ) であった。

30

【 0 1 7 9 】

材料は厚さ 3 . 2 m m 及び 6 . 4 m m の 2 つのバーに射出成形し、続いてアイゾッド衝撃試験のためにノッチを入れた。ノッチ付きアイゾッド衝撃強度を 2 3 において得た。これを表 V に報告する。密度、 T g 及び半結晶化時間を成形バーについて測定した。 2 9 0 において溶融粘度をペレットについて測定した。

【 0 1 8 0 】

40

【表 6】

表 V  
本発明において有用ないくつかのポリエステルに関する種々の性質の集計

例	TMCD モル%	シス TMCD%	ペレット IV (dl/g)	成形バー IV (dl/g)	23°Cでの 厚さ3.2mmの バーのノッチ付 アイゾッド (J/m)	23°Cでの 厚さ6.4mmの バーのノッチ付 アイゾッド (J/m)	比重 (g/mL)	Tg (°C)	170°Cの メルトから の半結晶化 時間 (分)	290°C、 1rad/秒での 熔融粘度 (ポアズ)
A	44	46.2	0.657	0.626	727	734	1.172	119	NA	9751
B	45	NA	0.626	0.580	748	237	1.167	123	NA	8051
C	45	NA	0.582	0.550	671	262	1.167	125	19782	5835
D	45	NA	0.541	0.493	424	175	1.167	123	NA	3275
E	59	46.6	0.604	0.576	456	311	1.156	139	NA	16537
F	45	47.2	0.475	0.450	128	30	1.169	121	NA	1614

NA = 入手不可

10

20

30

40

50

【0181】

例 5 A

テレフタル酸ジメチル 21.24 1b (49.71 グラム - モル)、1,4 - シクロ  
ヘキサンジメタノール 8.84 1b (27.88 グラム - モル) 及び 2,2,4,4 -

テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール 10 . 08 1 b ( 31 . 77 グラム - モル ) を、200 p p m の触媒ブチル錫トリス ( 2 - エチルヘキサノエート ) の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び H E L I C O N E 型攪拌機を装着した 18 ガロステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスパージ下において実施した。攪拌機を 25 R P M で作動させながら、反応混合物の温度を 250 まで増加させ、圧力を 20 p s i g まで増加させた。反応混合物を 250 及び圧力 20 p s i g に 2 時間保持した。次いで、圧力を、3 p s i g / 分の速度で 0 p s i g まで低下させた。次に、攪拌機速度を 15 R P M まで減少させ、次いで反応混合物の温度を 290 まで増加させ、圧力を 2 m m H g まで低下させた。攪拌機へのパワードローがもはや増加しなくなるまで ( 80 分 )、反応混合物を 290 及び圧力 2 m m H g に保持した。次いで、圧力容器の圧力を、窒素ガスをを用いて 1 気圧まで増加させた。次に、溶融ポリマーを圧力容器から押出した。冷却した押出ポリマーを、6 m m の篩を通るように粉碎した。ポリマーは、0 . 657 d L / g のインヘレント粘度及び 119 の T g を有していた。N M R 分析は、ポリマーが 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基 56 . 3 モル % 及び 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール残基 43 . 7 モル % から成ることを示した。ポリマーは、 $L^* = 75 . 04$ 、 $a^* = - 1 . 82$  及び  $b^* = 6 . 72$  のカラー値を有していた。

10

【 0 1 8 2 】

例 5 B ~ 例 5 D

例 5 B ~ 例 5 D に記載したポリエステルは、例 5 A について記載したのと同様な方法に従って製造した。これらのポリエステルの組成及び性質を表 V に示す。

20

【 0 1 8 3 】

例 5 E

テレフタル酸ジメチル 21 . 24 1 b ( 49 . 71 グラム - モル )、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール 6 . 43 1 b ( 20 . 28 グラム - モル ) 及び 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール 12 . 49 1 b ( 39 . 37 グラム - モル ) を、200 p p m の触媒ブチル錫トリス ( 2 - エチルヘキサノエート ) の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び H E L I C O N E 型攪拌機を装着した 18 ガロステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスパージ下において実施した。攪拌機を 25 R P M で作動させながら、反応混合物の温度を 250 まで増加させ、圧力を 20 p s i g まで増加させた。反応混合物を 250 及び圧力 20 p s i g に 2 時間保持した。次いで、圧力を、3 p s i g / 分の速度で 0 p s i g まで低下させた。次に、攪拌機速度を 15 R P M まで減少させ、次いで反応混合物の温度を 290 まで増加させ、圧力を 2 m m H g まで低下させた。攪拌機へのパワードローがもはや増加しなくなるまで ( 50 分 )、反応混合物を 290 及び圧力 < 1 m m H g に保持した。次いで、圧力容器の圧力を、窒素ガスをを用いて 1 気圧まで増加させた。次に、溶融ポリマーを圧力容器から押出した。冷却した押出ポリマーを、6 m m の篩を通るように粉碎した。ポリマーは、0 . 604 d L / g のインヘレント粘度及び 139 の T g を有していた。N M R 分析は、ポリマーが 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基 40 . 8 モル % 及び 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール残基 59 . 2 モル % から成ることを示した。ポリマーは、 $L^* = 80 . 48$ 、 $a^* = - 1 . 30$  及び  $b^* = 6 . 82$  のカラー値を有していた。

30

40

【 0 1 8 4 】

例 5 F

テレフタル酸ジメチル 21 . 24 1 b ( 49 . 71 グラム - モル )、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール 8 . 84 1 b ( 27 . 88 グラム - モル ) 及び 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール 10 . 08 1 b ( 31 . 77 グラム - モル ) を、200 p p m の触媒ブチル錫トリス ( 2 - エチルヘキサノエート ) の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び H E L I C O N E 型攪拌機を装着した 18 ガロステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスパージ下において実施した。攪拌機を 25 R P M で作動させながら、反応混合物の温度を 250 まで増加させ、圧力を 20 p s i g まで増加させた。反応混合物を 250 及び圧力 20 p s i g に 2 時間保持した。次いで、

50

で、圧力を、3 p s i g / 分の速度で 0 p s i g まで低下させた。次に、反応混合物の温度を 2 7 0 まで増加させ、圧力を 9 0 m m H g まで低下させた。2 7 0 及び 9 0 m m H g に 1 時間保持後、攪拌機速度を 1 5 R P M に減少させ、圧力を 4 m m H g まで低下させた。反応混合物温度が 2 7 0 となり且つ圧力が 4 m m H g になったら、圧力容器の圧力を、窒素ガスを用いて直ちに 1 気圧まで増加させた。次に、熔融ポリマーを圧力容器から押出した。冷却した押出ポリマーを、6 m m の篩を通るように粉碎した。ポリマーは、0 . 4 7 5 d L / g のインヘレント粘度及び 1 2 1 の T g を有していた。N M R 分析は、ポリマーが 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基 5 5 . 5 モル% 及び 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール残基 4 4 . 5 モル% から成ることを示した。ポリマーは、 $L^* = 86.53$ 、 $a^* = -0.88$  及び  $b^* = 4.34$  のカラー値を有していた。

10

【 0 1 8 5 】

#### 例 6 ( 比較例 )

この例は、表 V I 中の比較材料に関するデータを示す。P C は、ビスフェノール A 残基 1 0 0 モル% 及び炭酸ジフェニル残基 1 0 0 モル% の公称組成を有する、Bayer 製の M a k r o l o n 2 6 0 8 であった。M a k r o l o n 2 6 0 8 は、3 0 0 において 1 . 2 k g の加重を用いて測定した場合に 2 0 g / 1 0 分の公称メルトフローレートを有している。P E T は、テレフタル酸 1 0 0 モル%、シクロヘキサジメタノール ( C H D M ) 3 . 5 モル% 及びエチレングリコール 9 6 . 5 モル% の公称組成を有する、Eastman Chemical Company 製の E a s t a r 9 9 2 1 であった。P E T G は、テレフタル酸 1 0 0 モル%、シクロヘキサジメタノール ( C H D M ) 3 1 モル% 及びエチレングリコール 6 9 モル% の公称組成を有する、Eastman Chemical Company 製の E a s t a r 6 7 6 3 であった。P C T G は、テレフタル酸 1 0 0 モル%、シクロヘキサジメタノール ( C H D M ) 6 2 モル% 及びエチレングリコール 3 8 モル% の公称組成を有する、Eastman Chemical Company 製の E a s t a r D N 0 0 1 であった。P C T A は、テレフタル酸 6 5 モル%、イソフタル酸 3 5 モル% 及びシクロヘキサジメタノール ( C H D M ) 1 0 0 モル% の公称組成を有する、Eastman Chemical Company 製の E a s t a r A N 0 0 1 であった。P o l y s u l f o n e は、ビスフェノール A 残基 1 0 0 モル% 及び 4 , 4 - ジクロロスルホニルスルホン残基 1 0 0 モル% の公称組成を有する、Solvay 製の U d e l 1 7 0 0 であった。U d e l 1 7 0 0 は、3 4 3 において 2 . 1 6 k g の加重を用いて測定した場合に 6 . 5 g / 1 0 分の公称メルトフローレートを有している。S A N は、スチレン 7 6 重量% 及びアクリロニトリル 2 4 重量% の公称組成を有する、Lanxess 製の L u s t r a n 3 1 であった。L u s t r a n 3 1 は、2 3 0 において 3 . 8 k g の加重を用いて測定した場合に 7 . 5 g / 1 0 分の公称メルトフローレートを有している。本発明の例は、全ての他の樹脂と比較して、厚さ 6 . 4 m m のバーにおいて改善された靱性を示す。

20

30

【 0 1 8 6 】

【表 7】

表 V I  
いくつかの市販ポリマーに関する種々の性質の集計

例	ポリマー名	ペレット IV (dl/g)	成形バー IV (dl/g)	23°Cでの 厚さ3.2mmの バーのノッチ付 アイゾッド (J/m)	23°Cでの 厚さ6.4mmの バーのノッチ付 アイゾッド (J/m)	比重 (g/mL)	Tg (°C)	メルトからの 半結晶化時間 (分)
A	PC	12MFR	NA	929	108	1.20	145	NA
B	PCTG	0.73	0.696	NB	70	1.23	87	30 (170°C)
C	PCTA	0.72	0.702	98	59	1.20	87	15 (150°C)
D	PETG	0.75	0.692	83	59	1.27	80	2500 (130°C)
E	PET	0.76	0.726	45	48	1.33	78	1.5 (170°C)
F	SAN	7.5MFR	NA	21	NA	1.07	~110	NA
G	PSU	6.5MFR	NA	69	NA	1.24	~190	NA

NA=入手不可

10

20

30

40

【0187】

例 7

この例は、本発明のポリエステル製造に用いた2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール量の、ポリエステルのガラス転移温度への影響を示す。この例において製造したポリエステルは、15~25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残基を含む。

【0188】

50

## 例 7 A ~ 例 7 F

テレフタル酸ジメチル、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを、500 ml の一口丸底フラスコ中に量り入れた。2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール出発原料についての NMR 分析は、53 / 47 のシス / トランス比を示した。この例のポリエステルは、グリコール / 酸比 1.2 / 1 で製造し、過剰は全て 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールによるものであった。最終ポリマー中の錫が 300 ppm となるように、十分なジブチル錫オキシド触媒を加えた。フラスコを、真空低下機能を用いて 0.2 SCFC 窒素ガスパージ下に置いた。フラスコを 200 の Belmont 金属浴中に浸漬し、反応体の溶融後に 200 RPM で撹拌した。約 2.5 時間後、温度を 210 に上昇させ、これらの条件を更に 2 時間保持した。温度を 285 まで上昇させ（約 25 分で）、圧力を 5 分にわたって 0.3 mmHg まで低下させた。粘度の増加につれて撹拌を減少させた。使用した最小撹拌は 15 RPM であった。目標インヘレント粘度を得るために、総重合時間を変えた。重合の完了後、Belmont 金属浴を下げ、ポリマーをそのガラス転移温度未満まで冷却させた。約 30 分後、フラスコを Belmont 金属浴中に再び浸漬し（温度はこの 30 分の待機のために 295 まで増加していた）、ポリマー塊を、ガラスフラスコから離れるまで加熱した。ポリマー塊を、ポリマーが冷めるまでフラスコ中で中間レベルで撹拌した。ポリマーをフラスコから取り出し、3 mm の篩を通して粉砕した。20 モル % の目標組成を有する下記のコポリエステルを製造するために、この方法に変更を行った。

## 【0189】

インヘレント粘度は、前述の「測定方法」の部分において記載したようにして測定した。ポリエステルの組成は、「測定方法」の部分において前に説明したようにして  $^1\text{H}$  NMR によって測定した。ガラス転移温度は、DSC によって、20 / 分の速度で急冷後の第 2 加熱を用いて測定した。

## 【0190】

## 例 7 G ~ 例 7 P

これらのポリエステルは、エステル交換反応と重縮合反応を別の段階で実施することによって製造した。エステル交換の実験は、連続温度上昇 (CTR) 反応器中で行った。CTR は、単一軸羽根撹拌機を装着し、電気加熱マントルで覆い且つ加熱充填還流凝縮コラム (reflux condenser column) を装着した 3000 ml ガラス反応器であった。反応器に、テレフタル酸ジメチル 777 g (4 モル)、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 230 g (1.6 モル)、シクロヘキサジメタノール 460.8 g (3.2 モル) 及びブチル錫トリブチル - 2 - エチルヘキサノエート 1.12 g (最終ポリマー中の錫金属は 200 ppm となるであろう) を装填した。加熱マントルを手動で出力 100 % に設定した。整定値及びデータ収集は、Camille プロセス制御システムによって容易にした。反応体が溶融したら、撹拌を開始し、ゆっくりと 250 rpm まで増加させた。反応器の温度が、実行時間につれて徐々に上昇した。収集したメタノールの重量をはかりによって記録した。メタノールの発生が停止した時点で又は事前に選択した 260 のより低い温度において反応を停止させた。オリゴマーを窒素パージによって排出し、室温に冷却した。オリゴマーを液体窒素によって凍結させ、500 ml の丸底フラスコ中に量り入れるのに十分に小さい断片に破壊した。

## 【0191】

重縮合反応においては、500 ml の丸底フラスコに、前記で製造したオリゴマー約 150 g を装填した。フラスコにはステンレス鋼撹拌機及びポリマーヘッドを装着した。ガラス製品をハーフモルポリマーリグ (half mole polymer rig) 上にセットし、Camille シーケンス (sequence) を開始した。オリゴマーが溶融したら、撹拌機をフラスコの底から 1 回転の位置に合わせた。各例に関する、Camille ソフトウェアによって制御された温度 / 圧力 / 撹拌速度シーケンスを、以下の表に報告する。

## 【0192】

10

20

30

40

50



【表 8】

例 7 G 及び例 7 H に関する C a m i l l e シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (t o r r)	撹拌 (r p m)
1	5	2 4 5	7 6 0	0
2	5	2 4 5	7 6 0	5 0
3	3 0	2 6 5	7 6 0	5 0
4	3	2 6 5	9 0	5 0
5	1 1 0	2 9 0	9 0	5 0
6	5	2 9 0	6	2 5
7	1 1 0	2 9 0	6	2 5

10

【 0 1 9 3 】

【表 9】

例 7 M ～例 7 P に関する C a m i l l e シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (t o r r)	撹拌 (r p m)
1	5	2 4 5	7 6 0	0
2	5	2 4 5	7 6 0	5 0
3	3 0	2 6 5	7 6 0	5 0
4	3	2 6 5	9 0	5 0
5	1 1 0	2 9 0	9 0	5 0
6	5	2 9 0	3	2 5
7	1 1 0	2 9 0	3	2 5

20

30

【 0 1 9 4 】

【表 1 0】

例 7 J 及び例 7 K に関する C a m i l l e シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (t o r r)	撹拌 (r p m)
1	5	2 4 5	7 6 0	0
2	5	2 4 5	7 6 0	5 0
3	3 0	2 6 5	7 6 0	5 0
4	3	2 6 5	9 0	5 0
5	1 1 0	2 9 0	9 0	5 0
6	5	2 9 0	2	2 5
7	1 1 0	2 9 0	2	2 5

40

【 0 1 9 5 】

【表 11】

例 7 I 及び例 7 L に関する Camille シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	1	25
7	110	290	1	25

10

## 【0196】

得られたポリマーをフラスコから回収し、油圧式チョッパーを用いて細断し、6 mm の篩サイズに粉碎した。各粉碎ポリマーのサンプルを、60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で 25 における 0.5 g / 100 ml の濃度でのインヘレント粘度測定に、蛍光 X 線による触媒レベル (Sn) 測定に及び透過分光分析法によるカラー値 ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) の測定に供した。ポリマー組成は、 $^1\text{H}$  NMR によって得た。サンプルを、Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS - 800) を用いた熱安定性及び溶融粘度試験に供した。

20

## 【0197】

以下の表は、この例のポリエステルに関する実験データを示す。データは、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールが増加すると、インヘレント粘度が一定の場合はガラス転移温度がほぼ直線的に上昇することを示す。図 3 はまた、 $T_g$  が組成及びインヘレント粘度に左右されることを示す。

## 【0198】

【表 12】

表 V I I  
インヘレント粘度及び組成の関数としてのガラス転移温度

例	TMCD モル%	シス TMCD%	IV (dL/g)	Tg (°C)	260°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	275°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	290°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)
A	20	51.4	0.72	109	11356	19503	5527
B	19.1	51.4	0.60	106	6891	3937	2051
C	19	53.2	0.64	107	8072	4745	2686
D	18.8	54.4	0.70	108	14937	8774	4610
E	17.8	52.4	0.50	103	3563	1225	883
F	17.5	51.9	0.75	107	21160	10877	5256
G	22.8	53.5	0.69	109	NA	NA	NA
H	22.7	52.2	0.68	108	NA	NA	NA
I	23.4	52.4	0.73	111	NA	NA	NA
J	23.3	52.9	0.71	111	NA	NA	NA
K	23.3	52.4	0.74	112	NA	NA	NA
L	23.2	52.5	0.74	112	NA	NA	NA
M	23.1	52.5	0.71	111	NA	NA	NA
N	22.8	52.4	0.73	112	NA	NA	NA
O	22.7	53	0.69	112	NA	NA	NA
P	22.7	52	0.70	111	NA	NA	NA

NA=入手不可

【0199】

例 8

この例は、本発明のポリエステル製造に使用した 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール量の、ポリエステルのガラス転移温度に対する影響を示す。この例において製造したポリエステルは全て、25モル%より多く且つ40モル%未満の 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む。

【0200】

テレフタル酸ジメチル、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを、500ml の一口丸底フラスコ中に量り入れた。2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール出発原料についての NMR 分析は、53 / 47 のシス / トランス比を示した。この例のポリエステルは、グリコール / 酸比 1.2 / 1 で製造し、過剰は全て 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールによるものであった。最終ポリマー中の錫が 300 ppm となるように、十分なジブチル錫オキシド触媒を加えた。フラスコを、真空低下機能を用いて 0.25 mmHg 窒素パージ下に置いた。フラスコを 200 の Belmont 金属浴中に浸漬し、反応体の溶融後に 200 RPM で撹拌した。約 2.5 時間後、温度を 210 に上昇させ、これらの条件を更に 2 時間保持した。温度を 285 まで上昇させ（約 25 分で）、圧力を 5 分にわたって 0.3 mmHg まで低下させた。粘度の増加につれて撹拌を減少させた。使用した最小撹拌は 15 RPM であった。目標インヘレント粘度を得るために、総重合時間を変えた。重合の完了後、Belmont 金属浴を下げ、ポリマーをそのガラス転移温度未満まで冷却させた。約 30 分後、フラスコを Belmont 金属浴中に

再び浸漬し（温度はこの30分の待機間に295℃まで増加していた）、ポリマー塊を、ガラスフラスコから離れるまで加熱した。ポリマー塊を、ポリマーが冷めるまでフラスコ中で中間レベルで撹拌した。ポリマーをフラスコから取り出し、3mmの篩を通るように粉碎した。32モル%の目標組成を有する下記のコポリエステルを製造するために、この方法に変更を行った。

#### 【0201】

インヘレント粘度は、前述の「測定方法」の部分において記載したようにして測定した。ポリエステル組成は、「測定方法」の部分において前に説明したようにして<sup>1</sup>H NMRによって測定した。ガラス転移温度は、DSCによって、20℃/分の速度で急冷後の第2加熱を用いて測定した。

10

#### 【0202】

以下の表は、この例のポリエステルに関する実験データを示す。図3はまた、T<sub>g</sub>が組成及びインヘレント粘度に左右されることを示す。データは、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールレベルが増加すると、インヘレント粘度が一定の場合はガラス転移温度がほぼ直線的に上昇することを示す。

#### 【0203】

#### 【表13】

表V I I I  
インヘレント粘度及び組成の関数としてのガラス転移温度

20

例	TMCD モル%	シス TMCD%	IV (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	260°Cに おけるη <sub>0</sub> (ポアズ)	275°Cに おけるη <sub>0</sub> (ポアズ)	290°Cに おけるη <sub>0</sub> (ポアズ)
A	32.2	51.9	0.71	118	29685	16074	8522
B	31.6	51.5	0.55	112	5195	2899	2088
C	31.5	50.8	0.62	112	8192	4133	2258
D	30.7	50.7	0.54	111	4345	2434	1154
E	30.3	51.2	0.61	111	7929	4383	2261
F	30.0	51.4	0.74	117	31476	17864	8630
G	29.0	51.5	0.67	112	16322	8787	4355
H	31.1	51.4	0.35	102	NA	NA	NA

30

NA=入手不可

#### 【0204】

#### 例9

この例は、本発明のポリエステルの製造に使用した2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールの量の、ポリエステルのガラス転移温度に対する影響を示す。この例において製造したポリエステルは、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40モル%又はそれ以上の量で含む。

40

#### 【0205】

#### 例A～例AC

これらのポリエステルは、エステル交換反応と重縮合反応を別の段階で実施することによって製造した。エステル交換の実験は、連続温度上昇（CTR）反応器中で行った。CTRは、単一軸羽根撹拌機を装着し、電気加熱マントルで覆い且つ加熱充填還流凝縮カラム(reflux condenser column)を装着した3000mlガラス反応器であった。反応器に

50

、テレフタル酸ジメチル 777 g、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール 375 g、シクロヘキサジメタノール 317 g 及びブチル錫トリス - 2 - エチルヘキサノエート 1.12 g (最終ポリマー中の錫金属は 200 ppm となるであろう) を装填した。加熱マントルを手動で出力 100 % に設定した。整定値及びデータ収集は、Camille プロセス制御システムによって容易にした。反応体が溶融したら、撹拌を開始し、ゆっくりと 250 rpm まで増加させた。反応器の温度が、実行時間につれて徐々に上昇した。収集したメタノールの重量をはかりによって記録した。メタノールの発生が停止した時点で又は事前に選択した 260 のより低い温度において反応を停止させた。オリゴマーを窒素パージによって排出し、室温に冷却した。オリゴマーを液体窒素によって凍結させ、500 ml の丸底フラスコ中に量り入れるのに十分に小さい断片に破壊した。

10

## 【0206】

重縮合反応においては、500 ml の丸底フラスコに、前記で製造したオリゴマー 150 g を装填した。フラスコにはステンレス鋼撹拌機及びポリマーヘッドを装着した。ガラス製品をハーフモルポリマーリグ (half mole polymer rig) 上にセットし、Camille シーケンスを開始した。オリゴマーが溶融したら、撹拌機をフラスコの底から 1 回転の位置に合わせた。これらの例に関する、Camille ソフトウェアによって制御された温度 / 圧力 / 撹拌速度シーケンスを、以下の表に報告する (以下に特に断らない限り)。

## 【0207】

## 【表 14】

20

重縮合反応に関する Camille シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	撹拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	6	25
7	110	290	6	25

30

## 【0208】

## 【表 15】

例 A、C、R、Y、AB、AC に関する Camille シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	撹拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	290	90	50
6	5	290	6	25
7	110	290	6	25

40

50

## 【 0 2 0 9 】

例 B、D、F の場合は、段階 7 において時間が 8 0 分である以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。例 G 及び J の場合は、段階 7 において時間が 5 0 分である以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。例 L の場合は、段階 7 において時間が 1 4 0 分である以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。

## 【 0 2 1 0 】

## 【表 1 6】

例 E に関する Camille シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	撹拌 (rpm)
1	5	2 4 5	7 6 0	0
2	5	2 4 5	7 6 0	5 0
3	3 0	2 6 5	7 6 0	5 0
4	3	2 6 5	9 0	5 0
5	1 1 0	3 0 0	9 0	5 0
6	5	3 0 0	7	2 5
7	1 1 0	3 0 0	7	2 5

10

20

## 【 0 2 1 1 】

例 I の場合は、段階 6 及び 7 において真空が 8 トルである以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。例 O の場合は、段階 6 及び 7 において真空が 6 トルである以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。例 P の場合は、段階 6 及び 7 において真空が 4 トルである以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。例 Q の場合は、段階 6 及び 7 において真空が 5 トルである以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。

## 【 0 2 1 2 】

## 【表 1 7】

30

例 H に関する Camille シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	撹拌 (rpm)
1	5	2 4 5	7 6 0	0
2	5	2 4 5	7 6 0	5 0
3	3 0	2 6 5	7 6 0	5 0
4	3	2 6 5	9 0	5 0
5	1 1 0	2 8 0	9 0	5 0
6	5	2 8 0	5	2 5
7	1 1 0	2 8 0	5	2 5

40

## 【 0 2 1 3 】

例 U 及び A A の場合は、段階 6 及び 7 において真空が 6 トルである以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。例 V 及び X の場合は、段階 6 及び 7 において真空が 6 トルであり且つ撹拌速度が 1 5 r p m である以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。例 Z の場合は、段階 6 及び 7 において撹拌速度が 1 5 r p m である以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。

## 【 0 2 1 4 】

50

## 【表 18】

## 例Kに関するCamilleシーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (torr)	撹拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	90	50
5	110	300	90	50
6	5	300	6	15
7	110	300	6	15

10

## 【0215】

例Mの場合は、段階6及び7において真空が8トルである以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。例Nの場合は、段階6及び7において真空が7トルである以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。

20

## 【0216】

## 【表 19】

## 例S及びTに関するCamilleシーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (torr)	撹拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	5	290	6	25
5	110	290	6	25

30

## 【0217】

得られたポリマーをフラスコから回収し、油圧式チョッパーを用いて細断し、6mmの篩サイズに粉碎した。各粉碎ポリマーのサンプルを、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中で25℃における0.5g/100mlの濃度でのインヘレント粘度測定に、蛍光X線による触媒レベル (Sn) 測定に及び透過分光分析法によるカラー値 ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) の測定に供した。ポリマー組成は、 $^1\text{H}$  NMRによって得た。サンプルを、Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS-800) を用いた熱安定性及び熔融粘度試験に供した。

40

## 【0218】

## 例AD～AK及びAT

これらの例のポリエステルは、例AD～AK及びATの場合は最終ポリマー中の目標錫量が150ppmである以外は、例A～ACに関して前述したようにして製造した。以下の表は、これらの例についてCamilleソフトウェアによって制御された温度/圧力/撹拌速度シーケンスを記載する。

## 【0219】

## 【表 2 0】

## 例AD、AF及びAHに関するCamilleシーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (torr)	撹拌 (rpm)
1	5	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	265	760	50
4	3	265	400	50
5	110	290	400	50
6	5	290	8	50
7	110	295	8	50

10

## 【0220】

ADの場合は、撹拌機速度を25rpmに変え、段階7に95分残した。

## 【0221】

## 【表 2 1】

20

## 例AEに関するCamilleシーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (torr)	撹拌 (rpm)
1	10	245	760	0
2	5	245	760	50
3	30	283	760	50
4	3	283	175	50
5	5	283	5	50
6	5	283	1.2	50
7	71	285	1.2	50

30

## 【0222】

例AKの場合は、段階7において時間が75分である以外は、前記表中の同一シーケンスを用いた。

## 【0223】



【表 2 2】

例 A G に関する C a m i l l e シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (t o r r)	撹拌 (r p m)
1	1 0	2 4 5	7 6 0	0
2	5	2 4 5	7 6 0	5 0
3	3 0	2 8 5	7 6 0	5 0
4	3	2 8 5	1 7 5	5 0
5	5	2 8 5	5	5 0
6	5	2 8 5	4	5 0
7	2 2 0	2 9 0	4	5 0

10

【 0 2 2 4】

【表 2 3】

例 A I に関する C a m i l l e シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (t o r r)	撹拌 (r p m)
1	5	2 4 5	7 6 0	0
2	5	2 4 5	7 6 0	5 0
3	3 0	2 6 5	7 6 0	5 0
4	3	2 6 5	9 0	5 0
5	1 1 0	2 8 5	9 0	5 0
6	5	2 8 5	6	5 0
7	7 0	2 9 0	6	5 0

20

30

【 0 2 2 5】

【表 2 4】

例 A J に関する C a m i l l e シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (℃)	真空 (t o r r)	撹拌 (r p m)
1	5	2 4 5	7 6 0	0
2	5	2 4 5	7 6 0	5 0
3	3 0	2 6 5	7 6 0	5 0
4	3	2 6 5	9 0	5 0
5	1 1 0	2 9 0	9 0	5 0
6	5	2 9 0	6	2 5
7	1 1 0	2 9 5	6	2 5

40

【 0 2 2 6】

例 A L ~ A S

テレフタル酸ジメチル、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び 2, 2, 4, 4 - テ

50

トラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールを、500 ml の一口丸底フラスコ中に量り入れた。この例のポリエステルは、グリコール / 酸比 1 . 2 / 1 で製造し、過剰は全て 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールによるものであった。最終ポリマー中の錫が 300 ppm となるように、十分なジブチル錫オキシド触媒を加えた。フラスコを、真空低下機能を用いて 0 . 2 S C F C 窒素バージ下に置いた。フラスコを 200 の B e l m o n t 金属浴中に浸漬し、反応体の溶融後に 200 R P M で撹拌した。約 2 . 5 時間後、温度を 210 に上昇させ、これらの条件を更に 2 時間保持した。温度を 285 まで上昇させ ( 約 25 分で ) 、圧力を 5 分にわたって 0 . 3 m m H g まで低下させた。粘度の増加につれて撹拌を減少させた。使用した最小撹拌は 15 R P M であった。目標インヘレント粘度を得るために、総重合時間を変えた。重合の完了後、B e l m o n t 金属浴を下げ、ポリマーをそのガラス転移温度未満まで冷却させた。約 30 分後、フラスコを B e l m o n t 金属浴中に再び浸漬し ( 温度はこの 30 分の待機のために 295 まで増加していた ) 、ポリマー塊を、ガラスフラスコから離れるまで加熱した。ポリマー塊を、ポリマーが冷めるまでフラスコ中で中間レベルで撹拌した。ポリマーをフラスコから取り出し、3 mm の篩を通るように粉碎した。45 モル % の目標組成を有する下記のコポリエステルを製造するために、この方法に変更を行った。

10

## 【 0 2 2 7 】

インヘレント粘度は、前述の「測定方法」の部分において記載したようにして測定した。ポリエステルの組成は、「測定方法」の部分において前に説明したようにして<sup>1</sup>H N M R によって測定した。ガラス転移温度は、D S C によって、20 / 分の速度で急冷後の第 2 加熱を用いて測定した。

20

## 【 0 2 2 8 】

以下の表は、この例のポリエステルに関する実験データを示す。データは、2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールのレベルが増加すると、インヘレント粘度が一定の場合はガラス転移温度がほぼ直線的に上昇することを示す。図 3 はまた、T g が組成及びインヘレント粘度に左右されることを示す。

## 【 0 2 2 9 】

【表 2 5】

表 1 X  
 インヘレント粘度及び組成の関数としてのガラス転移温度

例	TMCD モル%	シス TMCD%	IV (dL/g)	Tg (°C)	260°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	275°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	290°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)
A	43.9	72.1	0.46	131	NA	NA	NA
B	44.2	36.4	0.49	118	NA	NA	NA
C	44	71.7	0.49	128	NA	NA	NA
D	44.3	36.3	0.51	119	NA	NA	NA
E	46.1	46.8	0.51	125	NA	NA	NA
F	43.6	72.1	0.52	128	NA	NA	NA
G	43.6	72.3	0.54	127	NA	NA	NA
H	46.4	46.4	0.54	127	NA	NA	NA
I	45.7	47.1	0.55	125	NA	NA	NA
J	44.4	35.6	0.55	118	NA	NA	NA
K	45.2	46.8	0.56	124	NA	NA	NA
L	43.8	72.2	0.56	129	NA	NA	NA
M	45.8	46.4	0.56	124	NA	NA	NA
N	45.1	47.0	0.57	125	NA	NA	NA
O	45.2	46.8	0.57	124	NA	NA	NA
P	45	46.7	0.57	125	NA	NA	NA
Q	45.1	47.1	0.58	127	NA	NA	NA
R	44.7	35.4	0.59	123	NA	NA	NA
S	46.1	46.4	0.60	127	NA	NA	NA
T	45.7	46.8	0.60	129	NA	NA	NA
U	46	46.3	0.62	128	NA	NA	NA
V	45.9	46.3	0.62	128	NA	NA	NA
X	45.8	46.1	0.63	128	NA	NA	NA
Y	45.6	50.7	0.63	128	NA	NA	NA
Z	46.2	46.8	0.65	129	NA	NA	NA

NA = 入手不可

【0 2 3 0】

【表 2 6】

表 1 X (続き)  
 インヘレント粘度及び組成の関数としてのガラス転移温度

例	TMCD モル%	シス TMCD%	IV (dL/g)	Tg (°C)	260°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	275°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	290°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)
AA	45.9	46.2	0.66	128	NA	NA	NA
AB	45.2	46.4	0.66	128	NA	NA	NA
AC	45.1	46.5	0.68	129	NA	NA	NA
AD	46.3	52.4	0.52	NA	NA	NA	NA
AE	45.7	50.9	0.54	NA	NA	NA	NA
AF	46.3	52.6	0.56	NA	NA	NA	NA
AG	46	50.6	0.56	NA	NA	NA	NA
AH	46.5	51.8	0.57	NA	NA	NA	NA
AI	45.6	51.2	0.58	NA	NA	NA	NA
AJ	46	51.9	0.58	NA	NA	NA	NA
AK	45.5	51.2	0.59	NA	NA	NA	NA
AL	45.8	50.1	0.624	125	NA	NA	7696
AM	45.7	49.4	0.619	128	NA	NA	7209
AN	46.2	49.3	0.548	124	NA	NA	2348
AP	45.9	49.5	0.72	128	76600	40260	19110
AQ	46.0	50	0.71	131	68310	32480	17817
AR	46.1	49.6	0.383	117	NA	NA	387
AS	45.6	50.5	0.325	108	NA	NA	NA
AT	47.2	NA	0.48	NA	NA	NA	NA

NA = 入手不可

## 【0231】

## 例 10

この例は、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール異性体の型 (シス又はトランス) の優位性の、ポリエステルガラス転移温度に対する影響を示す。

## 【0232】

テレフタル酸ジメチル、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを、500 ml の一口丸底フラスコ中に量り入れた。この例のポリエステルは、グリコール / 酸比 1.2 / 1 で製造し、過剰は全て 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールによるものであった。最終ポリマー中の錫が 300 ppm となるように、十分なジブチル錫オキシド触媒を加えた。フラスコを、真空低下機能を用いて 0.25 SCFC 窒素バージ下に置いた。フラスコを 200 の Belmont 金属浴中に浸漬し、反応体の溶融後に 200 RPM で撹拌した。約 2.5 時間後、温度を 210 に上昇させ、これらの条件を更に 2 時間保持した。温度を 285 まで上昇させ (約 25 分で)、圧力を 5 分にわたって 0.3 mmHg まで低下させた。粘度の増加につれて撹拌を減少させた。使用した最小撹拌は 15 RPM であった。目標インヘレント粘度を得るために、総重合時間を変えた。重合の完了後、Belmont 金属浴を下げ、ポリマーをそのガラス転移温度未満まで冷却させた。約 30 分後、フ

ラスコを Belmont 金属浴中に再び浸漬し（温度はこの 30 分の待機のために 295 まで増加していた）、ポリマー塊を、ガラスフラスコから離れるまで加熱した。ポリマー塊を、ポリマーが冷めるまでフラスコ中で中間レベルで撹拌した。ポリマーをフラスコから取り出し、3 mm の篩を通るように粉碎した。45 モル % の目標組成を有する下記のコポリエステルを製造するために、この方法に変更を行った。

【0233】

インヘレント粘度は、前述の「測定方法」の部分において記載したようにして測定した。ポリエステルの組成は、「測定方法」の部分において前に説明したようにして  $^1\text{H}$  NMR によって測定した。ガラス転移温度は、DSC によって、20 / 分の速度で急冷後の第 2 加熱を用いて測定した。

10

【0234】

以下の表は、この例のポリエステルに関する実験データを示す。データは、シス 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールが、インヘレント粘度が一定の場合には、ガラス転移温度の増加において、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約 2 倍有効であることを示す。

【0235】

【表 27】

表X  
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/トランス組成のT<sub>g</sub>に対する影響

例	TMCD モル%	IV (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	260°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	275°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	290°Cに おける $\eta_0$ (ポアズ)	シス TMCD%
A	45.8	0.71	119	N. A.	N. A.	N. A.	4.1
B	43.2	0.72	122	N. A.	N. A.	N. A.	22.0
C	46.8	0.57	119	26306	16941	6601	22.8
D	43.0	0.67	125	55060	36747	14410	23.8
E	43.8	0.72	127	101000	62750	25330	24.5
F	45.9	0.533	119	11474	6864	2806	26.4
G	45.0	0.35	107	N. A.	N. A.	N. A.	27.2
H	41.2	0.38	106	1214	757	N. A.	29.0
I	44.7	0.59	123	N. A.	N. A.	N. A.	35.4
J	44.4	0.55	118	N. A.	N. A.	N. A.	35.6
K	44.3	0.51	119	N. A.	N. A.	N. A.	36.3
L	44.0	0.49	128	N. A.	N. A.	N. A.	71.7
M	43.6	0.52	128	N. A.	N. A.	N. A.	72.1
N	43.6	0.54	127	N. A.	N. A.	N. A.	72.3
O	41.5	0.58	133	15419	10253	4252	88.7
P	43.8	0.57	135	16219	10226	4235	89.6
Q	41.0	0.33	120	521	351	2261	90.4
R	43.0	0.56	134	N. A.	N. A.	N. A.	90.6
S	43.0	0.49	132	7055	4620	2120	90.6
T	43.1	0.55	134	12970	8443	3531	91.2
U	45.9	0.52	137	N. A.	N. A.	N. A.	98.1

N A=入手不可

## 【0236】

## 例 11

この例は、テレフタル酸ジメチル残基100モル%、1, 4-シクロヘキサジメタノール残基55モル%及び2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基45モル%を含むコポリエステルの製造を示す。

## 【0237】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した500mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル97.10g(0.5モル)、1, 4-シクロヘキサジメタノール52.46g(0.36モル)、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール34.07g(0.24モル)及びジブチル錫オキシド0.0863g(300ppm)の混合物を入れた。このフラスコを、既に200℃に加熱してあるWood金属浴に入れた。フラスコの内容物を200℃で1時間加熱し、次いで温度を210℃まで上昇させた。反応混合物を210℃に2時間保持し、次いで30分で290℃まで昇温させた。290℃に達したら、次の3~5分にわたって、0.01psigの真空を徐々に適用し

た。全真空（0.01psig）を合計約45分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は125、インヘレント粘度は0.64dL/gであった。

【0238】

#### 例12（比較例）

この例は、100%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールをベースとするポリエステルが遅い半結晶化時間を有することを示す。

【0239】

表XIに示した性質を有する、テレフタル酸及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールのみをベースとするポリエステルの、例1Aに記載した方法と同様な方法で製造した。このポリエステルは、300ppmのジブチル錫オキシドを用いて生成した。2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールのトランス/シス比は65/35であった。

【0240】

フィルムを、粉碎ポリマーから320においてプレスした。メルトからの半結晶化時間の測定を、10ずつ温度を増加させながら220~250の温度において行った。この測定値を表XIに報告する。各サンプルについて最も速い半結晶化時間は、温度の関数としての半結晶化時間の最小値とした。このポリエステルの最も速い半結晶化時間は約1300分である。この値は、テレフタル酸及び1,4-シクロヘキサジメタノールのみをベースとするポリエステル（PCT）（コモノマー改質なし）が、図1に示すように極めて短い半結晶化時間（<1分）を有するという事実と対照をなす。

【0241】

【表28】

表XI  
半結晶化時間（分）

コモノマー (モル%)	IV (dl/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	220°C (分)	230°C (分)	240°C (分)	250°C (分)
100モル% F	0.63	170.0	330	3291	3066	1303	1888

表中、Fは2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール（トランス/シス65/35）である。

【0242】

前述の関連実施例におけるデータの比較から、本発明のポリエステルは、ガラス転移温度、密度、遅い結晶化速度、溶融粘度及び靱性に関して、市販のポリエステルよりも明らかに優れていることが明確にわかる。

【0243】

本発明を、本明細書中に開示した実施態様に関して詳述したが、当然のことながら、本発明の精神及び範囲内で変動及び変更が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0244】

【図1】改質PCTコポリエステルの最も速い半結晶化時間に対するコモノマーの影響を示すグラフである。

【図2】ノッチ付きアイゾッド衝撃強度試験（ASTM D256，厚さ1/8in，ノッチ10mil）における脆性-延性遷移温度（T<sub>bd</sub>）に対するコモノマーの影響を示すグラフである。

【図 3】コポリエステルのガラス転移温度 ( $T_g$ ) に対する 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール組成の影響を示すグラフである。

【図 1】

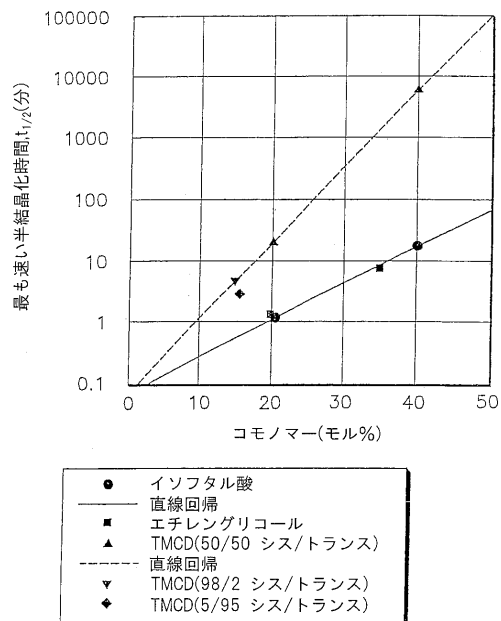


Fig.1

【図 2】

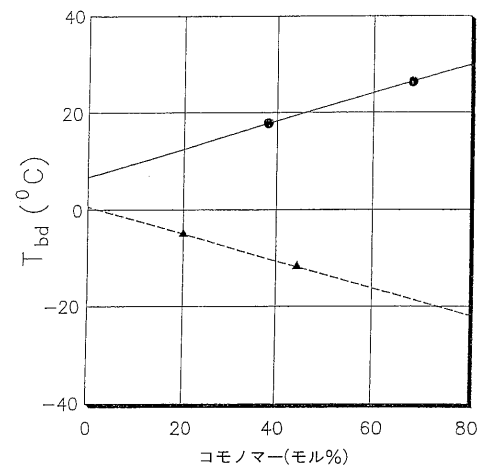
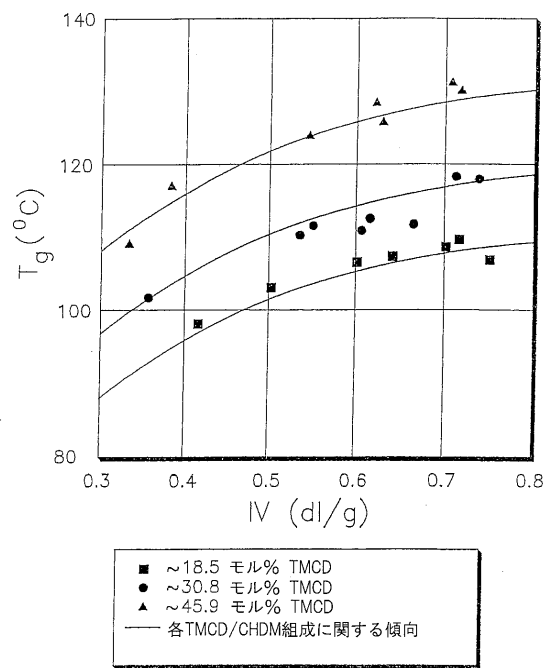


Fig.2



【 図 3 】

*Fig. 3*

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/011700

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. A61M1/14 C08G63/199		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61M C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200377 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 2003-826734 XP002392337 & KR 2003 054 611 A (KOLON IND INC) 2 July 2003 (2003-07-02) abstract	1-62
Y	US 6 043 322 A (SCOTT ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) column 11, line 28 - line 30; tables 1-4 column 11, line 38 - line 41 column 11, line 63 - line 65 column 12, line 5 - line 7 column 13, line 37 - line 41 ----- -/--	1-62
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 July 2006		10/08/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Lohner, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/011700

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 313 777 A (ELAM EDWARD U ET AL) 11 April 1967 (1967-04-11) column 1, line 34 - line 42; claims 1,6-9 -----	1-62
Y	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; COOVER, HARRY W., JR. ET AL: "Copolyester molding composition" XP002391844 retrieved from STN Database accession no. 73:46206 abstract -----	1-62

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/011700

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 2003054611	A	02-07-2003	NONE	
US 6043322	A	28-03-2000	NONE	
US 3313777	A	11-04-1967	DE 1495559 A1 GB 962913 A	10-04-1969 08-07-1964

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/738,869  
(32)優先日 平成17年11月22日(2005.11.22)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 60/739,058  
(32)優先日 平成17年11月22日(2005.11.22)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 60/750,547  
(32)優先日 平成17年12月15日(2005.12.15)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 60/750,682  
(32)優先日 平成17年12月15日(2005.12.15)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 60/750,692  
(32)優先日 平成17年12月15日(2005.12.15)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 60/750,693  
(32)優先日 平成17年12月15日(2005.12.15)  
(33)優先権主張国 米国(US)

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

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 クローフォード, エメット ダッドリー  
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 ポーター, デイビッド スコット  
アメリカ合衆国, テネシー 37617, ブラウンビル, グラスゴー レーン 365

(72)発明者 コネル, ゲーリー ウェイン  
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

Fターム(参考) 4J002 BC03X BC06X BG04X BG06X BN15X CF03W CG01X CH00X CH07X CH09X

CL00X CM04X CN01X CN03X GD00 GT00

4J029 AA03 AB01 AB07 AC01 AC02 AD01 AD07 AD08 AE01 BA03

BA04 BA05 BD02 BD04A CB06A HA01 HB01 JF371