

(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2008-518083

(P2008-518083A)

(43) 公表日 平成20年5月29日 (2008.5.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/18 (2006.01)	C O 8 G 63/18	4 F 2 0 7
C08L 67/02 (2006.01)	C O 8 L 67/02	4 J 0 0 2
C08K 5/521 (2006.01)	C O 8 K 5/521	4 J 0 2 9
B29C 47/00 (2006.01)	B 2 9 C 47/00	
B29K 67/00 (2006.01)	B 2 9 K 67/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-538963 (P2007-538963)	(71) 出願人	594055158
(86) (22) 出願日	平成17年10月12日 (2005.10.12)		イーストマン ケミカル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成19年6月26日 (2007.6.26)		アメリカ合衆国 37662 テネシー州
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/036661		キングスポート ウイルコックス ドラ
(87) 国際公開番号	W02006/049826		イブ サウス 200
(87) 国際公開日	平成18年5月11日 (2006.5.11)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	10/975, 141		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成16年10月28日 (2004.10.28)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(72) 発明者	ターナー, サム リチャード
			アメリカ合衆国, バージニア 24060
			, ブラックスバーグ, ハニーサックル ド
			ライブ 1618
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された低温衝撃強さを有する新規コポリエステル組成物

(57) 【要約】

本発明は、(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも80モル%のテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸又はイソフタル酸の1種又はそれ以上の残基を含む二酸残基；並びに(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約25～約70モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約75～約30モル%の1,3-プロパンジオール残基を含むジオール残基を含むポリエステル組成物に関する。本発明は、予期されない、改良された低温衝撃強さを有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 80 モル%のテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸又はイソフタル酸の 1 種又はそれ以上の残基を含む二酸残基；並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約 25 ~ 約 70 モル%の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 75 ~ 約 30 モル%の 1,3-プロパンジオール残基を含むジオール残基を含んでなるポリエステル組成物。

【請求項 2】

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 80 モル%のテレフタル酸残基を含む二酸残基；並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約 30 ~ 約 70 モル%の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 70 ~ 約 30 モル%の 1,3-プロパンジオール残基を含むジオール残基を含んでなるポリエステル組成物。

【請求項 3】

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 80 モル%のテレフタル酸残基を含む二酸残基；並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約 40 ~ 約 60 モル%の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 ~ 約 40 モル%の 1,3-プロパンジオール残基を含むジオール残基を含む、請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 4】

(i) テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及びイソフタル酸を含む芳香族二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 90 モル%含む二酸残基；並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約 45 ~ 約 55 モル%の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 55 ~ 約 45 モル%の 1,3-プロパンジオール残基を含むジオール残基を含む請求項 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 5】

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 90 モル%のテレフタル酸残基を含む二酸残基；並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約 45 ~ 約 55 モル%の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 55 ~ 約 45 モル%の 1,3-プロパンジオール残基を含むジオール残基を含む請求項 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 6】

前記ジオール残基がエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール A 及びポリアルキレングリコールから選ばれた 1 種又はそれ以上のジオールを 0 ~ 60 モル%含む請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 7】

前記ジオール残基がエチレングリコールを含む請求項 6 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 8】

前記ジオール残基が 0.1 ~ 45 モル%のエチレングリコール残基を含む請求項 1 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

ポリエステルを総重量に基づき、約 0.01 ~ 約 10.0 重量%を構成する 1 種又はそれ以上の分岐剤を含む請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 10】

ポリエステルの総重量に基づき、約 0.05 ~ 約 5 重量%を構成する 1 種又はそれ以上の分岐剤を含む請求項 9 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 11】

前記分岐モノマー残基が、前記ポリエステルの総重量に基づき、約 0.01 ~ 約 1 重量%の 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 1 種又はそれ以上のモノマーを含む請求項 10 に記載のポリエステル組成物。

10

【請求項 12】

前記分岐モノマー残基が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又はトリメシンの 1 種又はそれ以上の残基を約 0.1 ~ 約 0.7 モル%含む請求項 11 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 13】

1 種又はそれ以上の可塑剤を含む請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 14】

前記ポリエステル組成物の総重量に基づき、約 5 ~ 40 重量%の難燃剤を含む請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

20

【請求項 15】

リン系化合物からなる群から選ばれた 1 種又は難燃剤を含む請求項 14 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 16】

1 種又はそれ以上のリン酸のモノエステル、ジエステル又はトリエステルを含む請求項 15 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 17】

前記ポリエステルが非晶質である請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 18】

前記ポリエステルが 0.4 ~ 1.4 dL/g のインヘレント粘度を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

30

【請求項 19】

前記ポリエステルが、ASTM 法 256 によって 1/8 インチの成形バーを用いて測定した場合に、0 °において 15 ft-lb/インチのノッチ付きアイゾッド衝撃強さ値を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 20】

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 80 モル%のテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸又はイソフタル酸の 1 種又はそれ以上の残基を含む二酸残基；並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約 25 ~ 約 70 モル%の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 75 ~ 約 30 モル%の 1,3-プロパンジオール残基を含むジオール残基を含むポリエステル組成物を押出又はカレンダー成形する工程を含んでなるフィルム又はシートの製造方法。

40

【請求項 21】

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 80 モル%のテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸又はイソフタル酸の 1 種又はそれ以上の残基を含む二酸残基；並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約 30 ~ 約 70 モル%の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基及びジオール残基の総モルに基づき約 70 ~ 約 30 モル%の 1,3

50

- プロパンジオール残基を含むジオール残基
を更に含むポリエステル組成物を含んでなるフィルム又はシート。

【請求項 2 2】

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 8 0 モル % のテレフタル酸残基を含む二酸残基；並びに

(i i) ジオール残基の総モルに基づき、約 4 0 ~ 約 6 0 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 6 0 ~ 約 4 0 モル % の 1 , 3 - プロパンジオール残基を含むジオール残基
を更に含むポリエステル組成物を含んでなるフィルム又はシート。

【請求項 2 3】

(i) テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸及びイソフタル酸を含む芳香族二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 9 0 モル % 含む二酸残基；並びに

(i i) ジオール残基の総モルに基づき、約 4 5 ~ 約 5 5 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 5 5 ~ 約 4 5 モル % の 1 , 3 - プロパンジオール残基を含むジオール残基
を含む請求項 2 1 又は 2 2 に記載のフィルム又はシート。

【請求項 2 4】

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 9 0 モル % のテレフタル酸残基を含む二酸残基；並びに

(i i) ジオール残基の総モルに基づき、約 4 5 ~ 約 5 5 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び、ジオール残基の総モルに基づき、約 5 5 ~ 約 4 5 モル % の 1 , 3 - プロパンジオール残基を含むジオール残基
を含む請求項 2 3 に記載のフィルム又はシート。

【請求項 2 5】

前記ジオール残基がエチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 8 - オクタンジオール、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール、2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール、1 , 3 - シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール A 及びポリアルキレングリコールから選ばれた 1 種又はそれ以上のジオールを 0 ~ 4 5 モル % 含む請求項 2 1 又は 2 2 に記載のフィルム又はシート。

【請求項 2 6】

前記ジオール残基がエチレングリコールを含む請求項 2 5 に記載のフィルム又はシート。

【請求項 2 7】

前記ジオール残基が約 0 . 1 ~ 4 5 モル % のエチレングリコールを含む請求項 2 6 に記載のフィルム又はシート。

【請求項 2 8】

ポリエステルの総重量に基づき、約 0 . 0 1 ~ 約 1 0 . 0 重量 % を構成する 1 種又はそれ以上の分岐剤を更に含む請求項 2 1 又は 2 2 に記載のポリエステル組成物を含むフィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール (C H D M) 及び 1 , 3 - プロパンジオール (P D) と芳香族二酸との組合せを含む新規コポリエステルに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

テレフタル酸と種々の比の C H D M 及びエチレングリコールとを基材とするコポリエステルはプラスチック市場でよく知られている。非特許文献 1。テレフタル酸、エチレン

10

20

30

40

50

リコール及び 1, 3 - プロパンジオールの非晶質ポリエステルも非特許文献 2 に記載されている。

【0003】

特許文献 1 は、ポリエステルの結晶化挙動がホモポリマーと実質的に同じであるならば、共重合モノマーに由来する少量の、10 モル%未満のポリマー反復単位で改質することができるポリ(1, 3 - プロパンジオールテレフタレート)、T(PD)を記載している。特許文献 1 は、ポリ(1, 3 - プロパンジオールテレフタレート)及び 1, 3 - プロパンジオールと約 20 重量%のコモノマーとのコポリマー並びに特定の核形成促進剤を含むフィルム層を記載している。エチレングリコール及び/又は CHDM を含む T(PD)のコポリマーは、包装材料の製造において有用であると記載されている。

10

【0004】

一般に、非晶質(amorphous)コポリエステルは、多くの用途に望ましい性質の組合せを有することが知られている。これらの性質は、優れた透明度及び色、靱性、加工し易さ、及び耐薬品性を含む。従って、このようなコポリエステルは、押出シート、包装材料及び医療機器用部品などの製造に有用である。

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 6, 482, 484 号明細書

【非特許文献 1】S. Richard Turner, Robert W. Seymour, John R. Dombroski, "Amorphous and Crystalline Polyesters Based on 1, 4 - Cyclohexanedi methanol", "Modern Polyesters", Chapter 7, J. Schiers 及び Timothy Long 編, John Wiley & Sons, (2003)

20

【非特許文献 2】J. W. Lee, S. W. Lee, B. Lee and M. Ree, Macromol. Chem. Phys. 202 頁(2001)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、多くの用途は低温衝撃強さの改良を必要とし; 従って、ノッチ付きアイゾッド衝撃値によって測定した場合に増大した耐低温衝撃性を有する非晶質コポリエステルに対するポリエステル業界における要求は満たされていない。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

(i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも 80 モル%、好ましくは 90 モル%の、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸又はイソフタル酸の 1 種又はそれ以上の残基を含む二酸残基; 並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約 25 ~ 約 70 モル%、好ましくは約 30 ~ 70 モル%、より好ましくは約 40 ~ 約 60 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールの残基及び約 75 ~ 約 30 モル%、好ましくは約 70 ~ 約 30 モル%、より好ましくは約 60 ~ 40 モル%の 1, 3 - プロパンジオールの残基を含むジオール残基を含むコポリエステル組成物に関する。

40

【0008】

好ましい実施態様は、少なくとも 80 モル%、好ましくは少なくとも 90 モル%、更に好ましくは 100 モル%のテレフタル酸残基、約 40 ~ 約 60 モル%、好ましくは約 45 ~ 55 モル%の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール及び約 60 ~ 約 40 モル%、好ましくは約 55 ~ 45 モル%の 1, 3 - プロパンジオールを含むコポリエステル組成物である。

【0009】

本明細書中に記載したコポリエステル組成物の押出又はカレンダー成形によって製造さ

50

れる１種又はそれ以上のフィルム又はシートもまた好ましい。

【００１０】

これらの組成物は好ましくは一般に非晶質であり、ノッチ付きアイゾッド衝撃値によって測定した場合に増大した耐低温衝撃性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

本発明は、１，３－プロパンジオール及び／又はＣＨＤＭ並びにある種の二酸を含む組成物を包含する。

【００１２】

より詳しくは、本発明は、

(a) (i) 二酸残基の総モルに基づき、少なくとも８０モル％のテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸又はイソフタル酸の１種又はそれ以上の残基を含む二酸残基（ポリマー中の前記二酸残基の総モル百分率は１００モル％である）；並びに

(ii) ジオール残基の総モルに基づき、約２５～約７０モル％、好ましくは約３０～７０モル％、より好ましくは約４０～約６０モル％の１，４－シクロヘキサンジメタノールの残基；ジオール残基の総モルに基づき、約７５～約３０モル％、好ましくは約７０～約３０モル％、より好ましくは約６０～約４０モル％の１，３－プロパンジオールの残基を含むジオール残基（ポリマー中の前記ジオール残基の総モル％は１００モル％である）；並びにエチレングリコール、プロピレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，６－ヘキサジオール、１，８－オクタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールＡ及びポリアルキレングリコールからなる群から選ばれた０～４５モル％の１種又はそれ以上のジオール；更に場合によっては

(iii) ポリエステルの総重量に基づき、約０．０１～約１０重量％、好ましくは０．０５～約５重量％、更に好ましくは０．０５～約１重量％、そして更に好ましくは、を構成する分岐剤

を含むポリエステル

を含んでなるポリエステル組成物を提供する。

【００１３】

意外なことに、本発明は、改良された耐低温衝撃性を有するポリエステル組成物を提供する。この改良された衝撃強さ又は改良された耐衝撃性は、ＡＳＴＭ Ｄ２５６に従って１／８成形バーを用いて測定した、０における比較的大きい１５ｆｔ－ｌｂ／インチのノッチ付きアイゾッド衝撃強さによって示される。

【００１４】

本発明のコポリエステルは好ましくは非晶質コポリエステルである。非晶質コポリエステルは、一般に、示差走査熱量測定法によって２０／分の速度で走査した場合に、実質的な融点を示さないコポリエステルと定義される。別の定義方法では、用語「非晶質コポリエステル」は一般に、溶融状態からの結晶化半時間（ｃｒｙｓｔａｌｌｉｚａｔｉｏｎ ｈａｌｆ ｔｉｍｅ）が少なくとも５分であるコポリエステルと定義される。結晶化半時間は、例えば少なくとも７分、少なくとも１０分、少なくとも１２分、少なくとも２０分及び少なくとも３０分であることができる。本明細書中で使用するポリエステルの結晶化半時間は、当業者によく知られた方法を用いて測定することができる。例えば、結晶化半時間は、Ｐｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒ Ｍｏｄｅｌ ＤＳＣ－２示差走査熱量計を用いて測定することができる。結晶化半時間は溶融状態から以下の方法を用いて測定する：ポリエステルの１５．０ｍｇのサンプルをアルミニウムパン中にシールし、約３２０／分の速度で２９０℃まで２分間加熱する。次いで、サンプルを直ちに、ヘリウムの存在下で約３２０／分の速度で所定の等温結晶化温度まで冷却する。等温結晶化温度は、最高結晶

10

20

30

40

50

化速度を与える、ガラス転移温度と融解温度との間の温度である。等温結晶化温度は、例えば Elias, H. Macromolecules, Plenum Press: NY, 1977, 391 頁に記載されている。結晶化半時間は、等温結晶化温度に達してから DSC 曲線上の結晶化ピーク点までの時間幅として測定される。

【0015】

特に断らない限り、本明細書及び添付した「特許請求の範囲」中に記載した成分の量、分子量のような性質、反応条件などを表す全ての数は、全ての場合に、用語「約」によって修飾されているものと理解すべきである。従って、それとは逆の指示がない限り、以下の明細書及び添付した「特許請求の範囲」に記載した数値パラメータは、本発明が得ようとする目的の性質に応じて異なり得る近似値である。最低限でも、各数値パラメータは少なくとも、報告された有効数字の数字を考慮して且つ普通の丸めを適用することによって解釈すべきである。更に、本明細書の開示及び「特許請求の範囲」において記載した範囲は、端点だけでなく全範囲を具体的に含むものとする。例えば 0 ~ 10 と記載した範囲は、0 と 10 の間の全ての整数、例えば 1、2、3、4 など、0 と 10 の間の全ての分数、例えば 1.5、2.3、4.57、6.13 など及び端点 0 及び 10 を開示するものとする。また、化学置換基に付随する範囲、例えば「C₁ ~ C₅炭化水素」は、C₁及びC₅炭化水素だけでなく、C₂、C₃及びC₄炭化水素を具体的に含み且つ開示するものとする。

10

【0016】

本発明の広範な範囲に記載している数値範囲及びパラメータが近似値であったとしても、具体例に記載した数値は、できる限り正確に報告してある。しかし、いずれの数値も、それぞれの試験測定値に見られる標準偏差から必然的に生じる若干の誤差を本質的に含む。

20

【0017】

本明細書中で使用する用語「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と1種又はそれ以上の二官能価ヒドロキシル化合物との重縮合によって製造される合成ポリマーを意味することを理解されたい。典型的には、二官能価カルボン酸はジカルボン酸であり、二官能価ヒドロキシル化合物は二価アルコール、例えばグリコール及びジオールである。本明細書中で使用する用語「残基」は、対応するモノマーを含む重縮合反応によってポリマー又は可塑剤中に組み入れられる任意の有機構造を意味する。本明細書中で使用する用語「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、ジカルボン酸残基は、ジカルボン酸モノマー若しくは関連したその酸ハライド、エステル、塩、無水物又はそれらの組合せに由来することができる。従って、本明細書中で使用する用語「ジカルボン酸」は、高分子量ポリエステルを製造するためのジオールとの重縮合プロセスにおいて有用なジカルボン酸及び関連したその酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物又はそれらの混合物を含むジカルボン酸の任意の誘導体を含むものとする。

30

【0018】

本発明のポリエステル組成物は、ジカルボン酸残基、ジオール残基及び、場合によっては分岐性モノマー (branching monomer) 残基を含むポリエステルから製造する。本発明のポリエステルは、それらは実質的に等モル比で反応する実質的に等モル比の酸残基 (100モル%) 及びジオール残基 (100モル%) を含むので、反復単位の総モルは100モル%に等しい。従って、本明細書の開示において示されるモル%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、20モル%のイソフタル酸を含むポリエステルは、ポリエステルが合計100モル%の酸残基のうちイソフタル酸残基を20モル%含むことを意味する。従って、酸残基100モルにつきイソフタル酸残基が20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1,4-シクロヘキサジメタノールを含むポリエステルは、ポリエステルが合計100モル%のジオール残基のうち1,4-シクロヘ

40

50

キサンジメタノール残基を30モル%含むことを意味する。従って、ジオール残基100モルにつき1,4-シクロヘキサジメタノール残基が30モル存在する。

【0019】

本発明のポリエステル組成物は、例えば示差走査熱量測定法(DSC)のようなよく知られた方法によって測定した場合に典型的にはガラス転移温度(本明細書中では「T_g」と略する)を示す非晶質のポリエステルを含む。

【0020】

ポリエステルの二酸残基は、二酸残基の総モルに基づき、少なくとも80モル%の1種又はそれ以上のテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸又はイソフタル酸を含む。ナフタレンジカルボン酸の種々の異性体又は異性体混合物のいずれかを用いることもできるが、1,4-、1,5-、2,6-及び2,7-異性体が好ましい。脂環式ジカルボン酸、例えば1,4-シクロヘキサジカルボン酸は純粋なシス若しくはトランス異性体として又はシス異性体とトランス異性体との混合物として存在することができる。例えばポリエステルはテレフタル酸からの二酸残基を約80~約100モル%及びイソフタル酸からの二酸残基を0~約20モル%含むことができる。

10

【0021】

ポリエステルは、また、1,4-シクロヘキサジメタノールの残基約25~約70モル%、1,3-プロパンジオールの残基30~約70モル%及び炭素数2~約20の1種又はそれ以上のジオール0~45モル%を含んでなることができるジオール残基を含む。本明細書中で使用する用語「ジオール」は、用語「グリコール」と同義であり、任意の二価アルコールを意味する。例えば、ジオール残基は、また、ジオール残基の総モルに基づき、約25~約70モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールの残基並びに30~約75モル%の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、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA及びポリアルキレングリコールから選ばれた1種又はそれ以上のジオールの残基を含むことができる。本発明のポリエステルに使用できるジオールの更なる例は、トリエチレングリコール；ポリエチレングリコール；2,4-ジメチル-2-エチル-ヘキサン-1,3-ジオール；2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール；2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール；2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール；1,3-ブタンジオール；1,5-ペンタンジオール；チオジエタノール；1,2-シクロヘキサジメタノール；1,3-シクロヘキサジメタノール；p-キシレンジオール；ビスフェノールS；又は1種若しくはそれ以上のこれらのグリコールの組合せである。脂環式ジオール、例えば、1,3-及び1,4-シクロヘキサジメタノールは、純粋なシス若しくはトランス異性体として又はシス異性体とトランス異性体との混合物として存在できる。別の例において、ジオール残基は1,4-シクロヘキサジメタノールの残基約25~約70モル%、1,3-プロパンジオールの残基約30~約75モル%及びエチレングリコールの残基約0~45モル%を含むことができる。更なる例において、ジオール残基は1,4-シクロヘキサジメタノールの残基約40~約60モル%、1,3-プロパンジオールの残基約60~約40モル%及びエチレングリコールの残基約0~約20モル%を含むことができる。別の例において、ジオール残基は1,4-シクロヘキサジメタノールの残基約55~45モル%、約45~55モル%及びエチレングリコールの残基約0~10モル%を含むことができる。更に別の例において、ジオール残基は1,4-シクロヘキサジメタノールの残基約45~約55モル%、1,3-プロパンジオールの残基約55~約45モル%を含むことができ、1,4-シクロヘキサジメタノール及び1,3-プロパンジオールの残基だけがポリエステル中に存在するジオール残基であり、二酸残基はテレフタル酸の残基を約95~約100モル%含む。1,4-シクロヘキサジメタノール及び1,3-プロパンジオールの残基のみがポリエステル中のジオール残基である

20

30

40

50

のが好ましい。

【0022】

ポリエステルは、更に、炭素数約4～約40の1種又はそれ以上の改質用二酸の残基を0～約20モル%含むこともできる。使用できる改質用ジカルボン酸の例としては、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸又はこれらの酸の2種若しくはそれ以上の混合物が挙げられる。改質用ジカルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸又はスルホイソフタル酸の1種又はそれ以上が挙げられるが、これらに限定するものではない。改質用ジカルボン酸の別の例は、フマル酸；マレイン酸；イタコン酸；1,3-シクロヘキサンジカルボン酸；ジグリコール酸；2,5-ノルボルナンジカルボン酸；フタル酸；ジフェン酸；4,4'-オキシジ安息香酸；及び4,4'-スルホニルジ安息香酸である。

10

【0023】

ポリエステルは、ポリエステルの総重量に基づき、約0.01～約10重量%、好ましくは約0.05～約5重量%、より好ましくは約0.01～1重量%の、3個又はそれ以上のカルボキシ置換基、ヒドロキシル置換基又はそれらの組合せを有する分岐モノマーの1種又はそれ以上の残基を含む。分岐性モノマーの例としては、多官能価酸又はグリコール、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。好ましくは、分岐性モノマー残基は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又はトリメシン酸の1種又はそれ以上の残基を約0.1～約0.7モル%含む。分岐性モノマーは、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。

20

【0024】

一般的な実施態様において、本発明のポリエステル組成物は、カレンダーロール上でのカレンダーフィルム及び/又はシートの製造において有用である。本発明のポリエステル組成物は、また、カレンダーポリエステルフィルムの可撓性及び軟度を増加させるために、ポリエステルの加工性を改良するために且つカレンダーロールへのポリエステルの粘着防止を助けるために、1種又はそれ以上の可塑剤を含むことができる。本発明は、また、新規ポリエステル組成物のカレンダー成形によるフィルム又はシートの製法及びこのようなカレンダー成形プロセスによって製造されるフィルム又はシートを提供する。カレンダーフィルム又はシートは典型的には、約2mil(0.05mm)～約80mil(約2mm)の範囲の厚さを有する。

30

【0025】

本発明のポリエステルのインヘレント粘度(I.V.)は一般に約0.4～約1.4dL/gであるが、他のI.V.も本発明の範囲内で考えられる。インヘレント粘度は、フェノール60重量%及びテトラクロロエタン40重量%からなる溶媒50mL当たりポリマー0.25gを用いて、25において測定したインヘレント粘度測定値を意味する。本明細書中におけるポリエステルのI.V.の基本的な測定方法は、ASTM法D2857-95に記載されたものである。優れたカレンダー成形ライン速度を得るためには、本発明のポリエステルは、好ましくは約0.55～約1.00dL/gのインヘレント粘度を有する。ポリエステル組成物が示すことができるI.V.値の他の例は、約0.55～約0.70dL/g、約0.55～約0.65dL/g、約0.60～約0.65dL/gである。

40

【0026】

ポリエステルの他に、前記ポリエステル組成物は、ポリエステルを用いてカレンダーフィルムを製造する場合に、カレンダーロールへのポリエステルの粘着防止に有効な添加剤を含むことができる。本明細書中で使用する用語「有効な(effective)」は

50

、ポリエステルが、カレンダーロールに巻き付くこともロール表面にポリエステルの過剰な層を形成することなく、カレンダーロールの間を自由に通過することを意味する。ポリエステル樹脂組成物中に使用する添加剤の量は、典型的には、ポリエステル組成物の総重量%に基づき、約0.1～約10重量%である。使用する添加剤の最適量は、当業界でよく知られた要因によって決定され、装置、材料、加工条件及びフィルム厚の違いによって異なる。添加剤レベルの別の例は約0.1～約5重量%及び約0.1～約2重量%である。本発明の添加剤の例としては、以下のものが挙げられる：脂肪酸アミド、例えばエルシルアミド及びステアロアミド；有機酸の金属塩、例えばステアリン酸カルシウム及びステアリン酸亜鉛；脂肪酸、例えばステアリン酸、オレイン酸及びパルミチン酸；脂肪酸塩；脂肪酸エステル；炭化水素ワックス、例えばパラフィンワックス、燐酸エステル、ポリエチレンワックス及びポリプロピレンワックス；化学的に改質されたポリオレフィンワックス；エステルワックス、例えばカルナバワックス；グリセリンエステル、例えばグリセロールモノ-及びジ-ステアレート；タルク；微晶質シリカ；及びアクリルコポリマー（例えば、Rohm & Haasから入手可能なPARALOID（登録商標）K175）。典型的には、添加剤は、エルシルアミド、ステアロアミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、モンタン酸、モンタン酸エステル、モンタン酸塩、オレイン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、グリセロールモノステアレート又はグリセロールジステアレートのうち1種又はそれ以上を含む。

10

20

【0027】

使用できる別の添加剤は、炭素数が18より多い脂肪酸又は脂肪酸の塩及び(i i)炭素数が18より多い脂肪酸残基及び炭素数2～約28のアルコール残基を含むエステルワックスを含む。脂肪酸又は脂肪酸塩対エステルワックスの比は1：1又はそれ以上であることができる。この実施態様において、脂肪酸又は脂肪酸塩とエステルワックスの前記比での組合せは、5%未満のヘイズ値を有するフィルム又はシートを提供するという更なる利点を与える。炭素数18又はそれ以下の脂肪酸成分を含む添加剤は比較的低分子量を有し、従って、ポリエステルと混和性になる。このような混和性添加剤は界面移行性が比較的低い表面品質を有し、不良な剥離又はヘイズの増加をもたらす。別の例において、脂肪酸又は脂肪酸塩対エステルワックスの比は2：1又はそれ以上である。

【0028】

脂肪酸はモンタン酸を含むことができ、脂肪酸の塩はモンタン酸ナトリウム塩、モンタン酸カルシウム塩又はモンタン酸リチウム塩の1種又はそれ以上を含むことができる。エステルワックスの脂肪酸残基はモンタン酸を含むことができる。エステルワックスのアルコール残基は好ましくは炭素数が2～28である。アルコールの例としてはモンタニルアルコール、エチレングリコール、ブチレングリコール、グリセロール及びペンタエリスリトールが挙げられる。添加剤は、また、塩基、例えば水酸化カルシウムで部分鹸化されたエステルワックスを含むことができる。

30

【0029】

本発明のポリエステルは、適当なジカルボン酸、エステル、無水物又は塩、適当なジオール又はジオール混合物及び分岐モノマーから、典型的な重縮合反応条件を用いて容易に製造できる。これらは、連続式、半連続式及び回分式運転モードで実施でき、種々の反応器型を使用できる。適当な反応器型の例としては、攪拌槽型、連続攪拌槽型、スラリー型、管型、ワイブドフィルム、流下膜式又は押出反応器が挙げられるが、これらに限定するものではない。本明細書中で使用する用語「連続(continuous)」は、反応体の導入と生成物の回収を同時に絶え間なく行う方法を意味する。「連続」は、方法が「回分(batch)」法に対比して実質的に又は完全に連続的であることを意味する。「連続」は、例えば始動、反応器のメンテナンス又は定期シャットダウン期間による方法の継続の通常の中断を禁止することを意味しない。本明細書中で使用する用語「回分」法は、反応体全てを反応器に添加してから、所定の反応過程に従って加工し、その間に材料の反応器への供給も反応器からの除去も行わない方法を意味する。用語「半連続(semi

40

50

continuous)」は、反応体の一部を方法の初めに装入し且つ残りの反応体を反応の進行につれて連続的に供給する方法を意味する。別法として、半連続法は、また、1種又はそれ以上の生成物を反応の進行につれて連続的に除去する以外は、全反応体を方法の初めに添加する回分法と同様な方法を含むことができる。この方法は、経済的な理由から、また、高温の反応器中に過度に長時間存在させるとポリエステルの外観が悪化するおそれがあるのでポリマーの優れた色合いを生じるために、連続法として行うのが有利である。

【0030】

本発明のポリエステルは当業者に知られた方法によって製造する。ジオール、ジカルボン酸及び分岐モノマー成分の反応は、従来のポリエステル重合条件を用いて実施できる。例えばエステル交換反応によって、即ちエステル型のジカルボン酸成分からポリエステルの製造する場合には、反応方法は2工程を含むことができる。第1工程において、ジオール成分とジカルボン酸成分、例えばテレフタル酸ジメチルを高温において、典型的には約150～約250において、約0.01kPaゲージ～約414kPaゲージ(60ポンド/平方インチ, psig)の範囲の圧力で約0.5～約8時間反応させる。好ましくは、エステル交換反応の温度は約1～約4時間の間、約180～約230の範囲であり、好ましい圧力は約103kPaゲージ(15psig)～約276kPa(40psig)の範囲である。その後、反応生成物をより高い温度において減圧下で加熱して、ジオールを除去しながらポリエステルの形成する。ジオールはこれらの条件下では容易に揮発され、系から除去される。この第2工程、即ち重縮合工程は、より高い真空下で、一般には約230～約350、好ましくは約250～約310、最も好ましくは約260～約290の範囲の温度において、約0.1～約6時間又は好ましくは約0.2～約2時間、インヘレント粘度によって測定した場合に所望の重合度を有するポリマーが得られるまで続ける。重縮合工程は、約53kPa(400トル)～約0.013kPa(0.1トル)の範囲の減圧下で実施できる。反応混合物の十分な熱伝達及び表面更新を保証するために、いずれの段階においても攪拌又は適当な条件を使用する。両段階の反応速度は、適当な触媒、例えばアルコキシチタン化合物、アルカリ金属水酸化物及びアルコラート、有機カルボン酸の塩、アルキル錫化合物、金属酸化物などによって増加させる。米国特許第5,290,631号に記載されたのと同様な三段階製造方法も、酸及びエステルの混合モノマー供給材料を使用する場合には特に使用できる。

【0031】

エステル交換反応によるジオール成分とジカルボン酸成分との反応を確実に完了させるためには、場合によっては、1モルのジカルボン酸成分に対して約1.05～約2.5モルのジオール成分を用いるのが望ましい。しかし、当業者ならば、ジオール成分対ジカルボン酸成分の比は、一般に、反応プロセスを行う反応器の設計によって決定されることがわかるであろう。

【0032】

直接エステル化による、即ち酸型のジカルボン酸成分からのポリエステルの製造においては、ジカルボン酸又はジカルボン酸混合物とジオール成分又はジオール成分の混合物及び分岐モノマー成分とを反応させることによってポリエステルの生成する。この反応は約7kPa(1psig)～約1379kPaゲージ(200psig)、好ましくは689kPa(100psig)未満の圧力において実施して、約1.4～約10の平均重合度を有する低分子量ポリエステル生成物を生成する。直接エステル化反応の間に用いる温度は典型的には、約180～約280、より好ましくは約220～約270の範囲である。この低分子量ポリマーは、次に、重縮合反応によって重合させることができる。

【0033】

本発明のコポリエステル組成物は、当業界で従来用いられている任意の種々の添加剤を含むことができる。例えば、ポリエステルブレンドは、潤沢剤、非ポリマー可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、酸化促進剤、酸掃去剤、紫外線安定剤、光分解促進剤、帯電防止剤、顔料、染料及び着色剤から選ばれた少なくとも1種の追加の添加剤を、組成物の総重量に

基づき、約 0.01 ~ 約 50 重量% 含むことができる。典型的な非ポリマー可塑剤としては、アジピン酸ジオクチル、ホスフェート及びフタル酸ジエチルが挙げられる。代表的な無機化合物としては、タルク、 TiO_2 、 $CaCO_3$ 、 NH_4Cl 及びシリカが挙げられる。着色剤はモノマー、オリゴマー及びポリマーであることができる。好ましいポリマー着色剤は発色モノマー、即ち染料がポリマー中に共有結合によって組み入れられた脂肪族ポリエステル、脂肪族 - 芳香族コポリエステル又は芳香族ポリエステルである。このような代表的なポリマー着色剤は、Weaverらによって米国特許第 4,892,922 号、第 4,892,923 号、第 4,882,412 号、第 4,845,188 号、第 4,826,903 号及び第 4,749,773 号に記載されており、これらの特許の開示全体を引用することによって本明細書中に組み入れる。

10

【0034】

必須ではないが、本発明のポリエステル組成物は可塑剤を含むことができる。可塑剤の存在は、カレンダーフィルム又はシートの可撓性及び良好な機械的性質を増大させるのに有用である。可塑剤は、また、ポリエステルの加工温度を低下させるのに役立つ。可塑剤は、典型的には、1つ又はそれ以上の芳香環を含む。好ましい可塑剤は、160 又はそれ以下の温度においてポリエステルの厚さ 5 mil (.127 mm) のフィルムを溶解させて透明な溶液を生成することによって示されるように、ポリエステル中に可溶である。より好ましくは、可塑剤は、150 又はそれ以下の温度においてポリエステルの厚さ 5 mil (.127 mm) のフィルムを溶解させて透明な溶液を生成することによって示されるように、ポリエステル中に可溶である。ポリエステルへの可塑剤の溶解度は以下のようにして測定できる：

20

【0035】

1. 小バイアル中に、厚さが 5 mil (.127 mm) で且つ幅がバイアル幅にほぼ等しい標準対照フィルムの 1/2 インチの断片を入れる。
2. フィルムが完全に覆われるまで、前記バイアルに可塑剤を加える。
3. フィルム及び可塑剤を含むバイアルを棚の上に置き、1 時間後と 4 時間目に観察する。フィルム及び液体の外観を記録する。
4. 周囲条件において観察後、バイアルを加熱ブロック中に入れ、温度を 1 時間、75 の一定にとどめ、フィルム及び液体の外観を観察する。
5. 100、140、150 及び 160 の各温度について工程 4 を繰り返す。

30

【0036】

本発明において潜在的に有用な可塑剤の例は以下の通りである：

【0037】

【表 1】

表 A - 可塑剤

アジピン酸誘導体	
アジピン酸ジカプリル	
ジ- (2-エチルヘキシルアジペート)	
ジ (n-ヘプチル, n-ノニル) アジペート	
アジピン酸ジイソブチル	10
アジピン酸ジイソデシル	
アジピン酸ジノニル	
アジピン酸ジ- (トリデシル)	
アゼライン酸誘導体	
ジ- (2-エチルヘキシルアゼレート)	
アゼライン酸ジイソデシル	
アゼライン酸ジイソオクチル	
アゼライン酸ジメチル	
アゼライン酸ジ- n-ヘキシル	20
安息香酸誘導体	
ジエチレングリコールジベンゾエート (DEGDB)	
ジプロピレングリコールジベンゾエート	
プロピレングリコールジベンゾエート	
ポリエチレングリコール 200 ジベンゾエート	
ネオペンチルグリコールジベンゾエート	
クエン酸誘導体	
クエン酸トリ- n-ブチルアセチル	
クエン酸トリエチルアセチル	
クエン酸トリ- n-ブチル	30
クエン酸トリエチル	
ダイマー酸誘導体	
ビス- (2-ヒドロキシエチルダイマーレート)	

【 0 0 3 8 】

【表 2】

表 A (続き)

エポキシ誘導体	
エポキシ化アマニ油	
エポキシ化大豆油	
エポキシタル油酸 2-エチルヘキシル	
フマル酸誘導体	10
フマル酸ジブチル	
グリセロール誘導体	
グリセロールトリベンゾエート	
グリセロールトリアセテート	
グリセロールジアセテートモノラウレート	
イソブチレート誘導体	
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール, ジイソブチレート	
デキサノールジイソブチレート	
イソフタル酸誘導体	20
イソフタル酸ジメチル	
イソフタル酸ジフェニル	
ジ-n-ブチルフタレート	
ラウリン酸誘導体	
ラウリン酸メチル	
リノール酸誘導体	
リノール酸メチル, 75%	
マレイン酸誘導体	
マレイン酸ジ- (2-エチルヘキシル)	
マレイン酸ジ-n-ブチル	30
メリット酸エステル	
トリメリット酸トリカプリル	
トリメリット酸トリイソデシル	
トリメリット酸トリ- (n-オクチル, n-デシル)	

【0039】

【表 3】

表A (続き)

トリメリット酸トリイソニル	
ミリスチン酸誘導体	
ミリスチン酸イソプロピル	
オレイン酸誘導体	
オレイン酸ブチル	10
グリセロールモノオレエート	
グリセロールトリオレエート	
オレイン酸メチル	
オレイン酸n-プロピル	
オレイン酸テトラヒドロフルフリル	
パルミチン酸誘導体	
パルミチン酸イソプロピル	
パルミチン酸メチル	
パラフィン誘導体	
クロロパラフィン, C1 41%	20
クロロパラフィン, C1 50%	
クロロパラフィン, C1 60%	
クロロパラフィン, C1 70%	
リン酸誘導体	
リン酸ジフェニル2-エチルヘキシル	
リン酸ジフェニルイソデシル	
リン酸ジフェニルt-ブチルフェニル	
レソルシノールビス(ジフェニルホスフェート)(RDP)	
RDP 100%	30
RDP 75重量%とDEGDB 25重量%とのブレンド	
RDP 50重量%とDEGDB 50重量%とのブレンド	
RDP 25重量%とDEGDB 75重量%とのブレンド	
リン酸トリブトキシエチル	
リン酸トリブチル	
リン酸トリクレジル	

【0040】

【表 4】

表 A (続き)

リン酸トリフェニル	
フタル酸誘導体	
フタル酸ブチルベンジル	
デキサノールベンジルフタレート	
フタル酸ブチルオクチル	10
フタル酸ジカプリル	
フタル酸ジシクロヘキシル	
フタル酸ジ- (2-エチルヘキシル)	
フタル酸ジエチル	
フタル酸ジヘキシル	
フタル酸ジイソブチル	
フタル酸ジイソデシル	
フタル酸ジイソヘプチル	
フタル酸ジイソノニル	
フタル酸ジイソオクチル	20
フタル酸ジメチル	
フタル酸ジトリデシル	
フタル酸ジウンデシル	
リシノール酸誘導体	
リシノール酸ブチル	
グリセロールトリ (アセチル) リシノレエート	
メチルアセチルリシノレエート	
リシノール酸メチル	
リシノール酸アセチルn-ブチル	30
プロピレングリコールリシノレエート	
セバシン酸誘導体	
セバシン酸ジブチル	
セバシン酸ジ- (2-エチルヘキシル)	
セバシン酸ジメチル	

【 0 0 4 1 】

【表 5】

表A (続き)

ステアリン酸誘導体
エチレングリコールモノステアレート
グリセロールモノステアレート
イソステアリン酸イソプロピル
ステアリン酸メチル
ステアリン酸n-ブチル
プロピレングリコールモノステアレート
コハク酸誘導体
コハク酸ジエチル
スルホン酸誘導体
N-エチル o, p-トルエンスルホンアミド
o, p-トルエンスルホンアミド

10

【0042】

20

前記と同様な試験は、The Technology of Plasticizer s, J. Kern Sears 及び Joseph R. Darby 著, Society of Plastic Engineers/Wiley and Sons (New York) 発行, 1982年, 136~137ページに記載されている。この試験においては、1粒のポリマーを、加熱した顕微鏡ステージ上の1滴の可塑剤中に入れる。可塑剤が消失したら、可塑剤は可溶化されている。可塑剤は、また、それらの溶解パラメーターに従って分類することができる。可塑剤の溶解パラメーター又は凝集エネルギー密度の平方根は、Coleman et al., Polymer 31, 1187 (1990) に記載された方法によって計算できる。最も好ましい可塑剤は、約 $9.5 \sim 13.0 \text{ cal}^{0.5} \text{ cm}^{-1.5}$ の範囲の溶解パラメーター () を有するであろう。一般に、可塑剤の溶解パラメーターはポリエステルの溶解パラメーターの1.5単位以内でなければならないことがわかっている。本発明との関連で好ましい可塑剤を、以下の表Bに記載する：

30

【0043】

【表 6】

表B－好ましい可塑剤

グリセロールジアセテートモノラウレート
デキサノールジイソブチレート
ジ－２－エチルヘキシルアジペート
トリオクチルトリメリテート
ジ－２－エチルヘキシルフタレート
デキサノールベンジルフタレート
ネオペンチルグリコールジベンゾエート
ジプロピレングリコールジベンゾエート
フタル酸ベンジルブチル
プロピレングリコールジベンゾエート
ジエチレングリコールジベンゾエート
グリセロールトリベンゾエート

10

【 0 0 4 4 】

20

カレンダー成形プロセスにおいては、カレンダー成形プロセスの間の発煙及び可塑剤の損失を防ぐため、比較的高分子量の可塑剤が好ましい。可塑剤含量の好ましい範囲は、ベースポリエステル及び可塑剤の性質によって異なるであろう。詳細には、よく知られた F o x 式 (T . G . F o x , B u l l . A m . P h y s . S o c . , 1 , 1 2 3 (1 9 5 6)) によって予測されるポリエステルの T g が低下するにつれて、満足にカレンダー成形することができるポリエステル組成物を得るのに必要な可塑剤の量も低下する。典型的には、可塑剤は、ポリエステル組成物の総重量に基づき、ポリエステル組成物の約 5 ～ 約 5 0 重量 % を構成する。可塑剤レベルの他の例はポリエステル組成物の約 1 0 ～ 約 4 0 重量 %、約 1 5 ～ 約 4 0 重量 % 及び約 1 5 ～ 約 3 0 重量 % である。

【 0 0 4 5 】

30

本発明に従って使用できる可塑剤の例は、(i) フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、安息香酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、酪酸、グルタル酸、クエン酸又はリン酸の 1 種又はそれ以上の残基を含む酸残基；及び (i i) 炭素数約 2 0 以下の脂肪族、脂環式又は芳香族アルコールの 1 種又はそれ以上の残基を含むアルコール残基を含むエステルである。更に、可塑剤のアルコール残基の非限定的例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、フェノール、ベンジルアルコール、ヒドロキノン、カテコール、レソルシノール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール及びジエチレングリコールが挙げられる。可塑剤はまた、1 種又はそれ以上の安息香酸エステル、フタル酸エステル、リン酸エステル又はイソフタル酸エステルを含むことができる。別の例において、可塑剤はジエチレングリコールジベンゾエート (本明細書中では、「 D E G D B 」と略する) を含む。

40

【 0 0 4 6 】

難燃剤を、ポリエステル組成物の総重量に基づき、約 5 ～ 4 0 重量 % の濃度でポリエステル組成物に添加することができる。難燃剤レベルの他の例は、約 7 ～ 約 3 5 重量 %、約 1 0 ～ 約 3 0 重量 % 及び約 1 0 ～ 約 2 5 重量 % である。好ましくは、難燃剤はリン酸の 1 種又はそれ以上のモノエステル、ジエステル又はトリエステルを含む。リン含有難燃剤は、また、ポリエステルの可塑剤としても作用することができる。別の例において、可塑剤はジエチレングリコールジベンゾエートを含み、難燃剤はレソルシノールビス (ジフェニルホスフェート) を含む。難燃性フィルム又はシートは典型的には、U L 9 4 燃焼試験に

50

においてV2又はそれ以上の等級を示す。更に、本発明の難燃性フィルム又はシートは、典型的には、Federal Motor Vehicle Safety Standard 302（典型的にはFMVSS 302と称する）において0の燃焼速度を示す。

【0047】

リン含有難燃剤は、好ましくはポリエステル又は可塑化ポリエステルと混和性である。本明細書中で使用する用語「混和性(miscible)」は、難燃剤と可塑化ポリエステルとが混ざり合って、加工条件又は使用条件下で複数の相に分離しない安定な混合物を形成することを意味する。従って、用語「混和性」は、難燃剤及び可塑化ポリエステルが真溶液を形成する「可溶性(soluble)」混合物と、難燃剤と可塑化ポリエステルとの混合物が必ずしも真溶液を形成せず、安定なブレンドだけを形成することを意味する「相溶性」混合物の両者を含むものとする。好ましくは、リン含有化合物は、非ハロゲン化有機化合物、例えば有機置換基を含むリンの酸のエステルである。難燃剤は、以下のような、当業界でよく知られた広範なリン化合物を含むことができる：例えばホスフィン、亜リン酸エステル、亜ホスフィン酸エステル、亜ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィンオキシド及びリン酸エステル。リン含有難燃剤の例としては、以下のものが挙げられる：リン酸トリブチル、リン酸トリエチル、リン酸トリ-ブトキシエチル、リン酸ジフェニル-t-ブチルフェニル、リン酸ジフェニル2-エチルヘキシル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジフェニルイソデシル、リン酸トリラウリル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリキシレニル、t-ブチルフェニル=ジフェニルホスフェート、レソルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、リン酸トリベンジル、リン酸エチルフェニル、チオノリン酸トリメチル、チオノリン酸エチルフェニル、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、ペンチルホスホン酸ジエチル、メチルホスホン酸ジラウリル、メチルホスホン酸ジフェニル、メチルホスホン酸ジベンジル、クレジルホスホン酸ジフェニル、クレジルホスホン酸ジメチル、メチルチオノ-ホスホン酸ジメチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィン酸ベンジル、ジフェニルホスフィン酸メチル、トリメチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリベンジルホスフィンオキシド、4-メチルジフェニルホスフィンオキシド、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリベンジル、亜リン酸ジエチルフェニル、亜リン酸ジメチルフェニル、亜リン酸ジメチルベンジル、メチル亜ホスホン酸ジメチル、ペンチル亜ホスホン酸ジエチル、メチル亜ホスホン酸ジフェニル、メチル亜ホスホン酸ジベンジル、クレジル亜ホスホン酸ジメチル、ジメチル亜ホスフィン酸メチル、ジエチル亜ホスフィン酸メチル、ジフェニル亜ホスフィン酸フェニル、ジフェニル亜ホスフィン酸メチル、ジフェニル亜ホスフィン酸ベンジル、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン及びメチルジフェニルホスフィン。

【0048】

本発明のリン含有難燃剤を記載する際に使用する用語「リンの酸」は、鉱酸、例えばリン酸；炭素-リン直接結合を有する酸、例えばホスホン酸及びホスフィン酸；並びに少なくとも1つの残存非エステル化酸基を含む部分エステル化されたリンの酸、例えばリン酸の1級又は2級エステルを含む。本発明において使用できる典型的なリンの酸としては、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：ジベンジルリン酸、ジブチルリン酸、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸、メチルフェニルリン酸、フェニルベンジルリン酸、ヘキシルホスホン酸、フェニルホスホン酸、トリルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、2-フェニルエチルホスホン酸、メチルヘキシルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、フェニルナフチルホスフィン酸、ジベンジルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸、トリル亜ホスホン酸、ベンジル亜ホスホン酸、ブチルリン酸、2-エチルヘキシルリン酸、フェニルリン酸、クレジルリン酸、ベンジルリン酸、フェニル亜リン酸、クレジル亜リン酸、ベンジル亜リン酸、ジフェニル亜リン酸、フェニルベンジル亜リン酸、ジベンジル亜リン酸、メチルフェニル亜リン酸、フェニルフェニルホスホン酸、トリルメチルホスホン酸、エチルベンジルホスホン酸

、メチルエチル亜ホスホン酸、メチルフェニル亜ホスホン酸及びフェニルフェニル亜ホスホン酸。難燃剤は典型的には、リン酸の１種又はそれ以上のモノエステル、ジエステル又はトリエステルを含む。別の例において、難燃剤はレソルシノールビス（ジフェニルホスフェート）（本明細書中では、「RDP」と略する）を含む。

【0049】

酸化安定剤もロール上での溶融又は半溶融材料の加工時における酸化分解を防ぐために、本発明のポリエステルと共に使用できる。このような安定剤としては、エステル、例えばチオジプロピオン酸ジステアリル又はチオジプロピオン酸ジラウリル；フェノール系安定剤、例えばCiba-Geigy AGから入手可能なIRGANOX（登録商標）1010、Ethyl Corporationから入手可能なETHANOX（登録商標）330及びブチル化ヒドロトルエン；並びにリン含有安定剤、例えばCiba-Geigy AGから入手可能なIRGAFOS（登録商標）及びGE Specialty Chemicalsから入手可能なWESTON（登録商標）安定剤が挙げられる。これらの安定剤は単独でも組合せても使用できる。

【0050】

また、ポリエステルの溶融強度を所望のレベルに増加させるために、スルホイソフタル酸のような薬剤を使用することも可能である。更に、ポリエステル組成物は、要求に応じて、染料、顔料、充填剤、艶消剤、粘着防止剤、帯電防止剤、発泡剤、チョップトファイバー、ガラス、耐衝撃性改良剤、カーボンブラック、タルク、TiO₂などを含むことができる。ポリエステル及びカレンダー成形品に望ましいニュートラルな色相及び／又は明度を与えるために、場合によってはトナーと称する着色剤を添加することができる。

【0051】

ポリエステル組成物の種々の成分、例えば難燃剤、剥離剤、可塑剤及びトナーは、回分法、半連続法又は連続法でブレンドすることができる。小規模バッチは、当業者によく知られた任意の強力混合装置、例えばバンバリーミキサー、バッチミキサー、リボンレンダー、ロールミル、トルクレオメーター、一軸スクリュウ押出機又は二軸スクリュウ押出機中で容易に製造できる。これらの成分は、また、適当な溶剤中に溶解させてブレンドすることができる。溶融ブレンド法は、ポリエステル、可塑剤、難燃剤、添加剤及び任意の追加の非重合成分を、ポリエステルの溶融させるのに十分な温度でブレンドすることを含む。ブレンドは、今後の使用のために冷却及びペレット化することもできるし、或いは溶融ブレンドは、この溶融されたブレンドから直接フィルム又はシートにカレンダー成形することもできる。ここで使用する用語「メルト（溶融）」は、ポリエステルの単なる軟化を含むが、これに限定するものではない。ポリマー業界で一般的に知られた溶融混合法に関しては、“Mixing and Compounding of Polymers”（I. Manas-Zloczower & Z. Tadmor editors, Carl Hanser Verlag Publisher, 1994, New York, N.Y.）を参照。有色シート又はフィルムが望ましい場合には、顔料又は着色剤を、ジオールとジカルボン酸との反応の間にポリエステル混合物中に含ませることもできるし、或いは予備成形されたポリエステルと溶融ブレンドすることもできる。着色剤を組み込む好ましい方法は着色剤がポリエステル中に共重合され且つ組み込まれてポリエステルの色相を改良するように反応性基を有する、熱的に安定な有機着色化合物を含む着色剤を用いることである。例えば反応性ヒドロキシル及び／又はカルボキシル基を有する染料のような着色剤、例えば青色及び赤色置換アントラキノン類（これらに限定するものではない）をポリマー鎖中に共重合させることができる。染料を着色剤として使用する場合には、それらはエステル交換又は直接エステル化反応後にポリエステル反応プロセスに加えることができる。

【0052】

ポリエステルブレンドは、また、押出及びカレンダー成形を含む（これらに限定するものではない）当業者に知られた多くの方法を用いてフィルム又はシートに成形できる。押出方法においては、ポリエステルは、典型的にはペレットの形態で、タンブラー中で混ぜ

合わせ、次いで溶融配合のために押出機のホッパーに入れる。別法として、ペレットを所望の重量比で計量供給する種々の供給装置によって、ペレットを押出機のホッパーに加えることもできる。押出機から出たら、その時点では既に均質のコポリエステルブレンドをフィルムに造形する。フィルムの形状は制限しない。例えば、フィルムの形状はフラットシート又はチューブであることができる。得られたフィルムは、例えば特定の方向に最初の寸法の2～6倍伸張させることができる。

【0053】

フィルムの伸張方法は、当業界で知られた任意の方法、例えばロール伸張法、ロングギャップ伸張、テンター伸張法及びチューブ伸張法によることができる。これらの方法のいずれかを用いて、連続的な二軸伸張、同時二軸伸張、一軸伸張又はこれらの組合せを行うことができる。前記二軸伸張の場合には、縦方向及び横方向の伸張を同時に行うことができる。また、伸張は最初に1つの方向で、次に他の方向で行って、有効な二軸伸張をもたらすこともできる。

10

【0054】

本発明は、また、本発明の任意のポリエステル組成物を含むフィルム又はシートの製造方法を含む。本発明の組成物を含む物品、フィルム、シート及び/又は繊維を製造できる。また、本発明は、本発明のポリマー組成物の射出成形、押出吹込成形、フィルム/シート押出又はカレンダー成形の工程を含む、このような物品、フィルム、シート及び/又は繊維の製造方法を含む。

20

【0055】

本発明に関しては、略語PETG(50モル%以下のCHDMを含む組成物に関して)及びPCTG(50モル%超のCHDMを含む組成物に関して)を、これらの材料の識別に使用することが多い。EGはエチレングリコールを意味し;PDは1,3-プロパンジオールを意味し;CHDMは1,4-シクロヘキサジメタノールを意味し;DMTはテレフタル酸ジメチルであり;Tはテレフタル酸である。

【実施例】

【0056】

本発明を、以下の具体的な実施例によってより詳細に説明する。これらの実施例は、説明的な実施態様であり、本発明を限定するものではなく、むしろ添付した「特許請求の範囲」の範囲及び内容の中で広範に解釈すべきであることを理解されたい。

30

【0057】

実施例 1

この実施例においては、テレフタル酸、CHDM 75モル%、PD 25モル%のコポリエステルを製造した。DMT 97.10g(0.50モル)、CHDM 57.32g(0.3975モル)、PD 26.83g(0.3525モル)を500mlの一口丸底フラスコに加えた。触媒系は、チタン54ppm、マンガン55ppm及びリン80ppmで構成された。チタン及びマンガン触媒は予め加えた。フラスコを、220に予熱したベルモント金属浴中に浸漬した。フラスコを浸漬したら、すぐに温度整定値を290まで増加させ、30分間保持した。この時間の後に、理論量のメタノールを回収した。リン触媒をMerpol Aの形態で加えた。次いで、フラスコ中の圧力を大気圧から0.3mmHgまで低下させた。15rpmの攪拌速度が得られるまで、粘度の増加につれて攪拌を減少させた。真空を中止し、窒素をフラスコ中にブリードした。ポリマーを、Tg未満の温度まで冷却することによって凝固させ、フラスコから取り出し、粉碎して、3mmのスクリーンに通した。ポリマーのインヘレント粘度は0.863dL/gであった。ポリマーは169.2及び233.6の第1サイクル融点を有していた。ポリマーは79.5のTg及び234.7の第2サイクル融点を有していた。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがCHDMを71.7モル%及びPDを28.3モル%含むことを示した。

40

【0058】

実施例 2

50

非晶質コポリエステルの実施例。

D M T 97.10 g (0.50 モル)、C H D M 42.03 g (0.2915 モル)、P D 34.89 g (0.4585 モル)を500 mlの一口丸底フラスコに加えた。触媒系は、チタン100 ppm (予め添加)で構成された。フラスコを、210 に予熱したベルモント金属浴中に浸漬した。フラスコを浸漬したら、すぐに温度整定値を280 まで増加させ、同温度に30分間保持した。この時間の後に、理論量のメタノールを回収した。次いで、フラスコ中の圧力を大気圧から0.3 mmHgまで低下させた。15 rpmの攪拌速度が得られるまで、粘度の増加につれて攪拌を減少させた。真空を中止し、窒素をフラスコ中にブリードした。ポリマーを、Tg未満の温度まで冷却することによって凝固させ、フラスコから取り出し、粉碎して、3 mmのスクリーンに通した。ポリマーのインヘレント粘度は0.895 dL/gであった。ポリマーは68.9 のTgを有していたが、第1サイクル及び第2サイクルのDSCランのいずれでも検出可能な結晶融点はなかった。組成分析(NMRによる)はコポリエステルがC H D Mを48.8モル%及びP Dを51.2モル%含むことを示した。

10

【0059】

実施例 3

非晶質コポリエステルの実施例。

D M T 97.10 g (0.50 モル)、C H D M 34.39 g (0.2385 モル)、P D 38.93 g (0.5115 モル)を500 mlの一口丸底フラスコに加えた。触媒系は、チタン100 ppm (予め添加)で構成された。合成のために用いた手法は実施例2に記載したのと同じである。ポリマーのインヘレント粘度は0.859 dL/gであった。ポリマーは65.7 のTgを有していた。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがC H D Mを43.3モル%及びP Dを56.7モル%含むことを示した。

20

【0060】

実施例 4

この実施例においては、T、C H D M 15、P D 85の組成物を製造した。D M T 97.10 g (0.50 モル)、C H D M 11.46 g (0.0795 モル)、P D 51.03 g (0.6705 モル)を500 mlの一口丸底フラスコに加えた。触媒系は、チタン100 ppm (予め添加)で構成された。合成のために用いた手法は実施例2に記載したのと同じである。ポリマーのインヘレント粘度は0.913 dL/gであった。ポリマーは200.9 の第1サイクル融点を有していた。ポリマーは54.3 のTg及び201.4 の第2サイクル融点を有していた。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがC H D Mを14.7モル%及びP Dを85.3モル%含むことを示した。

30

【0061】

実施例 5

結晶性コポリエステルの実施例。

D M T 97.10 g (0.50 モル)、C H D M 3.82 g (0.0265 モル)、P D 55.06 g (0.7235 モル)を500 mlの一口丸底フラスコに加えた。触媒系は、チタン100 ppm (予め添加)で構成された。合成のために用いた手法は実施例2に記載したのと同じである。ポリマーのインヘレント粘度は0.935 dL/gであった。ポリマーは188.12 及び216.5 の第1サイクル融点を有していた。ポリマーは52.0 のTg及び217.0 の第2サイクル融点を有していた。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがC H D Mを7.0モル%及びP Dを93.0モル%含むことを示した。

40

【0062】

実施例 6

この実施例においては、テレフタル酸、E G 55モル%、P D 45モル%の組成物を製造した。D M T 97.10 g (0.50 モル)、E G 43.91 g (0.7075 モル)、P D 22.26 g (0.2925 モル)を500 mlの一口丸底フラスコに加えた。触媒系は、チタン54 ppm、マンガン55 ppm及びリン80 ppmで構成され

50

た。チタン及びマンガン触媒は予め加えた。フラスコを、200 に予熱したベルモント金属浴中に浸漬した。攪拌速度を増加させながら材料を溶融させ、200 に1時間保持した。200 で1時間後、温度を210 に増加させ、1.5時間保持した。この時間の後に、理論量のメタノールを回収した。次いで、リン触媒を、Merpol Aの形態で加え、温度整定値を280 に増加させた。次に、フラスコ中の圧力を大気圧から0.3 mmHgまで低下させた。15 rpmの攪拌速度が得られるまで、粘度の増加につれて攪拌を減少させた。真空を中止し、窒素をフラスコ中にブリードした。ポリマーを、Tg未満の温度まで冷却することによって凝固させ、フラスコから取り出し、粉碎して、3 mmのスクリーンに通した。ポリマーのインヘレント粘度は0.758 dL/gであった。ポリマーは66.8 のTgを有していた。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがEGを57.5モル%及びPDを42.5モル%含むことを示した。

10

【0063】

実施例 7

この実施例においては、テレフタル酸、PD 45モル%、EG 55モル%のポリエステル組成物を製造した。DMT 29.35ポンド、EG 10.32ポンド及びPD 6.73ポンドをステンレス鋼反応器中に装入した。触媒系は、チタン55 ppm、マンガン55 ppm及びリン20 ppmで構成された。チタン及びマンガン触媒は予め加えた。攪拌速度を25 rpmに設定し、反応器を200 に加熱し、2時間保持した。次いで、温度を220 に上昇させ、1時間保持した。次に、リン触媒を、Merpol Aの形態で加え、温度整定値を270 に増加させた。温度が240 に達したら、完全な真空(full vacuum)まで13 mmHg/分の圧力傾斜を開始した。反応器条件を270 に45分保持した。真空を中止し、反応器を窒素で大気圧まで戻した。材料を直ちに押出し、細断した。ポリマーのインヘレント粘度は0.662であった。ポリマーは59.2 のTgを有しており、第1サイクル及び第2サイクルのDSCランのいずれにおいても検出可能な結晶融点はなかった。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがEGを54.4モル%及びPDを45.6モル%含むことを示した。

20

【0064】

実施例 8

この実施例においては、テレフタル酸、PD 45モル%、エチレングリコール 55モル%の組成物を製造した。DMT 29.35ポンド、EG 10.32ポンド、及びPD 6.73ポンドをステンレス鋼反応器中に装入した。触媒系は、チタン100 ppm(予め添加)で構成された。合成のために用いた手法は、実施例7に記載したのと同じである。材料を直ちに押出し、細断した。ポリマーのインヘレント粘度は0.688であった。ポリマーは64.5 のTgを有しており、第1サイクル及び第2サイクルのDSCランのいずれにおいても検出可能な結晶融点はなかった。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがエチレングリコールを52.7モル%及びPDを47.3モル%含むことを示した。

30

【0065】

実施例 9

この実施例においては、テレフタル酸、PD 75モル%、EG 25モル%の組成物を製造した。DMT 28.74ポンド、EG 4.59ポンド、及びPD 10.98ポンドをステンレス鋼反応器中に装入した。触媒系は、チタン55 ppm、マンガン55 ppm及びリン20 ppmで構成された。チタン及びマンガン触媒は予め加えた。合成のために用いた手法は、実施例7に記載したのと同じである。材料を直ちに押出し、細断した。ポリマーのインヘレント粘度は0.68 dL/gであった。ポリマーは199.97 の第1サイクル融点を有していた。ポリマーは52.1 のTg及び199.1 の第2サイクル融点を有していた。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがEGを25.1モル%及びPDを74.9モル%含むことを示した。

40

【0066】

実施例 10

50

この実施例においては、テレフタル酸、PD 45モル%及びCHDM 55モル%のポリエステル組成物を製造した。DMT 23.91ポンド、CHDM 10.35ポンド、及びPD 6.32ポンドをステンレス鋼反応器中に装入した。触媒系は、チタン75ppmで構成された(予め添加)。攪拌速度を25rpmに設定し、反応器を270に加熱し、完全な真空まで13mmHg/分の圧力傾斜を開始した。

【0067】

反応器条件を270に1時間保持した。真空を中止し、反応器を窒素で大気圧まで戻した。材料を直ちに押出し、細断した。ポリマーのインヘレント粘度は0.714であった。ポリマーは213.9の第1サイクル融点を有していた。ポリマーは69.6のTg及び216.3の第2サイクル融点を有していた。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがCHDMを54.6モル%及びPDを45.4モル%含むことを示した。

10

【0068】

実施例11

この実施例においては、テレフタル酸、PD 55モル%、CHDM 45モル%のポリエステル組成物を製造した。DMT 24.60ポンド、CHDM 8.71ポンド、及びPD 7.95ポンドをステンレス鋼反応器中に装入した。触媒系は、チタン75ppmで構成された(予め添加)。合成のために用いた手法は実施例10に記載したのと同じである。材料を直ちに押出し、細断した。ポリマーのインヘレント粘度は0.738dL/gであった。ポリマーは67.4のTgを有していたが、第1サイクル及び第2サイクルのDSCランのいずれにおいても検出可能な結晶融点を有さなかった。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルがCHDMを46.7モル%及びPDを53.3モル%含むことを示した。

20

【0069】

表Iに関しては、T(EG)31(CHDM)は、テレフタル酸100モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール31モル%及びエチレングリコール68モル%を含み；T(EG)45(PD)は、テレフタル酸100モル%、1,3-プロパンジオール45モル%及びエチレングリコール55モル%を含み；T(PD)25(EG)は、テレフタル酸100モル%、1,3-プロパンジオール75モル%及びエチレングリコール25モル%を含み；T(CHDM)38(EG)は、テレフタル酸100モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール62モル%及びエチレングリコール38モル%を含む。

30

【0070】

表IIに関しては、T(CHDM)38(EG)及びT(EG)31(CHDM)は表Iに定義した通りである。T(CHDM)45(PD)は、テレフタル酸100モル%、1,3-プロパンジオール45モル%及び1,4-シクロヘキサジメタノール55モル%を含む。T(PD)45(CHDM)は、テレフタル酸100モル%、1,3-プロパンジオール55モル%及び1,4-シクロヘキサジメタノール45モル%を含む。

【0071】

本発明及び実施例中のデータに関しては、455キロパスカル(約66psi)における加熱撓み温度(HDT)は、ASTM D648に従って測定した。ノッチ付き及びノッチなしアイゾッド衝撃強さは、23においてASTM D256に従って測定した。曲げ弾性率は(Flex Modulus)及び曲げ強度はASTM D790に従って測定した。引張特性はASTM D638に従って測定した。Flex Modulus、D790降伏応力、破壊応力及びD638降伏応力の値をMpaで示し；D790降伏応力、破壊応力及びD638降伏応力の値を%で示し；HDTをで示し；ノッチ付き及びノッチなしアイゾッド値をフィートポンド/インチ(53ジュール/m=1フィートポンド/インチ)で示す。

40

【0072】

ポリマーペレットの色は、Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Virginia)製のHunter Lab Ultra

50

Scan Colorimeterを用いて常法に従って測定する。計測器は、Hunter Lab Universal Software (バージョン3.8)を用いて操作する。計測器の較正及び操作は、Hunter Lab User Manualに従い、Universal Softwareによってほとんど指示される。任意の測色計上の結果を再現するために、計測器はその使用説明書に従って運転し、以下の試験パラメータを用いる：D65光源（昼光，色温度6500°K），反射モード，大きいエリアビュー，正反射を含む，CIE 視野角10°，出力はCIE L^* ， a^* ， b^* 。ペレットを、深さ25mm×幅及び高さ55mmのホルダー中に入れる。ホルダーは黒色で、1面に窓を有する。試験の間に、ホルダーの透明な面を、試験が反射モードである場合に通常行われるように側色計の反射ポートに固定する。正の b^* 値の増加は黄色度を示し、 b^* の数値の減少は黄色度の低下を示す。測色及び手法はAnni Berger-Schunn, Practical Color Measurement, Wiley, NY, 39~56ページ及び91~98ページ(1994年)により詳細に記載されている。好ましくは、 b^* 値は+4未満、より好ましくは約+1~約+2である。

【0073】

【表 7】

表 1 : T x (PD) y (EG) の機械的性質

	PETG6763 T (79 (EG) 31 (CHDM))	実施例7 T55 (EG) 45 (PD)	実施例8 T55 (EG) 45 (PD) (Ti 100ppmのみ)	実施例9 T75 (PD) 25 (EG)	PCTG5445 T62 (CHDM) 38 (EG)
I. V. (成形前)	—	0.693	0.688	0.679	—
I. V. (成形後)	0.710	0.662	0.674	0.659	0.723
色 (L*, a*, b*)	90.93, -1.3, 1.19	59.41, 4.54, 24.73	56.04, 6.07, 24.32	58.60, 3.48, 23.11	—
Tg (°C)	82°C	59°C	62°C	52°C	87°C
HDT					
66psi	69°C	53°C	55°C	51°C	75°C
264psi	63°C	53°C	53°C	49°C	67°C
引張特性					
降伏応力 (psi)	7,149	8,297	8,226	8,124	6,381
降伏歪 (%)	4.96	4.62	4.72	4.38	5.36
破壊応力 (psi)	3,759	7,383	6,743	5,384	6,240
破壊歪 (%)	122.8	4.90	7.30	5.76	276.6

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

【表 8】

表 1 (続き)

	PEIG6763 T (79 (EG) 31 (CHDM))	実施例7 T55 (EG) 45 (PD)	実施例8 T55 (EG) 45 (PD) (Ti 100ppmのみ)	実施例9 T75 (PD) 25 (EG)	PCTG5445 T62 (CHDM) 38 (EG)
曲げ特性					
降伏歪 (%)	5.09	4.31	4.37	4.05	5.55
降伏応力 (psi)	9,922	10,428	10,570	9,754	8,983
曲げ弾性率 (psi)	297,399	334,387	336,701	328,586	249,578
アイゾッド					
ノッチ付き -40°C (ftlb/in)	100%破壊 (1.18)	100%破壊 (0.68)	100%破壊 (0.75)	100%破壊 (0.92)	100%破壊 (1.66)
ノッチ付き 0°C (ftlb/in)	100%破壊 (1.49)	100%破壊 (1.04)	100%破壊 (1.18)	100%破壊 (1.26)	80%破壊 (5.16) 20%破壊なし
ノッチ付き 23°C (ftlb/in)	40%破壊 (10.45) 60%破壊なし	100%破壊 (0.96)	100%破壊 (1.15)	100%破壊 (1.12)	100%破壊なし
ノッチなし -40°C (ftlb/in)	100%破壊なし	100%破壊なし	80%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし
ノッチなし 0°C (ftlb/in)	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし
ノッチなし 23°C (ftlb/in)	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし	20%破壊 (30.61) 20%ヒンジ 60%破壊なし	100%破壊なし
機器搭載衝撃					
破壊エネルギー (ftlb)	39.14	24.46	29.50	18.58	40.08

【0075】

10

20

30

40

【表 9】

表II: Tx (PD) y (CHDM) の機械的性質

	PCTG5445 T62 (CHDM) 38 (EG)	実施例10 T55 (CHDM) 45 (PD)	実施例11 T55 (PD) 45 (CHDM)	PETG6763 T69 (EG) 31 (CHDM)
I. V. (成形前)	0.718	0.719	0.731	0.735
I. V. (成形後)	0.700	0.709	0.703	0.720
色 (L*, a*, b*)	—	66.60, -0.28, 8.49	64.94, -0.07, 8.63	90.93, -1.3, 1.19
Tg (°C)	87°C	70°C	67°C	82°C
HDT				
66psi	74°C	60°C	59°C	71°C
264psi	65°C	56°C	55°C	64°C
引張特性				
降伏応力 (psi)	6,506	6,538	6,707	7,229
降伏歪 (%)	5.38	5.00	5.10	5.14
破壊応力 (psi)	6,228	4,887	3,554	3,768
破壊歪 (%)	262.0	214.5	108.8	99.1
曲げ特性				
降伏歪 (%)	5.76	4.98	4.90	5.40
降伏応力 (psi)	8,952	8,456	8,500	9,569
曲げ弾性率 (psi)	247,547	243,317	244,165	272,389

【0076】

10

20

30

40

【表 10】

表 II (続き)

	PCTG5445 T62 (CHDM) 38 (EG)	実施例10 T55 (CHDM) 45 (PD)	実施例11 T55 (PD) 45 (CHDM)	PETG6763 T69 (EG) 31 (CHDM)
アイゾッド				
ノッチ付き -40°C (ftlb/in)	100%破壊 (0.99)	100%破壊 (1.43)	100%破壊 (1.42)	100%破壊 (0.51)
ノッチ付き 0°C (ftlb/in)	100%破壊 (1.74)	100%破壊なし	20%破壊 (25.63) 80%破壊なし	100%破壊 (1.52)
ノッチ付き 23°C (ftlb/in)	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし	80%破壊 (6.27) 20%破壊なし
ノッチなし -40°C (ftlb/in)	100%破壊なし	20%破壊 (47.05) 80%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし
ノッチなし 0°C (ftlb/in)	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし
ノッチなし 23°C (ftlb/in)	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし	100%破壊なし
機器搭載衝撃				
破壊エネルギー (ftlb)	35.91	35.28	36.00	35.87

10

20

30

40

【0077】

本発明を、特にその好ましい実施態様に関して詳述したが、本発明の精神及び範囲内で変動及び変更が可能であることがわかるであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

P/US2005/036661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G63/199		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 304 402 A (TEIJIN LIMITED) 23 April 2003 (2003-04-23) examples 7,12,17; tables 1,2 claim 1	1-18
X	WO 98/17725 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 30 April 1998 (1998-04-30) claims 1-17,34-36	1-28
X	US 4 093 603 A (JACKSON, JR. ET AL) 6 June 1978 (1978-06-06) claims; examples	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art '&' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 February 2006		16/02/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

JP/US2005/036661

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1304402	A	23-04-2003	CA 2416099 A1	13-01-2003
			CN 1441863 A	10-09-2003
			WO 0206573 A1	24-01-2002
			TW 558570 B	21-10-2003
			US 2003143397 A1	31-07-2003
WO 9817725	A	30-04-1998	NONE	
US 4093603	A	06-06-1978	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

(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, 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

(72)発明者 ケンドリック, クリスタル レイ
 アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 4, キングスポート, レッドウッド ドライブ 1 5 0 9
 Fターム(参考) 4F207 AA24C AA24E AB05A AB07 AG01 AH63 AH81 KA01 KA17 KL84
 4J002 AE052 CD162 CF031 CF041 CF051 CF081 EH036 EH046 EH076 EH096
 EH136 EH146 EH156 EV286 EW017 EW046 EW047 EW067 EW117 EW127
 EW137 EW147 EW167 FD010 FD022 FD026 FD070 FD137
 4J029 AA03 AB01 AC02 AD01 AD10 AE03 BA02 BA03 BA04 BA05
 BA07 BA08 BA10 BB13A BD02 BD06A BD07A BF09 BF25 CB05A
 CB06A CC05A CD03 FC01 FC03 FC04 FC35 FC36 HA01 HB01
 HB06 JE182 KB02