(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2004-508458
(P2004-508458A)
(43)公表日　平成16年3月18日(2004.3.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C08G 63/91	C08G 63/91	4J029

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 75 頁）

(21)出願番号	特願2002-526951(P2002-526951)
(86)(22)出願日	平成13年9月12日(2001.9.12)
(85)翻訳文提出日	平成15年3月12日(2003.3.12)
(86)国際出願番号	PCT/AU2001/001148
(87)国際公開番号	WO2002/022705
(87)国際公開日	平成14年3月21日(2002.3.21)
(31)優先権主張番号	PR 0050/00
(32)優先日	平成12年9月12日(2000.9.12)
(33)優先権主張国	オーストラリア(AU)

(71)出願人　500340842
ポリマーズ　オーストラリア　プロプライアタリー　リミティド
オーストラリア国，ビクトリア　３１６８，ノッティング　ヒル，ビジネス　パーク　ドライブ　３２
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100089901
弁理士　吉井　一男
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された特性を有するポリエステル樹脂

(57)【要約】
少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと、別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることによって得ることができ、セグメントのエステル交換抵抗性が、前駆体ポリエステルが誘導されるアルコールもしくはその誘導体に帰するポリエステル組成物。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１個のエステル交換抵抗性（ｔｒａｎｓｅｓｔｅｒｉｆｉｃａｔｉｏｎ ｒｅｓｉｓｔａｎｔ）セグメントを含む前駆体ポリエステルと、別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることによって得ることができ；該セグメントのエステル交換抵抗性が、前駆体ポリエステルが誘導されるアルコールもしくはその誘導体に帰するポリエステル組成物。
【請求項２】
前駆体ポリエステルと別のポリエステルおよび／またはモノマーとを反応させることによって得ることができるブロックコポリエステルを含む請求項１記載の組成物。
【請求項３】
アルコールが、ジオール以上の高級アルコールである請求項１または２記載の組成物。
【請求項４】
アルコールが、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ペンタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－プロピル－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、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジフェニル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジメチル－２－エチルヘキサン－１，３－ジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、２，４－ジメチル－２，４－ペンタンジオール、１，４－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼン、１，４－ビス（１－ヒドロキシ－２－メチルプロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２，２－ジメチル－１－ヒドロキシ－エチル）ベンゼン、２，２，４，４－テトラメチル－１，５－ペンタンジオール、２，２，５，５－テトラメチル－１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，４－ペンタンジオール、２，２，５－トリメチル－１，５－ヘキサンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－メチル－１，２－プロパンジオール、２，３－ブタンジオール、２－メチル－２，３－ブタンジオールおよび２，３－ジメチル－２，３－ブタンジオールから選択される請求項３記載の組成物。
【請求項５】
アルコールが、１，３，５，７－テトラメチル－２，６－ナフタレンジオール、１，３，６，８－テトラメチル－２，７－ナフタレンジオール、２，５－、２，６－もしくは２，７－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ナフタレンならびに２，５－、２，６－および２，７－ビス（１－ヒドロキシ－２－メチルプロピル）ナフタレンから選択される請求項３記載の組成物。
【請求項６】
アルコールが、２，３，５，６－テトラメチル－ヒドロキノン、２，４，６－トリメチル－１，３－ジヒドロキシベンゼンおよび２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノンから選択される請求項３記載の組成物。
【請求項７】
アルコールが、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノールおよび３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４’－ビフェノールならびにそれらの異性体から選択される請求項３記載の組成物。
【請求項８】
アルコールが、４，４’－メチレン－ビス－（２，６－ジ－メチルフェノール）、４，４’－メチレン－ビス－（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－チオ－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）およびそのサルフェート誘導体、１，１’－チオビス（２－ナフトール）およびそのサルフェート誘導体、２，２’－エチレン－ビス

－（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－［６－（１－メチルシクロヘキシル）ｐ－クレゾール］、２，２－ジ（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－チオ－ビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）およびそのサルフェート誘導体および４，４’－ブチリデン－ビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）ならびにそれらの異性体から選択される請求項３記載の組成物。

【請求項９】

アルコールが、２，３，５，６－テトラメチル－１，４－シクロヘキサンジオール、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよびそれらの異性体ならびにネオペンチルグリコールから選択される請求項３記載の組成物。

【請求項１０】

アルコールが、１，１，３－トリス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチル－フェニル）ブタン、４，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）吉草酸、２，４－ジメチル２，４－ジヒドロキシ－３－（２－ヒドロキシ－プロピル）ペンタンおよび２，４，６－トリ（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ベンジル）メシチレンから選択される請求項３記載の組成物。

【請求項１１】

アルコールがアルコール－酸である請求項３記載の組成物。

【請求項１２】

アルコールが、３，３－ジメチル－４－ヒドロキシ－ブタン酸、３－ヒドロキシ－ブタン酸、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシ－ブタン酸、２－ヒドロキシ酪酸および３－ヒドロキシ－３－メチルグルタミン酸から選択される請求項３記載の組成物。

【請求項１３】

前駆体ポリエステルと反応するポリエステルが、ポリアルキレンテレフタレート、ポリ（シクロヘキシレンジメタノールテレフタレート）、ポリアルキレンイソフタレート、ポリアルキレン２，６－ナフタレンジカルボキシレート、ポリ４－ヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、液晶ポリエステル、これらのポリエステルのコポリマーならびにそれらの２種以上のブレンドから選択される請求項１～１２のいずれか１項記載の組成物。

【請求項１４】

ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート、ポリ（ヒドロキシ安息香酸）、ポリ（２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸）、ポリ（ナフタレン－テレフタレート）、それらの２種以上のコポリマーおよびそれらの２種以上のブレンドから選択される請求項１３記載の組成物。

【請求項１５】

モノマーが、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸から選択される請求項１記載の組成物。

【請求項１６】

エステル交換抵抗性セグメントが、ジオールとしてネオペンチルグリコールまたはビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよび二酸としてイソフタル酸もしくは２，６－ナフタレンジカルボン酸、レゾルシノールジオキシ酢酸またはそれらの組合せから誘導される単位から主として（＞９０モル％）なる請求項１記載の組成物。

【請求項１７】

少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと、別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることを含むポリエステル組成物の製造方法であって、セグメントのエステル交換抵抗性が、前駆体ポリエステルが誘導されるアルコールもしくはその誘導体に帰する方法。

【請求項１８】

前駆体ポリエステルならびにポリエステルおよび／またはモノマーが、溶融加工操作で合わせられる請求項１７記載の方法。
【請求項１９】
請求項１～１６のいずれか１項記載のポリエステル組成物から形成される物品。
【請求項２０】
請求項１記載の前駆体ポリエステルを、少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含むブロックコポリエステルを製造するのに使用する方法。
【請求項２１】
少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せから選択されるモノマーとを組合せることによって得ることができるポリエステル組成物の、バリア材料としての使用。
【請求項２２】
少なくとも１個のエステル交換セグメントを含む前駆体ポリエステルと、別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることによって得ることができ、エステル交換抵抗性セグメントが、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せから選択されるモノマーから誘導されるポリエステル組成物の、バリア材料としての使用。
【請求項２３】
ポリエステルが、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せから選択されるモノマーから誘導される請求項２２記載の使用方法。
【請求項２４】
モノマーが、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せから選択される請求項２２記載の使用方法。
【請求項２５】
請求項２１～２４のいずれか１項記載のポリエステル組成物から作られた包装材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、ポリエステル組成物および、少なくとも１つのエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルの使用に基づく、そのようなポリエステル組成物を合成する方法に関する。本発明はまた、ブロックコポリエステルの実際的な応用に関する。
【０００２】
ポリエステルの物性および化学的性質の両方がポリマー内の繰り返し単位の配置に関連すると考えられており、ブロックコポリマーの特性は、等価なランダムコポリマーが示す特性とは異なることが観察された（ポリマー科学教本（Ｔｅｘｔｂｏｏｋ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ），Ｆ．Ｗ． ビルメイヤー（Ｂｉｌｌｍｅｙｅｒ）、第７章、ジ

ョン ウィリー アンド サンズ社（Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｉｎｃ．）、１９７１年）。ブロックコポリマーの利点は、２種のポリマーの望ましい特性を組合せ、同じモノマー単位からなるランダムコポリマーに比べて改良された性能を得ることができることにおいて、よく知られている。これらの特性は、ブロックの長さを調節することによって最適にすることができる。ブロックコポリエステルを製造するための慣用の技術は一般に、望ましくないエステルの内部反応を生じるエステル交換を避け、それによって所望のブロック構造を保護するために、厳守しなければならない比較的穏やかな加工条件の使用を必要とする。

【０００３】

実際的な説明として、ある種のジオールまたは二酸、例えばイソフタル酸（ＩＰＡ）または２，６－ナフタレンジカルボン酸（ＮＤＡ）に基づくポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）に基づくポリエステルより実質的に良好な遮蔽特性を有することがわかっている。しかしながら、有意量のＩＰＡまたはＮＤＡを組み込むランダムコポリマーはしばしば、加工特性が著しく悪い。ＩＰＡコポリマーの場合については、これは、大量（＞１０％）のイソフタレート単位を含むランダムコポリマーの低いＴｇおよび低い結晶性に一部由来する。ブロック構造を用いると、ＩＰＡまたはＮＤＡの存在に関連する高い遮蔽特性と、ＰＥＴの加工挙動および機械的特性とを合わせ持つ物質を設計することが可能である。しかしながら、慣用のブロックコポリエステルは、ポリマーを最終製品（例えば飲料容器）へと変換するのに必要とされる溶融加工またはソリッドステーティング（ｓｏｌｉｄ ｓｔａｔｉｎｇ）工程中にエステル交換に供される。このことは、ブロック構造のいくらかの劣化、次いで遮蔽特性および加工特性の減少を引き起こす。

【０００４】

エステル交換が生じるメカニズムは、その相対的重要性は不明であるが、３つの経路、すなわち酸分解、アルコール分解および直接エステル交換のうちの１つ以上を経ると考えられる。経路にかかわらず、エステル交換は、移行的ブロック中間体を経て、ランダムコポリエステルの形成をもたらすことが一般に受け入れられている。製造業者の観点からは、ブロック中間体からランダムコポリエステルへの移行を止めることは困難である。通常、これは、厳しく制御された条件下でのコポリエステルの製造を含む。

【０００５】

例えば、米国特許第５，６９５，７１０号は、ポリ（エチレンテレフタレート）／ポリ（エチレン２，６－ナフタレンジカルボキシレート）（ＰＥＴ／ＰＥＮ）ブロックコポリエステルを製造するための溶融押出プロセスを開示する。コポリエステルのブロック特性は、厳密な加工パラメータ、例えば温度および滞留時間によって制御される。米国特許第５，６８８，８７４号は、ＰＥＴ／ＰＥＮブロックコポリマーを製造するための溶融加工／ソリッドステーティング技術を開示する。この特許は、非混和性のＰＥＴ／ＰＥＮブレンドを固体状態にする（ｓｏｌｉｄ ｓｔａｔｉｎｇ）方法を記載し、このブレンドは、有意の溶融エステル交換を避けるようなやり方で、押出機中で製造される。次に、その後のエステル交換を促進し、かつ制御するための第２段階のソリッドステーティングプロセスが使用される。この方法はまた、厳しいプロセス制御に非常に頼っており、狭い作業窓を要求する。さらには、そのように形成されたブロックコポリエステルの製造後溶融加工、例えば射出成形、押出し等は、その後のエステル交換を生じる傾向があり、かくして、ブロック構造の保全を低下させる。このことは、コポリエステルから形成される最終製品の特性に悪影響を与える。

【０００６】

他の特許、例えば米国特許第４，７０４，４１７号、第５，５４１，２４４号および第５，６４６，２０８号は、エステル交換を受けないポリエステル組成物から得られる利益について記載し、溶融加工中に生じるエステル交換の程度を減らすために、いかにエステル交換防止剤を使用することができるかを開示する。これらの特許に記載されたプロセスは、エステル交換の速度を低下させ、かくして組成物を安定化させるための添加試薬（例えばホスフェートエステル）の使用を必要とする。

【０００７】
エステル交換抵抗性に寄与する前駆体ポリエステルの使用に基づく、ポリエステル組成物、例えばブロックコポリエステルの代わりの製造方法が、ここで見出された。この方法は、厳密な操作パラメータまたは添加試薬なしに、広く適用することができる。その上、この方法は簡単で、効率的であり、エステル交換の程度を制御するための便利な手段を与える。
【０００８】
したがって、本発明は、少なくとも１つのエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと別のポリエステルおよび／またはモノマーを組合せることによって得ることができ、セグメントのエステル交換抵抗性は、前駆体ポリエステルが誘導されるアルコールまたはその誘導体に帰する、ポリエステル組成物を提供する。これらの成分は、重縮合、溶融加工、またはソリッドステーティング操作において合わせることができる。溶融加工が特に好ましく、その後に、ソリッドステーティング工程がくることができる。
【０００９】
有利なことに、与えられた製造プロセスにおいて記載されるような前駆体ポリエステルを使用することによって、得られる生成物のブロック構造の保全を、以前に可能であったよりずっと広い加工パラメータの窓内で維持することができることが、見出された。「維持する」とは、エステル交換抵抗性セグメントの元のセグメント長さが、その元の値の±５０％以内、例えば±２０％以内、好ましくは±１０％以内にあることを意味する。この方法は、前駆体ポリエステルが、プロセス、例えば重縮合、溶融加工、ソリッドステーティングまたはその任意の組合せの進行中に他のポリエステルおよび／またはモノマーとのエステル交換を阻止する能力を頼みにする。さらには、本発明の方法を用いて作られたポリエステル組成物は、セグメントのエステル交換抵抗性の直接の結果として、製造後加工中にそのブロック特性を本質的に維持する。
【００１０】
「ポリエステル」および「ポリエステル類」という語は、ポリマーの主鎖に繰り返しのエステル基を有するホモポリマーおよびコポリマーを包含することを当業者は理解するであろう。これらの繰り返しのエステル基はまた、「ポリエステル繰り返し単位」と称することができ、本明細書において使用されるように、ポリエステル鎖においてエステル結合により互いに結合された多酸およびポリオールから通常形成される繰り返し単位をいう。酸は２個以上の酸基を含むことができ、ポリオールは２個以上のアルコール基を有することができる。典型的には、二酸およびジオールが使用される。繰り返し単位はまた、酸－アルコール単位から形成され得る。
【００１１】
ポリエステル、ポリエステルのブロック、セグメントまたは繰り返し単位に関して本明細書において使用されるように、「エステル交換抵抗性」という語は、ポリエステル、ポリエステルのブロック、セグメントまたは繰り返し単位が、プロセス、例えば溶融加工、重縮合またはソリッドステーティングに供されたときに、エステル交換による開裂を阻止する能力をいい、これらのプロセスは、さもなければ、エステル交換可能なポリエステル、例えばＰＥＴの有意のエステル交換を引き起こす。「エステル交換抵抗性」という語は、エステル交換が完全に阻止されることを意味すると意図されないが、エステル交換の受けやすさが、エステル交換可能なポリエステルまたはエステル交換可能なポリエステルのブロック、セグメントまたは繰り返し単位によって示されるより実質的に小さいことだけを意味すると意図される。
【００１２】
エステル交換抵抗性が達成される正確なメカニズムは不明であり、多数のメカニズムが寄与し得る。前駆体ポリエステルのエステル交換抵抗性、かくしてブロックコポリエステルのエステル交換抵抗性は、前駆体ポリエステルを形成するのに使用されるアルコールの性質によりエステル結合に近接して導入される立体障害のためであり得る。そのような立体障害は、エステル部分がエステル交換反応に貢献することがあまりできないという結果を

生じる。エステル交換抵抗性はまた、電気陰性度によって、得られるエステル結合がエステル交換反応に貢献する能力を減じる置換基を有するアルコールを使用しての前駆体ポリエステルの形成のためであり得る。

【００１３】

さらなる可能なメカニズムは、例えばポリマー分子の末端にある遊離のヒドロキシル基がエステル結合と反応するのを妨げられ、それによって鎖間エステル交換反応を防ぐように、前駆体ポリエステルを形成するのに使用されるアルコールのヒドロキシル基に近接した立体障害を含み得る。

【００１４】

エステル結合にきわめて近接した疎水性が、極性の求核ヒドロキシル基による攻撃を遅らせ得る場合がまたあり得、ネオペンチルグリコールに基づくポリエステルの加水分解抵抗性は、この種のメカニズムのためであり得る。

【００１５】

エステル交換抵抗性が達成される正確なメカニズムが全ての場合に理解されないわけではないが、前駆体ポリエステルが誘導されるアルコールまたはその誘導体の性質が、観察されるエステル交換抵抗性に寄与することが、本発明のこの態様の特徴である。このことは、前駆体ポリエステルを形成するのに使用される補足的成分の性質がまた、観察される全般的なエステル交換抵抗性に寄与し得るといえる。

【００１６】

完全であることを目標にすると、分極の要因およびエステル官能性の濃度がまたエステル交換抵抗性に寄与し得ることが挙げられる。

【００１７】

本明細書において使用される「前駆体ポリエステル」という語は、少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含み、別のポリエステルおよび／またはモノマーと合わせられて本発明のポリエステル組成物を生じることができるポリエステルをいう。前駆体ポリエステルはそれ自体、本発明のブロックコポリエステルであり得る。前駆体ポリエステルは、エステル交換抵抗性ポリエステル繰り返し単位からなるオリゴマーまたはポリマーであることができるか、または少なくとも１個の、エステル交換抵抗性ポリエステル繰り返し単位のセグメントを含むオリゴマーまたはポリマーであることができる。

【００１８】

ここで、「アルコール」という語は、遊離のヒドロキシル基により反応して、前駆体ポリエステルにおいてエステル結合を形成する任意の化合物を示すのに使用される。この化合物はもちろん、他の官能基を含むことができる。この語はまた、アルコールの短鎖（C_1～C_6）アルキルエステル誘導体を包含する。

【００１９】

前駆体ポリエステルと別のポリエステルおよび／またはモノマーとの組合せは、個々の成分の相対的割合、前駆体ポリエステルの組み込み速度および前駆体ポリエステルがエステル交換抵抗性である程度のような要因に依存して、異なる生成物を生じる。かくして、形成されるポリエステル組成物は、使用される個々の成分のブレンドであり得る。好ましい実施態様においては、個々の成分が反応してブロックコポリエステルを生じる。もちろん、ポリエステル組成物が、１種以上の個々の成分とのブレンドの形態のブロックコポリエステル反応生成物を含むことが可能である。「ポリエステル組成物」という語はここでは、個々の成分が合わせられ、あるいは反応するときに得られる生成物の範囲を表すのに使用される。

【００２０】

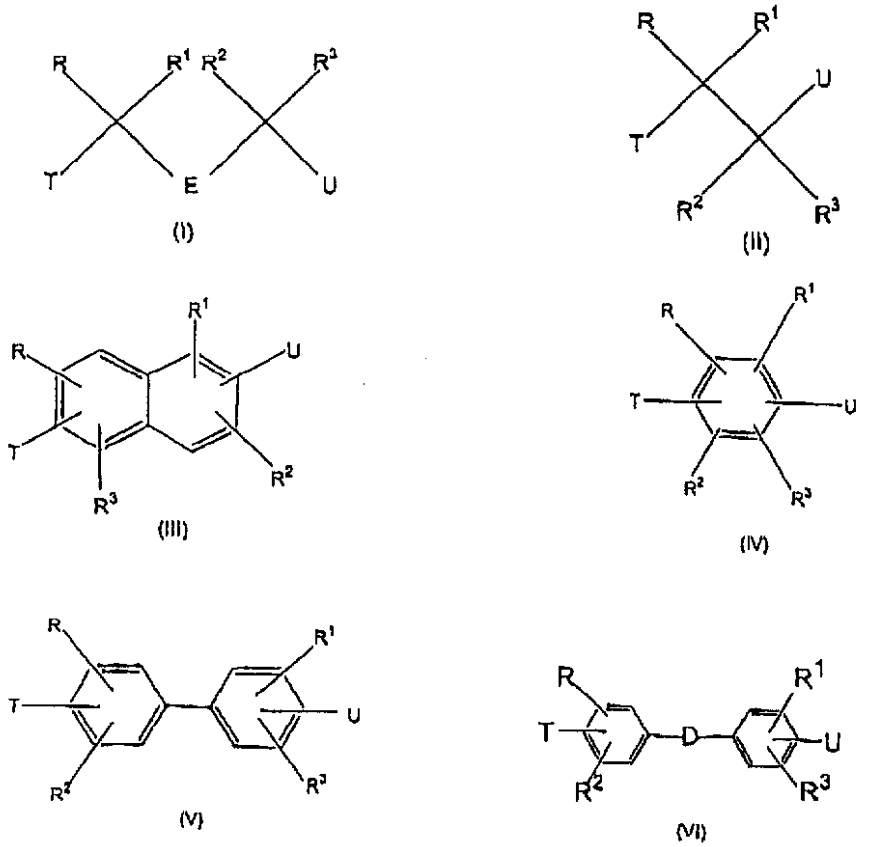
前駆体ポリエステル単位は、エステル交換抵抗性を与える部分を含むアルコールまたはアルコール－酸と、エステルを形成するのに必要とされる補足成分、例えば酸または酸－アルコールとから誘導され得る。補足成分はまたエステル交換抵抗性を与える部分を含むことができるが、これは不可欠ではない。

【００２１】

前駆体ポリエステルにエステル交換抵抗性を提供するのに適当であり得る種々のアルコールおよびアルコール－酸を以下に示す。典型的には、アルコールはジオールである。式（Ｉ）～（ＶＩ）の以下の構造は例として出されたものであるが、これらの例は、単に理解する目的のために含まれ、本発明の範囲を限定することを意図しないことが理解される。

【００２２】

【化１】



【００２３】

式（Ｉ）～（ＶＩ）のそれぞれにおいて、Ｒ、R^1、R^2、R^3、R^4およびR^5は独立して、水素、ハロゲン、C_1～C_{14}アルキル、C_6～C_{18}アリール、C_1～C_{14}アルコキシおよびC_6～C_{18}アリールオキシから選択される。より好ましくは、置換基Ｒ、R^1、R^2、R^3、R^4およびR^5は独立して、水素、塩素、臭素、C_1～C_9アルキル、C_1～C_9アルコキシ、C_6～C_{15}アリールおよびC_6～C_{15}アリールオキシから選択される。各式（ＩＩ）～（ＶＩ）において、Ｒ、R^1、R^2、R^3、R^4およびR^5の少なくとも１個は水素以外でなければならない。

【００２４】

式（Ｉ）～（ＶＩ）のそれぞれにおいて、ＴおよびＵは独立して、ヒドロキシル（ＯＨ）およびカルボキシル（ＣＯＯＨ）官能基ならびにそれらの誘導体から選択される。例えば、ＴおよびＵは独立して、C_1～C_6アルキルエーテルおよびC_1～C_6アルキルエステル部分から選択され得る。ＴおよびＵの少なくとも１個は、ヒドロキシルまたは誘導体官能基である。補足成分は、式（Ｉ）～（ＶＩ）によって示される化合物の二酸類似体であることができる。

【００２５】

式（Ｉ）において、Ｅはアルキレン、アリーレン、アルキレンオキシ、アルキレンジオキシ、アリーレンオキシおよびアリーレンジオキシから選択することができる。好ましくは基Ｅは、C_1～C_{18}アルキレン、C_6～C_{18}アリーレン、C_1～C_{18}アルキレンオ

キシ、C_1～C_{18}アルキレンジオキシ、C_6～C_{18}アリーレンオキシおよびC_6～C_{18}アリーレンジオキシから選択される。より好ましくは基Ｅは、C_1～C_{12}アルキレン、C_6～C_{12}アリーレン、C_1～C_{12}アルキレンオキシ、C_1～C_{12}アルキレンジオキシ、C_6～C_{12}アリーレンオキシおよびC_6～C_{12}アリーレンジオキシから選択される。

【００２６】

式（ＶＩ）においては、Ｄは、アルキレン、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－および－SO_2－から選択される。好ましくは基Ｄは、C_1～C_{10}アルキレン、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－および－SO_2－から選択される。

【００２７】

ここで、すべてのアルキル基およびアルキル含有部分、例えばアルコキシおよびアルキレンは、直鎖または分岐鎖であることができる。

【００２８】

基Ｒ～R^5について先に挙げた全ての基および部分は、可能な場合には、任意的に１個以上のC_1～C_6アルキル、C_6～C_{12}アリール、C_1～C_6アルコキシ、C_6～C_{12}アリールオキシ、ニトリルおよびハロゲンで置換することができる。

【００２９】

典型的な式（Ｉ）の化合物としては、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ペンタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－プロピル－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、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジフェニル－１，３－プロパンジオール、３，３－ジメチル－４－ヒドロキシ－ブタン酸、２，４－ジメチル－２－エチルヘキサン－１，３－ジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、２，４－ジメチル－２，４－ペンタンジオール、１，４－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼン、１，４－ビス（１－ヒドロキシ－２－メチルプロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２，２－ジメチル－１－ヒドロキシ－エチル）ベンゼン、２，２，４，４－テトラメチル－１，５－ペンタンジオール、２，２，５，５－テトラメチル－１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，４－ペンタンジオール、２，２，５－トリメチル－１，５－ヘキサンジオールおよび２－エチル－１，３－ヘキサンジオールが包含される。

【００３０】

典型的な式（ＩＩ）の化合物としては、２－メチル－１，２－プロパンジオール、２，３－ブタンジオール、２－メチル－２，３－ブタンジオール、２，３－ジメチル－２，３－ブタンジオール、３－ヒドロキシ－ブタン酸および２，２－ジメチル－３－ヒドロキシ－ブタン酸が包含される。

【００３１】

典型的な式（ＩＩＩ）の化合物としては、１，３，５，７－テトラメチル－２，６－ナフタレンジオール、１，３，６，８－テトラメチル－２，７－ナフタレンジオール、２，５－、２，６－もしくは２，７－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ナフタレンおよび２，５－、２，６－もしくは２，７－ビス（１－ヒドロキシ－２－メチルプロピル）ナフタレンが包含される。

【００３２】

典型的な式（ＩＶ）の化合物としては、２，３，５，６－テトラメチル－ヒドロキノン、２，４，６－トリメチル－１，３－ジヒドロキシベンゼン、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノンが包含される。

【００３３】

典型的な式（Ｖ）の化合物としては、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノール、３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４’－ビフェノール

、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジカルボキシ－ビフェニルおよび３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４’－ジカルボキシ－ビフェニルならびにそれらのすべての異性体が包含される。

【００３４】

典型的な式（ＶＩ）の化合物としては、４，４’－メチレン－ビス－（２，６－ジ－メチルフェノール）、４，４’－メチレン－ビス－（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－チオ－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）およびそのスルホン誘導体、１，１’－チオビス（２－ナフトール）およびそのスルホン誘導体、２，２’－エチレン－ビス－（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－［６－（１－メチルシクロヘキシル）ｐ－クレゾール］、２，２－ジ（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－チオ－ビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）およびそのスルホン誘導体および４，４’－ブチリデン－ビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）ならびにそれらのすべての異性体が包含される。

【００３５】

上記式の外にある他の適当な化合物としては、２－ヒドロキシイソ酪酸および２，３，５，６－テトラメチル－１，４－シクロヘキサンジオールおよびその全ての異性体ならびに、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよびその全ての異性体が包含される。

【００３６】

アルコールのヒドロキシル基が１級脂肪族残基に結合するとき、すなわちアルコールがCH_2OHの形態であるときには、隣接する炭素中心は好ましくは、ネオペンチルグリコールにおけるように、４級である。好ましいアルコールはネオペンチルグリコールである。

【００３７】

分岐したエステル交換抵抗性ポリエステルはまた、分岐を導入する能力を示すアルコールから製造することができる。そのような化合物は典型的重縮合を受け、３個以上のアルボキシ、ヒドロキシ、カルボキシ－ヒドロキシ官能基またはそのそれぞれのエーテルもしくはエステル誘導体を含む。適当な化合物の例としては、１，１，３－トリス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチル－フェニル）ブタン、３－ヒドロキシ－３－メチルグルタル酸、４，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）吉草酸、２，４－ジメチル２，４－ジヒドロキシ－３－（２－ヒドロキシ－プロピル）ペンタンおよび２，４，６－トリ（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ベンジル）メシチレンが包含される。

【００３８】

典型的な補足成分としては、２，２－ジメチルマロン酸、３，３－ジメチル－１，５－ペンタン二酸、２，２，５，５－テトラメチル－１，６－ヘキサン二酸、２，２－ジメチル－ブタン二酸、２，２，３，３－テトラメチル－ブタン二酸、１，３，５，７－テトラメチル－２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，３，６，８－テトラメチル－２，７－ナフタレンジカルボン酸、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ジカルボキシビフェニルおよびその異性体ならびに３，３’５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４’－ジカルボキシビフェニルおよびその異性体が包含される。

【００３９】

補足成分はまた、慣用のポリエステルまたはポリカーボネートにおいて見出されるものから選択することができる。例えば、補足的な種は、イソフタル酸、２，６－ナフタレン－ジカルボン酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、４－ヒドロキシ酪酸、５－ヒドロキシペンタン酸、６－ヒドロキシヘキサン酸および４－ヒドロキシ安息香酸から選択することができる。

【００４０】

好ましい前駆体ポリエステルとしては、エステル交換抵抗性ブロックが主に（＞９０モル

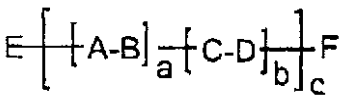
％）、ジオール成分としてネオペンチルグリコールもしくはビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールと、二酸成分としてイソフタル酸、２，６－ナフタレン－ジカルボン酸、レゾルシノールジオキシ酢酸またはそれらの組合せとからなるものを包含する。

【００４１】

前駆体ポリエステルは、一般に式：

【００４２】

【化２】



【００４３】

に示すことができ、ここで、Ａはジオールから誘導される部分であり、Ｂは二酸から誘導される部分であるか、または基－Ａ－Ｂ－は酸－アルコールから誘導される部分であり、Ｃはジオールから誘導される部分であり、Ｄは二酸から誘導される部分であるか、または基－Ｃ－Ｄ－は酸－アルコールから誘導される部分であり、Ｃおよび任意的にＤは、［Ｃ－Ｄ］$_b$にエステル交換抵抗性を付与するように選ばれ、ＥはＨ、Ｂの残基または［Ｃ－Ｄ］$_b$セグメントであり、ＵはＯＨ、Ｃの残基または［Ａ－Ｂ］$_a$セグメントであるか、またはＥおよび／またはＦは組み込みを促進するように設計されることができ、ａは（存在するなら）エステル交換可能なセグメントの平均長さであり、ｂはエステル交換抵抗性ブロックの平均長さであり、ｃは鎖中のセグメントの平均の数である。

【００４４】

本発明はさらに、少なくとも１つのエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルを別のポリエステルおよび／またはモノマーと反応させることを含み、セグメントのエステル交換抵抗性が前駆体ポリエステルが誘導されるアルコールに帰する、組成物を製造する方法を提供する。前駆体ポリエステルは、慣用の方法を用いて製造することができる。

【００４５】

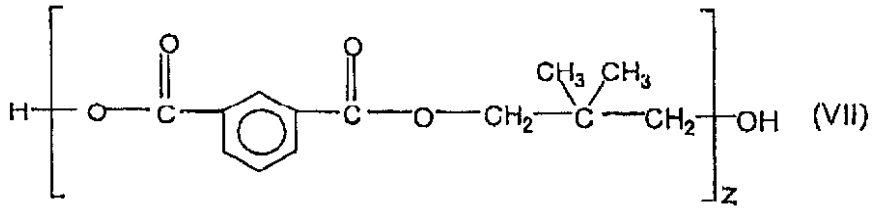
前駆体ポリエステルは、ポリエステルの製造のための任意の慣用の技術によって製造することができる。前駆体ポリエステルは、エステル部分に非常に近接して立体障害を提供する、任意のアルコールまたはアルコール－酸モノマーまたはそれらの任意の組合せから製造できる。そのような障害をエステル結合、例えば２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオールとイソフタル酸からの反応残基を含む前駆体ポリエステルのオキソ側から加えることによって、十分な立体障害をエステル部分に提供することができる。その上、前駆体ポリエステルは、容易にエステル交換可能なポリエステル内でエステル交換抵抗性セグメントに分けるような方法で製造することができる。

【００４６】

本発明のブロックコポリエステルを製造するのに使用できる前駆体ポリエステルのエステル交換抵抗性セグメントの例は、式（ＶＩＩ）の低分子量のポリエステルであり、ここでｚは５～３０の範囲にある。

【００４７】

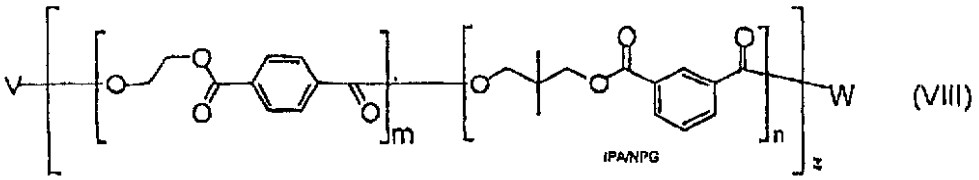
【化３】



【００４８】
この前駆体は、適当な二酸、ジオールまたは酸－アルコールを、撹拌器、窒素ガス入口および冷却管を備えた反応容器中で反応させることによって製造できる。縮合触媒、例えばブチルヒドロオキソスタナンが通常、反応混合物に添加される。他の典型的な縮合触媒としては、ルイス酸、例えば３酸化アンチモン、２酸化チタン、２酸化ゲルマニウムおよびジブチルスズジラウレートが含まれる。次に反応混合物は、窒素雰囲気下で数時間約２４０℃に加熱される。この期間中、縮合物が連続的に留去される。揮発成分の大部分を除去したら、温度を約２７０℃に上げ、数時間真空を施与することによって、さらに反応を進めることができる。ポリエステルを変性するために、反応中任意の段階で、容器に追加の試薬を添加することができる。－ＣＯＯＨ、－ＯＨ部分またはそのそれぞれのエステル誘導体と反応することができる追加の試薬を、ポリエステルの末端基官能性を変性するために添加することができる。そのような反応体としては、無水物、エポキシ、オキサゾリン、ラクタム、１級もしくは２級アミノ、チオール誘導体等を包含することができる。セグメントに分けられた前駆体ポリエステルは、他のエステル交換可能なポリエステルおよび／またはモノマーを、反応中の任意の段階で容器に添加することによって製造できる。エステル交換抵抗性セグメントを含む分岐したポリエステルは、適当な多官能性カルボキシ、ヒドロキシ、カルボキシ－ヒドロキシ試薬を反応中の任意の段階で容器に添加することによって製造できる。得られた前駆体ポリエステルは、最終生成物であるか、または、さらなる重縮合反応、溶融加工、ソリッド－ステーティングもしくはそれらの任意の組合せによって、本発明のブロックコポリエステル（または、可能な場合にはさらなるブロックコポリエステル）を製造するために使用することができる。

【００４９】
本発明のブロックコポリエステルを製造するために使用できる有用な前駆体ポリエステルの別の例は、式（ＶＩＩＩ）の高分子量のブロックコポリエステル：

【００５０】
【化４】



【００５１】
であり、ここでＶは、水素またはテレフタル酸残基またはイソフタル酸／ネオペンチルグリコール（ＩＰＡ／ＮＰＧ）誘導セグメントであり、Ｗは、ＯＨまたはネオペンチルグリコール残基またはテレフタル酸／エチレングリコール（ＴＰＡ／ＥＧ）誘導セグメントであり、ｎは、エステル交換抵抗性セグメント（この場合ＩＰＡ／ＮＰＧ）ブロックの平均長さであり、ｍは、エステル交換可能なセグメント（この場合、ＴＰＡ／ＥＧ）の平均長

さであり、ｚは、鎖中のセグメントの平均の数である。典型的には、ｍは１００であり、ｎは１５であり、かつｚは１である。

【００５２】

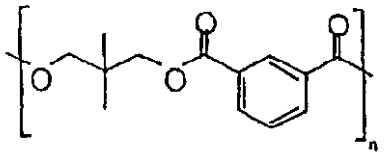
もっぱらエステル交換抵抗性セグメントからなるポリエステルはしばしば、エステル交換抵抗性セグメントなしに作られた類似のポリエステルより組み込みが遅い。組み込みの速度はまた、コポリエステルの末端基に依存する。

【００５３】

例えば、ＮＰＧ単位がエステル交換抵抗性を付与するＩＰＡ／ＮＰＧ前駆体ポリエステル（式（ＩＸ））は、対応するＩＰＡ／ＥＧコポリエステル（式（Ｘ））より組み込みが遅い。

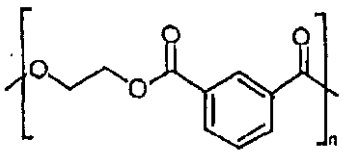
【００５４】

【化５】



IPA/NPG

(IX)



IPA/EG

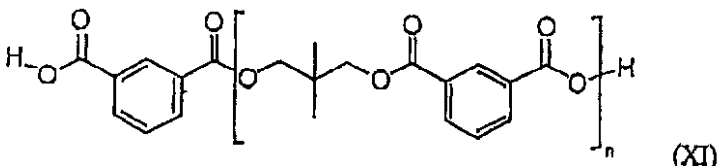
(X)

【００５５】

ＩＰＡ誘導末端（式（ＸＩ））（キャップされた酸末端）を有するＩＰＡ／ＮＰＧ前駆体ポリエステルはまた、ＮＰＧ誘導鎖末端（式（ＸＩＩ））（キャップされたヒドロキシル末端）を有する対応する前駆体ポリエステルより容易に組み込まれることがまた見出された。かくして、組み込みの容易さのためには、可能なら、鎖の末端が補足的モノマー（エステル交換抵抗性を付与するものではない）から誘導されるように、前駆体ポリエステルが製造されるのが好ましい。

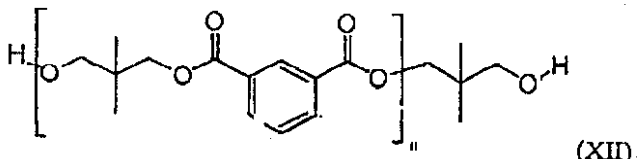
【００５６】

【化６】



(XI)

酸末端キャップIPA/NPG



(XII)

ヒドロキシル末端キャップIPA/NPG

【００５７】

鎖の末端を変性して、組み込みを促進することがまた可能である。例えば、ヒドロキシ末端キャップされたＩＰＡ／ＮＰＧ前駆体ポリエステルを、ピロメリト酸２無水物（ＰＭＤ

Ａ）と反応させて、無水物末端キャップされた前駆体ポリエステルを形成することができる。このことは、低分子量の前駆体ポリエステルと高分子量のポリエステル（例えばＰＥＴ）とのブレンドに伴う、分子量低下を減少もしくは排除するというさらなる利点を有する。別の例としては、ＩＰＡ（酸）末端キャップされた前駆体ポリエステルを、ＥＧでのアルコール分解またはエチレンオキシドとの反応によって、エチレングリコール（ＥＧ）末端キャップされたポリエステルへと転化することができる。反応性の末端基を導入するために、種々の他の末端基変性反応をまた使用できる。好ましい反応性末端基としては、ヒドロキシ、カルボン酸、無水物、エポキシ、チオ、１級もしくは２級アミノ、Ｎ－オキサゾリン、ラクタムおよびイソシアネートが包含される。

【００５８】

カップリング剤の使用によってエステル交換抵抗性前駆体ポリエステルの組み込みを促進することがまた可能である。好ましくは、これらは前駆体ポリエステルのモル数に対して１または２モル当量の濃度で添加される。

【００５９】

得られるブロックコポリエステルにそれ自体官能性を与えることができるモノマーとしては、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸が包含される。これらのモノマーは、有用な特性、例えば遮蔽／気体透過性を付与することができる。個々の成分を、コポリエステルを形成するのに使用される慣用の重縮合プロセスの一部として合わせることができる。そのようなプロセスとしては、他のポリエステルおよび／またはモノマーを、ポリエステル生成物を製造するのに使用される反応容器に添加することを含むことができる。

【００６０】

通常、前駆体ポリエステルと合わされたポリエステルは熱可塑性である。熱可塑性ポリエステルは、ポリマーの主鎖に繰り返しのカルボキシレートエステル基を有する、ヘテロ－鎖高分子化合物を包含する。本発明における使用のために好ましいポリエステルとしては、ポリアルキレンテレフタレート、例えばＰＥＴ、ポリ（プロピレンテレフタレート）（ＰＰＴ）およびポリ（ブチレンテレフタレート）（ＰＢＴ）、ポリ（シクロヘキシレンジメタノールテレフタレート）、ポリ（アルキレンイソフタレート）、ポリ（アルキレン２，６－ナフタレンジカルボキシレート）、特にＰＥＮ、ポリカプロラクトン、ポリ（４－ヒドロキシ酪酸）、液晶ポリエステル（ＬＣＰ）および炭酸のポリエステル（ポリカーボネート）ならびに、２種以上のそれらのコポリマーおよびブレンドが包含される。

【００６１】

熱可塑性樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートは、良好な機械的特性、耐熱性および寸法安定性を与えることができる。これらのポリエステルはまた良好な加工特性を有し、押出し、溶融紡糸、射出成形および延伸－ブロー成形に広く使用されて、種々の製品を生ずる。そのようなポリエステルまたはそれらの誘導体は、これらの特性を利用することを意図して、前駆体ポリエステルと合わせることができる。

【００６２】

コポリマー、例えばＰＥＴのコポリマーをまた使用することができ、他のコモノマーを含有する変異体を含むことができる。例えば、ＰＥＴを使用するときには、エタンジオールの幾らかを他のジオール、例えばシクロヘキサンジメタノールまたはビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールで交換してコポリマーを形成することができ、同様に、テレフタル酸をイソフタル酸またはＮＤＡで交換してコポリマーを形成することができる。ＰＥＴの好ましいコポリマーは、幾らかのテレフタル酸がイソフタル酸で置換された、ＰＥＴのコポリマーである。ＰＢＴまたはＰＥＮのコポリマーを同様に構成することができる。

【００６３】

有用な液晶ポリエステルとしては、ポリ（ヒドロキシ安息香酸）（ＨＢＡ）、ポリ（２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸）およびポリ（ナフタレン－テレフタレート）（ＰＮＴ）（

２，６－ジヒドロキシナフタレンとテレフタル酸のコポリマー）が包含される。液晶ポリエステルと他のポリエステルとのコポリマーがまた、本発明における使用のために適当である。

【００６４】

本発明において特に有利なのは、前駆体ポリエステルを製造するのに使用されるモノマー単位の選択である。モノマー単位は、最終ポリエステル組成物において有用な特性、例えば改良された遮蔽特性、改良された熱的特性および改良された機械的特性等を与えるために使用することができる。前駆体ポリエステルのエステル交換抵抗性セグメント中に組み込むことができる好ましいモノマー単位としては、２，６－ナフタレン－ジカルボン酸およびアルコール誘導体、ビフェニル酸およびアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびアルコール誘導体およびフェニル含有酸およびアルコール誘導体が包含される。

【００６５】

前駆体ポリエステルのエステル交換抵抗性セグメント中に組み込むことができる他のモノマー単位としては、イソフタル酸、レゾルシノールジオキシ酢酸およびその全ての異性体、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよびその全ての異性体、４，４’－ビフェノールおよびその全ての異性体、４，４－ジカルボキシ－ビフェニルおよびその全ての異性体、４，４’－チオ－ビス（フェノール）およびスルホン誘導体およびその全ての異性体、４，４’－チオ－ビス（安息香酸）およびスルホン誘導体およびその全ての異性体、１，１’－チオビス（２－ナフトール）およびスルホン誘導体およびその全ての異性体、１，１’－チオビス（２－ナフタレンカルボン酸）およびスルホン誘導体およびその全ての異性体が包含される。

【００６６】

あるいは、前駆体ポリエステルは、他の（典型的には熱可塑性）ポリエステルおよび／またはモノマーと、カスケード式でのさらなる重縮合反応に供することができ、その反応中、前駆体ポリエステル（またはコポリエステル）はそのブロック特性を保持する。

【００６７】

前駆体ポリエステルは便利には、溶融加工プロセス中で使用されて、ポリエステル組成物を形成することができる。前駆体ポリエステルは、記載したように、他の熱可塑性ポリエステルおよび／またはモノマーと共に溶融加工処理されることができる。溶融加工は、連続押出し装置、例えば２軸押出機、単軸押出機、他の多軸押出機およびファレル（Ｆａｒｅｌｌ）ミキサーにより、便利に達成することができる。半連続またはバッチのポリマー加工装置をまた使用して、溶融混合を達成することができる。適当な装置としては、射出成形機、バンバリーミキサー、バッチミキサーおよびスタティックミキサーが含まれる。

【００６８】

前駆体ポリエステルを、ソリッドステーティングプロセス中で便利に使用して、ブロックコポリエステルを形成することができる。前駆体ポリエステルは、ソリッドステーティングプロセス前に、他の熱可塑性ポリエステルおよび／またはモノマーと共に溶融加工されることができるか、またはできない。当業者に公知であるような慣用のソリッドステーティング装置および条件を使用できる。

【００６９】

本発明にしたがって形成されるブロックコポリエステル中のエステル交換抵抗性セグメントブロックの長さは、前駆体ポリエステルのセグメントの長さによって、またはブロックコポリエステルを形成する反応、すなわち通常重縮合、溶融加工、ソリッド－ステーティングプロセスまたはそれらの組合せの進行中に使用される加工条件の選択によって、または製造中縮合触媒の添加によって、または２つ以上のそれらの組合せによって、調節することができる。本発明にしたがい形成されるブロックコポリエステルの物性および化学的性質の両方をまた、ブロック長さおよび／または前駆体ポリエステルのセグメントを製造するのに使用されるそれぞれのモノマー単位の選択によって、変えることができる。

【００７０】

重縮合、溶融加工、ソリッド－ステーティングまたはそれらの任意の組合せのようなプロ

セスによって前駆体ポリエステルを組み込むと、得られるブロックコポリエステルの分子量が所望したより低いなら、追加の試薬を添加して、ポリマーの特性、例えば溶融粘度、分子量、衝撃強度等を改良することができる。追加の試薬は、ポリエステルが溶融する前、溶融中もしくは溶融後に、または第２の溶融中もしくは最初の変性後のソリッドーステーティングプロセス中に、同時または逐次に、反応のためにポリエステルに添加することができる。これらの順次の添加は、得られるポリマーの構造ならびに性能を制御するために使用され得る。

【００７１】

上記した種類のエステル交換阻害剤の使用によって、すなわち，前駆体ポリエステルと別のポリエステルおよび／またはモノマーとを添加試薬、例えばホスフェートの存在下で合わせることによって、エステル交換抵抗性をまた高めることができる。追加的に、または代替として、もっと適当な加工条件の選択によって、例えばプロセス温度を下げるかまたは、物質が高温に供されるときに滞留時間を短縮することによって、エステル交換の程度を最小にすることができる。

【００７２】

別の態様においては、本発明は、ポリエステルを、少なくとも１個の本明細書に記載したエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと合わせることを含む、ポリエステルを変性する方法を提供する。反応は、重縮合、溶融加工、ソリッドーステーティングプロセスまたはそれらの任意の組合せであることができる。この変性によって、得られるコポリエステルの構造、故に特性を適当に操作することができる。かくして、エステル交換抵抗性ブロックに存在する部分によって、所望の物性および／または化学的特性を付与することができる。より詳細には、本発明は、改良された遮蔽特性、改良された加熱撓み温度、改良された難燃性、減じられた易燃性、改良された生物分解性、改良された表面特性、改良された衝撃強さ、改良された引張強さ、改良された弾性率および／または改良されたレオロジーを有するコポリエステルの製造を可能にすることができる。ブロックがエステル交換抵抗性であると、これらの特性は、溶融加工、ソリッドーステーティング等のプロセスによって損なわれない。反応が重縮合であるときには、エステル交換反応の程度を最小にするために、後半の段階の方に前駆体ポリエステルを添加するのが望ましい。

【００７３】

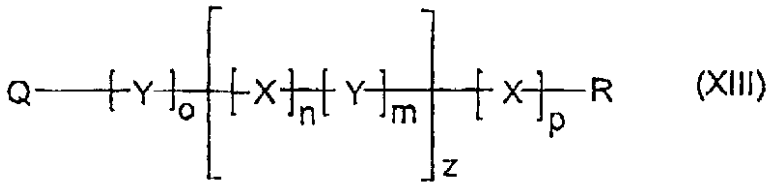
ポリエステル組成物の特性に影響を及ぼす官能性を、エステル交換抵抗性セグメントに組み込むことができる。そのような官能性は、ペンダント基または鎖内の基として、酸素掃去剤、例えば米国特許第６，０８３，５８５号に開示されたもの、光安定剤、酸化防止剤、生物分解性を助ける剤を包含する。これは、官能性がポリエステルの無定形相に局在化し、かくしてその有効性を高めることができるという利点を有する。他のモノマーまたはセグメント、例えばテトラメチルシクロブタンジメタノールに基づくものは、改良された加熱撓み温度を与え得る。

【００７４】

本明細書において記載した前駆体ポリエステルを用いて製造したブロックコポリエステルは典型的には、式（ＸＩＩＩ）：

【００７５】

【化７】



(XIII)

【００７６】
を有し、ここで、各Ｘは、同じまたは異なることができるエステル交換抵抗性ポリエステル繰り返し単位であり；各Ｙは、同じまたは異なることができるエステル交換可能なポリエステル繰り返し単位であり；ＱおよびＲは、－ＣＯＯＨ、－ＯＨまたはそれらのエステルもしくはエーテル誘導体、－ＣＯＯＨ、－ＯＨ、エステルもしくはエーテル部分と反応することができる官能基、例えば無水物、シアノ、エポキシド等から独立して選択される末端基であり；ｍおよびｎはそれぞれ独立して、２～４９８の整数であり；ｏおよびｐはそれぞれ独立して、０～４９８の整数であるが、ただしｏ＋ｐ≦５００であり；かつＺは、ｏ＋ｐ＋（ｎ＋ｍ）ｚ≦５００であるような≧１の整数であり、ここで、［Ｙ］$_m$内の［Ｘ］$_n$の平均配列分布は、組成が等価のコポリエステルが慣用の重縮合技術によって製造されるときに得られるより大きい。

【００７７】
与えられた、重縮合によって製造されたポリエステル内の特定のコモノマーの平均配列分布を計算することができる。平均配列分布を計算するための１つの方法は、以下の式：

【００７８】
【数１】

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{1 - r_1 q_2^2}$$

【００７９】
（総合的ポリマー科学（Ｃｏｍｐｒｅｈｅｎｓｉｖｅ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ）、第５巻、２５６頁、ペルガモン プレス社（Ｐｅｒｇａｍｏｎ Ｐｒｅｓｓ Ｐｌｃ．）、１９８９年）
を使用する。この式は、平均のコモノマー配列長さの以下の定義：

【００８０】
【化８】

-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-CC-AA-CC-AA-

【００８１】
に基づく。ここで、ＢＢの配列長さは３であり、ＣＣの配列長さは２である。この例においては、モノマーＡＡはモノマーＢＢおよびＣＣと反応することができるが、ＢＢはＣＣに対して認め得るほどの反応性を有していないか、またはその逆であり、$R_1 = B_0 / A_0$であり、ここでB_0およびA_0は、時間０でのモノマーＢＢおよびＡＡの濃度であり、かつ

【００８２】
【数２】

$$q_2 = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

【００８３】
であり、ここでC_0は、時間０でのモノマーＣＣの濃度であり、Ｃは時間ｔでのＣＣの濃度である。
【００８４】
与えられた重縮合反応で、モノマーＡＡ、ＢＢおよびＣＣが消費されたら、特定のモノマー（この場合ＢＢ）の平均配列分布は、以下のように表現することができる：
【００８５】
【数３】

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{C_0}$$

【００８６】
例えば、ここでＡＡ＝テレフタル酸（ＴＰＡ）、ＢＢ＝ネオペンチルグリコール（ＮＰＧ）、ＣＣ＝エチレングリコール（ＥＧ）である場合に、
１００モル％のＴＰＡ、５０モル％のＮＰＧおよび５０モル％のＥＧの組成を有する、重縮合によって製造されたポリエステル内のＮＰＧの平均配列分布は、以下のように計算することができる：
【００８７】
【数４】

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{C_0}$$

$$= \frac{1}{0.5} = 2$$

【００８８】
したがって、ポリエステル中のＮＰＧの平均配列分布は２より大きい。しかしながら、本発明の方法によって製造されたブロックコポリエステル中の配列分布の長さは主として、プロセスにおいて使用される前駆体ポリエステルのエステル交換抵抗性ブロックの配列長さによって規定される。本発明はしたがって、慣用の重縮合によって製造されたものより大きい配列分布を有するポリエステルの製造を可能にする。ＮＭＲのような技術を使用して、そのような配列分布長さを求めることができる。これは、当業者の能力の範囲内である。
【００８９】
本発明の実施態様においては、前駆体ポリエステルおよび他のポリエステルおよび／またはモノマーは、カップリング剤の存在下で反応される。カップリング剤は、得られるブロックコポリエステル生成物中への、前駆体ポリエステルに存在するエステル交換抵抗性セグメントの組み込みを助ける。使用できるカップリング剤としては、多官能性酸無水物、エポキシ化合物、オキサゾリン誘導体、オキサゾリノン誘導体、ラクタムおよび関連種が含まれる。さらなるカップリング剤の例については、イナタ（Ｉｎａｔａ）およびマツムラ（Ｍａｔｓｕｍｕｒａ）、Ｊ．Ａｐｐ．Ｐｏｌ．Ｓｃｉ．，３０３２５（１９８８）および、ルーツェンス（Ｌｏｏｔｊｅｎｓ）ら、Ｊ．Ａｐｐ．Ｐｏｌ．Ｓｃｉ．，６５　１８１３（１９９７）ならびに、ブラウン（Ｂｒｏｗｎ）の「反応性押出し（Ｒｅａｃｔｉｖｅ　Ｅｘｔｒｕｓｉｏｎ）」、キサントス（Ｘａｎｔｈｏｓ）編、ハンガー

（Ｈａｎｇｅｒ）、ニューヨーク、１９９２年、ｐ７５に言及する。本発明において使用するためのカップリング剤にはまた、ポリエステルに直接組み込むことができるかまたは組み込むことができない、脱水剤として働く種が含まれる。

【００９０】

アルコール官能性との反応のためには、無水物またはラクタム単位を含むものが好ましい。酸官能性との反応のためには、オキサゾリン、オキサゾリノン、エポキシド、カルボジイミド単位を含むものが好ましい。

【００９１】

単独または組合せて使用できる好ましいカップリング剤としては、以下のものが含まれる：

（１）　ポリエポキシド、例えばビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルベンズアミド（および関連するジエポキシ）；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリンおよび誘導体；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルヒダントイン、ウラシル、バルビツル酸もしくはイソシアヌル酸誘導体；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルジイミド；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルイミダゾロン；エポキシノボラック；フェニルグリシジルエーテル；ジエチレングリコールジグリシジルエーテル；Ｅｐｉｋｏｔｅ　８１５（ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル－エピクロロヒドリンオリゴマー）。

（２）　ポリオキサゾリン／ポリオキサゾロン、例えば２，２－ビス（２－オキサゾリン）；１，３－フェニレンビス（２－オキサゾリン－２）；１，２－ビス（２－オキサゾリニル－２）エタン；２－フェニル－１，３－オキサゾリン；２，２’－ビス（５，６－ジヒドロ－４Ｈ－１，３－オキサゾリン）；Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビス（カルバモイル－２－オキサゾリン）；ビス［５（４Ｈ）－オキサゾロン］；ビス（４Ｈ－３，１－ベンズオキサジン－４－オン）；２，２’－ビス（Ｈ－３，１－ベンゾジン－４－オン）；

（３）　ポリイソシアネート、例えば４，４’－メチレンビス（フェニルイソシアネート）（ＭＤＩ）；トルエンジイソシアネート；イソシアネート末端のポリウレタン；イソシアネート末端のポリマー；

（４）　無水物

多官能性酸無水物の例としては、芳香族酸無水物、脂環式無水物、ハロゲン化酸無水物、ピロメリト酸２無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸２無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸２無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸２無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロ－３－フラニル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸２無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル２無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）チオエーテル２無水物、ビスフェノール－Ａビスエーテル２無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン２無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸２無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン２無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸２無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸、ヒドロキノンビスエーテル２無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸２無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸２無水物、３，４－ジカルボキシ－１，２，３，４－テトラヒドロ－１－ナフタレン－コハク酸２無水物、ビシクロ（２，２）オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸２無水物、テトラヒドロフラン－２，３，４，５－テトラカルボン酸２無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン２無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸２無水物、４，４’－オキシジフタル酸２無水物（ＯＤＰＡ）、およびエチレンジアミン４酢酸２無水物（ＥＤＴＡｈ）が包含される。酸無水物成分として、酸無水物含有ポリマーもしくはコポリマーを使用することがまた可能である。

【００９２】

好ましい多官能性酸無水物としては、ピロメリト酸２無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸２無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸２無水物およびテトラヒドロフラン－２，３，４，５－テトラカルボン酸２無水物が含まれる

。最も好ましくは、多官能性酸無水物はピロメリト酸２無水物である。
（５） ポリアシルラクタム、例えばＮ，Ｎ’－テレフタロイルビス（カプロラクタム）およびＮ，Ｎ’－テレフタロイルビス（ラウロラクタム）。ＰＥＴ鎖伸長のためにこれらおよび同様の化合物を使用することは、アッカペッディ（Ａｋｋａｐｅｄｄｉ）およびゲルバシ（Ｇｅｒｖａｓｉ）により米国特許第４，８５７，６０３号に開示されている。
（６） リン（ＩＩＩ）カップリング剤、例えば亜リン酸トリフェニル（ジャクエス（Ｊａｑｕｅｓ）ら、Ｐｏｌｙｍｅｒ ３８ ５３６７（１９９７））および他の化合物、例えばアーロニ（Ａｈａｒｏｎｉ）により米国特許第５，３２６，８３０号に開示されているもの。

【００９３】

本発明の別の実施態様においては、本発明により生じるポリエステル組成物は、包装材料、特に食物および飲料を包装するために使用される容器に使用することができる物品、例えば容器、フィルム、ボトルまたは任意の同様の容器へと成形することができ、本発明はまた、そのような加工および変換に関する。本発明により生じるポリエステル組成物はまた、発泡用途、生物分解性用途、食物に接触しない容器および工学プラスティックにおいて使用できる。他のポリエステル樹脂のレオロジー特性を変えるために、前駆体ポリエステルをまた使用することができる。

【００９４】

別の態様においては、本発明は、少なくとも１つのエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルを、ポリエステル組成物の製造において使用することを提供する。本発明はなおさらに、前駆体ポリエステルの使用によって、少なくとも１つのエステル交換抵抗性セグメントをポリエステル組成物に組み込む手段を提供する。

【００９５】

別の実施態様においては、本発明は、ある種のポリエステル組成物の使用に関する。より詳細には、本発明は、少なくとも１つのエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せの少なくとも１種から選択されるモノマーとを組合せることにより得ることができるポリエステル組成物の使用を提供する。

【００９６】

代替の実施態様においては、本発明はまた、少なくとも１つのエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることにより得ることができるポリエステル組成物の、バリア材料としての使用を提供し、ここで、エステル交換抵抗性セグメントは、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体の少なくとも１種から選択されるモノマーから誘導される。この実施態様においては、前駆体ポリエステルと合わせられるポリエステルは、先に挙げたモノマー種の１つ以上から誘導することができる。同様に、前駆体ポリエステルと合わせられるモノマーは、これらのモノマー種の１つ以上から選択することができる。

【００９７】

これらの実施態様においては、ポリエステル組成物が、望ましい遮蔽特性を付与するモノマーから誘導された単位を含むことが不可欠である。これらの実施態様においては、前駆体ポリエステルは、酸およびアルコール（または酸－アルコール）を反応させることにより製造することができ、いずれかまたは両方が必須のエステル交換抵抗性に寄与する。有用な酸およびアルコールは、前駆体ポリエステルおよびポリエステル組成物が製造され得

る一般的合成方法であるが、先に記載されている。

【００９８】

ここで本発明を以下の実施例に関して記載するが、分子量は、溶離剤としてＴＨＦ（前駆体ポリエステル）または９０：１０のクロロホルム：ヘキサフルオロイソプロパノールを使用したＧＰＣ分析によって決定し、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルは、Ｂｒｕｋｅｒ Ａｖａｎｃｅ ＤＲＸ５００を用いて、重クロロホルム：重トリフルオロ酢酸１：１に溶解した試料で得た。

実施例１～１１　前駆体ポリエステルの合成

一連の前駆体ポリエステルを、エステル交換抵抗性を付与するためにジオール成分としてネオペンチルグリコールまたはビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールの使用に基づいて製造した。エチレングリコールに基づくポリエステルに基づくコポリエステルを製造して、比較例を提供した（実施例５、６）。少量のエチレングリコール（＜１０％）を含むランダムコポリエステルを製造して、エステル交換抵抗性ブロックのセグメント長さを調節した（実施例２～４）。

【００９９】

以下の手順が典型的なものである。

【０１００】

ネオペンチルグリコール（３８０ｇ）および触媒（ブチルヒドロキシオキソスタナン）（２．５ｇ）を、機械的撹拌器、断熱分画カラムおよびスチルヘッドならびに熱伝対を備えた５００ｍＬのフランジ付フラスコ中で、窒素下で８０℃に加熱した。イソフタル酸（２５１ｇ）を撹拌しながら（約１５０ｒｐｍ）分けて加えた。混合物の温度をゆっくりと２４０℃に上げた。１時間後、温度を約１７０℃に上げ、縮合物が留出し始めた（ｂ．ｐ．１００℃）。５６ｍｌの縮合物が留出し、スチルヘッドの温度が低下し始めたときに（約６時間）、溶融ポリエステルを反応フラスコから注ぎ、冷却させた。

【０１０１】

この手順によって製造された前駆体ポリエステルの概略を表１に与える。前駆体ポリエステルの末端基官能性は、反応の化学量論を制御することによって調節され、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析によって確認される。分子量はＧＰＣによって決定し、ポリスチレン当量で報告される。

【０１０２】

【表１】

表１　重縮合により製造された前駆体ポリエステル

実施例	グリコール[a]	二酸[b]	末端基[c]	Mn
1	NPG	IPA	OH	4200
2	EG-NPG(2:48)	IPA	OH	3200
3	EG-NPG(6:44)	IPA	OH	3600
4	EG-NPG(9:41)	IPA	OH	3900
5	EG	IPA	H	7000
6	EG-HER(31:19)	IPA	H	4300
7	NPG-HER(31:19)	IPA	H	3500
8	HER	IPA	H	3600
9	NPG	NDC	-	2300
10	EG	NDC	-	4000
11	NPG-HER-BP(40:5:5)	IPA-NDA-RDOA(40:5:5)	-	4100

[a] NPG=ネオペンチルグリコール、EG=エチレングリコール、HER=ビス（ヒドロキシエチルレゾルシノール）、BP=4,4'-ビフェノール（成分の比は括弧中に与える）

[b] IPA=イソフタル酸、NDA=2,6-ナフタレンジカルボン酸、RDOA=レゾルシノールジオキシ酢酸（成分の比は括弧中に与える）

[c] OH=キャップされたグリコール末端、H=キャップされた二酸末端、-=決定せず。

【０１０３】

実施例１２　無水物末端キャップされた前駆体ポリエステルの合成

ネオペンチルグリコール末端キャップされたＩＰＡ／ＮＰＧ（Ｍｎ８１００）のトルエン溶液を、わずかに過剰のピロメリト酸二無水物と共に還流下で８時間加熱した。反応完了は、ヒドロキシル末端基に隣接したメチレンに帰するシグナルの消失によって示された。減圧下での蒸発によって溶媒を除去した。

実施例１３～１５　バッチミキサーでのポリエステル組成物の製造

実施例１２～１４においては、ブラベンダーバッチミキサーを用いて、前駆体ポリエステルを市販のポリエチレンテレフタレートホモポリマー（Ｅａｓｔｍａｎ　９６６３、ＩＶ＝０．８１）と合わせた。

実施例１３

イソフタル酸とネオペンチルグリコールとの反応残渣から誘導された市販のポリエステル（１３ｇ）（ポリスチレン当量の分子量Ｍｎ＝８１００、ヒドロキシル価３０ｍｇＫＯＨ／ｇ）を、市販のボトル等級のＰＥＴ（５２ｇ）樹脂（ＩＶ＝０．８１）と、ブラベンダーバッチミキサーを用いて、２９０℃にて、２０ＲＰＭで２０分間溶融ブレンドした。

実施例１４

イソフタル酸とネオペンチルグリコールとの反応残渣から誘導された市販のポリエステル（１３ｇ）（ポリスチレン当量の分子量Ｍｎ＝７９００、酸価３０ｍｇＫＯＨ／ｇ）を、市販のボトル等級のＰＥＴ（５２ｇ）樹脂（ＩＶ＝０．８１）と、ブラベンダーバッチミキサーを用いて、２９０℃にて、２０ＲＰＭで２０分間溶融ブレンドした。

実施例１５（比較）

イソフタル酸とエチレングリコールとの反応残渣から誘導されたポリエステル（１３ｇ）（実施例５）（ポリスチレン当量の分子量Ｍｎ＝７０００、＞９０％酸キャップされた）

を、市販のボトル等級のＰＥＴ（５２ｇ）樹脂（ＩＶ＝０．８１）と、ブラベンダーバッチミキサーを用いて、２９０℃にて、２０ＲＰＭで２０分間溶融ブレンドした。

【０１０４】

コポリエステルを低温粉砕して粉末にし、沸騰クロロホルムで１５時間抽出した。抽出残渣を重量測定し、抽出物を^{1}Ｈ－ＮＭＲにより分析した。

【０１０５】

【表２】

表２　ブラベンダーバッチミキサーで形成されたポリエステル組成物

実施例	前駆体ポリエステル[a]	%抽出性	エステル交換
13	IPA/NPG-OH	21[b]	a
14	IPA/NPG-H	9 [b]	b
15	IPA/EG-H	12 [c]	c

a　IPA/NPG-H=イソフタル酸キャップされたIPA/NPGコポリエステル、IPA/NPG-OH=ネオペンチルグリコールキャップされたIPA/NPGコポリエステル、IPA/EG-H=イソフタル酸キャップされたIPA/EGコポリエステル。

b　抽出物は主に未変化の前駆体である。

c　抽出物は、低分子量のIPA-TPA/EGコポリエステルである。

【０１０６】

実施例１６～３３　２軸押出機でのポリエステル組成物の製造

これらの実施例は、溶融混合プロセスによるエステル交換抵抗性前駆体ポリエステルからのブロックコポリエステルの合成を証明する。ＩＰＡ／ＥＧが広範囲のエステル交換を受ける条件下で、エステル交換抵抗性ＩＰＡ／ＮＰＧ前駆体が広く損なわれずに組み込まれて、ブロックコポリエステルを形成する。

【０１０７】

実験は、３０ｍｍのスクリュー直径および全般的なＬ／Ｄ４２を有するＪＳＷ　ＴＥＸ３０　２軸押出機［１０個のＬ／Ｄ３．５の温度制御バレル部分、３個のＬ／Ｄ１．１６７の未加熱サンプリング監視ブロックおよびＬ／Ｄ３．５の冷却した供給ブロックを含む］にて行われた。スクリューの設計は、当業者によく知られた、混練、運搬および逆転要素からなっていた。押出機は、１または２ｋｇ／時間の処理量および３７ｒｐｍのスクリュー速度にて、同時回転（連動自己ぬぐい（ｉｎｔｅｒｍｅｓｈｉｎｇ　ｓｅｌｆ　ｗｉｐｉｎｇ））式で運転された。バレル部分の温度は、１６０～２９０℃に設定した。典型的バレルプロファイルは、次のようである：帯域１：１６０℃、帯域２～９：２７０℃。溶融温度および圧力は、バレルに沿った３点ならびにダイで監視した。押出物は集められ、運搬ベルトに沿って進むことによって冷却され、その後、自動カッターを用いてペレットに切断された。ＰＥＴおよび前駆体ポリエステルは、それぞれＪＳＷ　ＴＴＦ２０重量計量フィーダーおよびＫ－Ｔｒｏｎ　ＫＱＸ重量計量フィーダーを用いて、押出機に供給された。ＰＥＴは、乾燥剤ドライヤー系で乾燥して、＜４０ｐｐｍH_2Oとした。オリゴマー物質は低温粉砕して粉末にし、真空オーブン中で乾燥した。

【０１０８】

以下の表は、実施例で使用されたＰＥＴ対前駆体ポリエステルの比を提供し、ＮＭＲにより決定された、前駆体ポリエステルのＰＥＴ鎖への組み込みの程度およびエステル化の程度の見積もりがまた示されている。前駆体ポリエステルＩＰＡ／ＮＰＧ－Ｈの組み込みは、それぞれイソフタレート繰り返し単位および末端基のメタプロトンを示すδ７．７２およびδ７．６３の三重項の積分から決定された。ＩＰＡ／ＮＰＧ－ＯＨについては、組み込みは、それぞれネオペンチル末端基および繰り返し単位のメチルプロトンを示すδ１．

１９およびδ１．２７のピークの積分から決定された。ＩＰＡ－ＥＧ－Ｈについては、組み込みおよびエステル交換の程度は、イソフタレート繰り返し単位のオルトプロトンを示すδ７．６２の三重項の観察によって決定された（ハ（Ｈａ）ら、Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．，ＰａｒｔＢ，３５，３０９（１９９７）参照）。

【０１０９】

【表３】

表３　２軸押出機で形成されたポリエステル組成物

実施例	重量%PET	前駆体ポリエステル[a]	重量%前駆体ポリエステル	処理量(kg/時間)	組み込み[b]	エステル交換
16	95	IPA/NPG-H	5	1	>90%	c
17	90	IPA/NPG-H	10	1	>90%	c
18	85	IPA/NPG-H	15	1	>90%	c
19	80	IPA/NPG-H	20	1	>90%	c
20	70	IPA/NPG-H	30	1	>90%	c
21	90	IPA/NPG-H	10	2	>90%	c
22	95	IPA/NPG-OH	5	2	>90%	c
23	95	IPA/NPG-OH	5	1	>90%	d
24	90	IPA/NPG-OH	10	1	>90%	d
25	85	IPA/NPG-OH	15	1	>90%	d
26	80	IPA/NPG-OH	20	1	約80%	d
27	70	IPA/NPG-OH	30	1	約75%	d
28	95	IPA/NPG-OH	5	2	>90%	d
29	90	IPA/NPG-OH	10	2	約85%	d
30	95	IPA/EG-H	5	1	>90%	e
31	90	IPA/EG-H	10	1	>90%	e
32	95	IPA/EG-H	5	2	>90%	e
33	90	IPA/EG-H	10	2	>90%	e

a　IPA/NPG-H=イソフタル酸キャップされたIPA/NPGコポリエステル、IPA/NPG-OH=ネオペンチルグリコールキャップされたIPA/NPGコポリエステル、IPA/EG-H=イソフタル酸キャップされたIPA/EGコポリエステル。

b　>90%は、末端基に帰するシグナルがNMRによって検出することができなかったことを示す。

c　NMRからエステル交換の幾らかの証拠（前駆体ポリエステルのIPA末端基によるより大きい強度を有する、NPG-IPA-EG結合に帰するシグナル）。EG-IPA-EG配列による最小のシグナル。見積もられたセグメント長さ＞前駆体ポリエステルの長さの50%

d　NMRからエステル交換の証拠がない。

e　広範囲のエステル交換が生じた。

【０１１０】

これらの実施例は、ＩＰＡ／ＮＰＧ前駆体ポリエステルについて、ＮＰＧ末端キャップさ

れた前駆体ポリエステルが、溶融加工においてポリエステル組成物を製造するのに使用されたときに、類似のＩＰＡ末端キャップされた前駆体ポリエステルより大きいエステル交換抵抗性であることを示す。他方では、ＩＰＡ末端キャップされた前駆体ポリエステルは、類似のＮＰＧ末端キャップされた前駆体ポリエステルより容易に組み込まれる。

実施例３４～３８　２軸押出機を用いたポリエステルフィルム組成物の製造

これらの実施例は、溶融混合プロセスを用いた本発明のブロックコポリエステルの合成を証明する。オクストラン（Ｏｘｔｒａｎ）分析のために表４に記載された組成物の無定形フィルムを製造した。

【０１１１】

実験は、３０ｍｍのスクリュー直径および全般的なＬ／Ｄ４２を有するＪＳＷ　ＴＥＸ３０　２軸押出機［１０個のＬ／Ｄ３．５の温度制御バレル部分、３個のＬ／Ｄ１．１６７の未加熱サンプリング監視ブロックおよびＬ／Ｄ３．５の冷却した供給ブロックを含む］にて行われた。スクリューの設計は、当業者によく知られた、混練、運搬および逆転要素からなっていた。押出機は、５ｋｇ／時間の処理量および１５５ｒｐｍのスクリュー速度にて、同時回転（連動自己ぬぐい）式で運転された。バレル部分の温度は、２０～２８０℃に設定した。典型的バレルプロファイルは、次のようである：帯域１：２０℃、帯域２：１２０℃、帯域３～９：２７０℃。溶融温度および圧力は、バレルに沿った３点で監視した。ダイは、３つの制御可能な加熱帯域および調整可能なリップ幅を有する、１０インチのスロットダイであった。約４０℃でチルドローラーを通過して、フィルム押出物を冷却させた。ＰＥＴおよび前駆体ポリエステルは、それぞれＪＳＷ　ＴＴＦ２０重量計量フィーダーおよびＫ－Ｔｒｏｎ　ＫＱＸ重量計量フィーダーを用いて、押出機に供給された。ＰＥＴは、乾燥剤ドライヤー系で乾燥して、＜４０ｐｐｍH_2Oとした。前駆体ポリエステルは低温粉砕して粉末にし、真空オーブン中で乾燥した。

【０１１２】

以下の表は、実施例で使用されたＰＥＴ対前駆体ポリエステルの比を提供し、Ｐｙｒｉｓ　１　ＤＳＣ炉での溶融状態からゆっくりとした段階的な急冷後に計算された、押出物中に誘発することができる結晶化度を示す。

【０１１３】

５ｍｇ前後の試料を正確に重量測定し、アルミニウムパン中でひだを寄せ（ｃｒｉｍｐｅｄ）、測定前に４８時間以上４０℃の真空オーブン中に入れた。結晶化度を決定するための段階的な分離技術（ＳＩＳＴ）のために、Ｐｙｒｉｓ　１　ＤＳＣ炉を使用した。温度についてインジウムおよび亜鉛標準を用いて、熱容量についてインジウムを用いて機器を較正した。

【０１１４】

また、Ｍｏｃｏｎ　Ｏｘｔｒａｎ　２－２０機器で測定した酸素透過の結果を、以下の表に挙げた。

【０１１５】

【表４】

表４　反応性押出しにより製造した無定形フィルムからの酸素透過の結果および、押出物中に誘発することができる結晶化度の百分率

実施例	前駆体ポリエステル(10モル%)	PETモル%	%結晶化度	酸素透過性 (25μmcc/m²/日)	T_m	^{1}H-NMRにより決定されたエステル交換
34	RDOA-EG	90	42	94	248.2	e
35	RDOA-HER	90	41	74	251.2	b
36	IPA-HER	90	40	89	251.5	b
37	NDC-HER	90	38	102	248.4	c
38	RDOA-NPG	90	36	89	252.2	a
	-	100	41	150	252.9	

a=　エステル交換の証拠はほとんどないかまたはない
b=　エステル交換の証拠がいくらかある。
c=　適度のエステル交換の証拠あり。
d=　著しいエステル交換の証拠あり。
e=　ランダムまたはほとんどランダムなコポリエステルの証拠。

【０１１６】
実施例３９～５０　前駆体ポリエステルの合成
以下の手順が典型的なものである。
【０１１７】
広口の１リットルのＲＢＦ（丸底フラスコ）に、レゾルシノールジオキシ酢酸（２００．０ｇ、０．８８４モル）およびネオペンチルグリコール（９２．６ｇ、０．８８９モル）ならびに、触媒量のｐ－トルエンスルホン酸（０．７ｇ、４．１ミリモル）を仕込んだ。次に、ＲＢＦをロータリーエバポレーターに取り付け、全ての成分が溶融するまで、真空下（圧力約１０ｍｍＨｇ）で１５０℃にてオイルバス中で回転させた。次にオイルバスを約２００℃に加熱し、電気隔膜ポンプに接続したロータリーエバポレーターによって真空度を上げた（圧力約１ｍｍＨｇ）。さらに６時間フラスコを回転させた後、磨いた金属シート上に内容物を注いだ。次に、固化した生成物を壊し、特性決定した。^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ_H（$CDCl_3$／ＴＦＡ１：１、５００ＭＨｚ）７．２３（１Ｈ，ｍ，芳香族）、６．５７（３Ｈ，ｍ，芳香族）、４．７５（４Ｈ，ｓ，芳香族－OCH_2）、４．１２（４Ｈ，ｓ，$CO_2CH_2C(CH_3)_2$）、１．０２（６Ｈ，ｓ，CH_3）。ＧＰＣ：M_n　６１７１、M_w　１４４１７、M_z　２３２５８。
【０１１８】
この手順により製造された前駆体ポリエステルの概要を表５に与える。生成物を^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析によって特性決定し、分子量をＧＰＣ分析によって決定し、ポリスチレン当量で報告した。
【０１１９】
【表５】

表５　前駆体ポリエステル実施例39～50の組成およびM_n

実施例	ジオール	二酸	末端基	M_n
39	EG	RDOA	H	3151
40	HER	RDOA	H	4045
41	NPG	RDOA	H	6171
42	HER	IPA	H	4225
43	TMCBD	IPA	H	2395[a]
44	TMCBD	RDOA	H	2174
45	HER	DMA	H	2415
46	CHD	RDOA	H	3821
47	CHDM	RDOA	H	10009
48	EG	NDC	H	4080
49	HER	NDC	H	2448
50	NPG	NDC	H	3969

[a] M_n ^{1}H-NMRによって決定した。

TMCBD=2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール；CHD=1,4-シクロヘキサンジオール；CHDM=1,4-シクロヘキサンジメタノール；DMA=2,2-ジメチルマロン酸。

【０１２０】

実施例５１～５３　ＤＳＣおよびＮＭＲによるエステル交換の速度の分析

ＰＥＴホモポリマーの試料を低温粉砕し、１４０℃で乾燥し、ＲＤＯＡ－ＮＰＧ前駆体ポリエステルの試料を低温粉砕し、室温にて真空オーブン中で乾燥した。１０ｇのＰＥＴ粉末を、加熱（約１００℃まで）しながら２００ｃｍ^{3}のｏ－クロロフェノール中に溶解し；６．０７ｇのＲＤＯＡ－ＮＰＧ（実施例４１による）を４０　ｃｍ^{3}のｏ－クロロフェノール中に溶解した。２．９　ｃｍ^{3}の前駆体ポリエステル溶液を５１．２　ｃｍ^{3}のＰＥＴ溶液と合わせた。次に、この溶液を約５００　ｃｍ^{3}のメタノール中に注いで、ＰＥＴおよびＲＤＯＡ－ＮＰＧの密接に混合された固体を沈殿させた。得られた固体をろ過によって集めた後、ソックスレー抽出器にてメタノールで２日間抽出した。次に、固体沈殿を室温にて真空オーブン中で１晩乾燥した。次に、固体塊を乳鉢および乳棒を用いて粉砕した後、真空オーブン中にさらに２日間再度置いて乾燥させた。次に、３００℃で種々の時間ＤＳＣ炉（Ｍｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ　ＤＳＣ　８２１^c）での熱処理のために、得られた生成物を１００μｌのアルミニウムのＤＳＣるつぼ中に計り入れた。

【０１２１】

４つの試料を３００℃にてそれぞれ４分間、３２分間、１２８分間および２５６分間保持した後、速やかに室温に急冷した。次にこれらの試料を、ＤＳＣるつぼから取り出し、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析のためにＴＦＡ／ＣＤＣｌ$_3$（１：１）に溶かした。かくして得られたプロトンスペクトルから、前駆体ポリエステルの数平均配列長さの計算を行い、以下の表に示す。

【０１２２】

エステル交換速度のジオール成分の比較のために、ＲＤＯＡ－ＨＥＲ（実施例４０による）およびＲＤＯＡ－ＥＧ（実施例３９による）前駆体ポリエステルについてこの手順を繰り返した。

【０１２３】
【表６】

表６　^{1}H-NMRによって決定した、不活性雰囲気中で300℃にて種々の時間後、PETホモポリマーと合わせたときの（10モル%での）オリゴマーポリエステルの数平均配列長さ

300℃での時間（分）	RDOA-HER/PET（実施例51）	RDOA-EG/PET（実施例52）	RDOA-NPG/PET（実施例53）
0	22.8	13.1	18
4	9.4	4.6	13.9
32	2.6	1.6	10.5
128	1.4	1	8
256	1.1	1	3.4

【０１２４】
実施例５４　エステル交換抵抗性ブロックポリエステルのソリッドステーティング
Ｂｕｃｈｉ　ＧＫＲ－５０フラッシュ蒸留装置を使用して、試料を真空加熱した。実施例１７からのブロックポリエステルの試料を、３０ｍｍＨｇ下で１６時間約７０℃に加熱することによって結晶化させた。次に、装置を、液体窒素トラップを備えた真空ポンプに取り付けた。０．５時間後、圧力は０．３５～０．５ｍｍＨｇに安定化し、温度は２００±２０℃に上げられ、その温度に６．５時間維持した。
【０１２５】
生成物をＧＰＣにより特性決定し、これは、分子量が増加した（数平均分子量約１６，０００から２５，０００）ことを示し、^{1}Ｈ－ＮＭＲは、配列長さが変わらなかったことを示し、かくして、ポリマーがソリッドステーティング中にエステル交換を受けなかったことを証明した。
【０１２６】
本明細書および以下の特許請求の範囲全体にわたって、他に必要がなければ、「含む」という語は、記載された全体または、全体もしくは工程の段階もしくは群を含むことを意味するが、他のいかなる全体または、全体もしくは工程の段階もしくは群をも排除することを意味しないと理解される。
【０１２７】
本明細書における従来技術の参照は、その従来技術がオーストラリアにおける普通の一般的知識の一部を形成することの承認またはどのような形での示唆とも受取られることはなく、受取られてはならない。
【０１２８】
当業者は、本明細書に記載された発明が、詳細に記載されたもの以外の変更および変形を受けやすいことを認識するであろう。本発明は、全てのそのような変更および変形を包含すると理解されるべきである。本発明はまた、本明細書において個別にもしくはまとめて言及されたかまたは示された工程、特徴、組成物および（コ）ポリマーの全ておよび、該工程または特徴の任意の２つ以上のすべての組合せを包含する。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/22705 A1

(51) International Patent Classification⁷: C08G 63/46, 63/91

(21) International Application Number: PCT/AU01/01148

(22) International Filing Date:
12 September 2001 (12.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
PR 0050/00 12 September 2000 (12.09.2000) AU

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **POLYMERS AUSTRALIA PTY LTD** [AU/AU]; 32 Business Park Drive, Notting Hill, Victoria 3168 (AU).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **MOAD, Graeme** [AU/AU]; 9 Clarkmont Road, Sassafras, Victoria 3787 (AU). **GROTH, Andrew, Mason** [AU/AU]; 8 Runnymede Street, Mt Waverley, Victoria 3149 (AU). **O'SHEA, Michael, Shane** [AU/AU]; 4 Worthing Court, Mulgrave, Victoria 3170 (AU). **TOZER, Ramon, Dean** [AU/AU]; 18 Herbert Street, Highett, Victoria 3190 (AU).

(74) Agents: **HUNTSMAN, Peter, H.** et al.; Davies Collison Cave, 1 Little Collins Street, Melbourne, VIC 3000 (AU).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/22705 A1

(54) Title: POLYESTER RESINS WITH IMPROVED PROPERTIES

(57) Abstract: A polyester composition which is obtainable by combining a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment with another polyester and/or monomer, wherein the transesterification resistance of the segment is attributable to an alcohol or derivative thereof from which the precursor polyester is derived.

POLYESTER RESINS WITH IMPROVED PROPERTIES

The present invention relates to a polyester composition and to a process for synthesising such a polyester composition based on the use of a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment. The invention also relates to practical applications of block copolyesters.

Both the physical and chemical properties of a polyester are believed to be related to the arrangement of the repeat units within the polymer, and it has been observed that the properties of a block copolymer are different from those exhibited by a random copolymer equivalent (Textbook of Polymer Science, F.W. Billmeyer, chapter 7, John Wiley & Sons, Inc. 1971). The advantages of block copolymers are well known in that one may combine the desirable properties of two polymers and obtain improved performance relative to a random or statistical copolymer composed of the same monomer units. These properties may be optimised by control of the block length. Conventional techniques for preparing block copolyesters generally require the use of relatively mild processing conditions which must be strictly adhered to in order to avoid transesterification which results in undesired ester interchange reactions, thereby preserving the desired block structure.

As a practical illustration, it is known that polyesters based on certain diols or diacids, for example, isophthalic acid (IPA) or 2,6-naphthalene-dicarboxylic acid (NDA) have substantially better barrier properties than polyesters based on polyethylene terephthalate (PET). However, random copolymers incorporating significant amounts of IPA or NDA often have markedly worse processing properties. For the case of IPA copolymers, this stems in part from the lower Tg and lower crystallinity of random copolymers containing large quantities (>10%) of isophthalate units. With a block architecture, it is possible to design a material which combines high barrier properties associated with the presence of IPA or NDA units with the processing behaviour and mechanical properties of PET. However, conventional block polyesters are subject to transesterification during melt processing or solid stating steps required to transform the polymer into a finished product (for example a beverage container). This causes some degradation of the block structure and

consequent diminution of the barrier and processing properties.

The mechanism by which transesterification occurs is believed to be through one or more of three pathways, namely acidolysis, alcoholysis and direct ester exchange, although their relative importance is unclear. Regardless of the pathway, it is generally accepted that transesterification results in the formation of random copolyesters, through transitional block intermediates. From a manufacturer's point of view, it is difficult to stop the transition from a block intermediate to a random copolyester. Usually this will involve preparing the copolyester under strictly controlled conditions.

For instance, US 5,695,710 discloses a melt extrusion process to produce poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) (PET/PEN) block copolyesters. The block character of the copolyester is controlled by strict processing parameters, such as temperature and residence time. US 5,688,874 discloses a melt processing/solid-stating technique to prepare PET/PEN block copolymers. The patent describes a process of solid-stating an immiscible PET/PEN blend, and this blend is prepared in an extruder in such a way as to avoid significant melt transesterification. The second stage solid-stating process is then used to promote and control subsequent transesterification. This method is also extremely reliant on stringent process control and demands narrow operating windows. Furthermore, post manufacture melt processing, such as injection moulding, extrusion and the like, of the so-formed block copolyesters tends to result in subsequent transesterification and thus reduces the integrity of the block structure. This will adversely influence the properties of the final product formed from the copolyester.

Other patents, for example, US 4704417, US 5541244, and US5646208 describe the benefits to be obtained from polyester compositions which do not undergo transesterification and disclose how transesterification inhibitors may be used to reduce the extent of transesterification that occurs during melt processing. The processes described in these patents require the use of an added reagent (e.g. a phosphate ester) to reduce the rate of transesterification and thus stabilise the composition.

An alternate process of preparing polyester compositions, such as block copolyesters, has now been found based on the use of a precursor polyester which contributes transesterification resistance. The process may be widely applied without the need for stringent operating parameters or added reagents. Moreover, the process is simple and effective, and offers a convenient means for controlling the degree of transesterification.

Accordingly, the present invention provides a polyester composition which is obtainable by combining a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment with another polyester and/or monomer, wherein the transesterification resistance of the segment is attributable to an alcohol or derivative thereof from which the precursor polyester is derived. These components may be combined in a polycondensation, melt processing or solid stating operation. Melt processing is particularly preferred, and may be followed by a subsequent solid stating step.

Advantageously, it has been found that by employing the precursor polyester as described in a given manufacturing process the integrity of the block structure of the resulting product can be maintained within much wider windows of processing parameters than previously possible. By "maintained" is meant that the original segment length(s) of the transesterification resistant segment(s) is/are within ±50%, for instance within ±20%, and preferably within ±10%, of their original value. The process relies on the ability of the precursor polyester to resist transesterification with other polyester(s) and/or monomers during the course of a process such as polycondensation, melt processing, solid-stating, or any combination thereof. Furthermore, polyester compositions made using the process of the invention will essentially maintain their block character during post-manufacture processing as a direct result of the transesterification resistance of the segments.

It will be understood by those skilled in the art that the terms "polyester" and " polyesters" include homo-and co-polymer(s) that possess repeat ester groups in the backbone of the polymer(s). These repeat ester groups may also be referred to as "polyester repeat units" and as used herein refers to the repeating units usually formed from a polyacid and polyol linked together by an ester linkage in a polyester chain. The acid may include two or more acid

groups and the polyol may have two or more alcohol groups. Typically, diacids and diols are employed. The repeat unit may also be formed from an acid-alcohol unit.

The term "transesterification resistant" as used herein in relation to a polyester, block, segment or repeat unit of a polyester, refers to the ability of the polyester, block, segment or repeat unit of the polyester to resist cleavage by transesterification when subjected to processes such as melt processing, polycondensation or solid-stating, which processes would otherwise cause significant transesterification of a transesterifiable polyester, such as PET. The term "transesterification resistant" is not intended to imply that transesterification is prevented completely, but only that the susceptibility to transesterification is substantially less than exhibited by a transesterifiable polyester, or transesterifiable block, segment or repeat unit of a polyester.

The exact mechanism by which transesterification resistance is achieved is unclear, and a number of mechanisms may contribute. The transesterification resistance of the precursor polyester and thus of the block copolyester, may be due to steric hindrance introduced in proximity to the ester linkage by nature of the alcohol used to form the precursor polyester. Such steric hindrance results in the ester moiety being less capable of taking part in transesterification reactions. Transesterification resistance may also be due to formation of the precursor polyester using an alcohol which has substituents which through electronegativity reduce the ability of the resultant ester linkage to take part in transesterification reactions.

A further possible mechanism may involve steric hindrance in proximity to the hydroxyl group of the alcohol used in forming the precursor polyester such that free hydroxyl groups, for example at the end of a polymer molecule, are hindered from reacting with the ester linkage, thereby inhibiting inter-chain transesterification reactions.

It may also be the case that hydrophobicity in close proximity to an ester linkage may retard attack by polar nucleophilic hydroxyl groups, the hydrolysis resistance of neopentyl glycol based polyesters may be due to the this kind of mechanism.

While the exact mechanism by which transesterification resistance is achieved is not understood in all cases, it is a feature of this aspect of the present invention that the nature of the alcohol or derivative thereof from which the precursor polyester is derived contributes to the transesterification resistance observed. This said, the nature of the complimentary component used in forming the precursor polyester may also contribute to the overall transesterification resistance observed.

For the sake of completeness it is mentioned that polarisation factors and the concentration of the ester functionality may also contribute to transesterification resistance.

The term "precursor polyester" as used herein refers to a polyester which comprises at least one transesterification resistant segment and which may be combined with another polyester and/or monomer to produce a polyester composition according to the present invention. The precursor polyester may itself be a block copolyester in accordance with the present invention. The precursor polyester may be an oligomer or polymer consisting of transesterification resistant polyester repeat units, or may be an oligomer or polymer which comprises at least one segment of transesterification resistant polyester repeat units.

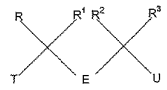
Herein the term "alcohol" is used to denote any compound which reacts via a free hydroxyl group to form an ester linkage in the precursor polyester. The compound may of course include other functional groups. The term also embraces short chain (C_{1-6}) alkyl ester derivatives of an alcohol.

Combination of the precursor polyester with another polyester and/or monomers yields different products depending upon such factors as the relative proportions of the individual components, the rate of incorporation of the precursor polyester and the extent to which the precursor polyester is transesterification resistant. Thus, the polyester composition formed may be a blend of the individual components employed. In a preferred embodiment, the individual components react to produce a block copolyester. It is of course possible that the polyester composition comprises a block copolyester reaction product in the form of a blend with one or more of the individual components. The term "polyester composition" is used

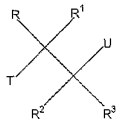
herein to denote the range of products obtained when the individual components are combined and, possibly, reacted.

The precursor polyester unit may be derived from an alcohol or alcohol-acid which includes a moiety which imparts transesterification resistance, with a complementary component, such as an acid or acid-alcohol, required to form an ester. The complementary component may also include a moiety which will impart transesterification resistance, but this is not essential.

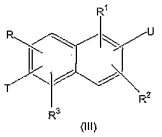
A variety of alcohols and alcohols-acid that may be suitable for providing transesterification resistance to the precursor polyester are shown below. Typically, the alcohol is a diol. The following structures of formulae (I) to (VI) serve as examples, although it is understood that these examples are included merely for the purposes of understanding and are not intended to limit the scope of the present invention.



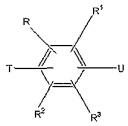
(I)



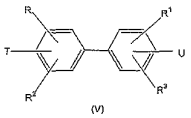
(II)



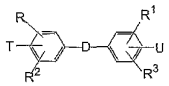
(III)



(IV)



(V)



(VI)

In each of formulae (I) to (VI), R, R^1, R^2, R^3, R^4 and R^5 are independently selected from hydrogen, halogen, C_1 to C_{14} alkyl, C_6 to C_{18} aryl, C_1 to C_{14} alkoxy and C_6 to C_{18} aryloxy. More preferably the substituents R, R^1, R^2, R^3, R^4 and R^5 are independently selected from hydrogen, chlorine, bromine, C_1 to C_9 alkyl, C_1 to C_9 alkoxy, C_6 to C_{15} aryl and C_6 to C_{15} aryloxy. In each formulae (II) to (VI) at least one of R, R^1, R^2, R^3, R^4 and R^5 must be other than hydrogen.

In each of formulae (I) to (VI), T and U are independently selected from hydroxyl (OH) and carboxyl (COOH) functional groups and derivatives thereof. For instance, T and U may be independently selected from C_1 to C_6 alkyl ether and C_1 to C_6 alkyl ester moieties. At least one of T and U is hydroxyl or a derivative functional group. The complementary component may be a diacid analogue of the compounds represented by formulae (I) to (VI).

In formula (I), E may be selected from alkylene, arylene, alkylenoxy, alkylenedioxy, aryleneoxy and arylenedioxy. Preferably the group E is selected from C_1 to C_{18} alkylene, C_6 to C_{18} arylene, C_1 to C_{18} alkylenoxy, C_1 to C_{18} alkylenedioxy, C_6 to C_{18} aryleneoxy and C_6 to C_{18} arylenedioxy. More preferably the group E is selected from C_1 to C_{12} alkylene, C_6 to C_{12} arylene, C_1 to C_{12} alkylenoxy, C_1 to C_{12} akylenedioxy, C_6 to C_{12} aryleneoxy and C_6 to C_{12} arylenedioxy.

In formula (VI), D is selected from alkylene, -O-, -S-, -SO- and $-SO_2-$. Preferably the group D is selected from C_1 to C_{10} alkylene, -O-, -S-, -SO- and $-SO_2-$.

Herein all alkyl groups and alkyl-containing moieties, such as alkoxy and alkylene, may be straight-chain or branched-chain.

All groups and moieties mentioned above for the groups R-R^5 may, where possible, be optionally substituted with one or more C_1-C_6 alkyl, C_6-C_{12} aryl, C_1-C_6 alkoxy, C_6-C_{12} aryloxy, nitrile and halogen.

Exemplary compounds of formula (I) include 2-methyl-1,3-propanediol, 2,4-pentanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 2,2-diethyl-1,3-propanediol, 2-methyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol, 2-ethyl-2-isobutyl-1,3-propanediol, 2-ethyl-2-butyl-1,3-propanediol, 2,2-diphenyl-1,3-propanediol, 3,3-dimethyl-4-hydroxy-butanoic acid, 2,4-dimethyl-2-ethylhexane-1,3-diol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 2,5-dimethyl-2,5-hexanediol, 2,4-dimethyl-2,4-pentanediol, 1,4-bis(2-hydroxypropyl)benzene, 1,3-bis(2-hydroxypropyl)benzene, 1,4-bis(1-hydroxy-2-methylpropyl)benzene, 1,3-bis(2,2-dimethyl-1-hydroxy-ethyl)benzene, 2,2,4,4-tetramethyl-1,5-pentanediol, 2,2,5,5-tetramethyl-1,6-hexanediol, 2,2,4-trimethyl-1,4-pentanediol, 2,2,5-trimethyl-1,5-hexanediol and 2-ethyl-1,3-hexanediol.

Exemplary compounds of formula (II) include 2-methyl-1,2-propanediol, 2,3-butanediol, 2-methyl-2,3-butanediol, 2,3-dimethyl-2,3-butanediol, 3-hydroxy-butanoic acid and 2,2-dimethyl-3-hydroxy-butanoic acid.

Exemplary compounds of formula (III) include 1,3,5,7-tetramethyl-2,6-naphthalenediol, 1,3,6,8-tetramethyl-2,7-naphthalenediol, 2,5-, 2,6-, or 2,7-bis(2-hydroxypropyl)naphthalene and 2,5-, 2,6-, or 2,7-bis(1-hydroxy-2-methylpropyl)naphthalene.

Exemplary compounds of formula (IV) include 2,3,5,6-tetramethyl-hydroquinone, 2,4,6-trimethyl-1,3-dihydroxybenzene, 2,5-di-tert-butyl-hydroquinone.

Exemplary compounds of formula (V) include 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenol 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-biphenol, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dicarboxy-biphenyl and, 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dicarboxy-biphenyl and all isomers thereof.

Exemplary compounds of formula (VI) include 4,4'-methylene-bis-(2,6-di-methylphenol) 4,4'-methylene-bis-(2,6-di-tert-butylphenol) 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butyl-phenol) 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-tert-butyl-phenol) 2,2'-thio-bis-(4-methyl-6-tert-butyl phenol) and the sulphone derivative thereof, 1,1'-thiobis(2-naphthol) and the sulphone derivative thereof, 2,2'-ethylene-bis-(2,6-di-tert-butyl-phenol) 2,2'-methylene-bis[6-(1-

methylcyclohexyl)p-cresol] 2,2-di(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol) and the sulphone derivative thereof and 4,4'-butylidene-bis(6-tert-butyl-m-cresol), and all isomers thereof.

Other suitable compounds which fall outside the above formulae include 2-hydroxyisobutyric acid and 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-cyclohexanediol, and all isomers thereof and 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol, bis(hydroxyethyl)resorcinol and all isomers thereof.

When the hydroxyl group of the alcohol is attached to a primary aliphatic residue, i.e. the alcohol is of the form $-CH_2OH$, the adjacent carbon centre is preferably quarternary, as in neopentyl glycol. A preferred alcohol is neopentyl glycol.

Branched transesterification resistant polyesters may also be prepared from alcohols that exhibit the capacity to introduce branching. Such compounds will undergo typical polycondensation reactions and contain three or more carboxy, hydroxy, carboxy-hydroxy functional groups, or their respective ether or ester derivatives. Examples of suitable compounds include 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)butane, 3-hydroxy-3-methyl glutaric acid, 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric acid, 2,4-dimethyl-2,4-dihydroxy-3-(2-hydroxy-propyl)pentane and 2,4,6-tri(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl) mesitylene.

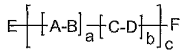
Exemplary complementary components include 2,2-dimethylmalonic acid, 3,3-dimethyl-1,5-pentanedioic acid, 2,2,5,5-tetramethyl-1,6-hexanedioic acid, 2,2-dimethyl-butanedioic acid, 2,2,3,3-tetramethyl-butanedioic acid, 1,3,5,7-tetramethyl-2,6-naphthalene dicarboxylic acid, 1,3,6,8-tetramethyl-2,7-naphthalene dicarboxylic acid, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dicarboxy-biphenyl and isomers thereof, and 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dicarboxy-biphenyl and isomers thereof.

The complimentary component may also be selected from those found in conventional polyesters or polycarbonates. For example, the complimentary species may be selected from isophthalic acid, 2,6-naphthalene-dicarboxylic acid, resorcinol dioxyacetic acid, 4-

hydroxybutyric acid, 5-hydroxypentanoic acid, 6-hydroxyhexanoic acid and 4-hydroxybenzoic acid.

Preferred precursor polyesters include those in which the transesterification resistance block is composed predominantly (>90 mole %) of neopentyl glycol or bis(hydroxyethyl) resorcinol as the diol component with isophthalic acid, 2,6-naphthalene-dicarboxylic acid, resorcinoldioxyacetic acid or a combination thereof as the diacid component.

The precursor polyester may be depicted in general terms by the formula:



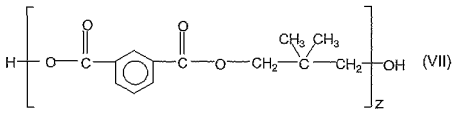
where A is a moiety derived from a diol, B is a moiety derived from a diacid, or the group -A-B- is a moiety derived from an acid-alcohol, C is a moiety derived from a diol, D is a moiety derived from a diacid, or the group –C-D- is a moiety derived from an acid-alcohol, and C and, optionally, D are chosen so as to confer transesterification resistance on $[C\text{-}D]_b$, E is H, a residue of B or a $[C\text{-}D]_b$ segment, U is OH, a residue of C or a $[A\text{-}B]_a$ segment, or E and/or F may be designed to facilitate incorporation, a is the average length of the transesterifiable segment (if present), b is the average length of the transesterification resistant block and c is the average number of segments in the chain.

The present invention further provides a process for preparing a composition which comprises reacting a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment with another polyester and/or monomer, wherein the transesterification resistance of the segment is attributed to an alcohol from which the precursor polyester is derived. The precursor polyester can be prepared using conventional methodology.

The precursor polyester may be prepared by any conventional technique for the preparation of a polyester. The precursor polyester can be prepared from any alcohol or alcohol-acid monomer, or any combinations thereof that will provide steric hindrance in close proximity to the ester moiety. Sufficient steric hindrance can be afforded to the ester moiety by delivering such hindrance from the oxo side of the ester linkage, for example, a precursor

polyester comprising the reaction residue from 2,2-dimethyl-1,3-propanediol and isophthalic acid. Furthermore, the precursor polyester may be prepared in such a way as to segment the transesterification resistant segments within a readily transesterifiable polyester.

An example of a precursor polyester transesterification resistant segment that can be used to prepare a block copolyester in accordance with the invention is a low molecular weight polyester of formula (VII), where z falls in the range 5 to 30.

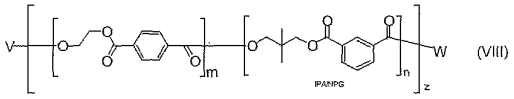


(VII)

This precursor may be prepared by reacting the appropriate diacid, diol or acid-alcohol within a reactor vessel equipped with a stirrer, nitrogen gas inlet port and a condenser. A condensation catalyst such as butylhydrooxostanane is usually added to the reaction mixture. Other typical condensation catalysts include Lewis acids such as antimony trioxide, titanium dioxide, germanium dioxide and dibutyltin dilaurate. The reaction mixture is then heated to approximately 240 °C for several hours under a nitrogen atmosphere. Condensate is continuously distilled out during this period. Upon removing the majority of volatile components the reaction can proceed further by increasing the temperature up to approximately 270 °C and applying a vacuum for several hours. Additional reagents may be added to the vessel at any stage during the reaction in order to modify the polyester. Additional reagents capable of reacting with -COOH, -OH moieties or their respective ester derivatives can be added to modify end group functionality of the polyester. Such reactants may include anhydride, epoxy, oxazoline, lactam, primary or secondary amino, thiol derivatives and the like. Segmented precursor polyesters may be prepared by adding other transesterifiable polyesters and/or monomers to the vessel at any stage during the reaction. Branched polyesters comprising a transesterification resistant segment may be prepared by adding suitable polyfunctional carboxy, hydroxy, carboxy-hydroxy reagents to the vessel at any stage during the reaction. The resulting precursor polyester may be the final product or it can be utilised to prepare block copolyesters in accordance with the invention (or further block copolyesters as the case may be) through additional polycondensation reactions, melt

processing, solid-stating, or any combination thereof.

Another example of a useful precursor polyester that can be used to prepare a block copolyester in accordance with the present invention is a high molecular weight block copolyester of formula (VIII):

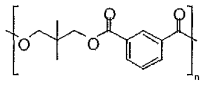


(VIII)

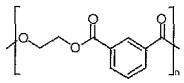
in which V is hydrogen or a terephthalic acid residue or an isophthalic acid/neopentyl glycol (IPA/NPG) derived segment and W is OH or a neopentyl glycol residue or a terephthalic acid/ethylene glycol (TPA/EG) derived segment, n is the average length of the transesterification resistant segment (in this case IPA/NPG) blocks, m is the average length of the transesterifiable segment (in this case TPA/EG) and z is the average number of segments in the chain. Typically m is 100, n is 15 and z is 1.

Polyesters which are composed entirely of transesterification resistant segments are often slower to incorporate than analogous polyesters made up of non-transesterification resistant segments. The rate of incorporation is also dependent on the end groups of the copolyester.

For example, an IPA/NPG precursor polyester (formula (IX)) wherein the NPG unit confers transesterification resistance is slower to incorporate than a corresponding IPA/EG copolyester (formula (X))



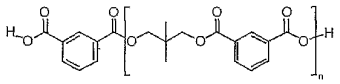
IPA/NPG
(IX)



IPA/EG
(X)

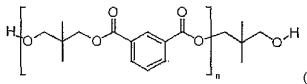
It has also been found that an IPA/NPG precursor polyester with IPA derived ends (formula (XI)) (acid end capped) is also more readily incorporated than the corresponding precursor polyester with NPG derived chain ends (formula (XII)) (hydroxyl end capped). Thus for

ease of incorporation it is preferred that the precursor polyester where possible be prepared such that the chain ends are derived from the complementary monomer (not that which confers the transesterification resistance).



(XI)

acid end capped IPA/NPG



(XII)

hydroxyl end capped IPA/NPG

It is also possible to modify the chain ends to facilitate incorporation. For example, the hydroxyl end capped IPA/NPG precursor polyester may be reacted with pyromelltic dianhydride (PMDA) to form an anhydride end capped precursor polyester. This has the added advantage of reducing or eliminating the molecular weight reduction that accompanies blending of a low molecular weight precursor polyester with a high molecular weight polyester (e.g. PET). As another example the IPA (acid) end capped precursor polyester may be converted to an ethylene glycol (EG) end-capped polyester either by alcoholysis with EG or by reaction with ethylene oxide. A variety of other end group modification reactions may also be used to introduce reactive end groups. Preferred reactive end groups include hydroxy, carboxylic acid, anhydride, epoxy, thio, primary or secondary amino, N-oxazoline, lactam and isocyanate.

It is also possible to facilitate incorporation of the transesterification resistant precursor polyester through the use of coupling agents. Preferably these are added at a level of between one or two molar equivalents with respect to the moles of precursor polyester.

Monomers which may themselves impart functionality to the resultant block copolyester include bis(hydroxyethyl) resorcinol, 4-hydroxybenzoic acid, resorcinol dioxyacetic acid, isophthalic acid and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid. These monomers may impart useful properties such as barrier/gas permeability. The individual components may be combined as

part of a conventional polycondensation process used to form copolyesters. Such a process can include the addition of other polyester(s) and/or monomer(s) to the reaction vessel used to prepare the polyester product.

Usually the polyester combined with the precursor polyester is thermoplastic. Thermoplastic polyesters include hetero-chain macromolecular compounds that possess repeat carboxylate ester groups in the backbone of the polymer. Preferred polyesters for use in the present invention include polyalkylene terephthalates, e.g. PET, poly(propylene terephthalate)(PPT) and poly(butylene terephthalate) (PBT), poly(cyclohexylenedimethanol terephthalate), poly(alkylene isophthalates), poly(alkylene 2,6-naphthalenedicarboxylates), particularly PEN, polycaprolactones, poly(4-hydroxybutyric acid), liquid crystalline polyesters (LCP) and polyesters of carbonic acid (polycarbonates) and copolymers and blends of two or more thereof.

Thermoplastic resins such as polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate and polybutylene terephthalate may impart good mechanical characteristics, heat resistance, and dimensional stability. These polyesters also have good processability and are widely used in extrusion, melt-spinning, injection moulding and stretch-blow moulding to produce a variety of products. Such polyesters, or derivatives of them, may be combined with the precursor polyester with the intention of taking advantage of these properties.

Copolymers, for instance of PET, may also be used and include variants containing other comonomers. For example, when using PET, some of the ethanediol may be replaced with other diols such as cyclohexanedimethanol or bis(hydroxyethyl)resorcinol to form a copolymer, similarly the terephthalic acid may be replaced with isophthalic acid or NDA to form a copolymer. A preferred copolymer of PET is a copolymer of PET in which some of the terephthalic acid is substituted with isophthalic acid. Copolymers of PBT or PEN may be similarly constructed.

Useful liquid crystalline polyesters include poly(hydroxybenzoic acid) (HBA), poly(2-hydroxy-6-naphthoic acid) and poly(naphthalene terephthalate) (PNT) which is a copolymer

of 2,6-dihydroxynaphthalene and terephthalic acid). Copolymers of liquid crystal polyesters with other polyesters are also suitable for use in the present invention.

Of particular advantage in the present invention is the selection of monomers units that are used to prepare the precursor polyester. The monomeric units can be used to impart useful properties in the final polyester composition such as improved barrier properties, improved thermal properties and improved mechanical properties etc. Preferred monomeric units that can be incorporated within the transesterification resistant segment(s) of the precursor polyester include 2,6-naphthalene-dicarboxylic acids and alcohol derivatives, biphenyl acids and alcohol derivatives, diphenyl alkylene acids and alcohol derivatives and phenyl-containing acids and alcohol derivatives.

Other monomeric units that can be incorporated within the transesterification resistant segment(s) of the precursor polyester include isophthalic acid, resorcinol dioxyacetic acid and all isomers thereof, bis(hydroxyethyl)resorcinol and all isomers thereof, 4,4'-biphenol and all isomers thereof, 4,4-dicarboxy-biphenyl and all isomers thereof, 4,4'-thio-bis(phenol) and the sulphone derivative and all isomers thereof, 4,4'-thio-bis(benzoic acid) and the sulphone derivative and all isomers thereof, 1,1'-thiobis(2-naphthol) and the sulphone derivative and all isomers thereof, 1,1'-thiobis(2-naphthalenecarboxylic acid) and the sulphone derivative and all isomers thereof.

Alternatively, the precursor polyester can be subjected to further polycondensation reaction(s) in a cascade fashion with other (typically thermoplastic) polyester(s) and/or monomer(s), during which reactions the precursor polyester (or copolyester) retains its block character.

A precursor polyester may be conveniently utilised within melt processing process(es) to form a polyester composition. The precursor polyester may be melt processed with other thermoplastic polyester(s) and/or monomer(s), as described.

Melt processing may conveniently be achieved by continuous extrusion equipment such as twin screw extruders, single screw extruders, other multiple screw extruders and Farell

mixers. Semi-continuous or batch polymer processing equipment may also be used to achieve melt mixing. Suitable equipment includes injection moulders, Banbury mixers, batch mixers and static mixers.

A precursor polyester may be conveniently utilised within solid stating process(es) to form a block copolyesters. The precursor polyester may or may not be melt processed with other thermoplastic polyester(s) and/or monomer(s) prior to the solid stating process(es). Conventional solid-stating equipment and conditions may be used, as would be known to a person skilled in the art.

The length(s) of the transesterification resistant segment(s) block(s) within a block copolyester formed in accordance with the present invention may be controlled by either the segment(s) length(s) of the precursor polyester or by the selection of the processing conditions used during the course of the reaction forming the block copolyester i.e. usually polycondensation, melt processing, solid-stating processes, or any combination thereof, or by the addition of a condensation catalyst during manufacture, or a combination of two or more of these. Both physical and chemical properties of the block copolyester formed in accordance with the present invention can also be altered through choice of block length and/or the respective monomeric units that are used to prepare the precursor polyester segment(s).

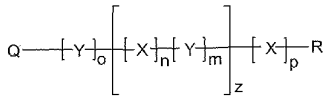
If upon incorporation of the precursor polyester by process(es) such as polycondensation, melt processing, solid-stating, or any combinations thereof, the molecular weight of the resulting block copolyester is lower than desired, additional reagents can be added to improve properties of the polymer such as melt viscosity, molecular weight, impact strength and the like. The additional reagents may be added to the polyester for reaction, be that simultaneously or sequentially, and either before, during or after the polyester has melted or during a second melting or solid-stating process after initial modification. These sequenced additions may be used to control the structure as well as the performance of the resultant polymer.

The transesterification resistance may also be enhanced by use of the kind of transesterification inhibitors described above, i.e. by combining the precursor polyester and the another polyester and/or monomer in the presence of an added reagent such as a phosphate. Additionally, or as an alternative, the extent of transesterification may be minimised by selection of more suitable processing conditions such as lowering the process temperature or reducing the residence time when the material is subjected to high temperature.

In another aspect the invention provides a process for modifying a polyester which comprises combining the polyester with a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment as described herein. The reaction may be a polycondensation, melt processing, solid stating or any combination thereof. By this modification the structure, and hence the properties of the resultant copolyester, may be suitably manipulated. Thus, desirable physical and/or chemical properties may be imparted by a moiety present in a transesterification resistant block. More specifically the present invention may allow production of copolyesters with improved barrier properties, improved heat distortion temperature, improved flame retardancy, reduced flammability, improved biodegradability, improved surface properties, improved impact strength, improved tensile strength, improved modulus, and/or improved rheology. In that the block is transesterification resistant these properties will not be impaired by melt processing, solid stating or like processes. When the reaction is a polycondensation it is desirable that the precursor polyester is added toward the latter stages thereof in order to minimise the extent of any transesterification rections.

Functionality having an impact on the properties of the polyester composition may be incorporated into the transesterification resistant segment. Such funtionality includes oxygen scavengers, for example those disclosed in US 6,083,585, light stabilisers, antioxidants, agents to assist biodegradation either as pendant or inchain groups. This has the advantage that the functionality may be localised in the amorphous phase of the polyester thus enhancing its effectiveness. Other monomers or segments, for example those based on tetramethylcyclobutanedimethanol may impart improved heat distortion temperature.

Block copolyesters prepared using the precursor polyester as described herein are typically of formula (XIII):



(XIII)

wherein each X is a transesterification resistant polyester repeat unit which may be the same or different; each Y is a transesterifiable polyester repeat unit which may be the same or different; Q and R are end groups independently selected from -COOH, -OH or their ester or ether derivatives, functional groups that may react with –COOH, -OH, ester or ether moieties, such an anhydride, cyano, epoxide and the like; m and n are each independently integers from 2 to 498, o and p are each independently integers from 0 to 498 provided $o+p \leq 500$ and z is an integer ≥ 1 such that $o+p+(n+m)z \leq 500$, and wherein the average sequence distribution of [X]n within [Y]m is greater than that obtained when a compositionally equivalent copolyester is prepared by conventional polycondensation techniques.

The average sequence distribution of a particular comonomer within a given polyester prepared by polycondensation can be calculated. One method for calculating the average sequence distribution uses the following formula:

$$\tilde{N}_{n,BB} = \frac{1}{1 - r_1 q_2^2}$$

(Comprehensive Polymer Science, volume 5, page 256, Pergamon Press Plc., 1989.)
This formula is based on the following definition of the average comonomer sequence length:

-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-CC-AA-CC-AA-

Where the sequence length of BB is 3 and that of CC is 2. In this example the monomer AA can react with monomers BB and CC, but BB has no appreciable reactivity towards CC, or

vice versa, and $r_1=B_0/A_0$, where B_0 and A_0 are the concentrations of the monomers BB and AA at time 0 and

$$q_2 = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Where C_0 is the concentration of monomer CC at time 0 and C is the concentration of CC at time t.

It can be shown that upon consumption of monomers AA, BB and CC in a given polycondensation reaction the average sequence distribution of a particular monomer (in this case BB) can be expressed as follows:

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{C_0}$$

For example, where AA=terephthalic acid (TPA)
BB=neopentylglycol (NPG)
CC=ethyleneglycol (EG)

the average sequence distribution of NPG within a polyester prepared by polycondensation having a composition of 100 mol % TPA, 50 mol % NPG and 50 mol % EG can be calculated as follows:

$$\bar{N}_{n,BB} = \frac{1}{C_0}$$

$$= \frac{1}{0.5} = 2$$

Therefore, the average sequence distribution of NPG in the polyester is greater than 2. However, the length of the sequence distribution in block copolyesters prepared by the process of the current invention will be primarily dictated by the sequence length of the transesterification resistant block(s) of the precursor polyester used in the process. The present invention therefore enables preparation of polyesters having a larger sequence distribution than those prepared by conventional polycondensation. Techniques such as NMR may be used to evaluate such sequence distribution lengths. This is within the ability

of one skilled in the art.

In an embodiment of the invention the precursor polyester, and the another polyester and/or monomer, are reacted in the presence of a coupling agent. The coupling agent aids incorporation of the transesterification resistant segment present in the precursor polyester in the resultant block copolyester product. Coupling agents which may be used include polyfunctional acid anhydrides, epoxy compounds, oxazoline derivatives, oxazolinone derivatives, lactams and related species. For examples of additional coupling agents we refer to Inata and Matsumura, J. App. Pol. Sci., 303325 (1988) and Lootjens et al J. App. Pol. Sci 65 1813 (1997) and Brown in "Reactive Extrusion" Ed Xanthos, Hanger, New York 1992 p75. Coupling agents for use in the current invention also include species that act as dehydrating agents that may or may not be directly incorporated into the polyester.

Those containing anhydride or lactam units are preferred for reaction with alcohol functionality. Those containing oxazoline, oxazolinone, epoxide, carbodimide units are preferred for reaction with acid functionality.

Preferred coupling agents which may be used alone or in combination include the following:

(1) Polyepoxides such as bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl) adipate; N,N-diglycidyl benzamide (and related diepoxies); N,N-diglycidyl aniline and derivatives; N,N-diglycidylhydantoin, uracil, barbituric acid or isocyanuric acid derivatives; N,N-diglycidyl diimides; N,N-diglycidyl imidazolones; epoxy novolaks; phenyl glycidyl ether; diethyleneglycol diglycidyl ether; Epikote 815 (diglycidyl ether of bisphenol A-epichlorohydrin oligomer).

(2) Polyoxazolines/Polyoxazolones such as 2,2-bis(2-oxazoline); 1,3-phenylene bis (2-oxazoline-2), 1,2-bis(2-oxazolinyl-2)ethane; 2-phenyl-1,3-oxazoline; 2,2′-bis(5,6-dihydro-4H-1,3-oxazoline); N,N′-hexamethylenebis (carbamoyl-2-oxazoline; bis[5(4H)-oxazolone); bis(4H-3,1benzoxazin-4-one); 2,2′-bis(H-3,1-benzozin-4-one);

(3) Polyisocyanates such as 4,4′-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI); toluene diisocyanate, isocyanate terminated polyurethanes; isocyanate terminated polymers;

(4) Anhydrides

Examples of polyfunctional acid anhydrides include aromatic acid anhydrides, cyclic aliphatic anhydrides, halogenated acid anhydrides, pyromellitic dianhydride, benzophenonetetracarboxylic acid dianhydride, cyclopentanetetracarboxylic dianhydride, diphenyl sulphone tetracarboxylic dianhydride, 5-(2,5-dioxotetrahydro-3-furanyl)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)thioether dianhydride, bisphenol-A bisether dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride, 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic acid dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulphone dianhydride, 1,2,5,6-naphthalenetetracarboxylic acid dianhydride, 2,2′,3,3′-biphenyltetracarboxylic acid, hydroquinone bisether dianhydride, 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride, 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic acid dianhydride, 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalene-succinic acid dianhydride, bicyclo(2,2)oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic acid dianhydride, tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarboxylic acid dianhydride, 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)propane dianhydride, 3,3′,4,4′-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride, 4,4′-oxydiphthalic dianhydride (ODPA), and ethylenediamine tetraacetic acid dianhydride (EDTAh). It is also possible to use acid anhydride containing polymers or copolymers as the acid anhydride component.

Preferred polyfunctional acid anhydrides include pyromellitic dianhydride, 1,2,3,4-cyclopentanetetracarboxylic acid dianhydride, 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic acid dianhydride and tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarboxylic acid dianhydride. Most preferably the polyfunctional acid anhydride is pyromellitic dianhydride.

(5) Polyacyllactams such as N,N'-terephthaloylbis(caprolactam) and N,N'-terephthaloylbis(laurolactam). The use of these and similar compounds for PET chain extension has been disclosed by Akkapeddi and Gervasi in US 4857603.

(6) Phosphorous (III) coupling agents such as triphenyl phosphite (Jaques et al Polymer 38 5367 (1997)) and other compounds such as those disclosed by Aharoni in US5326830.

In another embodiment of the present invention, the polyester compositions arising from the present invention can be formed into an article such as a container, film, bottle or any similar receptacle that might be used for packaging materials, particularly receptacles used for packaging food and drink, and the invention also relates to such processing and conversion. The polyester compositions arising from the present invention can also be used in foaming applications, biodegradable applications, non-food contact containers and as engineering plastics. The precursor polyesters can also be used to modify the rheological properties of other polyester resins.

In another aspect, the present invention provides the use of a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment in the manufacture of a polyester composition. The invention yet further provides a means of incorporating at least one transesterification resistant segment into a polyester composition by use of the precursor polyester.

In another embodiment the present invention relates to the use of certain polyester compositions. More specifically, the invention provides the use of a polyester composition which is obtainable by combining a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment with a monomer selected from at least one of bis (hydroxyethyl) resorcinol 2,2,4,4-tetramethylcyclobutanediol, 4-hydroxybenzoic acid, resorcinol dioxyacetic acid, isophthalic acid, 2,2-dimethylmalonic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and alcohol derivatives thereof, biphenyl acids and alcohol derivatives thereof, diphenylalkylene acids and alcohol derivatives thereof, and combinations thereof.

In an alternative embodiment the invention also provides the use as a barrier material of a polyester composition which is obtainable by combining a precursor polyester comprising at least one transesterification segment with another polyester and/or monomer, wherein the transesterification resistant segment is derived from a monomer selected from at least one of

bis (hydroxyethyl) resorcinol, 2,2,4,4-tetramethylcyclobutanediol, 4-hydroxybenzoic acid, resorcinol dioxyacetic acid, isophthalic acid, 2,2-dimethylmalonic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and alcohol derivatives thereof, biphenyl acids and alcohol derivatives thereof, diphenylalkylene acids and alcohol derivatives thereof. In this embodiment the polyester combined with the precursor polyester may be derived from one or more of the monomer species listed above. Similarly, the monomer combined with the precursor polyester may be selected from one or more of these monomer species.

In these embodiments it is essential that the polyester composition includes units derived from a monomer which confers desirable barrier properties. In these embodiments the precursor polyester may be prepared by reacting an acid and alcohol (or alcohol-acid), either or both contributing the requisite transesterification resistance. Useful acids and alcohols are described above as is the general synthetic process by which the precursor polyester and polyester composition may be prepared.

The invention will now be described with reference to the following examples in which molecular weights were determined by GPC analysis using either THF (precursor polyesters) or 90:10 chloroform:hexafluoroisopropanol as the eluent and ^{1}H NMR spectra were obtained with a Bruker Avance DRX500 on samples dissolved in 1:1 deuterochroroform:deuterotrifluroacetic acid.

Examples 1-11 Synthesis of Precursor polyesters

A series of precursor polyesters have been prepared based on the use of neopentyl glycol or bis(hydroxyethyl)resorcinol as the diol component to confer transesterification resistance. Polyesters based on ethylene glycol based copolyesters have been prepared to provide comparative examples (Examples 5,6). Random copolyesters containing small amounts of ethylene glycol (<10%) have been prepared to control the segment length of the transesterification resistant block (Examples 2-4).

The following procedure is typical.

Neopentyl glycol (380 g) and catalyst (butylhydroxyoxostannane) (2.5 g) were heated to 80°C under nitrogen in a 500 mL flanged flask equipped with mechanical stirrer, insulated fractionating column and stillhead, and thermocouple. Isophthalic acid (251 g) was added portionwise with stirring (approximately 150 rpm). The temperature of the mixture was slowly ramped up to 240°C. After 1 hr. the temperature had risen to about 170°C and the condensate had started to distil (b.p. 100°C). When 56 ml of condensate had distilled and the temperature at the stillhead had began to fall (ca. 6 hours) the molten polyester was poured from the reaction flask and allowed to cool.

The summary of precursor polyesters prepared by this procedure is provided in Table 1. the end group functionality of the precursor polyester is adjusted by controlling the stoichiometry of the reaction and confirmed by ^{1}H NMR analysis. Molecular weights were determined by GPC analysis and are reported in polystyrene equivalents.

Table1 Precursor polyesters prepared by polycondensation

Example	Glycol[a]	Diacid[b]	End Groups[c]	M_n
1	NPG	IPA	OH	4200
2	EG-NPG (2:48)	IPA	OH	3200
3	EG-NPG(6:44)	IPA	OH	3600
4	EG-NPG(9:41)	IPA	OH	3900
5	EG	IPA	H	7000
6	EG-HER(31:19)	IPA	H	4300
7	NPG-HER(31:19)	IPA	H	3500
8	HER	IPA	H	3600
9	NPG	NDC	-	2300
10	EG	NDC	-	4000
11	NPG-HER-BP (40:5:5)	IPA-NDA-RDOA (40:5:5)	-	4100

[a] NPG = neopentyl glycol, EG = ethylene glycol, HER = bis(hydroxyethylresorcinol), BP=4,4'-biphenol (ratio of components given in parentheses)

[b] IPA = isophthalic acid, NDA = 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, RDOA = resorcinol dioxyacetic acid (ratio of components given in parentheses)

[c] OH = glycol end capped, H = diacid end capped, - = not determined.

Example 12 Synthesis of anhydride end capped precursor polyester

A solution of neopentyl glycol end capped IPA/NPG (M_n 8100) in toluene was heated under reflux with a slight excess of pyromellitic dianhydride for 8h. Complete reaction was indicated by disappearance of signals attributed to the methylene adjacent to the hydroxyl end group. The solvent was removed by evaporation under vacuum.

Examples 13-15 Preparation of Polyester Compositions on Batch Mixer

In examples 12-14 precursor polyesters were combined with a commercial polyethylene terephthalate homopolymer (Eastman 9663, IV = 0.81)) using a Brabender batch mixer.

Example 13

A commercial polyester (13g) derived from the reaction residue of isophthalic acid and neopentyl glycol (polystyrene equivalent molecular weight of M_n = 8100, hydroxyl value of 30 mg KOH/g) was melt blended with a commercial bottle grade PET (52g) resin (IV = 0.81) at 290 °C for 20 minutes at 20 RPM using a Brabender batch mixer.

Example 14

A commercial polyester (13g) derived from the reaction residue of isophthalic acid and neopentyl glycol (polystyrene equivalent molecular weight of M_n = 7900, acid value of 30 mg KOH/g) was melt blended with a commercial bottle grade PET (52g) resin (IV = 0.81) at 290 °C for 20 minutes at 20 RPM using a Brabender batch mixer.

Example 15 (comparative)

A polyester (13g) (example 5) derived from the reaction residue of isophthalic acid and ethylene glycol (polystyrene equivalent molecular weight of M_n = 7000, >90% acid capped) was melt blended with a commercial bottle grade PET (52g) resin (IV = 0.81) at 290 °C for 20 minutes at 20 RPM using a Brabender batch mixer.

The copolyester was cryoground into a powder and extracted with boiling chloroform for 15 hours. The extraction residue was weighed and the extract analysed by ^{1}H NMR.

Table 2 Polyester compositions formed on brabender batch mixer

Example	Precursor polyester[a]	% extractables	transesterification
13	IPA/NPG-OH	21[b]	a
14	IPA/NPG-H	9[b]	b
15	IPA/EG-H	12[c]	c

a. IPA/NPG-H =isophthalic acid capped IPA/NPG copolyester, IPA/NPG-OH = neopentyl glycol capped IPA/NPG copolyester, IPA/EG-H = isophthalic acid capped IPA/EG copolyester.
b. extract is mainly unchanged precursor
c. extract is low molecular weight IPA-TPA/EG copolyester.

Examples 16-33 Preparation of Polyester Compositions on Twin Screw Extruder

These examples demonstrate the synthesis of block copolyesters from transesterification resistant precursor polyesters by a melt mixing process. Under condition where IPA/EG undergoes extensive transesterification, the transesterification resistant IPA/NPG precursors are incorporated largely intact to form block copolyesters.

Experiments were performed on a JSW TEX 30 twin screw extruder having a 30 mm screw diameter and an overall L/D of 42 [comprising ten temperature controlled barrel sections of L/D 3.5, three unheated sampling monitoring blocks of L/D 1.167 and a cooled feed block of L/D 3.5]. The screw design consisted of kneading, conveying and reversing elements familiar to those skilled in the art. The extruder was operated in co-rotating (intermeshing self wiping) modes with throughputs of 1 or 2 kg/hr and a screw speed of 37 rpm. The barrel section temperatures were set between 160° and 290°C. A typical barrel profile is as follows: zone 1 160°, zone 2-9 270°. The melt temperatures and pressures were monitored at three points along the barrel as well as in the die. The extrudate was collected and cooled by passing along a conveyor belt and then cut into pellets using an automated cutter. The PET and the precursor polyester were fed into the extruder using a JSW TTF20 gravimetric feeder and a K-Tron KQX gravimetric feeder respectively. The PET was dried in a

desiccant drier system to <40ppm H2O. The oligomeric material was cryoground to a powder and dried in a vacuum oven.

The following table documents the ratios of PET to precursor polyester used in the examples estimates of the extent of incorporation and extent of transesterification the of precursor polyester into the PET chains as determined by NMR are also presented. The incorporation of the precursor polyester IPA/NPG-H was determined from the integrals of the triplets at δ 7.72 and δ 7.63 representing the *meta*-proton of the isophthalate repeat unit and end group respectively. For IPA/NPG-OH incorporation was determined from the integrals of the peaks at δ 1.19 and δ 1.27 representing the methyl protons of the neopentyl end group and repeat unit respectively. For IPA/EG-H the incorporation and extent of transesterification was determined by observation of the triplet at δ 7.62 representing the *ortho*-proton of the isophthalate repeat unit. (see Ha *et al* J. Polym. Sci, Part B, 35, 309 (1997)).

Table 3 Polyester Compositions formed on twin screw extruder

Example	Wt% PET	Precursor polyester[a]	wt% Precursor polyester	Throughput (Kg/h)	incorporation[b]	transesterification
16	95	IPA/NPG-H	5	1	>90%	c
17	90	IPA/NPG-H	10	1	>90%	c
18	85	IPA/NPG-H	15	1	>90%	c
19	80	IPA/NPG-H	20	1	>90%	c
20	70	IPA/NPG-H	30	1	>90%	c
21	90	IPA/NPG-H	10	2	>90%	c
22	95	IPA/NPG-OH	5	2	>90%	c
23	95	IPA/NPG-OH	5	1	>90%	d
24	90	IPA/NPG-OH	10	1	>90%	d
25	85	IPA/NPG-OH	15	1	>90%	d
26	80	IPA/NPG-OH	20	1	ca. 80%	d
27	70	IPA/NPG-OH	30	1	ca. 75%	d
28	95	IPA/NPG-OH	5	2	>90%	d
29	90	IPA/NPG-OH	10	2	ca. 85%	d
30	95	IPA/EG-H	5	1	>90%	e
31	90	IPA/EG-H	10	1	>90%	e
32	95	IPA/EG-H	5	2	>90%	e
33	90	IPA/EG-H	10	2	>90%	e

a. IPA/NPG-H =isophthalic acid capped IPA/NPG copolyester, IPA/NPG-OH = neopentyl glycol capped IPA/NPG copolyester, IPA/EG-H = isophthalic acid capped IPA/EG copolyester.

b. >90% indicates the signals attributable to end groups could not be detected by NMR

c. Some evidence of transesterification from NMR (signal attributable to NPG-IPA-EG linkages of greater intensity than that due to IPA end groups in precursor polyester) Minimal signal due to EG-IPA-EG sequences. Estimated segment length > 50% that of precursor polyester.

d. No evidence of transesterification from NMR

e. Extensive transesterification has occurred

These examples show that for IPA/NPG precursor polyesters, the NPG end capped precursor polyesters are more transesterification resistant when used in preparing polyester compositions in melt processing than analogous IPA end capped precursor polyesters. On the other hand, IPA end capped precursor polyesters are more readily incorporated than analogous NPG end capped precursor polyesters.

Examples 34-38 Preparation of Polyester Film Compositions using a Twin Screw Extruder

These examples demonstrate the synthesis of block copolyesters in accordance with the present invention using a melt mixing process. Amorphous films of compositions described in Table 4 for Oxtran analysis were prepared.

Experiments were performed on a JSW TEX 30 twin screw extruder having a 30 mm screw diameter and an overall L/D of 42 [comprising ten temperature controlled barrel sections of L/D 3.5, three unheated sampling monitoring blocks of L/D 1.167 and a cooled feed block of L/D 3.5]. The screw design consisted of kneading, conveying and reversing elements familiar to those skilled in the art. The extruder was operated in co-rotating (intermeshing self wiping) modes with throughputs of 5 kg/hr and a screw speed of 155 rpm. The barrel section temperatures were set between 20° and 280°C. A typical barrel profile is as follows: zone 1 20°, zone 2 120° zones 3-9 270°. The melt temperatures and pressures were monitored at three points along the barrel. The die was a ten-inch slot die with three controllable heating zones and adjustable lip width. Passing through chilled rollers at approximately 40° cooled the film extrudate. The PET and the precursor polyester were fed into the extruder using a JSW TTF20 gravimetric feeder and a K-Tron KQX gravimetric feeder respectively. The PET was dried in a desiccant drier system to <40ppm H_2O. The precursor polyester was cryoground to a powder and dried in a vacuum oven.

The following table documents the ratios of PET to precursor polyester used in the examples and indicates the crystallinity able to be induced in the extrudate calculated after a slow step-wise quench from molten state in a Pyris 1 DSC furnace.

Around 5mg of Samples were accurately weighed, crimped in aluminium pans and placed in a vacuum oven at 40°C for more than 48 hours prior to measurement. A Pyris 1 DSC furnace was used for step-wise segregation technique (SIST) to determine crystallinity. The instrument was calibrated with indium and zinc standards for temperature and with indium for heat capacity.

Also listed in the following table are the oxygen transmission results as measured on a Mocon Oxtran 2-20 instrument.

Table 4 Oxygen transmission results from amorphous films produced by reactive extrusion and the percentage of crystallinity able to be induced in extrudate.

Example	Precursor polyester (10 mol%)	PET Mol%	% Crystallinity	Oxygen transmission ($25\mu mcc/m^2/day$)	T_m	Transesterification determined by ^1H NMR
34	RDOA-EG	90	42	94	248.2	e
35	RDOA-HER	90	41	74	251.2	b
36	IPA-HER	90	40	89	251.5	b
37	NDC-HER	90	38	102	248.4	c
38	RDOA-NPG	90	36	89	252.2	a
	-	100	41	150	252.9	

a = very little or no evidence of transesterification

b = some evidence of transesterification

c = evidence of moderate transesterification

d = evidence of considerable transesterification

e = evidence of randomised or almost randomised copolyester

Examples 39-50 Synthesis of Precursor Polyesters

The following procedure is typical.

A wide necked 1 L RBF (round bottomed flask) was charged with resorcinol dioxyacetic acid (200.0 g, 0.884 mol) and neopentyl glycol (92.6 g, 0.889 mol) and a catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid (0.7 g, 4.1 mmol). The RBF was then fitted to a rotary evaporator and rotated in an oil bath at 150°C under vacuum (pressure approx. 10mm Hg) until all the contents were molten. The oil bath was then heated to around 200°C and the vacuum increased by connected the rotary evaporator to an electric diaphragm pump (pressure approx. 1mm Hg). The flask was rotated for a further 6 h and the contents then poured onto

a polished metal sheet. The solidified product was then broken up and characterised. ^{1}H NMR: δ_H ($CDCl_3$/TFA 1:1, 500 MHz) 7.23 (1 H, m, *arom*), 6.57 (3H, m, *arom*), 4.75 (4H, s, arom-OC*H*$_2$), 4.12 (4H, s, $CO_2CH_2C(CH_3)_2$), 1.02 (6H, s. C*H*$_3$). GPC: M_n 6171, M_w 14417, M_z 23258.

The summary of precursor polyesters prepared by this procedure is provided in Table 5. The products were characterised by ^{1}H NMR analysis and molecular weights were determined by GPC analysis and are reported in polystyrene equivalents.

Table 5 Composition and M_n of precursor polyester examples 39–50.

Example	Diol	Diacid	End groups	M_n
39	EG	RDOA	H	3151
40	HER	RDOA	H	4045
41	NPG	RDOA	H	6171
42	HER	IPA	H	4225
43	TMCBD	IPA	H	2395[a]
44	TMCBD	RDOA	H	2174
45	HER	DMA	H	2415
46	CHD	RDOA	H	3821
47	CHDM	RDOA	H	10009
48	EG	NDC	H	4080
49	HER	NDC	H	2448
50	NPG	NDC	H	3969

[a] M_n determined by ^{1}H NMR.

TMCBD = 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutanediol; CHD = 1,4-Cyclohexanediol; CHDM = 1,4-Cyclohexanedimethanol; DMA = 2,2-dimethylmalonic acid.

Examples 51-53 Analysis of rates of transesterification by DSC and NMR

A sample of PET homopolymer was cryoground and dried at 140°C, a sample of RDOA-NPG precursor polyester was cryoground and dried in a vacuum oven at room temperature. 10 g of PET powder was dissolved in 200 cm^3 *o*-chlorophenol with heating (to around 100°C); 6.07 g of RDOA-NPG (as per Example 41) was dissolved in 40 cm^3 *o*-chlorophenol. 2.9 cm^3 of the precursor polyester solution was combined with 51.2 cm^3 of

the PET solution. This solution was then poured into approximately 500 cm^3 methanol to precipitate an intimately mixed solid of PET and RDOA-NPG. The resulting solid was collected by filtration and then extracted with methanol for 2 days in a Soxhlet extraction. The solid precipitate was then dried in a vacuum oven at room temperature overnight. The solid mass was then ground using a mortar and pestle and then replaced in the vacuum oven to dry for a further 2 days. The resulting product was then weighed into 100 µL Aluminium DSC crucibles for heat treatment in a DSC furnace (Mettler Toledo DSC 821°) for varying periods of time at 300° C.

The four samples were held at 300° C for 4, 32 128 and 256 minutes respectively and then rapidly quenched to room temperature. These samples were then taken from the DSC crucibles and dissolved in TFA/$CDCl_3$ (1:1) for ^1H NMR analysis. From the proton spectra thus obtained a calculation of number average sequence length of the precursor polyester was made and is represented in the table below.

The procedure was repeated for RDOA-HER (as per Example 40) and RDOA-EG (as per Example 39) precursor polyester for diol component comparison of transesterification rates.

Table 6 Number average sequence length of oligomeric polyesters (at 10mol%) level when combined with PET homopolymer after varying periods of time at 300° C in an inert atmosphere as determined by ^1H NMR.

Time @ 300 C (min)	RDOA-HER/PET **(Example 51)**	RDOA-EG/PET **(Example 52)**	RDOA-NPG/PET **(Example 53)**
0	22.8	13.1	18
4	9.4	4.6	13.9
32	2.6	1.6	10.5
128	1.4	1	8
256	1.1	1	3.4

Example 54 Solid Stating of transesterification resistant block polyester

A Büchi GKR-50 flash distillation apparatus was used to heat samples *in vacuo*. A sample of the block polyester from example 17 was crystallized by heating to ca 70 °C for a period

of 16 hours under 30 mmHg. The apparatus was then attached to a vacuum pump equipped with liquid nitrogen trap. After 0.5 hours the pressure stabilized to 0.35-0.5 mm Hg. and the temperature was raised to 200±20 °C and maintained at that temperature for 6.5 hours.

The product was characterized by GPC, which showed that the molecular weight had increased (from number average molecular weight ca. 16000 to 25000), and ^{1}H NMR showed that the sequence length was unchanged thus demonstrating the polymer had not undergone transesterification during solid stating.

Throughout this specification and the claims which follow, unless the context requires otherwise, the word "comprise", and variations such as "comprises" and "comprising", will be understood to imply the inclusion of a stated integer or step or group of integers or steps but not the exclusion of any other integer or step or group of integers or steps.

The reference to any prior art in this specification is not, and should not be taken as, an acknowledgment or any form of suggestion that that prior art forms part of the common general knowledge in Australia.

Those skilled in the art will appreciate that the invention described herein is susceptible to variations and modifications other than those specifically described. It is to be understood that the invention includes all such variations and modifications. The invention also includes all of the steps, features, compositions and (co)polymers referred to or indicated in this specification, individually or collectively, and any and all combinations of any two or more of said steps or features.

THE CLAIMS DEFINING THE INVENTION ARE AS FOLLOWS:

1. A polyester composition which is obtainable by combining a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment with another polyester and/or monomer, wherein the transesterification resistance of the segment is attributable to an alcohol or derivative thereof from which the precursor polyester is derived.

2. A composition according to claim 1, comprising a block copolyester obtainable by reacting the precursor polyester and the another polyester and/or monomer.

3. A composition according to claim 1 or 2, wherein the alcohol is a diol or higher alcohol.

4. A composition according to claim 3, wherein the alcohol is selected from 2-methyl-1,3-propanediol, 2,4-pentanediol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 2,2-diethyl-1,3-propanediol, 2-methyl-2-ethyl-1,3-propanediol, 2-methyl-2-propyl-1,3-propanediol, 2-ethyl-2-isobutyl-1,3-propanediol, 2-ethyl-2-butyl-1,3-propanediol, 2,2-diphenyl-1,3-propanediol, 2,4-dimethyl-2-ethylhexane-1,3-diol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 2,5-dimethyl-2,5-hexanediol, 2,4-dimethyl-2,4-pentanediol, 1,4-bis(2-hydroxypropyl)benzene, 1,3-bis(2-hydroxypropyl)benzene, 1,4-bis(1-hydroxy-2-methylpropyl)benzene, 1,3-bis(2,2-dimethyl-1-hydroxy-ethyl)benzene, 2,2,4,4-tetramethyl-1,5-pentanediol, 2,2,5,5-tetramethyl-1,6-hexanediol, 2,2,4-trimethyl-1,4-pentanediol, 2,2,5-trimethyl-1,5-hexanediol, 2-ethyl-1,3-hexanediol, 2-methyl-1,2-propanediol, 2,3-butanediol, 2-methyl-2,3-butanediol and 2,3-dimethyl-2,3-butanediol.

5. A composition according to claim 3, wherein the alcohol is selected from 1,3,5,7-tetramethyl-2,6-naphthalenediol, 1,3,6,8-tetramethyl-2,7-naphthalenediol, 2,5-, 2, 6-, or 2,7-bis(2-hydroxypropyl)naphthalene and 2,5-, 2,6-, and 2,7-bis(1-hydroxy-2-methylpropyl)naphthalene.

6. A composition according to claim 3, wherein the alcohol is selected from 2,3,5,6-tetramethyl-hydroquinone, 2,4,6-trimethyl-1,3-dihydroxybenzene and 2,5-di-tert-

butyl-hydroquinone.

7. A composition according to claim 3, wherein the alcohol is selected from 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenol and, 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-biphenol, and isomers thereof.

8. A composition according to claim 3, wherein the alcohol is selected from 4,4'-methylene-bis-(2,6-di-methylphenol), 4,4'-methylene-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butyl-phenol), 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-tert-butyl-phenol), 2,2'-thio-bis-(4-methyl-6-tert-butyl phenol) and the sulfate derivative thereof, 1,1'-thiobis(2-naphthol) and the sulfate derivative thereof, 2,2'-ethylene-bis-(2,6-di-tert-butyl-phenol), 2,2'-methylene-bis[6-(1-methylcyclohexyl)p-cresol], 2,2-di(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-m-cresol) and the sulfate derivative thereof and 4,4'-butylidene-bis(6-tert-butyl-m-cresol), and isomers thereof.

9. A composition according to claim 3, wherein the alcohol is selected from 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-cyclohexanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol, bis(hydroxyethyl)resorcinol and isomers thereof, and neopentyl glycol.

10. A composition according to claim 3, wherein the alcohol is selected from 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)butane, 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric acid, 2,4-dimethyl-2,4-dihydroxy-3-(2-hydroxy-propyl)pentane and 2,4,6-tri(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl) mesitylene.

11. A composition according to claim 3, wherein the alcohol is an alcohol-acid.

12. A composition according to claim 11, wherein the alcohol is selected from 3,3-dimethyl-4-hydroxy-butanoic acid, 3-hydroxy-butanoic acid, 2,2-dimethyl-3-hydroxy-butanoic acid, 2-hydroxy-butyric acid and 3-hydroxy-3-methyl-glutamic acid.

13. A composition according to any one of the preceding claims, wherein the polyester reacted with the precursor polyester is selected from polyalkylene terephthalates,

poly(cyclohexylenedimethanol terephthalate), polyalkylene isophthalates, polyalkylene 2,6-naphthalene dicarboxylates, poly 4-hydroxybutyric acid, polycaprolactones, liquid crystalline polyesters, copolymers of these polyesters and blends of two or more thereof.

14. A composition according claim 13, wherein the polyester is selected from polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene naphthalate, polyethylene isophthalate, polyethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate, poly(hydroxybenzoic acid), poly(2-hydroxy-6-naphthoic acid), poly(naphthalene terephthalate), copolymers of two or more thereof and blends of two or more thereof.

15. A composition according to claim 1, wherein the monomer is selected from bis(hydroxyethyl) resorcinol, 4-hydroxybenzoic acid, resorcinol dioxyacetic acid, isophthalic acid and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid.

16. A composition according to claim 1, wherein the transesterification resistant segment is comprised predominantly (>90 mole %) of units derived from neopentyl glycol or bis (hydroxyethyl) resorcinol as diol and isophthalic acid or 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, resorcinol dioxyacetic acid or a combination thereof as diacid.

17. A process for preparing a polyester composition which comprises combining a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment with another polyester and/or monomer, wherein the transesterification resistance of the segment is attributable to an alcohol or derivative thereof from which the precursor polyester is derived.

18. A process according to claim 17, wherein the precursor polyester and the polyester and/or monomer are combined in a melt processing operation.

19. An article formed from a polyester composition as claimed in any one of claims 1 to 16.

20. Use of a precursor polyester as defined in claim 1, to prepare a block copolyester comprising at least one transesterification resistant segment.

21. Use as a barrier material of a polyester composition which is obtainable by combining a precursor polyester comprising at least one transesterification resistant segment with a monomer selected from bis (hydroxyethyl) resorcinol, 2,2,4,4-tetramethylcyclobutanediol, 4-hydroxybenzoic acid, resorcinol dioxyacetic acid, isophthalic acid, 2,2-dimethylmalonic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and alcohol derivatives thereof, biphenyl acids and alcohol derivatives thereof, diphenylalkylene acids and alcohol derivatives thereof, and combinations thereof.

22. Use as a barrier material of a polyester composition which is obtainable by combining a precursor polyester comprising at least one transesterification segment with another polyester and/or monomer, wherein the transesterification resistant segment is derived from a monomer selected from bis (hydroxyethyl) resorcinol, 2,2,4,4-tetramethylcyclobutanediol, 4-hydroxybenzoic acid, resorcinol dioxyacetic acid, isophthalic acid, 2,2-dimethylmalonic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and alcohol derivatives thereof, biphenyl acids and alcohol derivatives thereof, diphenylalkylene acids and alcohol derivatives thereof, and combinations thereof.

23. Use according to claim 22 wherein the polyester is derived from a monomer selected from bis (hydroxyethyl) resorcinol, 2,2,4,4-tetramethylcyclobutanediol, 4-hydroxybenzoic acid, resorcinol dioxyacetic acid, isophthalic acid, 2,2-dimethylmalonic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and alcohol derivatives thereof, biphenyl acids and alcohol derivatives thereof, diphenylalkylene acids and alcohol derivatives thereof, and combinations thereof.

24. Use according to claim 22 wherein the monomer is selected from bis (hydroxyethyl) resorcinol, 2,2,4,4-tetramethylcyclobutanediol, 4-hydroxybenzoic acid, resorcinol dioxyacetic acid, isophthalic acid, 2,2-dimethylmalonic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and alcohol derivatives thereof, biphenyl acids and alcohol derivatives thereof, diphenylalkylene acids and alcohol derivatives thereof, and combinations thereof.

25. A packaging material formed from a polyester composition as defined in any one of claims 21 to 24.

【手続補正書】
【提出日】平成14年9月6日(2002.9.6)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと、別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることによって得ることができ、前駆体ポリエステルが誘導されるアルコールもしくはその誘導体が、セグメントのエステル交換抵抗性の原因であるポリエステル組成物。
【請求項２】
前駆体ポリエステルと別のポリエステルおよび／またはモノマーとを反応させることによって得ることができるブロックコポリエステルを含む請求項１記載の組成物。
【請求項３】
アルコールが、ジオール以上の高級アルコールである請求項１または２記載の組成物。
【請求項４】
アルコールが、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ペンタンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－プロピル－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、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジフェニル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジメチル－２－エチルヘキサン－１，３－ジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、２，４－ジメチル－２，４－ペンタンジオール、１，４－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ベンゼン、１，４－ビス（１－ヒドロキシ－２－メチルプロピル）ベンゼン、１，３－ビス（２，２－ジメチル－１－ヒドロキシ－エチル）ベンゼン、２，２，４，４－テトラメチル－１，５－ペンタンジオール、２，２，５，５－テトラメチル－１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，４－ペンタンジオール、２，２，５－トリメチル－１，５－ヘキサンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－メチル－１，２－プロパンジオール、２，３－ブタンジオール、２－メチル－２，３－ブタンジオールおよび２，３－ジメチル－２，３－ブタンジオールから選択される請求項３記載の組成物。
【請求項５】
アルコールが、１，３，５，７－テトラメチル－２，６－ナフタレンジオール、１，３，６，８－テトラメチル－２，７－ナフタレンジオール、２，５－、２，６－もしくは２，７－ビス（２－ヒドロキシプロピル）ナフタレンならびに２，５－、２，６－および２，７－ビス（１－ヒドロキシ－２－メチルプロピル）ナフタレンから選択される請求項３記載の組成物。
【請求項６】
アルコールが、２，３，５，６－テトラメチル－ヒドロキノン、２，４，６－トリメチル－１，３－ジヒドロキシベンゼンおよび２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノンから選択される請求項３記載の組成物。
【請求項７】
アルコールが、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノールおよび３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－４，４’－ビフェノールならびにそれらの異性体から選択される請求項３記載の組成物。
【請求項８】

アルコールが、４，４’－メチレン－ビス－（２，６－ジ－メチルフェノール）、４，４’－メチレン－ビス－（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－チオ－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）およびそのサルフェート誘導体、１，１’－チオビス（２－ナフトール）およびそのサルフェート誘導体、２，２’－エチレン－ビス－（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－［６－（１－メチルシクロヘキシル）ｐ－クレゾール］、２，２－ジ（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－チオ－ビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）およびそのサルフェート誘導体および４，４’－ブチリデン－ビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）ならびにそれらの異性体から選択される請求項３記載の組成物。

【請求項９】

アルコールが、２，３，５，６－テトラメチル－１，４－シクロヘキサンジオール、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよびそれらの異性体ならびにネオペンチルグリコールから選択される請求項３記載の組成物。

【請求項１０】

アルコールが、１，１，３－トリス（５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－２－メチル－フェニル）ブタン、４，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）吉草酸、２，４－ジメチル２，４－ジヒドロキシ－３－（２－ヒドロキシ－プロピル）ペンタンおよび２，４，６－トリ（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ベンジル）メシチレンから選択される請求項３記載の組成物。

【請求項１１】

アルコールがアルコール－酸である請求項３記載の組成物。

【請求項１２】

アルコールが、３，３－ジメチル－４－ヒドロキシ－ブタン酸、３－ヒドロキシ－ブタン酸、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシ－ブタン酸、２－ヒドロキシ酪酸および３－ヒドロキシ－３－メチルグルタミン酸から選択される請求項３記載の組成物。

【請求項１３】

前駆体ポリエステルと反応するポリエステルが、ポリアルキレンテレフタレート、ポリ（シクロヘキシレンジメタノールテレフタレート）、ポリアルキレンイソフタレート、ポリアルキレン２，６－ナフタレンジカルボキシレート、ポリ４－ヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、液晶ポリエステル、これらのポリエステルのコポリマーならびにそれらの２種以上のブレンドから選択される請求項１～１２のいずれか１項記載の組成物。

【請求項１４】

ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート、ポリ（ヒドロキシ安息香酸）、ポリ（２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸）、ポリ（ナフタレン－テレフタレート）、それらの２種以上のコポリマーおよびそれらの２種以上のブレンドから選択される請求項１３記載の組成物。

【請求項１５】

モノマーが、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸および２，６－ナフタレンジカルボン酸から選択される請求項１記載の組成物。

【請求項１６】

エステル交換抵抗性セグメントが、ジオールとしてネオペンチルグリコールまたはビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよび二酸としてイソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、レゾルシノールジオキシ酢酸またはそれらの組合せから誘導される単位から主として（＞９０モル％）なる請求項１記載の組成物。

【請求項１７】
エステル交換抵抗性セグメントが、改良された遮蔽特性、改良された加熱撓み温度、改良された難燃性、減じられた易燃性、改良された生物分解性、改良された表面特性、改良された引張強さ、改良された弾性率、改良されたレオロジーまたは改良された酸素捕捉特性を該組成物に与えるモノマー単位を含む請求項１～１６のいずれか１項記載の組成物。
【請求項１８】
モノマー単位が、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびアルコール誘導体、ビフェニル酸およびアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびアルコール誘導体および、フェニル含有酸およびアルコール誘導体、イソフタル酸、レゾルシノールジオキシ酢酸およびその全ての異性体、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよびその全ての異性体、４，４’－ビフェノールおよびその全ての異性体、４，４’－ジカルボキシ－ビフェニルおよびその全ての異性体、４，４’－チオ－ビス－（フェノール）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、４，４’－チオ－ビス－（安息香酸）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、１，１’－チオビス（２－ナフトール）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、１，１’－チオビス（２－ナフタレンカルボン酸）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジメタノール、４－ヒドロキシ安息香酸、２，２－ジメチルマロン酸ならびにそれらの組合せの少なくとも１つから選択される請求項１７記載の組成物。
【請求項１９】
改良された遮蔽特性が、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ならびにジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体の少なくとも１つから選択されるモノマー単位により提供される請求項１７または１８記載の組成物。
【請求項２０】
改良された加熱撓み温度が、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジメタノールから提供される請求項１７または１８記載の組成物。
【請求項２１】
請求項１～２０のいずれか１項記載のポリエステル組成物から形成される物品。
【請求項２２】
少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと、別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることを含むポリエステル組成物の製造方法であって、前駆体ポリエステルが誘導されるアルコールもしくはその誘導体が、セグメントのエステル交換抵抗性の原因である方法。
【請求項２３】
前駆体ポリエステルならびにポリエステルおよび／またはモノマーが、溶融加工操作で合わせられる請求項２２記載の方法。
【請求項２４】
溶融加工操作がブロックコポリエステルの形成をもたらす請求項２３記載の方法。
【請求項２５】
エステル交換抵抗性セグメントが、改良された遮蔽特性、改良された加熱撓み温度、改良された難燃性、減じられた易燃性、改良された生物分解性、改良された表面特性、改良された引張強さ、改良された弾性率、改良されたレオロジーまたは改良された酸素捕捉特性を該ポリエステル組成物に与えるモノマー単位を含む請求項２２～２４のいずれか１項記載の方法。
【請求項２６】
モノマー単位が、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびアルコール誘導体、ビフェニル酸およびアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびアルコール誘導体および、フェニル含有酸およびアルコール誘導体、イソフタル酸、レゾルシノールジオキシ酢酸およ

びその全ての異性体、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよびその全ての異性体、４，４’－ビフェノールおよびその全ての異性体、４，４’－ジカルボキシ－ビフェニルおよびその全ての異性体、４，４’－チオ－ビス－（フェノール）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、４，４’－チオ－ビス－（安息香酸）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、１，１’－チオビス（２－ナフトール）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、１，１’－チオビス（２－ナフタレンカルボン酸）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジメタノール、４－ヒドロキシ安息香酸、２，２－ジメチルマロン酸ならびにそれらの組合せの少なくとも１つから選択される請求項２５記載の方法。

【請求項２７】

改良された遮蔽特性が、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ならびにジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体の少なくとも１つから選択されるモノマー単位により提供される請求項２５または２６記載の方法。

【請求項２８】

改良された加熱撓み温度が、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジメタノールから提供される請求項２５または２６記載の方法。

【請求項２９】

請求項１記載の前駆体ポリエステルを、少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含むブロックコポリエステルを製造するのに使用する方法。

【請求項３０】

少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せから選択されるモノマーとを組合せることによって得ることができるポリエステル組成物の、バリア材料としての使用。

【請求項３１】

少なくとも１個のエステル交換セグメントを含む前駆体ポリエステルと、別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることによって得ることができ、エステル交換抵抗性セグメントが、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せから選択されるモノマーから誘導されるポリエステル組成物の、バリア材料としての使用。

【請求項３２】

ポリエステルが、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せから選択されるモノマーから誘導される請求項３１記載の使用方法。

【請求項３３】

モノマーが、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコ

ール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体ならびにそれらの組合せから選択される請求項３１記載の使用方法。

【請求項３４】
請求項３０～３３のいずれか１項記載のポリエステル組成物から作られる包装材料。

【請求項３５】
ポリエステルと、少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルとを組合せることを含むポリエステルの変性方法であって、エステル交換抵抗性セグメントが、改良された遮蔽特性、改良された加熱撓み温度、改良された難燃性、減じられた易燃性、改良された生物分解性、改良された表面特性、改良された引張強さ、改良された弾性率、改良されたレオロジーまたは改良された酸素捕捉特性を該変性ポリエステルに与えるモノマー単位から誘導される方法。

【請求項３６】
変性が、ブロックコポリエステルの形成をもたらす請求項３５記載の方法。

【請求項３７】
モノマー単位が、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびアルコール誘導体、ビフェニル酸およびアルコール誘導体、ジフェニルアルキレン酸およびアルコール誘導体および、フェニル含有酸およびアルコール誘導体、イソフタル酸、レゾルシノールジオキシ酢酸およびその全ての異性体、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノールおよびその全ての異性体、４，４’－ビフェノールおよびその全ての異性体、４，４’－ジカルボキシ－ビフェニルおよびその全ての異性体、４，４’－チオ－ビス－（フェノール）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、４，４’－チオ－ビス－（安息香酸）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、１，１’－チオビス（２－ナフトール）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、１，１’－チオビス（２－ナフタレンカルボン酸）およびそのスルホン誘導体および全ての異性体、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジメタノール、４－ヒドロキシ安息香酸、２，２－ジメチルマロン酸ならびにそれらの組合せの少なくとも１つから選択される請求項３５または３６記載の方法。

【請求項３８】
改良された遮蔽特性が、ビス（ヒドロキシエチル）レゾルシノール、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジオール、４－ヒドロキシ安息香酸、レゾルシノールジオキシ酢酸、イソフタル酸、２，２－ジメチルマロン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸およびそのアルコール誘導体、ビフェニル酸およびそのアルコール誘導体、ならびにジフェニルアルキレン酸およびそのアルコール誘導体の少なくとも１つから選択されるモノマー単位により提供される請求項３５または３６記載の方法。

【請求項３９】
改良された加熱撓み温度が、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタンジメタノールから提供される請求項３５または３６記載の方法。

【請求項４０】
少なくとも１個のエステル交換抵抗性セグメントを含む前駆体ポリエステルと、別のポリエステルおよび／またはモノマーとを組合せることによって得ることができ、前駆体ポリエステルのエステル交換抵抗性セグメントが、立体障害のある二酸またはその誘導体からは誘導されないポリエステル組成物。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU01/01148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. [7]: C08G 63/46, 63/91

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)
IPC: as above

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
SEE ELECTRONIC DATABASE BELOW

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPAT & JAPIO (Search terms: steric hindrance)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4031063 A (CONCIATORI et al.) 21 June 1977 See column 5 lines 1-49 and Examples 6 and 13	1-25
X	US 4621131 A (LIN et al.) 4 November 1986 See claims 1-3	1-25
X	Derwent Abstract Accession No. 17033Y/10, Class A23, JP 52009060 A (TEIJIN KK) 24 January 1977 See Abstract	1-25

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C [X] 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 application or patent 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
26 September 2001

Date of mailing of the international search report
9 OCTOBER 2001

Name and mailing address of the ISA/AU

AUSTRALIAN PATENT OFFICE
PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA
E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au
Facsimile No. (02) 6285 3929

Authorized officer

ALBERT S. J. YONG
Telephone No : (02) 6283 2160

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/AU01/01148

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4011196 A (CAREVIC et al.) 8 March 1977 See claims 1-4	1
A	EP 0321126 A (FORD MOTOR COMPANY LIMITED) 16 March 1994 See page 3 lines 8-14, page 4 lines 31-40	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of Box C) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/AU01/01148

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report		Patent Family Member	
US	4031063	NONE	
US	4621131	NONE	
JP	52009060	NONE	
US	4011196	NONE	
EP	321126	AU	26846/88

END OF ANNEX

Form PCT/ISA/210 (citation family annex) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 モード, グリーム
オーストラリア国, ビクトリア ３７８７, サッサフラス, クラークモント ロード ９
(72)発明者 グロス, アンドリュー メイソン
オーストラリア国, ビクトリア ３１４９, マウント ウェイバリー, ラニミード ストリート ８
(72)発明者 オシェア, マイケル シェイン
オーストラリア国, ビクトリア ３１７０, マルグレイブ, ワーシング コート ４
(72)発明者 トザー, レイモン ディーン
オーストラリア国, ビクトリア ３１９０, ハイエット, ハーバート ストリート １８

Ｆターム(参考) 4J029 AA03 AB01 AC01 AC03 AE01 BA10 BD02 CA09 CB05A CC05A EB04A FC07 KH01