

(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2009-513799

(P2009-513799A)

(43) 公表日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 63/199 (2006.01)	CO8G 63/199	4J002
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J029
CO8K 5/52 (2006.01)	CO8K 5/52	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 132 頁)

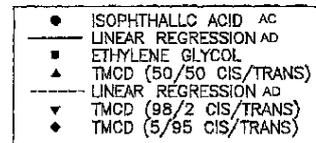
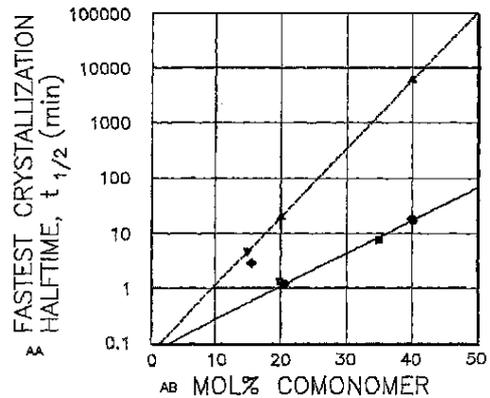
(21) 出願番号	特願2008-538072 (P2008-538072)	(71) 出願人	594055158 イーストマン ケミカル カンパニー アメリカ合衆国 37662 テネシー州 キングSPORT ウイルコックス ドラ イブ サウス 200
(86) (22) 出願日	平成18年10月27日 (2006.10.27)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成20年6月25日 (2008.6.25)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/042291	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02007/053548	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(87) 国際公開日	平成19年5月10日 (2007.5.10)	(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知
(31) 優先権主張番号	60/731, 389		
(32) 優先日	平成17年10月28日 (2005.10.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/731, 454		
(32) 優先日	平成17年10月28日 (2005.10.28)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/738, 869		
(32) 優先日	平成17年11月22日 (2005.11.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 最小量のシクロブタンジオールを含むポリエステル組成物

(57) 【要約】

(a) テレフタル酸残基; 場合によっては芳香族ジカルボン酸又は脂肪族ジカルボン酸残基; 最小量の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基; エチレングリコール及び場合によってはシクロヘキサジメタノール残基を含んでなるポリエステル組成物が記載されている。



AA DEMI-VIE DE CRISTALLISATION LA PLUS RAPIDE
AB % MOL DE COMONOMERE
AC ACIDE ISOPHTALIQUE
AD REGRESSION LINEAIRE

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 .
 1 モル % ~ 5 モル % 未満 ;
 (i i) 場合によっては、シクロヘキサンジメタノール残基 ; 及び
 (i i i) エチレングリコール

10

を含むグリコール成分

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含んでなり (ここで前記ジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり且つ前記グリコール成分の総モル % は 100 モル % である) 、前記ポリエステルの極限粘度数が 0 . 10 ~ 1 . 2 d L / g であり且つ前記ポリエステルが 60 ~ 120 の T g を有するポリエステル組成物。

【請求項 2】

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 .
 01 モル % ~ 5 モル % ;
 (i i) シクロヘキサンジメタノール残基 ; 及び
 (i i i) エチレングリコール

20

を含むグリコール成分

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含んでなり (ここで前記ジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり且つ前記グリコール成分の総モル % は 100 モル % である) 、前記ポリエステルの極限粘度数が 0 . 10 ~ 1 . 2 d L / g であり且つ前記ポリエステルが 60 ~ 120 の T g を有するポリエステル組成物。

【請求項 3】

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 .
 01 モル % ~ 5 モル % ;
 (i i) シクロヘキサンジメタノール残基 0 . 01 モル % ~ 5 モル % ; 及び
 (i i i) エチレングリコール

30

を含むグリコール成分

を含む少なくとも 1 種のポリエステルを含んでなり (ここで前記ジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり且つ前記グリコール成分の総モル % は 100 モル % である) 、前記ポリエステルの極限粘度数が 0 . 10 ~ 1 . 2 d L / g であるポリエステル組成物。

40

【請求項 4】

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 .
 01 モル % ~ 10 モル % ; 及び
 (i i) エチレングリコール残基若しくはシクロヘキサンジメタノール残基又はそ

50

これらの混合物；

を含むグリコール成分

を含む少なくとも1種のポリエステルを含んでなり（ここで前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ前記グリコール成分の総モル%は100モル%である）、前記ポリエステルの極限粘度数が0.10～1.2 dL/gであり且つ前記ポリエステルが70～105のTgを有するポリエステル組成物。

【請求項5】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.35～1.1 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項6】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.5～1.2 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項7】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.40～0.90 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項8】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.42 dL/g超～0.80 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項9】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.45～0.75 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項10】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.50～0.70 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項11】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.50～0.68 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項12】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.35～0.75 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項13】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.60～0.72 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項14】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.10～0.50 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項15】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.10～0.45 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項16】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.10～0.40 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項17】

前記ポリエステルの極限粘度数が0.10～0.35 dL/gである請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項18】

前記ポリエステルが70～120のTgを有する請求項1、2又は3に記載のポリエステル組成物。

【請求項19】

前記ポリエステルが80～120のTgを有する請求項1、2又は3に記載のポリエ

10

20

30

40

50

ステル組成物。

【請求項 20】

前記ポリエステルが 90 ~ 110 の Tg を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 21】

前記ポリエステルが 95 ~ 115 の Tg を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 22】

前記ポリエステルが 60 ~ 110 の Tg を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 23】

前記ポリエステルが 60 ~ 100 の Tg を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 24】

前記ポリエステルが 60 ~ 90 の Tg を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 25】

前記ポリエステルが 70 ~ 105 の Tg を有する請求項 1、2 又は 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 26】

前記ポリエステルが 70 ~ 100 の Tg を有する請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 27】

前記ポリエステルが 70 ~ 90 の Tg を有する請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 28】

前記ポリエステルが 70 ~ 90 の Tg を有する請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 29】

前記ポリエステルのグリコール成分が 1 ~ 4 . 5 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを含む請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 30】

前記ポリエステルのグリコール成分が 1 ~ 4 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを含む請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 31】

前記ポリエステルのグリコール成分が 1 ~ 3 . 5 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを含む請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 32】

前記ポリエステルのグリコール成分が 1 ~ 3 モル%の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを含む請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 33】

前記ポリエステルのグリコール成分が 1 ~ 5 モル%のシクロヘキサジメタノールを含む請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 34】

前記ポリエステルのグリコール成分が 1 ~ 4 . 5 モル%のシクロヘキサジメタノールを含む請求項 1、2、3 又は 4 に記載のポリエステル組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 35】

前記ポリエステルグリコール成分が1～4モル%のシクロヘキサジメタノールを含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 36】

前記ポリエステルのグリコール成分が1～3.5モル%のシクロヘキサジメタノールを含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 37】

前記ポリエステルのグリコール成分が1～3モル%のシクロヘキサジメタノールを含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 38】

シクロヘキサジメタノールを含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

10

【請求項 39】

前記ジカルボン酸成分が80～100モル%のテレフタル酸残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 40】

前記ジカルボン酸成分が90～100モル%のテレフタル酸残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 41】

前記ジカルボン酸成分が95～100モル%のテレフタル酸残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

20

【請求項 42】

前記ジカルボン酸成分が99～100モル%のテレフタル酸残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 43】

前記ジカルボン酸成分が100モル%のテレフタル酸残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 44】

前記ジカルボン酸成分が1～30モル%のイソフタル酸残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 45】

前記ジカルボン酸成分が0.01～5モル%のイソフタル酸残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

30

【請求項 46】

前記ポリエステルが1,3-プロパンジオール残基、1,4-プロパンジオール残基又はそれらの混合物を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 47】

前記2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールが20モル%又はそれ以上のシス-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールと80モル%又はそれ以下のトランス-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールとの混合物である請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

40

【請求項 48】

前記2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールが、40モル%又はそれ以上のシス-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールと60モル%又はそれ以下のトランス-2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールとの混合物である請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項 49】

前記ポリエステル組成物が以下の：ナイロン；請求項1、2又は3に記載した以外の他のポリエステル；ポリアミド；ポリスチレン；ポリスチレンコポリマー；スチレン・アクリロニトリルコポリマー；アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンコポリマー；ポリ（メチルメタクリレート）；アクリルコポリマー；ポリ（エーテル-イミド）；ポリフェニ

50

レンオキシド、例えばポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)；又はポリ(フェニレンオキシド) / ポリスチレンブレンド；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンスルフィド / スルホン；ポリ(エステル-カーボネート)；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリスルホンエーテル；及び芳香族ジヒドロキシ化合物のポリ(エーテル-ケトン)；又はそれらの混合物のうち少なくとも1種から選ばれた少なくとも1種のポリマーを含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項50】

前記ポリエステル組成物が少なくとも1種のポリカーボネートを含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項51】

前記ポリエステル組成物が前記ポリエステル用の少なくとも1種の分岐剤の残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項52】

前記ポリエステル組成物が、前記二酸残基又はジオール残基の総重量に基づき、0.01～10重量%の量で少なくとも1種の分岐剤残基を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項53】

前記ポリエステル組成物が少なくとも1種の安定剤及び/又はその反応生成物を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項54】

前記ポリエステル組成物が少なくとも1種の連鎖延長剤を含む請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項55】

A S T M D - 1 9 2 5 による前記ポリエステル組成物の黄色度指数が5.0未満である請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物。

【請求項56】

請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物を含んでなる容器。

【請求項57】

ボトルである請求項56に記載の容器。

【請求項58】

前記ボトルが2リットルのボトル、20オンスのボトル、16.9オンスのボトル；医療用ボトル；パーソナルケア用ボトル、炭酸清涼飲料用ボトル；熱間充填ボトル；水用ボトル；アルコール飲料用ボトル、例えばビール用ボトル及びワイン用ボトル；並びに少なくとも1つの取っ手を含むボトルのうちの少なくとも1種である請求項57に記載のポリエステル組成物。

【請求項59】

前記アルコール飲料用ボトルがビール用ボトル及びワイン用ボトルのうち少なくとも1種から選ばれる請求項58に記載のポリエステル組成物。

【請求項60】

前記ポリエステル組成物がボトル、ジャー、バイアル及びチューブのうち少なくとも1種から選ばれる請求項59に記載のポリエステル組成物。

【請求項61】

(a) (i) テレフタル酸残基70～100モル%；

(ii) 炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0～30モル%；及び

(iii) 炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0～10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

(b) (i) 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基0.01モル%～10モル%未満；

(ii) 場合によっては、シクロヘキサジメタノール残基；及び

(iii) エチレングリコール

10

20

30

40

50

を含むグリコール成分

を含む少なくとも1種のポリエステルを含んでなり（ここで前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ前記グリコール成分の総モル%は100モル%である）、0.001～10モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含む溶融相重合方法から得られた前記ポリエステルが約0.70～約1.2 dL/gの極限粘度数を有するポリエステル組成物。

【請求項62】

前記ポリエステルが0.01～5モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基を含む請求項1、2、3又は61に記載のポリエステル組成物。

【請求項63】

溶融相重合方法から得られた前記ポリエステルが約0.72～約1.2 dL/gの極限粘度数を有する、請求項1、2、3、61又は62に記載のポリエステル組成物。

【請求項64】

溶融相重合方法から得られた前記ポリエステルが約0.76～約1.2 dL/gの極限粘度数を有する、請求項1、2、3、61又は62に記載のポリエステル組成物。

【請求項65】

前記ポリエステルが固相化されていない請求項61に記載のポリエステル組成物。

【請求項66】

前記2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを、物品製造のための溶融加工ゾーンに供給する請求項1、2、3又は61に記載のポリエステル組成物。

【請求項67】

溶融相重合方法から得られた前記ポリエステルが少なくとも0.70 dL/gの極限粘度数を有する、請求項1、2又は3に記載の少なくとも1種のポリエステル組成物の固体粒子を含む輸送コンテナ。

【請求項68】

1つの市から別の市への又は1つの州から別の州への又は1つの国から別の国への、請求項1、2、3又は4に記載のポリエステル組成物を含む粒子の輸送に使用される輸送コンテナ。

【請求項69】

前記ポリエステル組成物が熱安定剤を含む請求項1及び61のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項70】

前記ポリエステル組成物が燐酸、亜燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、亜ホスホン酸並びにそれらの種々のエステル及び塩のうち少なくとも1種から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤又はその反応生成物を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項71】

前記エステルがアルキル、分岐鎖アルキル、置換アルキル、二官能価アルキル、アルキルエーテル、アリール及び置換アリールエステルのうち少なくとも1種から選ばれる請求項70に記載の組成物。

【請求項72】

前記ポリエステル組成物が少なくとも1種の置換又は非置換燐酸アルキルエステル、置換又は非置換燐酸アリールエステル、置換又は非置換燐酸アルキルアリール混成エステル、ジホスファイト、燐酸の塩、ホスフィンオキシド及びアリールアルキル混成ホスファイト、それらの反応生成物並びにそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤又はその反応生成物を含む請求項69に記載の組成物。

【請求項73】

前記ポリエステル組成物が少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤又はその反応生成物を含む請求項69に記載の組成物

10

20

30

40

50

。

【請求項 74】

前記ポリエステル組成物が少なくとも 1 種の燐酸アリールエステルから選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤又はその反応生成物を含む請求項 69 に記載の組成物。

【請求項 75】

前記ポリエステル組成物が少なくとも 1 種の燐酸トリアリールエステルから選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤又はその反応生成物を含む請求項 69 に記載の組成物。

【請求項 76】

前記ポリエステル組成物が少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステルを含む請求項 69 に記載の組成物。

10

【請求項 77】

前記ポリエステル組成物がジホスファイト、燐酸の塩、ホスフィンオキシド及びアリールアルキル混成ホスファイトのうち少なくとも 1 種を含む少なくとも 1 種の熱安定剤又はその反応生成物を含む請求項 69 に記載の組成物。

【請求項 78】

前記ポリエステル組成物が燐原子を含む少なくとも 1 種の熱安定剤又はその反応生成物を含む請求項 69 に記載の組成物。

【請求項 79】

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル% ;

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

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

20

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

(b) (i) 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残

基 ; 及び

(ii) シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.0 ~ 1.5 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 psig の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、(i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (ii) 少なくとも 1 種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱し ;

30

(II) 工程 (I) の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル% は 100 モル% であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル% は 100 モル% である)

40

工程を含んでなる請求項 1 ~ 61 のいずれか 1 項に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 80】

前記熱安定剤を、工程 (I) においてではなく、工程 (II) において添加する請求項 79 に記載の方法。

【請求項 81】

前記熱安定剤を工程 (I) 及び (II) において添加する請求項 79 に記載の方法。

【請求項 82】

前記熱安定剤を、工程 (I) においてではなく、工程 (II) の後に添加する請求項 79 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本件は、米国仮出願第60/731,454号(2005年10月28日出願)；米国仮出願第60/731,389号(2005年10月28日出願)；米国仮出願第60/739,058号(2005年11月22日出願)；米国仮出願第60/738,869号(2005年11月22日出願)；米国仮出願第60/750,692号(2005年12月15日出願)；米国仮出願第60/750,693号(2005年12月15日出願)；米国仮出願第60/750,682号(2005年12月15日出願)；及び米国仮出願第60/750,547号(2005年12月15日出願)；米国特許出願第11/390,672号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,752号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,794号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,565号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,671号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,853号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,631号(2006年3月28日出願)；及び米国特許出願第11/390,655号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,125号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,751号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,955号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,827号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第60/786,572号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第60/786,596号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第60/786,547号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第60/786,571号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第60/786,598号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,883号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,846号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,809号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,812号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,124号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,908号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,793号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,642号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,826号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,563号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,847号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,156号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,630号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,495号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,576号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,858号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,629号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,485号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,811号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,750号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,773号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,865号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,654号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,882号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,836号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,063号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,814号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,722号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,659号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,137号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,505号(2006年3月28日出願)；米国特許出願第11/390,864号(2006

10

20

30

40

50

年3月28日出願)；米国特許出願第11/391,571号(2006年3月28日出願)に関して、35 U.S.C. § 119(e)に基づいて優先権を主張する。これらの出願を全て引用することによってそっくりそのまま本明細書中に組み入れる。

【0002】

発明の分野

本発明は、一般に、テレフタル酸若しくはそのエステル又はそれらの混合物、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、エチレングリコール及び/又はシクロヘキサジメタノールから生成されたポリエステル組成物を含む、以下の性質：良好な衝撃強度、良好なガラス転移温度(T_g)、韌性、特定のインヘレント粘度(inherent viscosity)及び/又は極限粘度数(intrinsic viscosity)、良好な延性-脆性遷移温度、良好な色及び明澄度、低い密度、耐薬品性、加水分解安定性及び長い半結晶化時間(long half-crystallization time)(それによって物品の形成が容易になる)の2つ又はそれ以上の特定の組合せを有するポリエステル組成物に関する。

10

【背景技術】

【0003】

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

20

【0004】

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

30

【0005】

2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールを含むポリマーもまた、当業界で一般に文献に記載されている。しかし、一般に、これらのポリマーは高いインヘレント粘度及び/若しくは極限粘度数、高い溶融粘度並びに/又は高いT_g(ガラス転移温度)を示すので、当業界において使用される装置は、これらの材料の製造又は後重合プロセスには不十分な可能性がある。また、より高量の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールを含む組成物は、このようなポリエステルはガラス転移温度が高く且つ/又は結晶化度が低いか若しくは結晶性がないので、多くの最終用途、例えばある種のボトル及び/又は容器には有用でない。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、当業界で用いられる標準的な装置上での加工性を保持しながら、韌性、良好なガラス転移温度、良好な衝撃強度、加水分解安定性、耐薬品性、良好な延性-脆性遷移温度、良好な色及び明澄度、より低い密度並びに/又はポリエステルの熱成形性のうち少なくとも1つから選ばれた2つ又はそれ以上の性質の組合せを有する少なくとも1種のポリ

50

マーを含むポリエステル組成物が当業界で必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

特定のモノマー組成、インヘレント粘度及び／若しくは極限粘度数並びに／又はガラス転移温度を有する、テレフタル酸、そのエステル若しくはそれらの混合物並びに／又はシクロヘキサジメタノール及び／若しくはエチレングリコール及び2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールから形成されたある種のポリエステル組成物は、当業界で知られたある種のポリマーよりも優れていると考えられる。

【0008】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基 0 . 01 モル% ~ 5 モル% 未満 ;

- (ii) エチレングリコール残基 ; 及び

- (iii) 場合によっては、シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む(ここで前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ前記グリコール成分の総モル%は100モル%である)少なくとも1種のポリエステルを含んでなり、前記ポリエステルの極限粘度数が0.10 ~ 1.2 dL / g であるポリエステル組成物に関する。

【0009】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基 0 . 01 ~ 5 モル% ;

- (ii) エチレングリコール残基 ; 及び

- (iii) シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む(ここで前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ前記グリコール成分の総モル%は100モル%である)少なくとも1種のポリエステルを含んでなり、前記ポリエステルの極限粘度数が0.10 ~ 1.2 dL / g であるポリエステル組成物に関する。

【0010】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基 0 . 01 ~ 5 モル% ;

- (ii) エチレングリコール残基 ; 及び

- (iii) シクロヘキサジメタノール残基 0 . 01 ~ 5 モル%

を含むグリコール成分

を含む(ここで前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ前記グリコー

10

20

30

40

50

ル成分の総モル%は100モル%である)少なくとも1種のポリエステルを含んでなり、前記ポリエステルの極限粘度数が0.10~1.2dL/gであるポリエステル組成物に関する。

【0011】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分；並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基0.01~10モル%又は0.01~5モル%；

(ii) エチレングリコール残基、シクロヘキサンジメタノール残基又はそれらの混合物

を含むグリコール成分

を含む(ここで前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ前記グリコール成分の総モル%は100モル%である)少なくとも1種のポリエステルを含んでなり、前記ポリエステルの極限粘度数が0.10~1.2dL/gであり且つ前記ポリエステルが70~105のTgを有するポリエステル組成物に関する。いくつかの実施態様において、Tgは70~100；又は70~95；又は70~90；又は70~100；又は70~95；又は70~90；75~100；又は75~95；又は75~90；80~105；又は80~100；又は80~95；又は80~90であることができる。

【0012】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分；並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基0.01~10モル%；

(ii) 場合によっては、シクロヘキサンジメタノール残基

(iii) エチレングリコール

を含むグリコール成分

を含む(ここで前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ前記グリコール成分の総モル%は100モル%である)少なくとも1種のポリエステルを含んでなり、溶融相重合法から得られた前記ポリエステルの極限粘度数が約0.70~約1.2dL/gであるポリエステル組成物に関する。

【0013】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分；並びに

- (b) (i) 2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール残基0.01~5モル%；

(ii) 場合によっては、シクロヘキサンジメタノール残基

(iii) エチレングリコール

を含むグリコール成分

を含む(ここで前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ前記グリコール成分の総モル%は100モル%である)少なくとも1種のポリエステルを含んでなり、

溶融相重合法から得られた前記ポリエステルの極限粘度数が約 0.70 ~ 約 1.2 dL / g であるポリエステル組成物に関する。

【0014】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル% ;

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

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(ii) シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.0 ~ 1.5 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 psig の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、(i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (ii) 少なくとも 1 種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱し ;

(II) 工程 (I) の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル% は 100 モル% であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル% は 100 モル% である) 、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0015】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル% ;

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

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(ii) シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.05 ~ 1.15 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 psig の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、(i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (ii) 少なくとも 1 種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱し ;

(II) 工程 (I) の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル% は 100 モル

10

20

30

40

50

%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明の任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0016】

一態様において、本発明は、

(I)(a)(i)テレフタル酸残基70~100モル%；

(ii)炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0~30モル%；及び

(iii)炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0~10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

(ii)シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0~1.5/1.0である)を、150~200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0~75psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、(i)少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し；

(II)工程(I)の生成物を、230~320 の温度において工程(I)の最終圧力~0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で少なくとも1種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で1~6時間加熱する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明の任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0017】

一態様において、本発明は、

(I)(a)(i)テレフタル酸残基70~100モル%；

(ii)炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0~30モル%；及び

(iii)炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0~10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

(ii)シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.15/1.0である)を、150~200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0~75psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し；

(II)工程(I)の生成物を、230~320 の温度において工程(I)の最終圧力~0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で少なくとも1種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で1~6時間加熱する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明の任意のポリエステルの製造方法を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 7 0 ~ 1 0 0 モル % ;

(i i) 炭素数 2 0 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 3 0 モル % ; 及び

(i i i) 炭素数 1 6 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 1 0 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(i i) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1 . 0 ~ 1 . 5 / 1 . 0 である) を、 1 5 0 ~ 2 0 0 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 7 5 p s i g の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、 (i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (i i) 少なくとも 1 種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱し ;

(I I) 工程 (I) の生成物を、 2 5 0 ~ 3 0 5 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0 . 0 2 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル % は 1 0 0 モル % であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル % は 1 0 0 モル % である) 、本発明の任意のポリエステルの製造方法を含む。

【 0 0 1 9 】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 7 0 ~ 1 0 0 モル % ;

(i i) 炭素数 2 0 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 3 0 モル % ; 及び

(i i i) 炭素数 1 6 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 1 0 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(i i) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1 . 0 5 ~ 1 . 1 5 / 1 . 0 である) を、 1 5 0 ~ 2 0 0 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 7 5 p s i g の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、 (i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (i i) 少なくとも 1 種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱し ;

(I I) 工程 (I) の生成物を、 2 5 0 ~ 3 0 5 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0 . 0 2 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル % は 1 0 0 モル % であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル % は 1 0 0 モル % である) 、本発明の任意のポリエステルの製造方法を含む。

10

20

30

40

50

【0020】

一態様において、本発明は、

(I)(a)(i)テレフタル酸残基70～100モル%；

(ii)炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0～30モル%；及び

(iii)炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0～10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

(ii)シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0～1.5/1.0である)を、150～200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0～75psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し；

(II)工程(I)の生成物を、250～305 の温度において工程(I)の最終圧力～0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で少なくとも1種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で1～6時間加熱する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明の任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0021】

一態様において、本発明は、

(I)(a)(i)テレフタル酸残基70～100モル%；

(ii)炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0～30モル%；及び

(iii)炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0～10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

(ii)シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05～1.15/1.0である)を、150～200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0～75psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し；

(II)工程(I)の生成物を、250～305 の温度において工程(I)の最終圧力～0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で少なくとも1種の燐化合物、その反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で1～6時間加熱する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明の任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0022】

一態様において、本発明は、

10

20

30

40

50

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

- (i i) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.0 ~ 1.5 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 p s i g の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、(i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (i i) 少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル (混成アルキルアリール燐酸エステル) (mixed alkyl aryl phosphate ester)、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱し ;

(I I) 工程 (I) の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル % は 100 モル % である) 、本発明の任意のポリエステルの製造方法を含む。

【 0023 】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

- (i i) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.05 ~ 1.15 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 p s i g の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、(i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (i i) 少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱して、ポリエステルを形成し ;

(I I) 工程 (I) の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル % は 100 モル % である) 、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【 0 0 2 4 】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 7 0 ~ 1 0 0 モル % ;

(i i) 炭素数 2 0 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 3 0 モル % ; 及び

(i i i) 炭素数 1 6 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 1 0 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(i i) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1 . 0 ~ 1 . 5 / 1 . 0 である) を、 1 5 0 ~ 2 0 0 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 7 5 p s i g の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒の存在下で、加熱し ;

(I I) 工程 (I) の生成物を、 2 3 0 ~ 3 2 0 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0 . 0 2 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で 1 ~ 6 時間加熱して、ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル % は 1 0 0 モル % であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル % は 1 0 0 モル % である) 、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【 0 0 2 5 】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 7 0 ~ 1 0 0 モル % ;

(i i) 炭素数 2 0 以下の芳香族ジカルボン酸残基 0 ~ 3 0 モル % ; 及び

(i i i) 炭素数 1 6 以下の脂肪族ジカルボン酸残基 0 ~ 1 0 モル %

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(i i) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1 . 0 5 ~ 1 . 1 5 / 1 . 0 である) を、 1 5 0 ~ 2 0 0 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 7 5 p s i g の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒の存在下で、加熱し ;

(I I) 工程 (I) の生成物を、 2 3 0 ~ 3 2 0 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0 . 0 2 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で 1 ~ 6 時間加熱して、ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル % は 1 0 0 モル % であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル % は 1 0 0 モル % である) 、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

10

20

30

40

50

【0026】

一態様において、本発明は、

(I)(a)(i)テレフタル酸残基70~100モル%；

(ii)炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0~30モル%；及び

(iii)炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0~10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

(ii)シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0~1.5/1.0である)を、150~200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0~75psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、(i)少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒と(ii)少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で、加熱し；

(II)工程(I)の生成物を、230~320 の温度において工程(I)の最終圧力~0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力で1~6時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0027】

一態様において、本発明は、

(I)(a)(i)テレフタル酸残基70~100モル%；

(ii)炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0~30モル%；及び

(iii)炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0~10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

(ii)シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.15/1.0である)を、150~200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0~75psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、(i)少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒と(ii)少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で、加熱し；

(II)工程(I)の生成物を、230~320 の温度において工程(I)の最終圧力~0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力で1~6時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本

10

20

30

40

50

発明において有用な任意のポリエステルを製造方法を含む。

【0028】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

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

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(ii) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.0 ~ 1.5 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 psig の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、(i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒の存在下で、加熱し ;

(II) 工程 (I) の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で 1 ~ 6 時間加熱する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル % は 100 モル % である) 、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0029】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル % ;

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

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(ii) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.05 ~ 1.15 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 psig の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒の存在下で、加熱し ;

(II) 工程 (I) の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で 1 ~ 6 時間加熱する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル % は 100 モル % であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル % は 100 モル % である) 、本

10

20

30

40

50

発明において有用な任意のポリエステルを製造方法を含む。

【0030】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル% ;

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

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(ii) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.0 ~ 1.5 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 psig の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、(i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (ii) 少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱し ;

(II) 工程 (I) の生成物を、250 ~ 305 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル% は 100 モル% であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル% は 100 モル% である) 、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0031】

一態様において、本発明は、

(I) (a) (i) テレフタル酸残基 70 ~ 100 モル% ;

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

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

(ii) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物 (ここで工程 (I) において添加するグリコール成分 / ジカルボン酸成分のモル比は 1.05 ~ 1.15 / 1.0 である) を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも 1 つの温度及び 0 ~ 75 psig の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力において、(i) 少なくとも 1 種の錫化合物を含む少なくとも 1 種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも 1 種の触媒と (ii) 少なくとも 1 種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも 1 種の熱安定剤の存在下で、加熱し ;

(II) 工程 (I) の生成物を、250 ~ 305 の温度において工程 (I) の最終圧力 ~ 0.02 トル (絶対) の範囲から選ばれた少なくとも 1 つの圧力下で 1 ~ 6 時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる (ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル% は 100 モル

10

20

30

40

50

%であり且つ最終ポリエステルグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0032】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

- (ii) シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0 ~ 1.5 / 1.0である)を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0 ~ 75 psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し ;

(II) 工程(I)の生成物を、250 ~ 305 の温度において工程(I)の最終圧力 ~ 0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で1 ~ 6時間加熱する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0033】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分 ; 並びに

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

- (ii) シクロヘキサジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05 ~ 1.15 / 1.0である)を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0 ~ 75 psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し ;

(II) 工程(I)の生成物を、250 ~ 305 の温度において工程(I)の最終圧力 ~ 0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で1 ~ 6時間加熱する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル

10

20

30

40

50

%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0034】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分; 並びに

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

- (ii) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0~1.5/1.0である)を、150~200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0~75 psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、(i) 少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒と(ii) 少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で、加熱し;

(II) 工程(I)の生成物を、230~320 の温度において工程(I)の最終圧力~0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で1~6時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

工程を含んでなる(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0035】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分; 並びに

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

- (ii) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.15/1.0である)を、150~200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0~75 psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、(i) 少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒と(ii) 少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で、加熱して、ポリエステルを形成し;

(II) 工程(I)の生成物を、230~320 の温度において工程(I)の最終圧力~0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で1~6時間加熱して、最終ポリエステルを形成する

10

20

30

40

50

工程を含んでなる（ここで最終ポリエステルジカルボン酸成分の総モル％は100モル％であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル％は100モル％である）、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0036】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

- (ii) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物（ここで工程（I）において添加するグリコール成分／ジカルボン酸成分のモル比は1.0 ~ 1.5 / 1.0である）を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0 ~ 75 psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し；

(II) 工程（I）の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程（I）の最終圧力 ~ 0.02トル（絶対）の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で1 ~ 6時間加熱して、ポリエステルを形成する

工程を含んでなる（ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル％は100モル％であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル％は100モル％である）、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0037】

一態様において、本発明は、

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

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

- (ii) シクロヘキサンジメタノール残基

を含むグリコール成分

を含む混合物（ここで工程（I）において添加するグリコール成分／ジカルボン酸成分のモル比は1.05 ~ 1.15 / 1.0である）を、150 ~ 200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0 ~ 75 psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し；

(II) 工程（I）の生成物を、230 ~ 320 の温度において工程（I）の最終圧力 ~ 0.02トル（絶対）の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤の存在下で1 ~ 6時間加熱して、ポリエステルを形成する

工程を含んでなる（ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル％は100モル％であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル％は100モル％である）、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0038】

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

【0039】

一態様において、本発明のポリエステル組成物はポリカーボネートを含まない。

【0040】

一態様において、本発明において有用なポリエステルは15モル％未満のエチレングリコール残基、例えば0.01モル％～15モル％未満のエチレングリコール残基を含む。

10

【0041】

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

【0042】

一態様において、本発明において有用なポリエステルは50～99.99モル％のエチレングリコール残基を含む。

【0043】

一態様において、本発明において有用なポリエステルは分岐剤を含まないか、或いは少なくとも1種の分岐剤をポリエステルの重合前又は重合中に添加する。

20

【0044】

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

【0045】

一態様において、本発明において有用なポリエステルの製造には、1,3-プロパンジオール又は1,4-ブタンジオールを単独でも組合せでも用いない。他の態様において、本発明において有用なポリエステルの製造には、1,3-プロパンジオール又は1,4-ブタンジオールを単独で又は組合せて使用できる。

【0046】

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

30

【0047】

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

40

【0048】

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

50

に不規則なポリマー領域を含むことを意味する。

【0049】

一態様において、本発明において有用なポリエステルは、熱安定剤として存在するのであってもそうでなくても、少なくとも1種の燐化合物、例えば少なくとも1種の燐酸エステルを含むことができる。

【0050】

一態様において、本発明において有用なポリエステル及び/又はポリエステル組成物は燐原子を含むことができる。

【0051】

一態様において、本発明において有用なポリエステル及び/又はポリエステル組成物は錫原子を含むことができる。

10

【0052】

一態様において、本発明において有用なポリエステルは燐原子及び錫原子を含むことができる。

【0053】

一態様において、本発明において有用なポリエステル組成物は少なくとも1種の熱安定剤及び/又はそれらの反応生成物を含むことができる。

【0054】

一態様において、本発明において有用なポリエステルは少なくとも1種の燐化合物を含む少なくとも1種の熱安定剤を含むことができる。

20

【0055】

一態様において、本発明において有用な燐化合物は燐酸、亜燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、亜ホスホン酸並びにそれらの種々のエステル及び塩を含む。エステルはアルキル、分岐鎖アルキル、置換アルキル、二官能価アルキル、アルキルエーテル、アリール及び置換アリールエステルであることができる。

【0056】

一態様において、本発明において有用な熱安定剤は、少なくとも1種の置換又は非置換燐酸アルキルエステル、置換又は非置換燐酸アリールエステル、置換又は非置換燐酸アルキルアリール混成エステル、ジホスファイト、燐酸の塩、ホスフィンオキシド及びアリールアルキル混成ホスファイト、それらの反応生成物並びにそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の燐化合物を含む。燐酸エステルは、燐酸が完全にエステル化された又は部分的にのみエステル化されたエステルを含む。

30

【0057】

一態様において、本発明において有用な燐化合物は少なくとも1種の置換又は非置換燐酸アルキルエステル、置換又は非置換燐酸アリールエステル、置換又は非置換燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物並びにそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤を含む。燐酸エステルは、燐酸が完全にエステル化された又は部分的にのみエステル化されたエステルを含む。

【0058】

一態様において、本発明において有用な燐化合物は少なくとも1種の燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物並びにそれらの混合物から選ばれる。

40

【0059】

一態様において、本発明の任意のポリエステル組成物は少なくとも1種の燐酸アリールエステルを含むことができる。

【0060】

一態様において、本発明の任意のポリエステル組成物は少なくとも1種の非置換燐酸アリールエステルを含むことができる。

【0061】

一態様において、本発明の任意のポリエステル組成物はベンジル基で置換されていない

50

少なくとも1種の燐酸アリールエステルを含むことができる。

【0062】

一態様において、本発明の任意のポリエステル組成物は少なくとも1種の燐酸トリアリールエステルを含むことができる。

【0063】

一態様において、本発明の任意のポリエステル組成物はベンジル基で置換されていない少なくとも1種の燐酸トリアリールエステルを含むことができる。

【0064】

一態様において、本発明の任意のポリエステル組成物は少なくとも1種の燐酸アルキルエステルを含むことができる。

【0065】

一態様において、本発明の任意のポリエステル組成物は燐酸トリフェニル及び/又はメルポール(Merpol)Aを含むことができる。一実施態様において、本発明の任意のポリエステル組成物は燐酸トリフェニルを含むことができる。

【0066】

一態様において、本発明において有用な燐化合物はジホスファイト、燐酸の塩、ホスフィンオキシド及びアリールアルキル混成ホスファイトのうち1種から選ばれることができる。

【0067】

一実施態様において、本発明において有用な燐化合物は少なくとも1種のジホスファイトを含むが、これに限定するものではない。

【0068】

一実施態様において、本発明において有用な燐化合物は2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン構造を含む少なくとも1種のジホスファイト、例えばWeston 619(GE Specialty Chemicals, CAS# 3806-34-6)及び/又はDoverphos S-9228(Dover Chemicals, CAS# 154862-43-8)を含むが、これに限定するものではない。

【0069】

一態様において、本発明において有用な燐化合物は少なくとも1種のアルキルアリール混成ホスファイト、例えばDoverphos S-9228(Dover Chemicals, CAS# 154862-43-8)としても知られるビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトを含む。

【0070】

一実施態様において、本発明において有用な燐化合物は少なくとも1種のホスフィンオキシドを含む。

【0071】

一実施態様において、本発明において有用な燐化合物は少なくとも1種の燐酸塩、例えば KH_2PO_4 及び $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む。

【0072】

一態様において、ポリエステル組成物及び/又はポリエステルを製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は、本明細書中に記載した少なくとも1種の燐化合物を含む。

【0073】

一態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルを製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は少なくとも1種のジホスファイトを含むことができる。一態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルを製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は、2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン構造を含む少なくとも1種のジホスファイト、例えばWeston 619(GE Specialty Chemicals, CAS#

10

20

30

40

50

3806-34-6)及び/又はDoverphos S-9228(Dover Chemicals, CAS#154862-43-8)を含むことができる。

【0074】

本発明において有用な任意のポリエステル製造方法は本発明において有用な任意のポリエステル製造に使用できると考えられる。

【0075】

一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に使用する圧力は0~75psigから選ばれた少なくとも1つの圧力からなる。一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に使用する圧力は、0~50psigから選ばれた少なくとも1つの圧力からなる。

10

【0076】

一態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は20~0.02トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は10~0.02トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は5~0.02トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は3~0.02トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は20~0.1トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は10~0.1トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は5~0.1トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は3~0.1トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなる。

20

【0077】

一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0~1.5/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.5/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.3/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.2/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.15/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.10/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.5/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.3/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.2/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.15/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.10/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.5/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.3/1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.2/1.0であり；一態様に

30

40

50

において、本発明の任意の方法の工程（Ⅰ）において添加するグリコール成分／ジカルボン酸成分のモル比は1.05～1.15／1.0であり；一態様において、本発明の任意の方法の工程（Ⅰ）において添加するグリコール成分／ジカルボン酸成分のモル比は1.01～1.10／1.0である。

【0078】

本発明において有用なポリエステルを製造するための任意の方法実施態様において、工程（ⅠⅠ）の加熱時間は1～5時間であることができる。本発明において有用なポリエステルを製造するための任意の方法実施態様において、工程（ⅠⅠ）の加熱時間は1～4時間であることができる。本発明において有用なポリエステルを製造するための任意の方法実施態様において、工程（ⅠⅠ）の加熱時間は1～3時間であることができる。本発明において有用なポリエステルを製造するための任意の方法実施態様において、工程（ⅠⅠ）の加熱時間は1.5～3時間であることができる。本発明において有用なポリエステルを製造するための任意の方法実施態様において、工程（ⅠⅠ）の加熱時間は1～2時間であることができる。

10

【0079】

別の態様において、本発明の任意のポリエステル組成物及び／又は方法は本明細書中に記載した少なくとも1種の錫化合物を含むことができる。

【0080】

一態様において、本発明の任意のポリエステル組成物及び／又は方法は少なくとも1種の錫化合物並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒を含むことができる。

20

【0081】

一実施態様において、本発明において有用な任意のポリエステル組成物及び／又はポリエステル製造方法は、触媒として少なくとも1種の錫化合物及び少なくとも1種のチタン化合物を用いて製造を行うことができる。

【0082】

一実施態様において、本発明の方法における燐化合物の添加は、最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を、2～10：1とすることができる。一実施態様において、本発明の方法における燐化合物の添加は、最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を5～9：1とすることができる。一実施態様において、本発明の方法における燐化合物の添加は、最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を6～8：1とすることができる。一実施態様において、本発明の方法における燐化合物の添加は、最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を7：1とすることができる。

30

【0083】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子15～400ppmであることができる。

【0084】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子25～400ppmであることができる。

40

【0085】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子40～200ppmであることができる。

【0086】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子50～125ppmであることができる。

【0087】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子1～100ppmであることができる。

50

【0088】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子4～60ppmであることができる。

【0089】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子6～20ppmであることができる。

【0090】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子1～100ppmであることができ且つ最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子15～400ppmであることができる。

10

【0091】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子1～100ppmであることができ且つ最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子25～400ppmであることができる。

【0092】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子4～60ppmであることができ且つ最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子40～200ppmであることができる。

20

【0093】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子6～20ppmであることができ且つ最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子50～125ppmであることができる。

【0094】

一態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルの製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は、少なくとも1種のアルキルアリアル混成ホスファイト、例えばDoverphos S-9228(Dover Chemicals, CAS# 154862-43-8)としても知られるビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトを含むことができる。

30

【0095】

一態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルの製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は、少なくとも1種のホスフィンオキシドを含むことができる。

【0096】

一態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルの製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は、少なくとも1種の燐酸塩、例えば KH_2PO_4 及び $Zn_3(PO_4)_2$ を含むことができる。

40

【0097】

一態様において、ポリエステル組成物は射出成形品、押出品、キャスト押出品、異形押出品、溶融紡糸品、熱成形品、押出成形品、射出ブロー成形品、射出延伸ブロー成形品、押出ブロー成形品及び押出延伸ブロー成形品を含む(これらに限定するものではないが)押出品、カレンダー加工品及び/又は成形品を含む(これらに限定するものではないが)製造品において有用である。これらの製造品としては、フィルム、ボトル、容器、シート及び/又は繊維が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0098】

一態様において、本発明において有用なポリエステル組成物は、押出フィルム及び/又はシート、カレンダーフィルム及び/又はシート、圧縮成形フィルム及び/又はシート

50

、溶液キャストフィルム及び/又はシートを含む(これらに限定するものではないが)種々の型のフィルム及び/又はシートに使用できる。フィルム及び/又はシートの製造方法としては、押出、カレンダーリング、圧縮成形及び溶液キャストが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0099】

また、一態様において、これらの特定のポリエステル組成物の使用は溶融加工及び/又は熱成形前の乾燥工程を最小限に抑え且つ/又は排除する。

【0100】

一態様において、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールのモル%が5モル%未満である場合には、本発明において有用なポリエステルはシクロヘキサンジメタノール残基を含まないことができる。

10

【0101】

一態様において、本発明の方法は回分法又は連続法を含むことができる。

【0102】

一態様において、本発明の方法は回分法を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0103】

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

【0104】

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

20

【0105】

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

【0106】

本発明は、本発明のいくつかの実施態様についての以下の詳細な説明及び実施例を参照することによって、より理解し易くなるであろう。本発明の目的に従って、本発明のいくつかの実施態様を、前述の「発明の開示」において既に記載し、更に以下に記載する。更に、本発明の他の実施態様もここに記載する。

30

【0107】

ポリエステル及び/又はポリエステル組成物は、中程度若しくは高い衝撃強度、高いガラス転移温度、耐薬品性、加水分解安定性、韌性、低い延性-脆性遷移温度、良好な色及び明澄度、低い密度、長い半結晶化時間、並びに良好な加工性(その結果、物品への形成が容易である)のような物理的性質のうち2つ又はそれ以上の独特の組合せを有することができると考えられる。本発明の実施態様のいくつかにおいては、ポリエステルは、本明細書中に開示したポリエステルを含む、ポリエステル組成物中に存在することがこれまで考えられなかった、良好な衝撃強度、耐熱性、耐薬品性及び密度の性質の独特な組合せ並びに/又は良好な衝撃強度、耐熱性及び加工性の性質の組合せ並びに/又は前記性質の2つ若しくはそれ以上の組合せを有する。

40

【0108】

ここで使用する用語「ポリエステル」は、「コポリエステル」を含むものとし、1種又はそれ以上の二官能価カルボン酸及び/又は多官能価カルボン酸と1種又はそれ以上の二官能価ヒドロキシル化合物及び/又は多官能価ヒドロキシル化合物との反応によって製造される合成ポリマーを意味するものと解釈する。典型的には、二官能価カルボン酸はジカルボン酸であることができ、二官能価ヒドロキシル化合物は二価アルコール、例えばグリコール及びジオールであることができる。ここで使用する用語「グリコール」としては、ジオール、グリコール及び/又は多官能価ヒドロキシル化合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。或いは、二官能価カルボン酸はヒドロキシカルボン酸、例えば p

50

- ヒドロキシ安息香酸であることができ、二官能価ヒドロキシル化合物は2個のヒドロキシル置換基を有する芳香核、例えばヒドロキノンであることができる。ここで使用する用語「残基」は、対応するモノマーから重縮合及び/又はエステル化反応によってポリマー中に組み入れられた任意の有機構造を意味する。ここで使用する用語「反復単位」は、カルボニルオキシ基を介して結合されたジカルボン酸残基及びジオール残基を有する有機構造を意味する。従って、例えばジカルボン酸残基はジカルボン酸モノマー若しくはその関連酸ハライド、エステル、塩、無水物又はそれらの混合物に由来することができる。従って、ここで使用する用語「ジカルボン酸」はポリエステルを製造するためのジオールとの反応プロセスにおいて有用なジカルボン酸及びその関連酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物を含む任意のジカルボン酸誘導体又はそれらの混合物を含むものとする。更に、ここで使用する用語「二酸」は、多官能価酸、例えば分岐剤を含む。ここで使用する用語「テレフタル酸」は、テレフタル酸自体及びその残基並びにポリエステルを製造するためのジオールとの反応プロセスにおいて有用なテレフタル酸の任意の誘導体、例えばその関連酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物又はそれらの混合物又はそれらの残基を含むものとする。

10

20

30

40

50

【0109】

本明細書の全体を通して記載した極限粘度数 ($I_{t.V.}$) 値は、60 / 40 wt / wt フェノール / テトラクロロエタン中で25 で測定したインヘレント粘度 ($I_{h.V.}$) から計算して、dL / gの単位で示してある。インヘレント粘度は、測定した溶液粘度から計算する。以下の式は、このような溶液粘度測定値とその後の、 $I_{h.V.}$ までの計算及び $I_{h.V.}$ から $I_{t.V.}$ までの計算を記載している。

【0110】

$$i_{nh} = [\ln (t_s / t_0)] / C$$

[式中、 i_{nh} = フェノール60重量%及び1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン40重量%の溶媒100 mL当たり0.5 gのポリマー濃度で25 で測定したインヘレント粘度

\ln = 自然対数

t_s = 毛細管を通るサンプルの流下時間

t_0 = 毛細管を通る溶媒ブランクの流下時間

C = 溶媒100 mL当たりのポリマー (g) の濃度 (0.50%)]。

極限粘度数は、ポリマーの比粘度 (specific viscosity) の無限稀釈における極限值である。これは以下の式によって定義される。

【0111】

$$i_{nt} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C) = \lim_{C \rightarrow 0} (\ln r) / C$$

[式中、 i_{nt} = 極限粘度数

r = 相対粘度 (relative viscosity) = t_s / t_0

η_{sp} = 比粘度 = $r - 1$]。

計測器の較正は、標準対照材料を三重反復試験し、次いで適当な数式を適用して「許容」 $I_{h.V.}$ 値を得ることを含む。較正のために用いた3つの値は、0.010の範囲内とし；そうでなければ、この範囲内の3つの連続した結果が得られるまで、問題を解決し、標準の試験を繰り返すものとする。

【0112】

較正係数 = 対照材料の許容 $I_{h.V.}$ / 三重反復測定値の平均

各サンプルの未修正インヘレント粘度 (i_{nh}) を、Viscotek Model Y 501 Relative Viscometerから、以下の式：

$$i_{nh} = [\ln (P_2 / K P_1)] / C$$

[式中、 P_2 = 毛細管 P_2 中の圧力

P_1 = 毛細管 P_1 中の圧力

\ln = 自然対数

K = ベースラインの読み取り値から得られる粘度定数

C = ポリマーの濃度 (溶媒 1 0 0 m L 当たりの g)]

を用いて、計算する。

標準対照材料を用いた較正に基づく修正 I h . V . は以下のように計算する :

修正 I h . V . = 計算 I h . V . × 較正係数

極限粘度数 (I t . V . 又は i_{nt}) は、B i l l m e y e r 式を用いて以下のように概算できる :

$$i_{nt} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{修正 I h . V .}} - 1] + (0.75 \times \text{修正 I h . V .}) .$$

【 0 1 1 3 】

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

10

【 0 1 1 4 】

本発明において使用するポリエステルは、典型的には、実質的に等しい比で反応し且つ対応する残基としてポリエステルポリマー中に組み入れられるジカルボン酸及びジオールから製造できる。従って、本発明のポリエステルは、実質的に等しいモル比の酸残基 (1 0 0 モル %) 並びにジオール (及び / 又は多官能価ヒドロキシル化合物) 残基 (1 0 0 モル %) を含むことができるので、反復単位の総モルは 1 0 0 モル % に等しい。従って、この開示中において示すモル % は、酸残基の総モル、ジオール残基の総モル又は反復単位の総モルに基づくことができる。例えば、総酸残基に基づき 3 0 モル % のイソフタル酸を含むポリエステルは、合計 1 0 0 モル % の酸残基のうちイソフタル酸残基を 3 0 モル % 含むことを意味する。従って、酸残基 1 0 0 モル % 当たりイソフタル酸残基が 3 0 モル存在する。別の例において、総ジオール残基に基づき 3 0 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールを含むポリエステルは、合計 1 0 0 モル % のジオール残基のうち 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール残基を 3 0 モル % 含むことを意味する。従って、ジオール残基 1 0 0 モル % 当たり 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール残基が 3 0 モル存在する。

20

【 0 1 1 5 】

本発明の他の態様において、本発明において有用なポリエステルの T g は、以下の範囲

: 6 0 ~ 1 2 0 ; 6 0 ~ 1 1 5 ; 6 0 ~ 1 1 0 ; 6 0 ~ 1 0 5 ; 6 0 ~ 1 0 0 ; 6 0 ~ 9 5 ; 6 0 ~ 9 0 ; 6 0 ~ 8 5 ; 6 0 ~ 8 0 ; 6 0 ~ 7 5 ; 6 5 ~ 1 2 0 ; 6 5 ~ 1 1 5 ; 6 5 ~ 1 1 0 ; 6 5 ~ 1 0 5 ; 6 5 ~ 1 0 0 ; 6 5 ~ 9 5 ; 6 5 ~ 9 0 ; 6 5 ~ 8 5 ; 6 5 ~ 8 0 ; 6 5 ~ 7 5 ; 7 0 ~ 1 2 0 ; 7 0 ~ 1 1 5 ; 7 0 ~ 1 1 0 ; 7 0 ~ 1 0 5 ; 7 0 ~ 1 0 0 ; 7 0 ~ 9 5 ; 7 0 ~ 9 0 ; 7 0 ~ 8 5 ; 7 0 ~ 8 0 ; 7 0 ~ 7 5 ; 7 5 ~ 1 2 0 ; 7 5 ~ 1 1 5 ; 7 5 ~ 1 1 0 ; 7 5 ~ 1 0 5 ; 7 5 ~ 1 0 0 ; 7 5 ~ 9 5 ; 7 5 ~ 9 0 ; 7 5 ~ 8 5 ; 7 5 ~ 8 0 ; 8 0 ~ 1 2 0 ; 8 0 ~ 1 1 5 ; 8 0 ~ 1 1 0 ; 8 0 ~ 1 0 5 ; 8 0 ~ 1 0 0 ; 8 0 ~ 9 5 ; 8 0 ~ 9 0 ; 8 0 ~ 8 5 ; 8 5 ~ 1 2 0 ; 8 5 ~ 1 1 5 ; 8 5 ~ 1 1 0 ; 8 5 ~ 1 0 5 ; 8 5 ~ 1 0 0 ; 8 5 ~ 9 5 ; 8 5 ~ 9 0 ; 9 0 ~ 1 2 0 ; 9 0 ~ 1 1 5 ; 9 0 ~ 1 1 0 ; 9 0 ~ 1 0 5 ; 9 0 ~ 1 0 0 ; 9 0 ~ 9 5 ; 9 5 ~ 1 2 0 ; 9 5 ~ 1 1 5 ; 9 5 ~ 1 1 0 ; 9 5 ~ 1 0 5 ; 9 5 ~ 1 0 0 ; 1 0 0 ~ 1 2 0 ; 1 0 0 ~ 1 1 5 ; 1 0 0 ~ 1 1 0 ; 1 0 5 ~ 1 2 0 ; 1 0 5 ~ 1 1 5 ; 1 0 5 ~ 1 1 0 ; 1 1 0 ~ 1 2 0 ; 1 1 0 ~ 1 1 5 ; 1 1 5 ~ 1 2 0 ; 1 2 0 ~ 2 0 0 の少なくとも 1 つであることができる。

30

40

【 0 1 1 6 】

2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールのモル % が、1 0 0 モル % に等しいジオール成分のモル % に基づき、0 . 0 1 モル % ~ 5 モル % 未満で存在し且つ C H D M の存在が任意である本発明の他の態様において、本発明において有用なポリエ

50

ステルのグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ：2，2，4，4 - テトラメチル
 - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコー
 ル残基 0.01モル% ~ 95モル%超及びシクロヘキサジメタノール 0 ~ 99.98モ
 ル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル
 % ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 99.98モル%超及びシ
 クロヘキサジメタノール 0.01 ~ 99.97モル%；2，2，4，4 - テトラメチル
 - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコー
 ル残基 0.01モル% ~ 90モル%超及びシクロヘキサジメタノール 5 ~ 99.98モ
 ル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル
 % ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 85モル%超及びシクロヘ
 キサンジメタノール 10 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 -
 シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.
 01モル% ~ 80モル%超及びシクロヘキサジメタノール 15 ~ 99.98モル%；2
 ，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モ
 ル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 75モル%超及びシクロヘキサジ
 メタノール 20 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブ
 タンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル
 % ~ 70モル%超及びシクロヘキサジメタノール 25 ~ 99.98モル%；エチレング
 リコール残基 0.01モル% ~ 65モル%超及びシクロヘキサジメタノール 30 ~ 99
 .98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.
 01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 60モル%超及び
 シクロヘキサジメタノール 35 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル -
 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコー
 ル残基 0.01モル% ~ 55モル%超及びシクロヘキサジメタノール 40 ~ 99.98モ
 ル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル
 % ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 50モル%超及びシクロヘ
 キサンジメタノール 45 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 -
 シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.
 01モル% ~ 45モル%超及びシクロヘキサジメタノール 50 ~ 99.98モル%；2
 ，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モ
 ル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 40モル%超及びシクロヘキサジ
 メタノール 55 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブ
 タンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル
 % ~ 35モル%超及びシクロヘキサジメタノール 60 ~ 99.98モル%；2，2，4
 ，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満
 、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 30モル%超及びシクロヘキサジメタノ
 ール 65 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジ
 オール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 25
 モル%超及びシクロヘキサジメタノール 70 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テ
 トラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレ
 ングリコール残基 0.01モル% ~ 20モル%超及びシクロヘキサジメタノール 75 ~
 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基
 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 15モル%超
 及びシクロヘキサジメタノール 80 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチ
 ル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリ
 コール残基 0.01モル% ~ 10モル%超及びシクロヘキサジメタノール 85 ~ 99.9
 8モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3 - シクロブタンジオール残基 0.01
 モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0.01モル% ~ 5モル%超及びシク
 ロヘキサジメタノール 90 ~ 99.98モル%；2，2，4，4 - テトラメチル - 1，3
 - シクロブタンジオール残基 0.01モル% ~ 5モル%未満、エチレングリコール残基 0

10

20

30

40

50

． 0 1 モル % ~ 5 モル % 超及びシクロヘキサジメタノール 9 0 ~ 9 9 . 9 8 モル % の少なくとも 1 つ又はそれ以上が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【 0 1 1 7 】

2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基のモル % が、 1 0 0 モル % に等しいジオール成分のモル % に基づき、 0 . 0 1 ~ 5 モル % であり且つ C H D M の存在が必要とされる実施態様において、本発明において有用なポリエステルグリコール成分としては、以下の範囲の組合せ： 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 8 9 ~ 9 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 5 ~ 1 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 8 9 ~ 9 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 5 ~ 1 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 8 4 ~ 8 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 1 0 ~ 1 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 7 9 ~ 8 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 1 5 ~ 2 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 7 4 ~ 7 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 2 0 ~ 2 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 6 9 ~ 7 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 2 5 ~ 3 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 6 4 ~ 6 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 3 0 ~ 3 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 5 9 ~ 6 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 3 5 ~ 4 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 5 4 ~ 5 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 4 0 ~ 4 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 4 9 ~ 5 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 4 5 ~ 5 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 4 4 ~ 4 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 5 0 ~ 5 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 3 9 ~ 4 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 5 5 ~ 6 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 3 4 ~ 3 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 6 0 ~ 6 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 2 9 ~ 3 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 6 5 ~ 7 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 2 4 ~ 2 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 7 0 ~ 7 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 1 9 ~ 2 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 7 5 ~ 8 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 1 4 ~ 1 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 8 0 ~ 8 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 9 ~ 1 4 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 8 5 ~ 9 0 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 4 ~ 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 9 0 ~ 9 5 モル %； 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 0 . 0 1 ~ 5 モル %、エチレングリコール残基 9 5 ~ 9 9 . 9 9 モル % 及びシクロヘキサジメタノール 0 ~ 5 モル % の少なくとも 1 つが

10

20

30

40

50

挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0118】

2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基のモル%が、100モル%に等しいジオール成分のモル%に基づき、0.01~5モル%であり且つCHDMの存在が必要とされる実施態様のうちの任意の実施態様において、本発明において有用なポリエステルグリコール成分は、また、TMCDが0.01モル%~5モル%未満存在し且つシクロヘキサジメタノール及び/又はエチレングリコール残基のいずれかの対応する減少が本発明の範囲内において考えられる実施態様を含むことができる。

【0119】

グリコール成分は、また、以下の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基の範囲：0.01~10モル%；0.01~9.5モル%；0.01~9モル%；0.01~8.5モル%；0.01~8モル%；0.01~7.5モル%；0.01~7.0モル%；0.01~6.5モル%；0.01~6モル%；0.01~5.5モル%；0.01~5モル%；0.01モル%~5モル%未満；0.01~4.5モル%；0.01~4モル%；0.01~3.5モル%；0.01~3モル%；0.01~2.5モル%；0.01~2.0モル%；0.01~2.5モル%；0.01~2モル%；0.01~1.5モル%；0.01~1.0モル%；及び0.01~0.5モル%の1つを含むことができる。

10

【0120】

いくつかの実施態様において、グリコール成分の残りは、グリコール成分の総量が100モル%に等しければ、任意の量のシクロヘキサジメタノール及び/又はエチレングリコール残基を含むことができるが、これらに限定するものではない。

20

【0121】

前記ジオールの他に、本発明のポリエステル組成物において有用なポリエステルは、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール又はそれらの混合物から生成することができる。1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール又はそれらの混合物から生成される、本発明の組成物は、ここに記載したTg範囲の少なくとも1つ、ここに記載した極限粘度数範囲の少なくとも1つ及び/又はここに記載したグリコール若しくは二酸範囲の少なくとも1つを有することができると考えられる。更に又は代わりに、1, 3 - プロパンジオール若しくは1, 4 - ブタンジオール及びそれらの混合物から生成されるポリエステルは、以下の量：0.1~95モル%；0.1~90モル%；0.1~80モル%；0.1~70モル%；0.1~60モル%；0.1~50モル%；0.1~40モル%；0.1~35モル%；0.1~30モル%；0.1~25モル%；0.1~20モル%；0.1~15モル%；0.1~10モル%；0.1~5モル%；1~99モル%；1~90モル%；1~80モル%；1~70モル%；1~60モル%；1~50モル%；1~40モル%；1~35モル%；1~30モル%；1~25モル%；1~20モル%；1~15モル%；1~10モル%；1~5モル%；5~80モル%；5~70モル%；5~60モル%；5~50モル%；5~40モル%；5~35モル%；5~30モル%；5~25モル%；5~20モル%；5~15モル%；5~10モル%；10~95モル%；10~90モル%；10~80モル%；10~70モル%；10~60モル%；10~50モル%；10~40モル%；10~35モル%；10~30モル%；10~25モル%；10~20モル%；10~15モル%；20~95モル%；20~80モル%；20~70モル%；20~60モル%；20~50モル%；20~40モル%；20~35モル%；20~30モル%；及び20~25モル%の少なくとも1つの1, 4 - シクロヘキサジメタノールから生成することもできる。

30

40

【0122】

本発明の実施態様については、本発明において有用なポリエステルは、60/40 (wt/wt) フェノール/テトラクロロエタン中で0.25g/50mlの濃度において25で測定した場合に、以下の極限粘度数：0.10~1.2dL/g；0.10~1.1dL/g；0.10~1dL/g；0.10dL/g~1dL/g未満；0.10~0

50

. 98 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 95 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 90 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 85 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 80 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 75 dL / g ; 0 . 10 dL / g ~ 0 . 75 dL / g 未満 ; 0 . 10 ~ 0 . 72 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 70 dL / g ; 0 . 10 dL / g ~ 0 . 70 dL / g 未満 ; 0 . 10 ~ 0 . 68 dL / g ; 0 . 10 dL / g ~ 0 . 68 dL / g 未満 ; 0 . 10 ~ 0 . 65 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 6 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 55 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 5 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 4 dL / g ; 0 . 10 ~ 0 . 35 dL / g ; 0 . 20 ~ 1 . 2 dL / g ; 0 . 20 ~ 1 . 1 dL / g ; 0 . 20 ~ 1 dL / g ; 0 . 20 dL / g ~ 1 dL / g 未満 ; 0 . 20 ~ 0 . 98 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 95 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 90 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 85 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 80 dL / g ; 0 . 20 dL / g ~ 0 . 75 dL / g ; 0 . 20 dL / g ~ 0 . 75 dL / g 未満 ; 0 . 20 ~ 0 . 72 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 70 dL / g ; 0 . 20 dL / g ~ 0 . 70 dL / g 未満 ; 0 . 20 ~ 0 . 68 dL / g ; 0 . 20 dL / g ~ 0 . 68 dL / g 未満 ; 0 . 20 ~ 0 . 65 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 6 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 55 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 5 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 4 dL / g ; 0 . 20 ~ 0 . 35 dL / g ; 0 . 35 ~ 1 . 2 dL / g ; 0 . 35 ~ 1 . 1 dL / g ; 0 . 35 ~ 1 dL / g ; 0 . 35 dL / g ~ 1 dL / g 未満 ; 0 . 35 ~ 0 . 98 dL / g ; 0 . 35 ~ 0 . 95 dL / g ; 0 . 35 ~ 0 . 90 dL / g ; 0 . 35 ~ 0 . 85 dL / g ; 0 . 35 ~ 0 . 80 dL / g ; 0 . 35 ~ 0 . 75 dL / g ; 0 . 35 dL / g ~ 0 . 75 dL / g 未満 ; 0 . 35 ~ 0 . 72 dL / g ; 0 . 35 ~ 0 . 70 dL / g ; 0 . 35 dL / g ~ 0 . 70 dL / g 未満 ; 0 . 35 ~ 0 . 68 dL / g ; 0 . 35 dL / g ~ 0 . 68 dL / g 未満 ; 0 . 35 ~ 0 . 65 dL / g ; 0 . 40 ~ 1 . 2 dL / g ; 0 . 40 ~ 1 . 1 dL / g ; 0 . 40 ~ 1 dL / g ; 0 . 40 dL / g ~ 1 dL / g 未満 ; 0 . 40 ~ 0 . 98 dL / g ; 0 . 40 ~ 0 . 95 dL / g ; 0 . 40 ~ 0 . 90 dL / g ; 0 . 40 ~ 0 . 85 dL / g ; 0 . 40 ~ 0 . 80 dL / g ; 0 . 40 ~ 0 . 75 dL / g ; 0 . 40 dL / g ~ 0 . 75 dL / g 未満 ; 0 . 40 ~ 0 . 72 dL / g ; 0 . 40 ~ 0 . 70 dL / g ; 0 . 40 dL / g ~ 0 . 70 dL / g 未満 ; 0 . 40 ~ 0 . 68 dL / g ; 0 . 40 dL / g ~ 0 . 68 dL / g 未満 ; 0 . 40 ~ 0 . 65 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 1 . 2 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 1 . 1 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 1 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 1 dL / g 未満 ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 98 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 95 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 90 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 85 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 80 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 75 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 75 dL / g 未満 ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 72 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 70 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 70 dL / g 未満 ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 68 dL / g ; 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 68 dL / g 未満 ; 及び 0 . 42 dL / g 超 ~ 0 . 65 dL / g の少なくとも1つを示すことができる。

【0123】

本発明の実施態様については、本発明において有用なポリエステルは、60 / 40 (w t / w t) フェノール / テトラクロロエタン中で0 . 25 g / 50 m l の濃度において25 で測定した場合に、以下の極限粘度数：0 . 45 ~ 1 . 2 dL / g ; 0 . 45 ~ 1 . 1 dL / g ; 0 . 45 ~ 1 dL / g ; 0 . 45 ~ 0 . 98 dL / g ; 0 . 45 ~ 0 . 95 dL / g ; 0 . 45 ~ 0 . 90 dL / g ; 0 . 45 ~ 0 . 85 dL / g ; 0 . 45 ~ 0 . 80 dL / g ; 0 . 45 ~ 0 . 75 dL / g ; 0 . 45 dL / g ~ 0 . 75 dL / g 未満 ; 0 . 45 ~ 0 . 72 dL / g ; 0 . 45 ~ 0 . 70 dL / g ; 0 . 45 dL / g ~ 0 . 70 dL / g 未満 ; 0 . 45 ~ 0 . 68 dL / g ; 0 . 45 dL / g ~ 0 . 68 dL / g 未満 ; 0 . 45 ~ 0 . 65 dL / g ; 0 . 50 ~ 1 . 2 dL / g ; 0 . 50 ~ 1 . 1 dL / g ; 0 . 50 ~ 1 dL / g ; 0 . 50 dL / g ~ 1 dL / g 未満 ; 0 . 50 ~ 0 . 98 dL / g ; 0 . 50 ~ 0 . 95 dL / g ; 0 . 50 ~ 0 . 90 dL / g ; 0 . 50 ~ 0 . 85 dL / g ; 0 . 50 ~ 0 . 80 dL / g ; 0 . 50 ~ 0 . 75 dL / g ; 0 . 50 dL / g ~ 0 . 75 dL / g 未満 ; 0 . 50 ~ 0 . 72 dL / g ; 0 . 50 ~ 0 . 70 dL

/ g ; 0 . 5 0 d L / g ~ 0 . 7 0 d L / g 未 満 ; 0 . 5 0 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 5
 0 d L / g ~ 0 . 6 8 d L / g 未 満 ; 0 . 5 0 ~ 0 . 6 5 d L / g ; 0 . 5 5 ~ 1 . 2 d
 L / g ; 0 . 5 5 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 5 5 ~ 1 d L / g ; 0 . 5 5 d L / g ~ 1 d L
 / g 未 満 ; 0 . 5 5 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 5 5 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 5 5 ~ 0 .
 9 0 d L / g ; 0 . 5 5 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 5 5 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 5 5 ~
 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 5 5 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g 未 満 ; 0 . 5 5 ~ 0 . 7 2 d L
 / g ; 0 . 5 5 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 5 5 d L / g ~ 0 . 7 0 d L / g 未 満 ; 0 . 5
 5 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 5 5 d L / g ~ 0 . 6 8 d L / g 未 満 ; 0 . 5 5 ~ 0 . 6 5
 d L / g ; 0 . 5 8 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 5 8 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 5 8 ~ 1 d L /
 g ; 0 . 5 8 d L / g ~ 1 d L / g 未 満 ; 0 . 5 8 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 5 8 ~ 0 . 9
 5 d L / g ; 0 . 5 8 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 5 8 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 5 8 ~
 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 5 8 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 5 8 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g
 未 満 ; 0 . 5 8 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 5 8 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 5 8 d L / g ~
 0 . 7 0 d L / g 未 満 ; 0 . 5 8 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0 . 5 8 d L / g ~ 0 . 6 8 d L
 / g 未 満 ; 0 . 5 8 ~ 0 . 6 5 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 1 . 1
 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 1 d L / g ; 0 . 6 0 d L / g ~ 1 d L / g 未 満 ; 0 . 6 0 ~ 0 .
 9 8 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 6 0 ~
 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 6
 0 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g 未 満 ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 7 0
 d L / g ; 0 . 6 0 d L / g ~ 0 . 7 0 d L / g 未 満 ; 0 . 6 0 ~ 0 . 6 8 d L / g ; 0
 . 6 0 d L / g ~ 0 . 6 8 d L / g 未 満 ; 0 . 6 0 ~ 0 . 6 5 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 1 .
 2 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 1 d L / g ; 0 . 6 5 d L / g ~ 1
 d L / g 未 満 ; 0 . 6 5 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 6 5 ~
 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 6
 5 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 6 5 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g 未 満 ; 0 . 6 5 ~ 0 . 7 2
 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 7 0 d L / g ; 0 . 6 5 d L / g ~ 0 . 7 0 d L / g 未 満 ; 0
 . 6 8 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 1 d L / g ; 0 . 6 8
 d L / g ~ 1 d L / g 未 満 ; 0 . 6 8 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 9 5 d L / g
 ; 0 . 6 8 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 8 5 d L / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 8 0 d L
 / g ; 0 . 6 8 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 6 8 d L / g ~ 0 . 7 5 d L / g 未 満 ; 0 . 6
 8 ~ 0 . 7 2 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 1
 . 1 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 1 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 1 d L / g 未 満
 ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 . 9 8 d L / g ; 0 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0
 . 7 6 d L / g 超 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 8 0
 d L / g 超 ~ 1 . 1 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~
 1 d L / g 未 満 ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 1 . 2 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 0 . 9 8
 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 0 . 9 5 d L / g ; 0 . 8 0 d L / g 超 ~ 0 . 9 0 d L
 / g の 少 なく とも 1 つ を 示 す こ と が で き る 。

【 0 1 2 4 】

望ましいポリエステルについては、シス/トランス 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1
 , 3 - シクロブタンジオールのモル比はそれぞれの純粋な形態からそれらの混合物まで様
 々であることができる。いくつかの実施態様において、シス及び/又はトランス 2, 2,
 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールに関するモル%は、シスが 50 モ
 ル%より多く且つトランスが 50 モル%未満；又はシスが 55 モル%より多く且つトラン
 スが 45 モル%未満；又はシスが 30 ~ 70 モル%で且つトランスが 70 ~ 30 モル%で
 ある；又はシスが 40 ~ 60 モル%で且つトランスが 60 ~ 40 モル%である；又はトラ
 ンスが 50 ~ 70 モル%で且つシスが 50 ~ 30 モル%である；又はシスが 50 ~ 70 モ
 ル%で且つトランスが 50 ~ 30 モル%である；又はシスが 60 ~ 70 モル%で且つトラ
 ンスが 30 ~ 40 モル%である；又はシスが 70 モル%より多く且つトランスが 30 モル
 %未満であり、シス - 及びトランス - 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブ

タンジオールのもル%の総計は100もル%に等しい。シス/トランス1,4-シクロヘキサンジメタノールのもル比は、50/50~0/100の範囲内で、例えば40/60~20/80の範囲内で異なることができる。

【0125】

本発明のポリエステル組成物において有用なポリエステルは、特に断らない限り、ここに記載した極限粘度数範囲の少なくとも1つ及びここに記載した組成物のモノマー範囲の少なくとも1つを有することができると考えられる。また、本発明の容器において有用なポリエステルは、特に断らない限り、ここに記載したTg範囲の少なくとも1つ及びここに記載した組成物のモノマー範囲の少なくとも1つを有することができると考えられる。また、本発明の容器において有用な組成物は、特に断らない限り、ここに記載した極限粘度数範囲の少なくとも1つ、ここに記載したTg範囲の少なくとも1つ及びここに記載した組成物のモノマー範囲の少なくとも1つを有することができると考えられる。

10

【0126】

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

20

【0127】

テレフタル酸残基の他に、本発明において有用なポリエステルのジカルボン酸成分は、30もル%以下、20もル%以下、10もル%以下、5もル%以下又は1もル%以下の1種又はそれ以上の改質用芳香族ジカルボン酸を含むことができる。更に別の実施態様は、0もル%の改質用芳香族ジカルボン酸を含む。従って、存在する場合には、1種又はそれ以上の改質用芳香族ジカルボン酸の量は、これらの前述の端点値のいずれかからの範囲であることができ、例えば0.01~30もル%、0.01~20もル%、0.01~10もル%、0.01~5もル%及び0.01~1もル%の範囲であることができると考えられる。一実施態様において、本発明において使用できる改質用芳香族ジカルボン酸としては、直鎖であるか、パラ配向であるか又は対称性を有することができる、炭素数20以下のものが挙げられるが、これらに限定するものではない。本発明において使用できる改質用芳香族ジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-、1,5-、2,6-、2,7-ナフタレンジカルボン酸及びトランス-4,4'-スチルベンジカルボン酸並びにそれらのエステルが挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、改質用芳香族ジカルボン酸はイソフタル酸である。別の実施態様において、イソフタル酸は0.01~5もル%の量で存在する。

30

40

【0128】

本発明において有用なポリエステルの脂肪族ジカルボン酸成分は、更に、10もル%以下、例えば5もル%以下又は1もル%以下の、炭素数2~16の1種又はそれ以上の脂肪族ジカルボン酸、例えばシクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸及びドデカン二酸で改質することができる。いくつかの実施態様はまた、0.01もル%又はそれ以上、例えば0.1~3

50

0モル%、1～30モル%、5～30モル%又は10～30モル%の1種又はそれ以上の改質用脂肪族ジカルボン酸を含むことができる。更に別の実施態様は、0モル%の改質用脂肪族ジカルボン酸を含む。従って、存在する場合には、1種又はそれ以上の改質用脂肪族ジカルボン酸の量はこれらの前記端点値のいずれかからの範囲であることができ、例えば0.01～10モル%及び0.1～10モル%の範囲であることができると考えられる。ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%である。

【0129】

本発明の改質用ジカルボン酸は、インダンジカルボン酸、例えばインダン-1,3-ジカルボン酸及び/又はフェニルインダンジカルボン酸を含むことができる。一実施態様において、ジカルボン酸は、1,2,3-トリメチル-3-フェニルインダン-4',5-ジカルボン酸及び1,1,3-トリメチル-5-カルボキシ-3-(4-カルボキシフェニル)インダンジカルボン酸の少なくとも1つから選ばれることができる。本発明に関しては、Shaikhらによる米国特許出願公開第2006/0004151A1号明細書(発明の名称:"Copolymers Containing Indan Moieties and Blends Thereof"; General Electric Companyに譲渡)に記載されたインダンジカルボン酸のいずれかを本発明の範囲内で少なくとも1種の改質用ジカルボン酸として使用でき;米国特許出願公開第2006/0004151A1号明細書を、記載された全てのインダンジカルボン酸に関して引用することによって本明細書中に組み入れる。

10

【0130】

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

20

【0131】

シクロヘキサンジメタノールはシス、トランス又はそれらの混合物、例えばシス/トランス比60:40～40:60又は70:30～30:70であることができる。別の実施態様においては、トランス-シクロヘキサンジメタノールが60～80モル%の量で存在することができ且つシス-シクロヘキサンジメタノールが20～40モル%の量で存在することができ、シス及びトランス-シクロヘキサンジメタノールの総比率は100モル%である。特定の実施態様においては、トランス-シクロヘキサンジメタノールが60モル%の量で存在し且つシス-シクロヘキサンジメタノールが40モル%の量で存在することができる。特定の実施態様においては、トランス-シクロヘキサンジメタノールが70モル%の量で存在し且つシス-シクロヘキサンジメタノールが30モル%の量で存在することができる。シクロヘキサンジメタノールの1,1-,1,2-,1,3-,1,4-異性体のいずれか又はそれらの混合物が本発明のグリコール成分中に存在できる。一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは1,4-シクロヘキサンジメタノール及び1,3-シクロヘキサンジメタノールを含む。

30

40

【0132】

本発明において有用なポリエステル組成物のポリエステル部分のグリコール成分は、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールでもシクロヘキサンジメタノールでもエチレングリコールでもない1種又はそれ以上の改質用グリコールを25モル%又はそれ以下含むことができ;一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、15モル%未満の1種又はそれ以上の改質用グリコールを含むことができる。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは10モル%又はそれ以下の1種又はそれ以上の改質用グリコールを含むことができる。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは5モル%又はそれ以下の1種又はそれ以上の改質用グリコー

50

ルを含むことができる。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは3モル%又はそれ以下の1種又はそれ以上の改質用グリコールを含むことができる。別の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは0モル%の改質用グリコールを含むことができる。いくつかの実施態様は、また、0.01モル%若しくはそれ以上、例えば0.1モル%若しくはそれ以上、1モル%若しくはそれ以上、5モル%若しくはそれ以上又は10モル%若しくはそれ以上の1種又はそれ以上の改質用グリコールを含むことができる。従って、存在する場合には、1種又はそれ以上の改質用グリコールの量は、これらの前述の端点値のいずれかからの範囲であることができ、例えば0.01~15モル%及び0.1~10モル%の範囲であることができると考えられる。

【0133】

本発明において有用なポリエステルにおいて有用な改質用グリコールは、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール及びシクロヘキサジメタノール又はエチレングリコール以外のジオールを意味し、2~16個の炭素原子を含むことができる。適当な改質用グリコールの例としては、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、p-キシレングリコール、ポリテトラメチレングリコール又はそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。別の実施態様において、改質用グリコールとしては、1,3-プロパンジオール及び1,4-ブタンジオールが挙げられるが、これらに限定するものではない。別の実施態様においては、エチレングリコールは改質用ジオールとしては除外される。別の実施態様においては、1,3-プロパンジオール及び1,4-ブタンジオールは改質用ジオールとしては除外される。別の実施態様においては、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールは改質用ジオールとしては除外される。

【0134】

本発明のポリエステル組成物において有用なポリエステル及び/又はポリカーボネートは、3個又はそれ以上のカルボキシル置換基、ヒドロキシル置換基又はそれらの組合せを有する分岐剤とも称する分岐モノマーの1種又はそれ以上の残基を、ジオール又は二酸残基の総モル%に基づき、それぞれ、0~10モル%、例えば0.01~5モル%、0.01~1モル%、0.05~5モル%、0.05~1モル%又は0.1~0.7モル%含むことができる。いくつかの実施態様においては、分岐モノマー又は分岐剤は、ポリエステルの重合前及び/又は重合の間及び/又は重合後に、添加することができる。従って、本発明において有用なポリエステルは線状又は分岐状であることができる。ポリカーボネートも線状又は分岐状であることができる。いくつかの実施態様において、分岐モノマー又は分岐剤は、ポリカーボネートの重合前及び/又は重合の間及び/又は重合後に、添加することができる。

【0135】

分岐モノマーの例としては、多官能価酸又は多官能価アルコール、例えばトリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、クエン酸、酒石酸、3-ヒドロキシグルタル酸などが挙げられるが、これらに限定するものではない。一実施態様において、分岐モノマー残基は、以下：トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、グリセロール、ソルビトール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン及び/又はトリメチン酸のうち少なくとも1つから選ばれた1種又はそれ以上の残基を0.1~0.7モル%含むことができる。分岐モノマーはポリエステル反応混合物に添加することもできるし、或いは例えば米国特許第5,654,347号及び第5,696,176号に記載されたように、コンセントレートの形態でポリエステルとブレンドすることもできる。分岐モノマーに関するこれらの特許の開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

【0136】

本発明において有用なポリエステルのガラス転移温度(T_g)は、Thermal A

10

20

30

40

50

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

【0137】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは170 において1.5分又はそれ以下の半結晶化時間を有することができる。

【0138】

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

【0139】

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

【0140】

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

【0141】

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

【0142】

本発明の他の実施態様において、本発明において有用なポリエステルは、50未満又は20未満の黄色度指数(yellowness index)(ASTM D-1925)を有することができる。

【0143】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステル及び/又は本発明のポリエステル組成物は、トナーの有無にかかわらず、カラー値L*, a*及びb*を有することができる。それらは、Hunter Associates Lab Inc.(Reston

10

20

30

40

50

, Va.)製のHunter Lab Ultrascan Spectra Colorimeterを用いて測定できる。カラー測定値はポリエステル pellets 又はそれらから射出成形若しくは押出されたブラック若しくは他の成形品について測定された値の平均値である。これらは、CIE (International Commission on Illumination) の $L^*a^*b^*$ 表色系 (translated) によって測定され、 L^* は明度座標を表し、 a^* は赤/緑座標を表し、 b^* は黄/青座標を表す。いくつかの実施態様において、本発明において有用なポリエステルの b^* 値は -10 から 10 未満までであることができ、 L^* 値は 50 ~ 90 であることができる。他の実施態様において、本発明において有用なポリエステルの b^* 値は、以下の範囲： -10 ~ 9 ; -10 ~ 8 ; -10 ~ 7 ; -10 ~ 6 ; -10 ~ 5 ; -10 ~ 4 ; -10 ~ 3 ; -10 ~ 2 ; -5 ~ 9 ; -5 ~ 8 ; -5 ~ 7 ; -5 ~ 6 ; -5 ~ 5 ; -5 ~ 4 ; -5 ~ 3 ; -5 ~ 2 ; 0 ~ 9 ; 0 ~ 8 ; 0 ~ 7 ; 0 ~ 6 ; 0 ~ 5 ; 0 ~ 4 ; 0 ~ 3 ; 0 ~ 2 ; 1 ~ 10 ; 1 ~ 9 ; 1 ~ 8 ; 1 ~ 7 ; 1 ~ 6 ; 1 ~ 5 ; 1 ~ 4 ; 1 ~ 3 ; 及び 1 ~ 2 の 1 つに含まれることができる。他の実施態様において、本発明において有用なポリエステルの L^* 値は、以下の範囲： 50 ~ 60 ; 50 ~ 70 ; 50 ~ 80 ; 50 ~ 90 ; 60 ~ 70 ; 60 ~ 80 ; 60 ~ 90 ; 70 ~ 80 ; 79 ~ 90 の 1 つに含まれることができる。

【0144】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステルは以下の密度： 23 において 1.3 g/ml 未満の密度； 23 において 1.2 g/ml 未満の密度； 23 において 1.18 g/ml 未満の密度； 23 において 0.70 ~ 1.2 g/ml の密度； 23 において 0.70 ~ 1.3 g/ml の密度； 23 において 0.70 g/ml ~ 1.2 g/ml 未満の密度； 23 において 0.75 ~ 1.2 g/ml の密度； 23 において 0.75 g/ml ~ 1.2 g/ml 未満の密度； 23 において 0.80 ~ 1.2 g/ml の密度； 23 において 0.80 g/ml ~ 1.2 g/ml 未満の密度； 23 において 0.90 ~ 1.2 g/ml の密度； 23 において 1.0 ~ 1.2 g/ml の密度； 23 において 1.0 ~ 1.3 g/ml の密度； 23 において 1.1 ~ 1.2 g/ml の密度； 23 において 1.13 ~ 1.3 g/ml の密度； 23 において 1.13 ~ 1.2 g/ml の密度； 23 において 0.80 ~ 1.18 g/ml の密度； 23 において 0.80 g/ml ~ 1.18 g/ml 未満の密度； 23 において 1.0 g/ml ~ 1.18 g/ml 未満の密度； 23 において 1.1 g/ml ~ 1.18 g/ml 未満の密度の少なくとも 1 つを示すことができる。

【0145】

一実施態様において、溶融相重合法から得られた、本発明のポリエステル組成物において有用なポリエステルは、極限粘度数が少なくとも 0.70 dL/g ~ 1.2 dL/g 又は少なくとも 0.72 dL/g ~ 1.2 dL/g 又は少なくとも 0.76 dL/g ~ 1.2 dL/g である。溶融相重合は、溶融相においてポリマーの分子量を増加させるための方法と定義することができる。

【0146】

一実施態様において、溶融相重合法から得られた、本発明のポリエステル組成物において有用なポリエステルは極限粘度数が少なくとも 0.70 dL/g ~ 1.2 dL/g 又は少なくとも 0.72 dL/g ~ 1.2 dL/g 又は少なくとも 0.76 dL/g ~ 1.2 dL/g であり、固相化せずに前記極限粘度数を得る。固相重合は、当業者に知られた方法である。

【0147】

一実施態様においては、本発明において有用なポリエステルの製造に使用する 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを、製造品を生成するための溶融加工ゾーンに供給する。

【0148】

一実施態様において、本発明は、溶融相重合法から得られた、極限粘度数が少なくとも 0.72 dL/g 又は少なくとも 0.76 dL/g である本発明において有用な少なくと

10

20

30

40

50

も1種のポリエステル(前記極限粘度プロセスを得るために固相化はしない)を含む本発明の少なくとも1種のポリエステル組成物の粒子を収容できる輸送コンテナ(shipping container)を含むが、これに限定するものではない。

【0149】

本発明のポリエステル粒子(この用語はペレットを含む)をバルクとして輸送コンテナ中に直接的又は間接的に包装する。これらは次に、顧客又は第三者、例えば射出成形又は熱成形のような方法によって粒子をボトルプレフォーム若しくは他の成形品又はデュアルオープンブル・フードトレイ若しくは蓋のような物品に加工する加工業者に輸送される。

【0150】

ポリエステル粒子は、ポリエステル粒子を輸送コンテナ中に包装する前の任意の時点で、且つまた好ましくは、ポリエステル粒子(固体)の溶融加工によって物品を製造する前の任意の時点で、ポリエステル粒子を固相重合せずに、本明細書中に記載した任意の方法実施態様に供するのが好ましい。高I t . V . ポリエステルポリマー(例えば少なくとも0.70 d L / g 又は少なくとも0.72 d L / g 又は少なくとも0.74 d L / g 又は少なくとも0.76 d L / g)を溶融相において生成させることによって、工程としての固体状態でのポリマーの分子量又はI t . V . の増加を完全に回避できる。固相化はペレットの分子量(及びI t . V .)を固体状態で増加させる(一般に少なくとも0.05 I t . V . 単位、より典型的には0.1~0.5 I t . V . 単位増加させる)のによく使用される。典型的には、固相化ポリエステル固体のI t . V . は0.70~1.15 d L / g の範囲である。典型的なSSP法においては、I t . V . を望ましい目標値まで増加させるのに必要な期間にわたって、180~220 に加熱された窒素ガスの向流に結晶化ペレットを供する。一実施態様において、ポリエステルポリマー粒子のI t . V . の増加が0.1 d L / g 単位を超えることも、0.05 d L / g 単位以下であることも、0.03 d L / g 単位以下であることもなく、或いはポリエステルポリマー粒子は、輸送コンテナへの装填前に又は物品を生成するための溶融加工ゾーン中へのポリエステルポリマー粒子の装入前に固相重合に供することは全くない。

【0151】

輸送コンテナは、陸路、海路又は空路による輸送のための容器である。例としては、鉄道車両、セミ-トラクタートレイラー(semi-tractor trailer)容器、ゲイロードボックス(Gaylord box)、船体(ship hull)、又は完成ポリエステル粒子を顧客に運搬するのに用いられる任意の他の容器が挙げられる。

【0152】

輸送コンテナはポリエステルポリマー粒子のバルクを収容できる。バルクは少なくとも3 m³の体積を占める。好ましい実施態様において、輸送コンテナ中のバルクは少なくとも5 m³又は少なくとも10 m³の体積を占める。

【0153】

溶融相ポリエステルポリマーは所望の形態に固化させる。溶融相からの又は輸送コンテナ中のポリエステルポリマー粒子の形状は限定するものではなく、星形、球、回転楕円体、球状体、円筒形ペレット、従来型のペレット、パステル及び他の任意の形状を含む規則正しい又は不規則な形の離散ペレットであることができ、それらの寸法に制限はないが、粒子はシート、フィルム、プレフォーム、ストランド又は繊維とは区別される。これらの形状を物品と見なす。一実施態様において、粒子は球の形状である。

【0154】

粒子の数平均重量(数平均分子量と混同すべきでない)は特には限定するものではない。数平均重量とは、一定重量単位当たりの粒子の数を意味する。望ましくは、粒子は少なくとも0.10 g / 粒子100個、より好ましくは1.0 g 超 / 粒子100個であって且つ約100 g 以下 / 粒子100個の数平均重量を有する。

【0155】

溶融相法からのポリエステルポリマーの固化方法は限定するものではない。例えば、溶融相からの溶融ポリエステルポリマーをダイを通して誘導し、又は単に切断し、或いはダ

10

20

30

40

50

イを通して誘導してから溶融ポリマーを切断することができる。ギアポンプを推進力として使用して、溶融ポリエステルポリマーをダイに通すことができる。ギアポンプを用いる代わりに、溶融ポリエステルポリマーを一軸又は二軸スクリーウ押出機に供給し、ダイを通して、押出機ノズルにおいて場合によっては190又はそれ以上の温度で、押出することができる。ダイを通した後、ポリエステルポリマーを延伸してストランドにし、低温の流体と接触させ、切断してペレットにすることもできるし、或いはポリマーをダイヘッドにおいて、場合によっては水中で、ペレット化することもできる。ポリエステルポリマーメルトは場合によっては濾過によって指定サイズを超える大きい粒子を除去してから切断する。ダイシング、ストランドペレット化及びストランド(強制運搬)ペレット化、パステレーター(pastillator)、ウォーターリングペレタイザー、ホットカットペレタイザー(hot face pelletizer)、水中ペレタイザー及び遠心ペレタイザーを含む(これらに限定するものではないが)任意の従来の高温ペレット化又はダイシング法及び装置を使用できる。

10

【0156】

別の実施態様において、ポリエステルポリマーは結晶性のポリマーである。ポリエステルポリマーを結晶化させるのに使用する方法及び装置は限定するものではなく、気体又は液体中での熱結晶化を含む。結晶化は、機械的攪拌容器；流動床；流体運動によって攪拌される床；非攪拌容器又はパイプ中において；ポリエステルポリマーのTgより高温の、好ましくは140～190の液体媒体中で；或いは当業界で知られた任意の他の手段で行うことができる。また、ポリマーは歪結晶化させることもできる。ポリマーはまた、そのTgより低いポリマー温度において(ガラスから)晶析装置に供給することもできるし、或いはそのTgより高いポリマー温度において晶析装置に供給することもできる。例えば、溶融相重合反応器からの溶融ポリマーをダイプレートを通して供給し且つ水中で切断してから、直ちに、ポリマーを水中で結晶化させる水中熱的結晶化反応器に供給することができる。別法として、溶融ポリマーを切断し、そのTg未満に冷却させ、次いで水中熱的結晶化装置又は任意の他の適当な結晶化装置に供給することもできる。或いは、溶融ポリマーを任意の常法で切断し、そのTg未満に冷却させ、場合によっては貯蔵し、次いで結晶化させることができる。

20

【0157】

1つの型の固相化方法は、ポリマーが切断され且つ結晶化度の少なくとも20%まで結晶化されるまでは、溶融相製造中にポリマーに与えられる熱エネルギーをTg未満の温度まで低下させないことによって、切断と結晶化とを一体化する。1つの一体型固化方法においては、溶融ポリエステルポリマーをダイを通して誘導し、高温及び大気圧より高い圧力下で水中でダイプレートにおいて切断し、高温水によってカッターから1組のパイプを通して洗い流して、ポリマーのTgより高い温度において、好ましくは約130～180において高温液体水中で粒子を熱結晶化させる滞留時間を提供し、その後水を結晶化粒子から分離し、粒子を乾燥させる。別の一体型固化方法においては、溶融ポリエステルポリマーを水中で切断し、切断後直ちに粒子を液体から分離し、粒子を乾燥させ、粒子が依然として高温である間であって且つ粒子の温度がポリマーのTg未満まで低下する前に、望ましくは粒子温度が140より高い間に、粒子を乾燥機から、熱媒体又は加圧手段を外部から適用しなくても粒子内の潜熱が粒子を結晶化させる十分な床高さを有する移動床を粒子に形成させる容器又は表面上に誘導する。このような表面又は容器は望ましくは少なくとも一部が密閉された振動コンベヤー、例えばBrookman Kreyenborg GmbHから入手可能なものである。

30

40

【0158】

結晶化度は場合によっては少なくとも20%又は少なくとも25%又は少なくとも30%又は少なくとも35%又は少なくとも40%である。別の実施態様において、結晶化度は70%以下又は65%以下又は60%以下である。

【0159】

ポリエステルポリマー粒子の残留アセトアルデヒドレベルは、任意の常法によって、例

50

えばガストリッピング又はAA掃去剤又は捕捉剤の使用によって低減することもできる。望ましくは、粒子の残留AAレベルは、輸送コンテナへの装填前、又は物品製造のための溶融加工ゾーンに付随する乾燥機ホッパー中への粒子の装入前、又は物品を製造するための溶融加工ゾーンへの粒子の装入前において、10ppm若しくはそれ以下、又は8ppm若しくはそれ以下、又は5ppm若しくはそれ以下、又は4ppm若しくはそれ以下、又は3ppm若しくはそれ以下、又は2ppm若しくはそれ以下、又は1ppm若しくはそれ以下である。一実施態様において、輸送コンテナは、本発明のポリエステル組成物を含む粒子を1つの市から別の市に又は1つの州から別の州に又は1つの国から別の国に運搬することができる。

【0160】

一実施態様において、本発明において有用なポリエステル組成物の使用は溶融加工及び/又は熱成形前の乾燥工程を最小限に抑え且つ/又は排除する。

【0161】

本発明において有用なポリエステルは任意の含水量を有することができるが、一実施態様において、それらは溶融加工前にポリエステルの総重量の0.02~1.0重量%の含水量を有することができる。

【0162】

いくつかの実施態様において、ポリエステルは溶融加工前に常法によって60~100において2時間未満乾燥させる。

【0163】

本発明において有用な又は本発明のポリエステル及び/又はポリエステル組成物及び/又は方法は少なくとも1種の熱安定剤を含むことができる。

【0164】

熱安定剤は、ポリエステルの製造中及び/又は重合後にポリエステルの安定化する化合物であり、その例としては、燐酸、亜燐酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、亜ホスホン酸並びにそれらの種々のエステル及び塩を含む(これらに限定するものではないが)燐化合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。これらは本発明において有用なポリエステル組成物中に存在できる。エステルはアルキル、分岐鎖アルキル、置換アルキル、二官能価アルキル、アルキルエーテル、アリール及び置換アリールエステルであることができる。一実施態様において、特定の燐化合物中に存在するエステル基の数は、ゼロから、使用する燐安定剤上に存在するヒドロキシル基の数に基づいて許容され得る最大まで様々であることができる。

【0165】

用語「熱安定剤」は、その反応生成物を含むものとする。本発明の熱安定剤に関連して使用する用語「反応生成物」は、ポリエステルの製造に使用する任意のモノマーと熱安定剤との間の重縮合又はエステル化反応の任意の生成物、及び触媒と任意の他の型の添加剤との間の重縮合又はエステル化反応の生成物を意味する。

【0166】

一実施態様において、本発明において有用な熱安定剤は有機化合物、例えば、ハロゲン化又は非ハロゲン化有機置換基を含む燐の酸のエステルであることができる。熱安定剤は、当業界で知られた広範囲の燐化合物、例えばホスフィン、亜燐酸エステル、亜ホスフィン酸エステル、亜ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィンオキシド及び燐酸エステルを含むことができる。熱安定剤の例としては、燐酸トリブチル、燐酸トリエチル、燐酸トリブトキシエチル、t-ブチルフェニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、エチルジメチルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、燐酸トリラウリル、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸トリキシレニル、t-ブチルフェニル=ジフェニルホスフェート、レソルシノールビス(ジフェニルホスフェート)、燐酸トリベンジル、フェニルエチルホスフェート、チオノ燐酸トリメチル、フェニルエチルチオノホスフェート、ジメチル=メチルホスホネート、ジエチル=メチルホスホネート、ジエチル=ペンチルホスホネート、ジラウ

10

20

30

40

50

リル = メチルホスホネート、ジフェニル = メチルホスホネート、ジベンジル = メチルホスホネート、ジフェニル = クレジルホスホネート、ジメチル = クレジルホスホネート、ジメチル = メチルチオノホスホネート、フェニル = ジフェニルホスフィネート、ベンジル = ジフェニルホスフィネート、メチル = ジフェニルホスフィネート、トリメチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリベンジルホスフィンオキシド、4 - メチルジフェニルホスフィンオキシド、亜燐酸トリエチル、亜燐酸トリブチル、亜燐酸トリラウリル、亜燐酸トリフェニル、亜燐酸トリベンジル、フェニルジエチルホスファイト、フェニルジメチルホスファイト、ベンジルジメチルホスファイト、ジメチル = メチルホスホナイト、ジエチル = ベンチルホスホナイト、ジフェニル = メチルホスホナイト、ジベンジル = メチルホスホナイト、ジメチル = クレジルホスホナイト、メチル = ジメチルホスフィナイト、メチル = ジエチルホスフィナイト、フェニル = ジフェニルホスフィナイト、メチル = ジフェニルホスフィナイト、ベンジル = ジフェニルホスフィナイト、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン及びメチルジフェニルホスフィンが挙げられる。一実施態様において、トリフェニルホスフィンオキシドは、本発明において有用なポリエステルの製造方法及び本発明のポリエステル組成物における熱安定剤としては除外される。

10

20

30

40

50

【0167】

一実施態様において、本発明において有用な熱安定剤は、酸化合物の水素原子（酸素又は燐原子のいずれかに結合している）の1つ又はそれ以上がアルキル、分岐鎖アルキル、置換アルキル、アルキルエーテル、置換アルキルエーテル、アルキル - アリール、アルキル置換アリール、アリール、置換アリール及びそれらの混合物で置換されている、前記の燐をベースとする酸のいずれかであることができる。別の実施態様において、本発明において有用な熱安定剤は、化合物の酸素原子に結合した水素原子の少なくとも1つが金属イオン又はアンモニウムイオンで置換された前記化合物を含むが、これらに限定するものではない。

【0168】

エステルはアルキル、分岐鎖アルキル、置換アルキル、アルキルエーテル、アリール及び/又は置換アリール基を含むことができる。エステルは、少なくとも1つのアルキル基及び少なくとも1つのアリール基を含むこともできる。特定の燐化合物中に存在するエステル基の数は、ゼロから、使用する燐化合物上に存在するヒドロキシル基の数に基づいて許容され得る最大まで様々であることができる。例えば、燐酸アルキルエステルは燐酸のモノ - 、ジ - 及びトリアルキルエステルの1種又はそれ以上を含むことができ；燐酸アリールエステルは燐酸のモノ - 、ジ - 及びトリアリールエステルの1種又はそれ以上を含むことができ；燐酸アルキルエステル及び/又は燐酸アリールエステルは、少なくとも1つのアルキル及び1つのアリール基を有する燐酸アルキルアリール混成エステルを含むこともできるが、これらに限定するものではない。

【0169】

一実施態様において、本発明において有用な熱安定剤としては、燐酸、燐の酸 (phosphorus acid)、ホスフィン酸、ホスホン酸又は亜ホスホン酸のアルキルエステル、アリールエステル若しくはアルキルアリール混成エステル又は部分エステルが挙げられるが、これらに限定するものではない。アルキル又はアリール基は1つ又はそれ以上の置換基を含むことができる。

【0170】

一態様において、本発明において有用な燐化合物は、少なくとも1種の置換又は非置換燐酸アルキルエステル、置換又は非置換燐酸アリールエステル、置換又は非置換燐酸アルキルアリール混成エステル、ジホスファイト、燐酸の塩、ホスフィンオキシド、及びアリールアルキル混成ホスファイト、それらの反応生成物、並びにそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤を含む。燐酸エステルは、燐酸が完全にエステル化された又は部分的にのみエステル化されたエステルを含む。

【0171】

一実施態様において、例えば本発明において有用な熱安定剤は少なくとも1種の燐酸工

ステルを含むことができる。

【0172】

一態様において、本発明において有用な燐化合物は、少なくとも1種の置換又は非置換燐酸アルキルエステル、置換又は非置換燐酸アリールエステル、置換又は非置換燐酸アルキルアリール混成エステル、それらの反応生成物及びそれらの混合物から選ばれた少なくとも1種の熱安定剤を含む。燐酸エステルは、燐酸が完全にエステル化された又は部分的にのみエステル化されたエステルを含む。

【0173】

一実施態様において、例えば、本発明において有用な熱安定剤は少なくとも1種の燐酸エステルを含むことができる。

【0174】

別の実施態様において、本発明において有用な燐酸エステルとしては、燐酸アルキルエステル、燐酸アリールエステル、燐酸アルキルアリール混成エステル及び/又はそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0175】

いくつかの実施態様において、本発明において有用な燐酸エステルは、燐酸エステル上の基がアルキル、アルコキシ-アルキル、フェニル又は置換フェニル基を含むものである。これらの燐酸エステルは、本明細書中では一般に燐酸アルキル及び/又はアリールエステルと称する。いくつかの好ましい実施態様としては、燐酸トリアルキル、燐酸トリアリール、アルキルジアリールホスフェート、ジアルキルアリールホスフェート及びこのような燐酸エステルの混合物が挙げられ、前記アルキル基は好ましくは炭素数2~12のアルキル基であり、前記アリール基は好ましくはフェニルである。

【0176】

代表的なアルキル及び分岐鎖アルキル基は、好ましくは炭素数が1~12のもの、例えばエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、デシル及びドデシル(これらに限定するものではないが)である。置換アルキル基としては、少なくとも1つのカルボン酸基及びそのエステル、ヒドロキシ基、アミノ基、ケト基などを含むものが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0177】

代表的なアルキル-アリール及び置換アルキル-アリール基は、アルキル部分が1~12の炭素原子を含み且つアリール基がフェニル又は置換フェニル(フェニル環上の任意の炭素位置の水素がアルキル、分岐鎖アルキル、アリール、ヒドロキシなどのような基で置換されたもの)であるものである。好ましいアリール基としては、フェニル、又はフェニル環上の任意の位置の水素がアルキル、分岐鎖アルキル、アリール、ヒドロキシなどのような基で置換された置換フェニルが挙げられる。

【0178】

一実施態様において、本発明において熱安定剤として有用な燐酸エステルとしては、燐酸ジブチルフェニル、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸トリブチル、燐酸トリ-2-エチルヘキシル、燐酸トリオクチル及び/又はそれらの混合物、例えば特に、燐酸トリブチルと燐酸トリクレジルとの混合物及びイソセチルジフェニルホスフェートと2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートとの混合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0179】

一実施態様において、本発明において熱安定剤として有用な燐酸エステルとしては、燐酸トリアルキル、燐酸トリアリール、アルキルジアリールホスフェート及び燐酸アルキルアリール混成エステルの少なくとも1種が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0180】

一実施態様において、本発明において熱安定剤として有用な燐酸エステルとしては燐酸トリアリール、アルキルジアリールホスフェート及び燐酸アルキルアリール混成エステル

10

20

30

40

50

の少なくとも1種が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0181】

一実施態様において、本発明において熱安定剤として有用な燐酸エステルとしては、燐酸トリアリール及び燐酸アルキルアリール混成エステルの少なくとも1種が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0182】

一実施態様において、少なくとも1種の熱安定剤は燐酸トリアリール、例えば燐酸トリフェニルを含むが、これに限定するものではない。一実施態様において、少なくとも1種の熱安定剤はメルポール(Merpol)Aを含むが、これに限定するものではない。

【0183】

一実施態様において、本発明において有用な少なくとも1種の熱安定剤は、燐酸トリアリール、例えば燐酸トリフェニル(これに限定するものではないが)を含む。一実施態様において、少なくとも1種の熱安定剤はメルポール(Merpol)Aを含むが、これに限定するものではない。一実施態様において、本発明において有用な少なくとも1種の熱安定剤は燐酸トリフェニル及びメルポール(Merpol)Aの少なくとも1種を含むが、これらに限定するものではない。メルポール(Merpol)Aは、Stepan Chemical Co.及び/又はE. I. duPont de Nemours & Co.から市販されている燐酸エステルである。メルポール(Merpol)AのCAS登録番号は、CAS Registry #37208-27-8と考えられる。

【0184】

一実施態様において、本発明のポリエステル組成物及び/又は方法は2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートを含むことができる。

【0185】

一実施態様において、本発明において有用な燐化合物は少なくとも1種のジホスファイトを含むことができる。

【0186】

一実施態様において、本発明において有用な燐化合物は、2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン構造を含む少なくとも1種のジホスファイト、例えばWeston 619(GE Specialty Chemicals, CAS#3806-34-6)及び/又はDoverphos S-9228(Dover Chemicals, CAS#154862-43-8)を含むが、これに限定するものではない。

【0187】

一実施態様において、本発明において有用な燐化合物は少なくとも1種のホスフィンオキシド、例えばトリフェニルホスフィンオキシドを含む。

【0188】

一実施態様において、本発明において有用な燐化合物は、少なくとも1種のアルキルアリール混成ホスファイト、例えば、Doverphos S-9228(Dover Chemicals, CAS#154862-43-8)としても知られるビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトを含む。

【0189】

一実施態様において、ポリエステル組成物及び/又はポリエステルの製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は、本明細書中に記載した少なくとも1種の燐化合物を含む。

【0190】

一実施態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルの製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は少なくとも1種のジホスファイトを含むことができる。

【0191】

一実施態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルの製造するた

10

20

30

40

50

めの、本明細書中に記載した任意の方法は、2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン構造を含む少なくとも1種のジホスファイト、例えば Weston 619 (GE Specialty Chemicals, CAS # 3806-34-6) 及び/又は Doverphos S-9228 (Dover Chemicals, CAS # 154862-43-8) を含むことができる。

【0192】

一実施態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルの製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は、少なくとも1種のホスフィンオキシド、例えばトリフェニルホスフィンオキシドを含むことができる。一実施態様において、任意のポリエステル組成物及び/又はポリエステルの製造するための、本明細書中に記載した任意の方法は、少なくとも1種のアルキルアリアル混成ホスファイト、例えば Doverphos S-9228 (Dover Chemicals, CAS # 154862-43-8) としても知られるビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトを含むことができる。

10

【0193】

本発明のポリエステル及び/又はポリエステル組成物並びに/又はポリエステルの製造方法に燐を加える場合には、本明細書中に記載した燐化合物の形態で、例えば少なくとも1種の燐酸エステル、少なくとも1種のジホスファイト、少なくとも1種の燐酸塩の形態で添加する。本発明のポリエステル及び/又は本発明のポリエステル組成物及び/又は本発明の方法に加える燐化合物(例えば少なくとも1種のジホスファイト)の量は、最終ポリエステル中に存在する燐原子の形態で、例えば重量 ppm で測定できる。

20

【0194】

重合中又は製造後に添加する熱安定剤の量としては、ポリエステル組成物の総重量に基づき、1~5000 ppm; 1~1000 ppm; 1~900 ppm; 1~800 ppm; 1~700 ppm; 1~600 ppm; 1~500 ppm; 1~400 ppm; 1~350 ppm; 1~300 ppm; 1~250 ppm; 1~200 ppm; 1~150 ppm; 1~100 ppm; 10~5000 ppm; 10~1000 ppm; 10~900 ppm; 10~800 ppm; 10~700 ppm; 10~600 ppm; 10~500 ppm; 10~400 ppm; 10~350 ppm; 10~300 ppm; 10~250 ppm; 10~200 ppm; 10~150 ppm; 10~100 ppm が挙げられるが、これらに限定するものではない。

30

【0195】

一実施態様において、重合の間に添加する本発明の燐化合物(例えばジホスファイト、燐酸エステルなど)の量は、最終ポリエステル中の燐原子の形態で測定した場合に、ポリエステル組成物の総重量に基づき、以下: 1~5000 ppm; 1~1000 ppm; 1~900 ppm; 1~800 ppm; 1~700 ppm; 1~600 ppm; 1~500 ppm; 1~400 ppm; 1~350 ppm; 1~300 ppm; 1~250 ppm; 1~200 ppm; 1~150 ppm; 1~100 ppm; 1~60 ppm; 2~5000 ppm; 2~1000 ppm; 2~900 ppm; 2~800 ppm; 2~700 ppm; 2~600 ppm; 2~500 ppm; 2~400 ppm; 2~350 ppm; 2~300 ppm; 2~250 ppm; 2~200 ppm; 2~150 ppm; 2~100 ppm; 2~60 ppm; 2~20 ppm; 3~5000 ppm; 3~1000 ppm; 3~900 ppm; 3~800 ppm; 3~700 ppm; 3~600 ppm; 3~500 ppm; 3~400 ppm; 3~350 ppm; 3~300 ppm; 3~250 ppm; 3~200 ppm; 3~150 ppm; 3~100 ppm; 3~60 ppm; 3~20 ppm; 4~5000 ppm; 4~1000 ppm; 4~900 ppm; 4~800 ppm; 4~700 ppm; 4~600 ppm; 4~500 ppm; 4~400 ppm; 4~350 ppm; 4~300 ppm; 4~250 ppm; 4~200 ppm; 4~150 ppm; 4~100 ppm; 4~60 ppm; 4~20 ppm; 5~5000 ppm; 5~1000 ppm; 5~900 ppm; 5~800 ppm; 5~700 ppm; 5~600 p

40

50

ppm ; 5 ~ 500 ppm ; 5 ~ 400 ppm ; 5 ~ 350 ppm ; 5 ~ 300 ppm ; 5
 ~ 250 ppm ; 5 ~ 200 ppm ; 5 ~ 150 ppm ; 5 ~ 100 ppm ; 5 ~ 60 p
 ppm ; 5 ~ 20 ppm ; 6 ~ 5000 ppm ; 6 ~ 1000 ppm ; 6 ~ 900 ppm ;
 6 ~ 800 ppm ; 6 ~ 700 ppm ; 6 ~ 600 ppm ; 6 ~ 500 ppm ; 6 ~ 40
 0 ppm ; 6 ~ 350 ppm ; 6 ~ 300 ppm ; 6 ~ 250 ppm ; 6 ~ 200 ppm
 ; 6 ~ 150 ppm ; 6 ~ 100 ppm ; 6 ~ 60 ppm ; 6 ~ 20 ppm ; 7 ~ 500
 0 ppm ; 7 ~ 1000 ppm ; 7 ~ 900 ppm ; 7 ~ 800 ppm ; 7 ~ 700 pp
 m ; 7 ~ 600 ppm ; 7 ~ 500 ppm ; 7 ~ 400 ppm ; 7 ~ 350 ppm ; 7 ~
 300 ppm ; 7 ~ 250 ppm ; 7 ~ 200 ppm ; 7 ~ 150 ppm ; 7 ~ 100 p
 ppm ; 7 ~ 60 ppm ; 7 ~ 20 ppm ; 8 ~ 5000 ppm ; 8 ~ 1000 ppm ; 8 10
 ~ 900 ppm ; 8 ~ 800 ppm ; 8 ~ 700 ppm ; 8 ~ 600 ppm ; 8 ~ 500
 ppm ; 8 ~ 400 ppm ; 8 ~ 350 ppm ; 8 ~ 300 ppm ; 8 ~ 250 ppm ;
 8 ~ 200 ppm ; 8 ~ 150 ppm ; 8 ~ 100 ppm ; 8 ~ 60 ppm ; 8 ~ 20 p
 ppm ; 9 ~ 5000 ppm ; 9 ~ 1000 ppm ; 9 ~ 900 ppm ; 9 ~ 800 ppm
 ; 9 ~ 700 ppm ; 9 ~ 600 ppm ; 9 ~ 500 ppm ; 9 ~ 400 ppm ; 9 ~ 3
 50 ppm ; 9 ~ 300 ppm ; 9 ~ 250 ppm ; 9 ~ 200 ppm ; 9 ~ 150 pp
 m ; 9 ~ 100 ppm ; 9 ~ 60 ppm ; 9 ~ 20 ppm ; 10 ~ 5000 ppm ; 10
 ~ 1000 ppm ; 10 ~ 900 ppm ; 10 ~ 800 ppm ; 10 ~ 700 ppm ; 1
 0 ~ 600 ppm ; 10 ~ 500 ppm ; 10 ~ 400 ppm ; 10 ~ 350 ppm ; 1
 0 ~ 300 ppm ; 10 ~ 250 ppm ; 10 ~ 200 ppm ; 10 ~ 150 ppm ; 1 20
 0 ~ 100 ppm ; 10 ~ 60 ppm ; 10 ~ 20 ppm ; 50 ~ 5000 ppm ; 50
 ~ 1000 ppm ; 50 ~ 900 ppm ; 50 ~ 800 ppm ; 50 ~ 700 ppm ; 5
 0 ~ 600 ppm ; 50 ~ 500 ppm ; 50 ~ 400 ppm ; 50 ~ 350 ppm ; 5
 0 ~ 300 ppm ; 50 ~ 250 ppm ; 50 ~ 200 ppm ; 50 ~ 150 ppm ; 5
 0 ~ 100 ppm ; 50 ~ 80 ppm ; 100 ~ 5000 ppm ; 100 ~ 1000 pp
 m ; 100 ~ 900 ppm ; 100 ~ 800 ppm ; 100 ~ 700 ppm ; 100 ~ 6
 00 ppm ; 100 ~ 500 ppm ; 100 ~ 400 ppm ; 100 ~ 350 ppm ; 1
 00 ~ 300 ppm ; 100 ~ 250 ppm ; 100 ~ 200 ppm ; 100 ~ 150 p
 ppm ; 150 ~ 5000 ppm ; 150 ~ 1000 ppm ; 150 ~ 900 ppm ; 15
 0 ~ 800 ppm ; 150 ~ 700 ppm ; 150 ~ 600 ppm ; 150 ~ 500 pp 30
 m ; 150 ~ 400 ppm ; 150 ~ 350 ppm ; 150 ~ 300 ppm ; 150 ~ 2
 50 ppm ; 150 ~ 200 ppm ; 200 ~ 5000 ppm ; 200 ~ 1000 ppm
 ; 200 ~ 900 ppm ; 200 ~ 800 ppm ; 200 ~ 700 ppm ; 200 ~ 60
 0 ppm ; 200 ~ 500 ppm ; 200 ~ 400 ppm ; 200 ~ 350 ppm ; 20
 0 ~ 300 ppm ; 200 ~ 250 ppm ; 250 ~ 5000 ppm ; 250 ~ 1000
 ppm ; 250 ~ 900 ppm ; 250 ~ 800 ppm ; 250 ~ 700 ppm ; 250
 ~ 600 ppm ; 250 ~ 500 ppm ; 250 ~ 400 ppm ; 250 ~ 350 ppm
 ; 250 ~ 300 ppm ; 500 ~ 5000 ppm ; 300 ~ 1000 ppm ; 300 ~
 900 ppm ; 300 ~ 800 ppm ; 300 ~ 700 ppm ; 300 ~ 600 ppm ;
 300 ~ 500 ppm ; 300 ~ 400 ppm ; 300 ~ 350 ppm ; 350 ~ 500 40
 0 ppm ; 350 ~ 1000 ppm ; 350 ~ 900 ppm ; 350 ~ 800 ppm ; 3
 50 ~ 700 ppm ; 350 ~ 600 ppm ; 350 ~ 500 ppm ; 350 ~ 400 p
 pmから選ばれる。

【0196】

本発明において有用なポリエステルを製造するために本発明の方法に使用するのに適当
 な触媒としては、少なくとも1種の錫化合物が挙げられる。本発明のポリエステル組成物
 は、また、本発明の方法において有用な少なくとも1種の錫化合物を含むことができる。
 他の触媒を、少なくとも1種の錫化合物と組合せて本発明において使用することも可能か
 もしれない。他の触媒としては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マン
 ガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム

10

20

30

40

50

又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物が挙げられるが、これら限定するものではない。一実施態様において、触媒は少なくとも1種の錫化合物と少なくとも1種のチタン化合物との組合せであることができる。

【0197】

触媒の量は、触媒金属に基づき且つ最終ポリマーの重量に基づいて、10～20,000 ppm、又は10～10,000 ppm、又は10～5000 ppm、又は10～1000 ppm、又は10～500 ppm、又は10～300 ppm、又は10～250 ppmの範囲であることができる。この方法は、回分法又は連続法のいずれかで実施することができる。一実施態様において、触媒は錫化合物である。一実施態様において、触媒は錫化合物のみである。一実施態様において、錫化合物はエステル化反応若しくは重縮合反応又は両反応に使用できる。別の実施態様において、触媒はエステル化反応に使用する錫化合物のみである。一般に、一実施態様において、錫化合物触媒は、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルの重量に基づき、約0.005～約0.2%の量で使用する。一般に、一実施態様において、ポリエステル重量に基づき、約700 ppm未満の元素状錫が、ポリエステルの総重量に基づいてポリエステル中の残基として存在すべきである。

10

【0198】

本発明のポリエステル及び/又はポリエステル組成物並びに/又はポリエステル製造方法に錫を加える場合には、錫化合物の形態でポリエステル製造方法に加える。本発明のポリエステル及び/又は本発明のポリエステル組成物及び/又は本発明の方法に加える錫化合物の量は、最終ポリエステル中に存在する錫原子の形態で、例えば重量 ppm で測定できる。

20

【0199】

別の実施態様において、触媒は、最終ポリエステル中の錫原子の形態で測定した場合に、最終ポリエステルの重量に基づき、以下の量：10～20,000 ppm、又は10～10,000 ppm、又は10～5000 ppm、又は10～4500 ppm、又は10～4000 ppm、又は10～3500 ppm、又は10～3000 ppm、又は10～2500 ppm、又は10～2000 ppm、又は10～1500 ppm、又は10～1000 ppm、又は10～500 ppm、又は10～300 ppm、又は10～250 ppm、又は15～20,000 ppm、又は15～10,000 ppm、又は15～5000 ppm、又は15～4500 ppm、又は15～4000 ppm、又は15～3500 ppm、又は15～3000 ppm、又は15～2500 ppm、又は15～2000 ppm、又は15～1500 ppm、又は15～1000 ppm、又は15～500 ppm、又は15～400 ppm、又は15～300 ppm、又は15～250 ppm、又は20～20,000 ppm、又は20～10,000 ppm、又は20～5000 ppm、又は20～4500 ppm、又は20～4000 ppm、又は20～3500 ppm、又は20～3000 ppm、又は20～2500 ppm、又は20～2000 ppm、又は20～1500 ppm、又は20～1000 ppm、又は20～500 ppm、又は20～300 ppm、又は20～250 ppm、又は25～20,000 ppm、又は25～10,000 ppm、又は25～5000 ppm、又は25～4500 ppm、又は25～4000 ppm、又は25～3500 ppm、又は25～3000 ppm、又は25～2500 ppm、又は25～2000 ppm、又は25～1500 ppm、又は25～1000 ppm、又は25～500 ppm、又は25～400 ppm、又は25～300 ppm、又は25～250 ppm、又は30～20,000 ppm、又は30～10,000 ppm、又は30～5000 ppm、又は30～4500 ppm、又は30～4000 ppm、又は30～3500 ppm、又は30～3000 ppm、又は30～2500 ppm、又は30～2000 ppm、又は30～1500 ppm、又は30～1000 ppm、又は30～500 ppm、又は30～300 ppm、又は30～250 ppm、又は35～20,000 ppm、又は35～10,000 ppm、又は35～5000 ppm、又は35～4500 ppm、又は35～4000 ppm、又は35～3500 ppm、又は35～3000 ppm、又は35～2500 ppm、又は35～2000 ppm、

30

40

50

又は35～1500ppm、又は35～1000ppm、又は35～500ppm、又は35～300ppm、又は35～250ppm、又は40～20,000ppm、又は40～10,000ppm、又は40～5000ppm、又は40～4500ppm、又は40～4000ppm、又は40～3500ppm、又は40～3000ppm、又は40～2500ppm、又は40～2000ppm、又は40～1500ppm、又は40～1000ppm、又は40～500ppm、又は40～300ppm、又は40～250ppm、又は40～200ppm、又は45～20,000ppm、又は45～10,000ppm、又は45～5000ppm、又は45～4500ppm、又は45～4000ppm、又は45～3500ppm、又は45～3000ppm、又は45～2500ppm、又は45～2000ppm、又は45～1500ppm、又は45～1000ppm、又は45～500ppm、又は45～300ppm、又は45～250ppm、又は50～20,000ppm、又は50～10,000ppm、又は50～5000ppm、又は50～4500ppm、又は50～4000ppm、又は50～3500ppm、又は50～3000ppm、又は50～2500ppm、又は50～2000ppm、又は50～1500ppm、又は50～1000ppm、又は50～500ppm、又は50～300ppm、又は50～250ppm、50～200ppm、又は50～150ppm、又は50～125ppmの、エステル化反応に使用する錫化合物のみである。

【0200】

別の実施態様において、本発明のポリエステルは、少なくとも1種の錫化合物を触媒として用いて製造できる。例えば米国特許第2,720,507号を参照されたい。この特許の錫触媒に関する部分を、引用することによって本明細書中に組み入れる。これらの触媒は、少なくとも1つの有機基を含む錫化合物である。これらの触媒としては、下記一般式：

【0201】

10

20

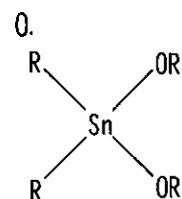
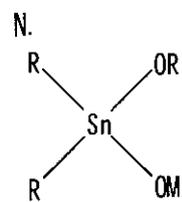
【化 1】

- A. $M_2 (Sn (OR)_4)$
 B. $MH (Sn (OR)_4)$
 C. $M' (Sn (OR)_4)$
 D. $M' (HSn (OR)_4)_2$
 E. $M_2 (Sn (OR)_6)$
 F. $MH (Sn (OR)_6)$
 G. $M' (Sn (OR)_6)$
 H. $M' (HSn (OR)_6)_2$

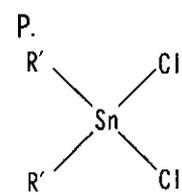
10

- I. $Sn (OR)_2$
 J. $Sn (OR)_4$
 K. SnR'_2
 L. SnR'_4
 M. $R'_2 SnO$

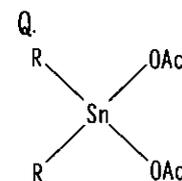
20



30



40



【 0 2 0 2 】

を有する二価又は四価の錫の化合物が挙げられる。前記式において、Mはアルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム又はカリウムであり、M'はアルカリ土類金属、例えばMg、Ca又はSrであり、各Rは炭素数1～8のアルキル基を表し、各R'基は、炭素数1

50

～ 8 のアルキル基（即ち R 基）及び炭素数 6 ～ 9 のベンゼン系のアリール基（例えばフェニル、トリル、ベンジル、フェニルエチル基など）からなるものから選ばれた置換基を表し、Ac は炭素数 2 ～ 18 の有機酸に由来するアシル基（例えばアセチル、ブチリル、ラウロイル、ベンゾイル、ステアロイルなど）を表す。

【0203】

新規二金属アルコキシド触媒は、Meerwein, Ann. 476, 113 (1929) によって記載されたようにして製造できる。Meerwein によって示されるように、これらの触媒は、2つの金属アルコキシドの単なる混合物ではない。これらは、塩様構造を有する一定の化合物である。これらは、式 A ～ H によって前に示した化合物である。Meerwein によって具体的には記載されていないこれらは、Meerwein によって記載された実施例及び方法に類似した手法で製造できる。

10

【0204】

他の錫化合物も、以下の文献に記載されたような種々の方法によって製造できる：ジアルキル錫ジハライド（式 P）の製造に関しては、Ber. 62, 996 (1929)；J. Am. Chem. Soc. 49, 1369 (1927) を参照。ジアルキル錫ジハライド（式 P）の製造に関しては、J. Am. Chem. Soc. 47, 2568 (1925)；C. A. 41, 90 (1947) を参照。ジアルキル錫オキシド（式 M）の製造に関しては、J. Am. Chem. Soc. 48, 1054 (1926) を参照。テトラアリール錫化合物（式 K）の製造に関しては、C. A. 32, 5387 (1938) を参照。錫アルコキシド（式 J）の製造に関しては、C. A. 24, 586 (1930) を参照。アルキル錫塩（式 Q）の製造に関しては、C. A. 31, 4290 を参照。アルキル錫化合物（式 K 及び L）の製造に関しては、C. A. 35, 2470 (1941)；C. A. 33, 5357 (1939) を参照。混成アルキルアリール錫 (mixed alkyl aryl tin)（式 K 及び L）の製造に関しては、C. A. 31, 4290 (1937)；C. A. 38, 331 (1944) を参照。これらの引用によってカバーされない他の錫化合物の製造に関しては、Krause 及び V. Grosse による "Die Chemie der Metal-Organischen Verbindungen" (1937 年に Berlin の Gebroder - Borntrager によって発行) を参照されたい。

20

【0205】

錫アルコキシド（式 I 及び J）及び二金属アルコキシド（式 A ～ H）は、直鎖又は分岐鎖アルキル基であることができる R 置換基を含み、例えばジエトキシド、テトラメトキシド、テトラプトキシド、テトラ-tert-プトキシド、テトラヘキソキシド (tetrahexoxide) などである。

30

【0206】

アルキル誘導体（式 K 及び L）は、直接 C - Sn 結合によって錫原子に結合した 1 つ又はそれ以上のアルキル基を含み、例えばジブチル錫、ジヘキシル錫、テトラ-ブチル錫、テトラエチル錫、テトラメチル錫、ジオクチル錫などである。テトラアルキル基のうち 2 つは、酸素原子で置換されて、式 M を有する化合物、例えばジメチル錫オキシド、ジエチル錫オキシド、ジブチル錫オキシド、ジヘブチル錫オキシドなどを形成できる。一実施態様において、錫触媒はジメチル錫オキシドを含む。

40

【0207】

ジアルキル錫オキシドとアルカリ金属アルコキシドとをアルコール溶液中で反応させること（例えば、ジブチル錫オキシドとナトリウムエトキシドとを反応させることなど）によって錯体を形成して、特に有用な触媒である式 N を有する化合物を形成できる。この式は、前記反応生成物を表すものである。アルキル基及びアルコキシ基を含む錫化合物も有用な触媒であり（式 O を参照）、例えばジエチル錫ジエトキシド、ジブチル錫ジプトキシド、ジヘキシル錫ジメトキシドなどである。

【0208】

カルボン酸又は塩酸と反応させたジアルキル錫オキシドから得られる塩も触媒として特

50

に有用である；例えば式 P 及び Q を参照。これらの触媒縮合剤の例としては、ジブチル錫ジアセテート、ジエチル錫ジブチレート、ジブチル錫ジラウロエート、ジメチル錫ジベンゾエート、ジブチル錫ジクロリド、ジエチル錫ジクロリド、ジオクチル錫ジクロリド、ジヘキシル錫ジステアレートなどが挙げられる。

【0209】

R' 基の1つ又はそれ以上がベンゼン系のアリール基、例えばフェニル、トリル、ベンジルなどを表す式 K、L 及び M を有する錫化合物を製造できる。例としては、ジフェニル錫、テトラフェニル錫、ジフェニルジブチル錫、ジトリルジエチル錫、ジフェニル錫オキシド、ジベンジル錫、テトラベンジル錫、ジ ([B - フェニルエチル) 錫オキシド、ジベンジル錫オキシドなどが挙げられる。

10

【0210】

本発明において有用な触媒の例としては、ブチル錫トリス - 2 - エチルヘキサノエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキシド及びジメチル錫オキシドのうち1種又はそれ以上が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0211】

一実施態様において、本発明において有用な触媒としては、ブチル錫トリス - 2 - エチルヘキサノエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキシド及びジメチル錫オキシドのうち1種又はそれ以上が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0212】

錫系触媒を用いたポリエステル製造方法はよく知られており、前記米国特許第 2, 7 2 0, 5 0 7 号に記載されている。

20

【0213】

本発明において有用なポリエステル組成物のポリエステル部分は、文献から周知の方法によって、例えば均質溶液中における方法によって、メルト中におけるエステル交換法によって及び2相界面法によって、生成させることができる。適当な方法としては、1種又はそれ以上のジカルボン酸と1種又はそれ以上のグリコールとを、温度 1 0 0 ~ 3 1 5 及び圧力 0 . 1 ~ 7 6 0 mm H g において、ポリエステルの形成するのに十分な時間反応させる工程が挙げられるが、これに限定するものではない。ポリエステルの製造方法については米国特許第 3, 7 7 2, 4 0 5 号を参照されたい。この方法に関する開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

30

【0214】

ポリエステル全般は、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルとグリコールとを、不活性雰囲気下で本明細書中に記載した錫触媒の存在下で高温において（縮合の間に約 2 2 5 ~ 3 1 0 の温度まで徐々に増加される）縮合させ、そして前記縮合を縮合の後半部分において低圧で実施することによって製造できる。更なる詳細は米国特許第 2, 7 2 0, 5 0 7 号に記載されており、この特許を引用することによって本明細書中に組み入れる。

【0215】

別の態様において、本発明は本発明のコポリエステル製造方法に関する。一実施態様において、この方法は、テレフタル酸、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール及び 1, 4 - シクロヘキサジメタノールを含むコポリエステルの製造に関する。この方法は、

40

(A) 本発明のポリエステルにおいて有用なモノマーを含む混合物を少なくとも1種の錫触媒及び少なくとも1種の燐化合物の存在下、1 5 0 ~ 2 5 0 の温度で初期ポリエステルの生成に十分な時間加熱し；

(B) 工程 (A) の生成物を 2 4 0 ~ 3 2 0 の温度で 1 ~ 6 時間加熱することによって重縮合させ；そして

(C) 未反応のグリコールを全て除去する

工程を含む。

【0216】

エステル化工程 (A) の反応時間は、選択した温度、圧力及びグリコール対ジカルボン

50

酸の供給モル比によって異なる。

【0217】

一実施態様において、工程(A)は、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールの50重量%又はそれ以上が反応するまで実施できる。工程(A)は、0~100psigの範囲の圧力下で実施できる。本発明において有用な任意の触媒に関連して使用する用語「反応生成物」は、ポリエステル製造に使用する任意のモノマー及び触媒による重縮合又はエステル化反応の任意の生成物、及び触媒と任意の他の型の添加剤との重縮合又はエステル化反応の生成物を意味する。

【0218】

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

10

【0219】

一実施態様において、本発明は、

(I)(a)(i)テレフタル酸残基70~100モル%；

(ii)炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0~30モル%；及び

(iii)炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0~10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

20

(ii)シクロヘキサジメタノール残基1~99モル%

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0~1.5/1.0である)を、150~200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0~70psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、(i)少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し；

30

(II)工程(I)の生成物を、230~320 の温度において工程(I)の最終圧力~0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で1~6時間加熱して、最終ポリエステルを形成する(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)

工程を含んでなる、本発明において有用な任意のポリエステルの製造方法を含む。

【0220】

一実施態様において、本発明は、

(I)(a)(i)テレフタル酸残基70~100モル%；

(ii)炭素数20以下の芳香族ジカルボン酸残基0~30モル%；及び

(iii)炭素数16以下の脂肪族ジカルボン酸残基0~10モル%

を含むジカルボン酸成分；並びに

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

40

(ii)シクロヘキサジメタノール残基1~99モル%

を含むグリコール成分

を含む混合物(ここで工程(I)において添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0~1.5/1.0である)を、150~200 から選ばれた少なくとも1つの温度及び0~75psigの範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力において、少なくとも1種の錫化合物を含む少なくとも1種の触媒並びに、場合によっては、チタン、

50

ガリウム、亜鉛、アンチモン、コバルト、マンガン、マグネシウム、ゲルマニウム、リチウム、アルミニウム化合物及び水酸化リチウム又は水酸化ナトリウムを含むアルミニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の触媒の存在下で、加熱し；

(II)工程(I)の生成物を、230～320の温度において工程(I)の最終圧力～0.02トル(絶対)の範囲から選ばれた少なくとも1つの圧力下で1～6時間加熱して、最終ポリエステルを形成する(ここで最終ポリエステルのジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり且つ最終ポリエステルのグリコール成分の総モル%は100モル%である)

工程を含んでなり、少なくとも1種の燐化合物、例えば少なくとも1種の燐酸エステルを工程(I)、工程(II)又は工程(I)及び(II)の両工程に加え、且つ燐化合物、例えば少なくとも1種の燐酸エステルの添加が、本発明において有用な最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を2～10:1とする、本発明において有用な任意のポリエステルを製造方法を含む。

【0221】

例えば、前記の2つのパラグラフにおいて、少なくとも1種の燐化合物は前記方法の工程(I)、(II)並びに/又は工程(I)及び(II)の両工程において添加できる。一実施態様において、燐化合物は工程(I)に添加する。燐化合物は例えば少なくとも1種の燐酸エステルを含むことができる。

【0222】

本発明において有用なポリエステルの製造において有用な本発明の任意の方法において、少なくとも1種の熱安定剤、その反応生成物及びそれらの混合物を、エステル化時、重縮合時又は両者に添加することができ、且つ/又は重合後に添加できる。一実施態様において、本発明の任意の方法において有用な熱安定剤は、エステル化の間に添加できる。一実施態様において、熱安定剤をエステル化及び重縮合の両方の後に添加する場合には、最終ポリエステルの総重量に基づき、1～2重量%の量で添加する。一実施態様において、熱安定剤は、本発明において有用な少なくとも1種の燐化合物を含むことができる。一実施態様において、熱安定剤は少なくとも1種の燐酸エステルを含むことができる。一実施態様において、熱安定剤は、エステル化工程において添加する少なくとも1種の燐化合物を含むことができる。一実施態様において、熱安定剤は、例えばエステル化工程の間に添加する、少なくとも1種の燐酸エステルを含むことができる。

【0223】

一実施態様において、本発明に係るポリエステル製造方法の間に本明細書中に記載した少なくとも1種の燐化合物を含む少なくとも1種の熱安定剤を用いる場合には、以下：ポリエステル又はポリエステルの製造及び加工システムの泡立ち、スプレー形成(splaying)、着色、発泡、排ガス発生及び不安定なメルトレベル、即ち脈動の少なくとも1つを起こさずにポリエステルをより容易に製造できると考えられる。別の実施態様においては、本発明の少なくとも1つの方法は、前記問題の少なくとも1つを起こさずに本発明において有用なポリエステルをより容易に大量生産(例えば、パイロット運転規模及び/又は商業生産)する手段を提供すると考えられる。

【0224】

本明細書中で使用する用語「大量」は、100ポンドより多い量で製造される本発明において有用なポリエステルの量を含む。一実施態様において、本明細書中で使用する用語「大量」は、1000ポンドより多い量で製造される本発明において有用なポリエステルの量を含む。

【0225】

一態様において、本発明において有用なポリエステルの製造方法は回分法又は連続法を含むことができる。

【0226】

一態様において、本発明において有用なポリエステルの製造方法は連続法を含む。

【0227】

10

20

30

40

50

本発明において有用なポリエステルは任意の製造方法は本発明において有用な任意のポリエステルの製造に使用できると考えられる。

【0228】

エステル化工程(I)の反応時間は、選択した温度、圧力及びグリコール対ジカルボン酸の供給モル比によって異なる。

【0229】

一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は、20~0.02トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は、10~0.02トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は、5~0.02トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は、3~0.02トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は、20~0.1トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は、10~0.1トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は、5~0.1トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(II)に使用する圧力は、3~0.1トル(絶対)から選ばれた少なくとも1つの圧力からなる。

10

20

【0230】

一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.0~1.5/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.5/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.3/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.2/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.15/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.10/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.5/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.3/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.2/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.15/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.03~1.10/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.5/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.3/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.2/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.05~1.15/1.0であり；一実施態様において、本発明の任意の方法の工程(I)に添加するグリコール成分/ジカルボン酸成分のモル比は1.01~1.10/1.0である。

30

40

【0231】

本発明において有用なポリエステルを製造するための任意の方法実施態様において、工

50

程 (I I) の加熱時間は 1 ~ 5 時間又は 1 ~ 4 時間又は 1 ~ 3 時間又は 1 . 5 ~ 3 時間又は 1 ~ 2 時間であることができる。一実施態様において、工程 (I I) の加熱時間は 1 . 5 ~ 3 時間であることができる。

【 0 2 3 2 】

一実施態様において、本発明の方法における燐化合物の添加は、本発明において有用な最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を 2 ~ 1 0 : 1 とすることができる。

一実施態様において、本発明の方法における燐化合物の添加は、最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を 5 ~ 9 : 1 とすることができる。一実施態様において、本発明の方法における燐化合物の添加は、最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を 6 ~ 8 : 1 とすることができる。一実施態様において、本発明の方法における燐化合物の添加は、最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を 7 : 1 とすることができる。例えば、最終ポリエステル中に存在する錫原子及び燐原子の重量は p p m で測定でき、最終ポリエステル中の総錫原子対総燐原子の重量比を前記重量比のいずれかにすることができる。

10

【 0 2 3 3 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子 1 5 ~ 4 0 0 p p m であることができる。

【 0 2 3 4 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子 2 5 ~ 4 0 0 p p m であることができる。

20

【 0 2 3 5 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子 4 0 ~ 2 0 0 p p m であることができる。

【 0 2 3 6 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の錫原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子 5 0 ~ 1 2 5 p p m であることができる。

【 0 2 3 7 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子 1 ~ 1 0 0 p p m であることができる。

【 0 2 3 8 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子 4 ~ 6 0 p p m であることができる。

30

【 0 2 3 9 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量は、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子 6 ~ 2 0 p p m であることができる。

【 0 2 4 0 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量が、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子 1 ~ 1 0 0 p p m であることができ且つ最終ポリエステル中の錫原子の量が、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子 1 5 ~ 4 0 0 p p m であることができる。

40

【 0 2 4 1 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量が、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子 1 ~ 1 0 0 p p m であることができ且つ最終ポリエステル中の錫原子の量が、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子 2 5 ~ 4 0 0 p p m であることができる。

【 0 2 4 2 】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量が、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子 4 ~ 6 0 p p m であることができ且つ最終ポリエステル中の錫原子の量が、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子 4 0 ~ 2 0 0 p p m であることができる。

50

【0243】

一実施態様において、本発明において有用な最終ポリエステル中の燐原子の量が、最終ポリエステルの重量に基づき、燐原子6～20ppmであることができ且つ最終ポリエステル中の錫原子の量が、最終ポリエステルの重量に基づき、錫原子50～125ppmであることができる。

【0244】

本発明は、更に、前記方法によって製造されるポリエステル組成物に関する。

【0245】

本発明は、更に、ポリマーブレンドに関する。このブレンドは、

(a) 少なくとも1種の前記ポリエステル5～95重量%；及び

(b) 少なくとも1種のポリマー成分5～95重量%

を含む。

【0246】

ポリマー成分の適当な例としては以下のもの：ナイロン；ここに記載したものとは異なるポリエステル；ポリアミド、例えばZYTEL（登録商標）（Dupont製）；ポリスチレン；ポリスチレンコポリマー；スチレン・アクリロニトリルコポリマー；アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンコポリマー；ポリ（メチルメタクリレート）；アクリルコポリマー；ポリ（エーテル・イミド）、例えばULTEM（登録商標）（General Electric製のポリ（エーテル・イミド））；ポリフェニレンオキシド、例えばポリ（2,6-ジメチルフェニレンオキシド）又はポリ（フェニレンオキシド）/ポリスチレンブレンド、例えばNORYL 1000（登録商標）（General Electric製のポリ（2,6-ジメチルフェニレンオキシド）とポリスチレン樹脂とのブレンド）；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンスルフィド/スルホン；ポリ（エステル・カーボネート）；ポリカーボネート、例えばLEXAN（登録商標）（General Electric製のポリカーボネート）；ポリスルホン；ポリスルホンエーテル；及び芳香族ジヒドロキシ化合物のポリ（エーテル・ケトン）；又は前記ポリマーのいずれかの混合物が挙げられるが、これらに限定するものではない。ブレンドは、当業界で知られた従来の加工技術によって、例えば溶融ブレンド又は溶液ブレンドによって製造できる。一実施態様において、ポリカーボネートは、ポリエステル組成物中に存在しない。本発明において有用なポリエステル組成物中のブレンド中にポリカーボネートを用いる場合には、ブレンドは目視によって明澄であることができる。しかし、本発明において有用なポリエステル組成物は、また、ポリカーボネートの除外もポリカーボネートの包含も考える。

【0247】

本発明において有用なポリカーボネートは、既知の方法に従って、例えば、ジヒドロキシ芳香族化合物とカーボネート前駆体、例えばホスゲン、八口蟻酸又は炭酸エステル、分子量調節剤、受酸剤及び触媒とを反応させることによって製造できる。ポリカーボネートの製造方法は当業界で知られており、例えば米国特許第4,452,933号に記載されている。ポリカーボネートの製造に関するこの特許の開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

【0248】

適当なカーボネート前駆体の例としては、臭化カルボニル、塩化カルボニル若しくはそれらの混合物；炭酸ジフェニル；ジ（八口フェニル）カーボネート、例えばジ（トリクロロフェニル）カーボネート、ジ（トリプロモフェニル）カーボネートなど；ジ（アルキルフェニル）カーボネート、例えばジ（トリル）カーボネート；ジ（ナフチル）カーボネート；ジ（クロロナフチル）カーボネート又はそれらの混合物；並びに二価フェノールのビス-八口ホルメートが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0249】

適当な分子量調節剤の例としては、フェノール、シクロヘキサノール、メタノール、アルキル化フェノール、例えばオクチルフェノール、p-tert-ブチル-フェノールな

10

20

30

40

50

どが挙げられるが、これらの限定するものではない。一実施態様において、分子量調節剤はフェノール又はアルキル化フェノールである。

【0250】

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

【0251】

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

【0252】

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

【0253】

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

【0254】

更に、本発明のポリエステルを含むポリエステル組成物及びポリマーブレンド組成物は、また、ポリエステル組成物の総重量の0.01~25重量%又は0.01~20重量%又は0.01~15重量%又は0.01~10重量%又は0.01~5重量%の一般的な添加剤、例えば着色剤、染料、離型剤、難燃剤、可塑剤、成核剤、安定剤(UV安定剤、熱安定剤及び/又はそれらの反応生成物を含むが、これらに限定するものではない)、充填剤及び耐衝撃性改良剤を含むことができる。当業界でよく知られ且つ本発明において有用な、典型的な市販の耐衝撃性改良剤の例としては、エチレン/プロピレンターポリマー；官能基化ポリオレフィン、例えばアクリル酸メチル及び/又はメタクリル酸グリシジルを含むもの；スチレン系ブロックポリマー耐衝撃性改良剤；並びに種々のアクリルコア/シェル型耐衝撃性改良剤が挙げられるが、これらに限定するものではない。例えば、UV添加剤は、バルクへの添加によって、ハードコート適用によって又はキャップ層の同時押出によって、製造品中に取り入れることができる。このような添加剤の残基もポリエステル組成物の一部として考えられる。

【0255】

本発明のポリエステルは少なくとも1種の連鎖延長剤を含むことができる。

【0256】

適当な連鎖延長剤としては、多官能価(二官能価を含むが、これに限定するものではない)

10

20

30

40

50

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

【0257】

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

10

【0258】

別の実施態様において、本発明は更に、前記のポリエステル及びブレンドのいずれかを含む製造品に関する。

【0259】

別の実施態様において、本発明は更に、前記のポリエステル及びブレンドのいずれかを含む製造品、例えば射出成形品、押出品、キャスト押出品、異形押出品、溶融紡糸品、熱成形品、押出成形品、射出ブロー成形品、射出延伸ブロー成形品、押出ブロー成形品及び押出延伸ブロー成形品を含む（これらに限定するものではないが）押出品、カレンダー加工品及び/又は成形品を含む（これらに限定するものではないが）製造品に関する。これらの製造品としては、フィルム、ボトル（哺乳瓶を含むが、これに限定するものではない）、容器、シート及び/又は繊維が挙げられるが、これらに限定するものではない。

20

【0260】

本発明のポリエステル及び/又はポリエステルブレンド組成物は、繊維、フィルム、成形品、容器及びシート材料の形成において有用であることができる。ポリエステルからの繊維、フィルム、成形品、容器及びシート材料の形成方法は当業界で知られている。可能な成形品の例としては、以下のもの：医療機器、例えば透析装置、医療包装、ヘルスケア用品、商業的フードサービス製品、例えばフードパン、タンブラー及び貯蔵ボックス、哺乳瓶、フードプロセッサ、ブレンダー及びミキサーボウル、調理用具、水用ボトル、クリスパートレイ、洗濯機の表面（おもてめん）、及び電気掃除機部品が挙げられるが、これらに限定するものではない。他の可能な成形品としては、眼科用レンズ及びフレームが挙げられるであろうが、これらに限定するものではない。例えば、この材料は、明澄で、強靱で、耐熱性であり且つ良好な加水分解安定性を示すので、哺乳瓶を含む（これに限定するものではないが）ボトルの製造に使用できる。

30

【0261】

別の実施態様において、本発明は更に、本明細書中に記載したフィルム及び/又はシートを含む製造品に関する。

40

【0262】

本発明において有用なフィルム及び/又はシートは、当業者には明白であろう任意の厚さを有することができる。一実施態様において、本発明のフィルムは厚さが40mil以下である。一実施態様において、本発明のフィルムは厚さが35mil以下である。一実施態様において、本発明のフィルムは厚さが30mil以下である。一実施態様において、本発明のフィルムは厚さが25mil以下である。一実施態様において、本発明のフィルムは厚さが20mil以下である。

【0263】

一実施態様において、本発明のシートは厚さが20mil以上である。別の実施態様に

50

において、本発明のシートは厚さが25mil以上である。別の実施態様において、本発明のシートは厚さが30mil以上である。別の実施態様において、本発明のシートは厚さが35mil以上である。別の実施態様において、本発明のシートは厚さが40mil以上である。

【0264】

本発明は、更に、本発明のポリエステル組成物を含むフィルム及び/又はシートに関する。ポリエステルからのフィルム及び/又はシートの形成方法は当業界でよく知られている。本発明のフィルム及び/又はシートの例としては、押出フィルム及び/又はシート、カレンダーフィルム及び/又はシート、圧縮成形フィルム及び/又はシート並びに溶液キャストフィルム及び/又はシートが挙げられるが、これらに限定するものではない。

10

【0265】

本発明において有用な、フィルム及び/又はシートから製造される可能性のある物品の例としては、一軸伸張フィルム、二軸伸張フィルム、収縮フィルム(一軸又は二軸伸張されていてもいなくても)、液晶ディスプレイフィルム(拡散板、補償フィルム及び保護フィルムを含むが、これらに限定するものではない)、熱成形シート、グラフィックアートフィルム、屋外サイン(屋外看板又は屋外標識)、天窓、コーティング、被覆物品、塗装物品、積層品、ラミネート加工品、及び/又は多層フィルム若しくはシートが挙げられるが、これらに限定するものではない。

20

【0266】

本明細書中で使用する「グラフィックアートフィルム」は、表面又は内部に、熱によって硬化し得る(thermally-curable)インキ(例えば熱硬化性(heat-curable)インキ又は空気硬化性インキ)又は放射線硬化性インキ(例えば紫外線硬化性インキ)が印刷されたフィルムである。「硬化性」又は「硬化し得る」は、重合及び/又は架橋を受けることができることを意味する。インキの他に、グラフィックアートフィルムは場合によってはワニス、コーティング、積層品及び接着剤を含むこともできる。

【0267】

例となる熱硬化又は空気硬化インキは、1種又はそれ以上の標準的なキャリア樹脂中に分散された顔料を含む。顔料は、4B Toner (PR57)、2B Toner (PR48)、Lake Red C (PR53)、リソールレッド(PR49)、酸化鉄(PR101)、Permanent Red R (PR4)、Permanent Red 2G (PO5)、ピラゾロンオレンジ(PO13)、ジアリールイエロー類(PY12、13、14)、モノアゾイエロー類(PY3、5、98)、フタロシアニングリーン(PG7)、型フタロシアニンブルー(PB15)、ウルトラマリン(PB62)、パーマネントバイオレット(PV23)、二酸化チタン(PW6)、カーボンブラック(ファースブラック/チャンネルブラック)(PB7)、PMTAピンク、グリーン、ブルー、バイオレット(PR81、PG1、PB1、PV3)、フェロシアン化銅染料錯体(PR169、PG45、PB62、PV27)などであることができる。(前記の括弧内識別表示は、Society of Dyers and Colouristsによって作成された一般的なカラーインデックスを意味する。)このような顔料及びそれらの組合せを用いて、ホワイト、ブラック、ブルー、バイオレット、レッド、グリーン、イエロー、シアン、マゼンタ又はオレンジを含む(これらに限定するものではないが)種々の色を得ることができる。

30

40

【0268】

放射線硬化インキを含む、他の例となるインキは、米国特許第5,382,292号に開示されており、この特許中のこのようなインキの開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。

【0269】

標準的なインキに使用される典型的なキャリア樹脂の例としては、ニトロセルロース、

50

アミド、ウレタン、エポキシド、アクリレート及び/又はエステル官能基を有するものが挙げられる。標準的なキャリア樹脂としては、ニトロセルロース、ポリアミド、ポリウレタン、エチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、アクリレート、メタクリレート、ポリ(ビニルブチラル)、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどのうち1つ又はそれ以上が挙げられる。このような樹脂はブレンドすることができ、広く使用されているブレンドにはニトロセルロース/ポリアミド及びニトロセルロース/ポリウレタンなどがある。

【0270】

インキ樹脂は通常、1種又はそれ以上の溶媒中で溶媒和させるか又は分散させることができる。使用する典型的な溶媒としては、水、アルコール(例えばエタノール、1-プロパノール、イソプロパノールなど)、酢酸エステル(例えば酢酸n-プロピル)、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素(例えばトルエン)及びケトンが挙げられるが、これらに限定するものではない。このような溶媒は、典型的には、当業界で知られた#2 Zahnカップ上で測定された場合に、少なくとも15秒、例えば少なくとも20秒、少なくとも25秒又は25~35秒の粘度を有するインキを提供するのに十分な量で混和することができる。一実施態様において、ポリエステルは、熱成形性を可能にし且つグラフィックアートフィルム上への印刷を容易にできる十分なTg値を有する。

10

【0271】

一実施態様において、グラフィックアートフィルムは熱成形性、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び可撓性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

20

【0272】

グラフィックアートフィルムは、例えばインモールド装飾品、エンボス加工品、ハードコート製品のような種々の用途で使用できる。グラフィックアートフィルムは平滑であることもできるし、又はテクスチャード加工することもできる。

【0273】

グラフィックアートフィルムの例としては、以下のもの：ネームプレート；メンブレンスイッチ・オーバーレイ(例えば家庭電化製品用の)；店頭ディスプレイ；洗濯機上のフラット又はインモールド化粧パネル；冷蔵庫上のフラットタッチパネル(例えば容量式タッチパッドアレ)；オープン上のフラットパネル；自動車用の装飾内装トリム(例えばポリエステルラミネート)；自動車用のインストルメントクラスター；携帯電話機カバー；暖房及び換気制御ディスプレイ；自動車操作パネル；自動車ギアシフトパネル；自動車計器パネル用制御ディスプレイ又は警告信号；家庭電化製品の表面仕上げ、文字盤又はディスプレイ；洗濯機の表面仕上げ、文字盤又はディスプレイ；食器洗い機の表面仕上げ、文字盤又はディスプレイ；電子装置用のキーパッド；携帯電話機、携帯情報端末(PDA若しくは携帯用コンピュータ)又はリモコン用のキーパッド；電子装置用ディスプレイ；電話機及びPDAのような携帯電子装置用のディスプレイ；携帯電話機又は標準電話機用のパネル及びハウジング；電子装置上のロゴ；並びに携帯電話機用のロゴが挙げられるが、これらに限定するものではない。

30

【0274】

多層フィルム又はシートは、垂直なリブによって互いに接続された多層から成る形材として押出されたシートを意味する。多層フィルム又はシートの例としては、屋外シェルター(例えば温室及び商業用キャノピー)が挙げられるが、これらに限定するものではない。

40

【0275】

本発明において有用なポリエステル組成物を含む押出品の例としては、熱成形シート、グラフィックアート用フィルム、屋外サイン、天窓、多層フィルム、プラスチックガラス積層品用プラスチックフィルム、及び液晶ディスプレイ(LCD)フィルム(LCD用の拡散板、補償フィルム及び保護フィルムを含むが、これらに限定するものではない)が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0276】

50

本発明のポリエステル組成物を含む、本発明の範囲内の他の物品としては、危険防止装置 / スポーツ装具 (safety/sport) (例としては、安全シールド、フェースシールド、スポーツゴーグル [ラケットボール、スキーなど]、警察の暴動鎮圧用シールドが挙げられるが、これらに限定するものではない) ; 波板物品 ; リクリエーション / アウトドア用車両及び装置 (例としては、トラクター式芝刈り機、スノーモービル、オートバイ用風防ガラス、キャンピングカー用窓、ゴルフカート用風防ガラス、ジェットスキーが挙げられるが、これらに限定するものではない) ; 住居用及び商業用照明 (例としては、拡散板、オフィス用、家庭用及び商業用備品 ; 高輝度放電 (HID) 照明が挙げられるが、これらに限定するものではない) ; 電気通信 / 事務用機器 / 電子機器 (例としては、携帯電話ハウジング、TVハウジング、コンピューターハウジング、ステレオハウジング、PDAなどが挙げられるが、これらに限定するものではない) ; 光学媒体 ; 日焼け用ベッド ; 多層シート、押出品 ; 硬質医療包装 ; 静脈注射用コンポーネント ; 透析濾過器ハウジング ; 血液治療用容器 ; 滅菌容器 (例えば、幼児ケア用滅菌容器) ; おしゃぶり、工具の柄 (例としては、ねじ回し、金づちなどが挙げられるが、これらに限定するものではない) ; 熱可塑性樹脂製品 ; 防音壁 ; 自動車外装 (ヘッドライトカバー、テールライトカバー、横窓、サンルーフ) ; 硬質消費者用 / 工業用包装 ; タブ ; シャワー ; ホットタブ ; 機械保護装置 ; 自動販売機ディスプレイパネル ; メーター ; スポーツ及びレクリエーション関連品 (例えばスイミングプール用エンクロージャー、スタジアムシート、ホッケーリンク、野外建造物、スキーゴンドラ) ; 魚の水槽 ; 眼用製品、装飾ブロックウィンドウ ; 及び自動車用内装品 (インストルメントクラスター) が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0277】

本発明は、更に、本明細書中に記載したボトルに関する。ポリエステルからのボトルの形成方法は当業界でよく知られている。ボトルの例としては、医療用ボトル、哺乳瓶 ; 水用ボトル ; ジュース用ボトル ; 200 ~ 800 g の重量を有する大型の市販ウォーターボトル ; 2リットルのボトル、20オンスのボトル、16.9オンスのボトルを含む (これらに限定するものではないが) 飲料用ボトル ; 医療用ボトル ; パーソナルケア用ボトル ; 炭酸清涼飲料用ボトル ; 熱間充填ボトル ; 水用ボトル ; アルコール飲料用ボトル、例えばビール用ボトル及びワイン用ボトル ; 並びに少なくとも1つの取っ手を含むボトルのようなボトルが挙げられるが、これらに限定するものではない。これらのボトルとしては、射出ブロー成形ボトル、射出延伸ブロー成形ボトル、押出ブロー成形ボトル及び押出延伸ブロー成形ボトルが挙げられるが、これらに限定するものではない。ボトルの製造方法としては、押出ブロー成形、押出延伸ブロー成形、射出ブロー成形及び射出延伸ブロー成形が挙げられるが、これらに限定するものではない。いずれの場合にも、本発明は、更に、前記ボトルのそれぞれの製造に使用するプレフォーム (又はパリソン) に関する。

【0278】

これらのボトルとしては、射出ブロー成形ボトル、射出延伸ブロー成形ボトル、押出ブロー成形ボトル及び押出延伸ブロー成形ボトルが挙げられるが、これらに限定するものではない。ボトルの製造方法としては、押出ブロー成形、押出延伸ブロー成形、熱成形、射出ブロー成形及び射出延伸ブロー成形が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0279】

容器の他の例としては、化粧品及びパーソナルケア用の容器、例えばボトル、ジャー、バイアル及びチューブ ; 滅菌用容器 ; ビュッフエ・スチームパン ; フードパン又はトレイ ; 冷凍フードトレイ ; 電子レンジ加熱可能なフードトレイ ; 熱間充填容器、フードトレイを密封するか又は覆うための非晶質の蓋又はシート ; 食品貯蔵容器 ; 例えば、ボックス ; タンブラー、ピッチャー、カップ、ボウル (レストラン用スモールウェアに使用するものを含むが、これらに限定するものではない) ; 飲料用容器 ; レトルト食品用容器 ; 遠心分離機ボウル ; 電気掃除機用キャニスター、並びに収集及び処理キャニスターが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0280】

本明細書において使用する「レストラン用スモールウェア」は飲食用又は (料理の) 盛

りつけに使用される任意の容器を意味する。レストラン用スモールウェアの例としては、ピッチャー、カップ、場合によっては取っ手を含むマグ（装飾的なマグ、一重壁又は二重壁マグ、加圧マグ、真空マグを含む）、ボウル（例えば取り分け用ボウル、スープボウル、サラダボウル）、並びにプレート（例えば食事用及び取り分け用プレート、例えばビュッフェ用プレート、ソーサー、ディナープレート）が挙げられる。

【0281】

一実施態様において、レストラン用スモールウェアとして使用する容器は、0 超（例えば2）～5 の範囲の冷蔵温度に耐えられる。別の実施態様において、レストラン用スモールウェア容器は水蒸気処理及び/又は市販ディッシュウォッシャー条件に耐えられる。別の実施態様において、レストラン用スモールウェア容器は電子レンジ条件に耐えられる。一実施態様において、レストラン用スモールウェア容器は、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg、加水分解安定性及びディッシュウォッシャー安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

10

【0282】

一実施態様において、本発明のポリエステル組成物を含む医療機器としては、タンパク質抵抗性及び生体適合性を改善し、種々の基材に塗布でき且つこれまで開示された方法において確認されたいくつかの問題を克服する、シクロブタンジオールを含むポリエステルを含む、紫外線（UV）硬化性シリコン系塗料を医療機器の1つの表面の少なくとも一部分に含む医療機器が挙げられるが、これらに限定するものではない。

20

【0283】

一実施態様において、本発明は、本明細書中に記載した任意の組成物を含む、内部に埋め込まれた装飾材料を有する、典型的にはシート材料の形態の、熱可塑性樹脂製品を含む。

【0284】

本明細書中で使用する「食品貯蔵容器」は、例えばディープフリーザーの温度～高温（例えば低温オープン中の温度又は高温飲料ディスペンサー中で使用される温度）の範囲の、食品及び飲料を貯蔵及び取り分けるのに一般的に使用される温度で、高温及び/又は低温食品及び/又は飲料を貯蔵及び/又は取り分けることができる。一実施態様において、食品貯蔵容器は食品の酸化速度を低下させるためにシールすることができる。別の実施態様において、食品貯蔵容器は、食事の顧客に食品を示し且つ取り分けるのに使用できる。一実施態様において、食品貯蔵容器は、例えば0 未満の温度で、例えば-20～0 の範囲の温度（例えば、-18）で冷凍庫中で貯蔵できる。別の実施態様において、食品貯蔵容器は、0 超（例えば2）～5 の範囲の温度で冷蔵庫中で食品を貯蔵できる。別の実施態様において、食品貯蔵容器は、蒸気処理及び/又は市販ディッシュウォッシャー条件に耐えられる。別の実施態様において、食品貯蔵容器は電子レンジ条件に耐えられる。

30

【0285】

食品貯蔵容器の例としては、ビュッフェ・スチームパン、ビュッフェ・スチームトレイ、フードパン、高温及び低温飲料ディスペンサー（例えば冷蔵飲料ディスペンサー、自動高温又は低温飲料ディスペンサー）並びに食品貯蔵ボックスが挙げられる。

40

【0286】

一実施態様において、食品貯蔵容器は、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの追加の性質を有する。

【0287】

本発明の一実施態様において、1つ又はそれ以上の積層品又は「サンドイッチ」に熱及び圧力を適用することによって得られる熱可塑性樹脂製品が提供される。この熱可塑性樹脂製品において、前記積層品の少なくとも1つが順番に、（1）少なくとも1つの上部シート材料、（2）少なくとも1つの装飾材料及び（3）少なくとも1つの下部シート材料を含む。場合によっては、（1）と（2）の間に且つ/又は（2）と（3）の間に接着剤層を使用できる。前記「サンドイッチ」の層（1）、（2）及び/又は（3）のいずれか

50

は、本発明の任意の組成物を含むことができる。

【0288】

本明細書中で使用する「眼用製品」は、処方眼鏡レンズ、非処方眼鏡レンズ、サングラスレンズ並びに眼鏡及びサングラスのフレームを意味する。

【0289】

一実施態様において、眼用製品は、着色眼鏡レンズ及びハードコート眼鏡レンズから選ばれる。一実施態様において、着色眼鏡レンズ又はハードコート眼鏡レンズのような眼鏡レンズは、少なくとも1種の偏光フィルム又は偏光剤(polarizing additive)を含む。

【0290】

一実施態様において、製品がレンズである場合には、眼用製品は1.54~1.56の範囲の屈折率を有する。

10

【0291】

一実施態様において、眼用製品は、靱性、明澄度、耐薬品性(例えばレンズクリーナー、オイル、ヘア製品などに耐えるための)、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有することができる。

【0292】

本明細書において使用する「屋外サイン」は、本明細書中に記載したポリエステルから形成した面、又は本明細書中に記載したポリエステル若しくはポリエステルフィルムをコーティングしたシンボル(例えば数字、文字、単語、写真又は絵など)、模様(pattern)又は図案(design)を含む面を意味する。一実施態様において、屋外サインは、印刷されたシンボル、模様又は図案を含むポリエステルを含む。一実施態様において、サインは、典型的な気象条件、例えば雨、雪、氷、みぞれ、高湿度、熱、風、日光又はそれらの組合せに十分な期間、例えば1日~数年又はそれ以上の期間耐えられる。

20

【0293】

屋外サインの例としては、大型屋外広告看板(ビルボード)、ネオンサイン、エレクトロルミネセント・サイン、電光板、蛍光サイン及び発光ダイオード(LED)ディスプレイが挙げられるが、これらに限定するものではない。サインの他の例としては、塗装看板(サイン)、ビニル装飾サイン、熱成形サイン及びハードコートサインが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0294】

一実施態様において、屋外サインは熱成形性、靱性、明澄度、耐薬品性及びTgから選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

30

【0295】

本明細書中で使用する「自動販売機用ディスプレイパネル」は、顧客に販売商品又はこのような商品に関する広告を見せることができる自動販売機上のフロント又はサイドパネルを意味する。一実施態様において、自動販売機用ディスプレイパネルは、目視によって明澄な、自動販売機のパネルであることができ、顧客はこのパネルを通して販売されている商品を見ることができる。他の実施態様において、自動販売機用ディスプレイパネルは、機械内に内容物を収容し且つ/又は破壊及び/若しくは盗難を妨げるのに十分な剛性を有することができる。

40

【0296】

一実施態様において、自動販売機用ディスプレイパネルは、スナック、飲料、ポップコーン又はステッカー/チケット自動販売機における平面ディスプレイパネル、及び例えばガムボール販売機又はバルクキャンディー販売機の場合のようなカプセルディスプレイパネルのような、当業界でよく知られた寸法を有することができる。

【0297】

一実施態様において、自動販売機用ディスプレイパネルは、場合によっては、広告媒体又は製品識別印(indicia)を含むことができる。このような情報は、当業界でよく知られた方法、例えばスクリーン印刷によって適用できる。

【0298】

50

一実施態様において、自動販売機用ディスプレイパネルは、-100～120の範囲の温度に抵抗性であることができる。別の実施態様において、自動販売機用ディスプレイパネルは、本明細書中に開示した、例えば少なくとも1種のUV添加剤の添加によってUV抵抗性であることができる。

【0299】

一実施態様において、自動販売機用ディスプレイパネルは、熱成形性、靱性、明澄度、耐薬品性及びTgから選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0300】

本明細書中で使用する「店頭ディスプレイ(point of purchase display)」は、品物を陳列するための、少なくとも1つの目視によって明澄なパネルを有する、完全に又は部分的に密閉されたケースを意味する。店頭ディスプレイは、顧客の目をとらえる目的で小売店でよく使用される。店頭ディスプレイの例としては、密閉壁掛け、カウンター、密閉ポスタースタンド、ディスプレイケース(例えばトロフィー・ディスプレイケース)、サインフレーム並びにCD及びDVDのようなコンピューターディスク用のケースが挙げられる。店頭ディスプレイは、棚及び雑誌又はパンフレット用のホルダーのような補助容器を含むことができる。当業者ならば、陳列する品物に応じて、店頭ディスプレイの形状及び寸法を容易に想定できる。例えば、ディスプレイは、宝石類用のケース程度の小さいサイズであることもできるし、又は多数のトロフィーの陳列のためのより大きい密閉キャビネットであることもできる。

10

【0301】

一実施態様において、店頭ディスプレイは、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

20

【0302】

本明細書において使用する「静脈投与用コンポーネント」は、流体(例えば医薬品、栄養分)を患者の血流に投与するのに使用される、ポリマー材料から製造されたコンポーネントを意味する。一実施態様において、静脈投与用コンポーネントは硬質コンポーネントである。

【0303】

静脈投与用コンポーネントの例としては、y-サイトコネクタアセンブリ、ルアーコンポーネント、フィルター、ストップコック、マニホールド及びバルブが挙げられる。y-サイトコネクタは、「Y」字形であり、第1通路を有する第1アーム、第2通路を有する第2アーム、並びに第1通路及び第2通路と連通する第3通路を有する、第1及び第2アームに接続する第3アームを含む。ルアーコンポーネントは、ルアーロック、連結部及びバルブを含むことができる。

30

【0304】

一実施態様において、静脈投与用コンポーネントは、滅菌処理、例えば高圧蒸気滅菌、エチレンオキシドガス滅菌、放射線滅菌及び乾熱滅菌に耐えることができる。一実施態様において、静脈投与用コンポーネントは靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0305】

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

40

【0306】

一実施態様において、透析濾過器ハウジングは、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0307】

本明細書中で使用する「血液治療用容器」は、患者への血液の投与及び患者からの血液の取り出しに使用する容器を意味する。血液治療用容器の例としては、人工肺、カセット

50

、遠心分離機ボウル、収集及び処理キャニスター、ポンプカートリッジ、静脈ポート(venal port)ハウジング及び透析装置ハウジングが挙げられる。人工肺は、患者の静脈血から二酸化炭素を除去し、取り出された血液に酸素を取り入れて血液を動脈血に変換し、酸素を豊富に含んだ血液を患者に取り入れることができる。他の容器は、取り出された又は貯蔵された血液を、患者への投与前に一時的に収容するために使用できる。

【0308】

一実施態様において、血液治療用容器は、滅菌処理、例えば高圧蒸気滅菌、エチレンオキシドガス滅菌、放射線滅菌及び乾熱滅菌に耐えられる。一実施態様において、血液治療用容器は、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0309】

本明細書中で使用する「家庭電気器具部品」は、家庭電気器具と共に使用される硬質部品(rigid piece)を意味する。一実施態様において、家庭電気器具部品は家庭電気器具から一部分又は完全に分離可能である。別の実施態様において、家庭電気器具部品は、典型的にポリマーから生成されたものである。一実施態様において、家庭電気器具部品は目視によって明澄である。

【0310】

家庭電気器具部品の例としては、靱性及び耐久性を必要とするもの、例えば、フードプロセッサ、ミキサー、ブレンダー及びチョッパーと共に使用されるカップ及びボウル；冷蔵庫及び冷凍庫温度(例えば、0 超(例えば2) ~5 の範囲の冷蔵庫温度又は例えば0 未満の温度、例えば - 20 ~ 0 、例えば - 18 の冷凍庫温度)に耐えることができる部品、例えば冷蔵庫及び冷凍庫用トレイ、ふた付き容器(bin)及び棚；90 以下の温度において十分な加水分解安定性を有する部品、例えば洗濯機の扉、スチームクリーナー用キャニスター、紅茶用ケトル及びコーヒーポット；並びに電気掃除機用キャニスター及びごみカップが挙げられる。

【0311】

一実施態様において、これらの家庭電気器具部品は、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg、加水分解安定性及びディッシュウォッシャー安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。家庭電気器具部品は、一実施態様において靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有することができるスチームクリーナー用キャニスターから選ばれることもできる。

【0312】

一実施態様において、家庭電気器具部品において有用なポリエステルは105 ~ 140 のTgを有し、家庭電気器具部品は電気掃除機用キャニスター及びごみカップから選ばれる。別の実施態様において、家庭電気器具部品において有用なポリエステルは120 ~ 150 のTgを有し、家庭電気器具部品はスチームクリーナー用キャニスター、紅茶用ケトル及びコーヒーポットから選ばれる。

【0313】

本明細書において使用する「天窓」は、屋根面に固定されることによって天井の一部分を形成する光透過性パネルを意味する。一実施態様において、パネルは硬質であり、例えば、安定性及び耐久性を達成するのに十分な寸法を有する。このような寸法は、当業者ならば容易に算出できる。一実施態様において、天窓パネルは3 / 16 インチより大きい厚さ、例えば少なくとも1 / 2 インチの厚さを有する。

【0314】

一実施態様において、天窓パネルは目視によって明澄である。一実施態様において、天窓パネルは可視光線を少なくとも35%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも90%又は更には少なくとも95%透過することができる。別の実施態様において、天窓パネルは少なくとも1種のUV添加剤を含み、それによって紫外線を80%まで、90%まで又は95%まで遮断できる。

【0315】

10

20

30

40

50

一実施態様において、天窓は、熱成形性、靱性、明澄度、耐薬品性及びTgから選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0316】

本明細書中で使用する「屋外シェルター」は、自然力、例えば日光、雨、雪、風、寒さなどからの少なくとも若干の保護を与えることができる、少なくとも1つの硬質パネルを有する屋根付き及び/又は壁付き構造物を意味する。一実施態様において、屋外シェルターは少なくとも1つの屋根及び/又は1つ若しくはそれ以上の壁を有する。一実施態様において、屋外シェルターは、安定性及び耐久性を達成するのに十分な寸法を有する。このような寸法は、当業者ならば容易に算出できる。一実施態様において、屋外シェルターパネルは3/16インチより大きい厚さを有する。

10

【0317】

一実施態様において、屋外シェルターパネルは目視によって明澄である。一実施態様において、屋外シェルターパネルは可視光線を少なくとも35%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも90%又は更には少なくとも95%透過することができる。別の実施態様において、屋外シェルターパネルは少なくとも1種のUV添加剤を含み、それによって紫外線を80%まで、90%まで又は95%まで遮断できる。

【0318】

屋外シェルターの例としては、防犯窓ガラス、輸送機関の待合所(シェルター)(例えばバス待合所)、公衆電話室及び喫煙シェルターが挙げられる。一実施態様において、シェルターが輸送機関の待合所、公衆電話室又は喫煙シェルターである場合には、シェルターは熱成形性、靱性、明澄度、耐薬品性及びTgから選ばれた少なくとも1つの性質を有する。一実施態様において、シェルターが防犯窓ガラスである場合には、シェルターは靱性、明澄度、耐薬品性及びTgから選ばれた少なくとも1つの性質の性質を有する。

20

【0319】

本明細書中で使用する「キャノピー」は、自然力、例えば日光、雨、雪、風、寒さなどからの少なくとも若干の保護を与えることができる屋根付き構造物を意味する。一実施態様において、屋根付き構造物は全体的に又は部分的に少なくとも1つの硬質パネルを含み、例えば、安定性及び耐久性を達成するのに十分な寸法を有する。このような寸法は、当業者ならば容易に算出できる。一実施態様において、キャノピーパネルは3/16インチより大きい、例えば少なくとも1/2インチの厚さを有する。

30

【0320】

一実施態様において、キャノピーパネルは目視によって明澄である。一実施態様において、キャノピーパネルは可視光線を少なくとも35%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも90%又は更には少なくとも95%透過することができる。別の実施態様において、キャノピーパネルは少なくとも1種のUV添加剤を含み、それによって紫外線を80%まで、90%まで又は95%まで遮断できる。

【0321】

キャノピーの例としては、カバー付き歩道、ル-フライト(roof light)、サンルーム、飛行機キャノピー及びオーニングが挙げられる。一実施態様において、キャノピーは靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び可撓性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

40

【0322】

本明細書中で使用する「防音壁」は、構造物の側面の1点から他の側面の別の点までの音響透過量を、防音壁のない場合の同じ距離の2点間の音響透過に比較して、低下させることができる硬質構造物を意味する。音響透過の低下における有効性は、当業界で知られた方法によって評価できる。一実施態様において、低下される音響透過量は25~90%の範囲である。

【0323】

別の実施態様において、防音壁は、例えばASTM E90, "Standard Test Method for Laboratory Measurement of

50

Airborne Sound Transmission Loss of Building Partitions and Elements”及びASTM E413, “Classification of Rating Sound Insulation”に記載されたように、音響透過階級値(sound transmission class value)として等級付けできる。STC 55パリアは、ジェットエンジンの音(～130dBA)を、典型的なオフィス内の騒音レベルである60dBAまで低下させることができる。防音室は0～20dBAの範囲の騒音レベルを有することができる。当業者ならば、所望のSTC評価を実現するように、防音壁を造り且つ配置することができる。一実施態様において、防音壁は少なくとも20のSTC評価、例えば20～60の範囲の評価を有する。

【0324】

10

一実施態様において、防音壁は、所望のパリア外形を達成するように接続及び配置された複数のパネルを含む。防音壁は、通り及び幹線道路に沿って使用して、自動車騒音を減衰させることができる。或いは、防音壁は、家庭又はオフィスで1つの又は複数の別個のパネルとして使用することもできるし、或いは壁、床、天井、ドア及び/又は窓の構造内に挿入することもできる。

【0325】

一実施態様において、防音壁は目視によって明澄である。一実施態様において、防音壁は可視光線を少なくとも35%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも90%又は更には少なくとも95%透過することができる。別の実施態様において、防音壁は少なくとも1種のUV添加剤を含み、それによって紫外線を80%まで、90%まで又は95%まで遮断できる。

20

【0326】

一実施態様において、防音壁は靱性、明澄度、耐薬品性及びTgから選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0327】

本明細書中で使用する「温室」は、植物の栽培及び/又は保護のために使用する密閉構造を意味する。一実施態様において、温室は、植物の栽培に望ましい湿度及び/又はガス(酸素、二酸化炭素、窒素など)量を維持できると共に、自然力、例えば日光、雨、雪、風、寒さなどからの少なくとも若干の保護を与えることができる。一実施態様において、温室の屋根は、全体的に又は部分的に少なくとも1つの硬質パネルを含み、例えば、安定性及び耐久性を達成するのに十分な寸法を有する。このような寸法は、当業者ならば容易に算出できる。一実施態様において、温室パネルは3/16インチより大きい、例えば少なくとも1/2インチの厚さを有する。

30

【0328】

一実施態様において、温室パネルは目視によって明澄である。別の実施態様において、温室の屋根及び壁の実質的に全てが目視によって明澄である。一実施態様において、温室パネルは可視光線を少なくとも35%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも80%、少なくとも90%又は更には少なくとも95%透過することができる。別の実施態様において、温室パネルは少なくとも1種のUV添加剤を含み、それによって紫外線を80%まで、90%まで又は95%まで遮断できる。

40

【0329】

一実施態様において、温室パネルは靱性、明澄度、耐薬品性及びTgから選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0330】

本明細書中で使用する「光媒体」は、レーザー光線、例えば可視波長域の光、例えば600～700nmの範囲の波長を有する光の照射によって情報が記録される情報記憶媒体を意味する。レーザー光線の照射によって、記録層の照射領域が局所的に加熱されてその物理特性又は化学特性を変化させ、記録層の照射領域にピット(pit)が形成される。形成されたピットの光学特性は、照射されなかった領域の光学特性とは異なるので、デジタル情報が光学的に記録される。記録された情報は、記録方法に使用されたのと同じ波長を有

50

するレーザー光線を記録層に照射し且つピットとその周囲との光反射の差を検知する工程を一般に含む再生方法によって読み取ることができる。

【0331】

一実施態様において、光媒体は、らせん状のプリグループ、レーザー光線の照射によって情報が記録される、プリグループ中に配置された記録色素層(recording dye layer)、及び光反射層を含む透明なディスクを含む。光媒体は、場合によっては、消費者によって記録可能である。一実施態様において、光媒体はコンパクトディスク(CD)及びデジタルビデオディスク(DVD)から選ばれる。光媒体は、事前記録情報と共に又は記録可能なディスクとして販売することができる。

【0332】

一実施態様において、基材、光媒体の少なくとも1つの保護層及び光媒体の記録層の少なくとも1つが、本発明のポリエステルを含む。

【0333】

一実施態様において、光媒体は、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0334】

本明細書中で使用する「乳児(又は乳幼児)ケア用滅菌容器」は、乳児(又は乳幼児)ケア製品の家庭内での滅菌に使用するための、乳児ケア製品を収容するように構成された容器を意味する。一実施態様において、乳児ケア用滅菌容器は哺乳瓶用滅菌容器である。

【0335】

一実施態様において、乳児ケア用滅菌容器は、靱性、明澄度、耐薬品性、Tg、加水分解安定性及びディッシュウォッシャー安定性から選ばれた少なくとも1つの追加の性質を有する。

【0336】

本明細書中で使用する「おしゃぶり」は、硬質マウスシールドで囲まれた軟質乳首(例えば、乳児が吸い且つ/又はかむための)を含む。硬質マウスシールドは、場合によっては、握りに接続され、乳児又は監視している大人に、おしゃぶりを握り且つ/又は支えるのに簡便な構造を与える。

【0337】

一実施態様において、おしゃぶりは複数のコンポーネントから作ることができる。例えば、乳首は、マウスシールドの中央の開口部を通ることができる。握りは、マウスシールドに一体接続されていてもいなくてもよい。握りは硬質又は軟質であることができる。

【0338】

別の実施態様において、おしゃぶりの乳首及びマウスシールドは、一体型ユニットとして形成する。一般に、プラスチックの選択は、比較的硬質なマウスシールド及び握りを提供する必要性によって左右される。この実施態様において、おしゃぶりの乳首は比較的硬質であることができるが、乳児が吸うか又はかむのに依然として望ましいであろう。

【0339】

一実施態様において、おしゃぶりは靱性、明澄度、耐薬品性、Tg、加水分解安定性及びディッシュウォッシャー安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0340】

本明細書中で使用する「レトルト食品用容器」は、食品及び/又は飲料を冷蔵せずに長期間貯蔵するために密封する、食品及び/又は飲料を貯蔵するための軟質容器又はパウチを意味する。食品は真空又は不活性ガス下で密封できる。レトルト食品用容器は少なくとも1層のポリエステル層を含むことができ、例えば単層又は多層容器であることができる。一実施態様において、多層容器は光反射性内層、例えば金属蒸着フィルムを含む。

【0341】

一実施態様において、野菜、果物、穀物、スープ、肉、肉製品、乳製品、ソース、ドレッシング及びベーキングサプライ(baking supplies)から選ばれた少なくとも1種の食品をレトルト食品用容器に収容する。

10

20

30

40

50

【0342】

一実施態様において、レトルト食品用容器は韌性、明澄度、耐薬品性、Tg及び加水分解安定性から選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0343】

本明細書において使用する「ガラスラミネート」は、ガラス上の少なくとも1つの被膜であって、被膜の少なくとも1つがポリエステルを含むものを意味する。被膜は、フィルム又はシートであることができる。ガラスは明澄であるか、薄い色がついているか又は反射性であることができる。一実施態様において、ラミネートはガラスに永久的に結合させ、例えば、ラミネートを加熱及び加圧下で適用して単一の一体化ガラスラミネート製品を形成する。ガラスの片面又は両面に貼り合わせることができる。いくつかの実施態様においては、ガラスラミネートは、本発明のポリエステル組成物を含む被膜を1つより多く含む。他の実施態様においては、ガラスラミネートは、複数のガラス基材と本発明のポリエステル組成物を含む1つより多い被膜を含む。

10

【0344】

ガラスラミネートの例としては、窓（例えば高層建築の窓、ビルの入り口の窓）、安全ガラス、輸送機関（例えば自動車、バス、ジェット機、装甲車）用の風防ガラス、防弾又は耐弾ガラス、防犯ガラス（例えば銀行用の）、防ハリケーン又は耐ハリケーンガラス、飛行機のキャノピー、鏡、ソーラーガラスパネル、フラットパネルディスプレイ及び耐プラスチック窓が挙げられる。ガラスラミネートは目視によって明澄であるか、艶消であるか、エッチング加工されているか、又は模様が付けられていることができる。

20

【0345】

一実施態様において、ガラスラミネートは、-100～120の範囲の温度に抵抗性であることができる。別の実施態様において、ガラスラミネートは、例えば本明細書中に開示した少なくとも1種のUV添加剤の添加によって、UV抵抗性であることができる。

【0346】

本発明のフィルム及び/又はシートをガラスに貼り合わせる方法は、当業者にはよく知られている。接着剤層を使用しない貼り合わせは、真空ラミネート法によって実施できる。ガラス層とラミネートとの効果的な結合を得るために、一実施態様において、ガラスは表面粗度が低い。

【0347】

別法として、例えばホットメルト接着剤、感圧接着剤若しくは感熱接着剤又はUV若しくは電子ビーム硬化性接着剤の適用によって得られる両面接着テープ、接着剤層又はゼラチン層を用いて、本発明のラミネートをガラスに結合させることができる。接着剤層はガラスシート、ラミネート又は両者に適用することができ、貼り合わせの直前に除去できる剥離層によって保護することができる。

30

【0348】

一実施態様において、ガラスラミネートは韌性、明澄度、耐薬品性、加水分解安定性及びTgから選ばれた少なくとも1つの性質を有する。

【0349】

本明細書中で使用する略語「wt」は「重量」を意味する。

40

【実施例】

【0350】

以下の例は、本発明の組成物の製造方法及び評価方法を更に示す。これらは、本発明の単なる代表例であって、本発明の範囲を限定するものではない。特に断らない限り、部は重量部であり、温度はで表すか又は室温であり、圧力は大気圧又はほぼ大気圧である。

【0351】

以下の実施例は、全体として、ポリエステルの製造方法、並びに1,4-シクロヘキサジメタノール及び/又はエチレングリコール残基を含むが2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールを含まないポリエステルに比較した、韌性、ガラス転移温度、インヘレント粘度のような種々のポリエステルの性質に対する2,2,4,4-

50

テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール (及び種々のシス/トランス混合物) の使用の影響を説明する。更に、以下の実施例に基づけば、当業者ならば、本発明の熱安定剤を、それらを含むポリエステル製造にどのようにして使用できるかわかるであろう。

【0352】

測定方法

ポリエステルのインヘレント粘度は、60 / 40 (wt / wt) フェノール/テトラクロロエタン中で 0.25 g / 50 ml の濃度において 25 で測定した。これを dL / g で報告する。

【0353】

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

【0354】

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

【0355】

半結晶化時間 $t_{1/2}$ は、温度制御された高温ステージ上でレーザー又は光検知器によってサンプルの光透過率を時間の関数として測定することによって算出した。この測定は、ポリマーを温度 T_{max} に暴露し、次いでそれを所望の温度まで冷却することによって行った。次に、サンプルを、高温ステージによって所望の温度に保持しながら、透過率測定を時間の関数として行った。最初はサンプルは目視によって明澄であって高い光透過率を有し、サンプルが結晶化するにつれて不透明になった。半結晶化時間は、光透過率が初期透過率と最終透過率との中間である時間として記録した。 T_{max} はサンプルの結晶性ドメインを溶融させる (結晶性ドメインが存在するならば) のに必要な温度と定義する。以下の例中に報告した T_{max} は、半結晶化時間の測定前にサンプルを状態調整 (condition) するために各サンプルを加熱した温度を表す。 T_{max} 温度は組成によって異なり、典型的にはポリエステル毎に異なる。例えば、PCT は、結晶性ドメインを溶融させるためには、290 より若干高い温度まで加熱することが必要な可能性がある。

【0356】

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

【0357】

ここに報告した溶融粘度は Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II) を用いることによって測定した。溶融粘度は、報告した温度において 1 ~ 400 rad / sec の範囲の周波数において剪断速度の関数として測定した。ゼロ剪断溶融粘度 (η_0) は、当業界における既知のモデルによってデータを外挿することによって推定されたゼロ剪断速度における溶融粘度である。この工程は、Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II) ソフトウェアによって自動的に実施される。

【0358】

ポリマーを、真空オープン中で 80 ~ 100 の範囲の温度において 24 時間乾燥させ、Boy 22S 成形機上で射出成形して、1 / 8 x 1 / 2 x 5 インチ及び 1 / 4 x 1 /

10

20

30

40

50

2 × 5 インチの曲げバー (flexure bar) を生成した。これらのバーを長さ 2 . 5 インチに切断し、ASTM D 256 に従って幅 1 / 2 インチに 10 mil のノッチ (切り欠き) を入れた。23 における平均アイゾッド衝撃強度を、5 つの試験片に関する測定値から算出した。

【0359】

更に、脆性 - 延性遷移温度を測定するために、5 つの試験片を、5 刻みで温度を増加させて種々の温度において、試験を行った。脆性 - 延性遷移温度は、ASTM D 256 によって示されるように試験片の 50 % が脆性破壊する温度と定義する。

【0360】

ここに報告したカラー値は、ASTM D 6290 - 98 及び ASTM E 308 - 99 に従って、以下のパラメーター：(1) D 65 光源、(2) 観測角 10 °、(3) 正反射角を含めた反射モード、(4) 大きいエリアビュー、(5) ポートサイズ 1 " を用いた Hunter Lab Ultrascan XE Spectrophotometer (Hunter Associates Laboratory Inc, Reston, VA.) からの測定値を用いて得た CIE LAB L*, a* 及び b* 値である。測定は、6 mm の篩を通るように粉碎したポリマー顆粒について実施した。

【0361】

本発明のポリエステル中のフォーム (foam) パーセントは、以下のようにして測定した。MicroLiter Analytical Supplies (Sunwanee, Ga) によって供給される 20 mL の Headspace Vial を実験室用天秤に載せ、これに乾燥ポリマー 5 g を加え、重量を記録した。次に、バイアルが満たされるまで、水を慎重に加えてから、この重量を記録した。重量の差 (wt 1) を記録し、これを用いて、フォームを含まないポリマーを含むバイアル容積を評価した。以後の全てのランについてこの値を用いた。各試験について、乾燥ポリマーサンプル 5 g を、清浄な Headspace Vial に加えた。バイアルの上部にセプタムキャップ (septum cap) を取り付け、バイアルを乾燥窒素ガスで約 1 分間バージした。バージラインを除去し、バブラーを装着した乾燥窒素ラインをセプタムキャップ中に挿入して、大気圧 (周囲圧力) の不活性ガスが加熱時間の間、バイアル中に保持されることを保証した。次に、バイアルを、予熱された 300 ° の加熱ブロック (バイアルにゆるいが密着した嵌合を生じるようにドリルで穴が開けられている) に入れ、ブロック中に 15 分間保持した。次いで、バイアルを取り外し、実験台上で空冷した。バイアルを冷却した後、バイアルの上部を取り外し、バイアルを実験室用天秤に載せ、秤量した。重量を記録したら、水を慎重に加えて、バイアルを完全に満たした。これに関連して、バイアルを完全に満たすことは、wt 1 を測定し且つその重量を記録した場合と同じ高さであると判断されるようにバイアルの上部に水を加えることを意味する。これらの重量の差 (wt 2) を計算した。wt 1 から wt 2 を減じることによって、ポリマーの発泡によって「押しのけられた水」の量が求められる (wt 3 = wt 1 - wt 2)。この試験の場合には水の密度は 1 であると仮定した。従って、これらの重量は体積に換算でき、V 1 = wt 1、V 2 = wt 2、V 3 = wt 3 である。「ポリエステル中のフォーム %」は、下記式：「ポリエステル中のフォーム %」= V 3 / [(ポリマー 5 g / 乾燥ポリマーの密度 (g / mL)) + V 3] によって計算する。この式において、約 45 モル % の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオールを含む本発明の乾燥ポリエステルの密度は 1 . 17 g / mL であった。この 1 . 17 g / mL の値は、40 ~ 50 モル % の範囲の TCMCD を含む組成で試験したポリエステルについてほとんど変化しなかった。TCMCD が約 20 モル % の乾燥ポリエステルに関する密度値は 1 . 18 g / mL であった。フォーム % は、試験後のポリマー中の空隙容量の容量 % である。加熱及び冷却後の最終ポリマーサンプルの目視等級 (visual grade) も測定できる。

【0362】

以下の例中の錫 (Sn) の量は、金属の百万分率 (ppm) で報告してある。これは、PAN analytical Axios Advanced 波長分散型蛍光 X 線スペク

トロメーターを用いて蛍光 X 線 (x r f) によって測定した。燐の量も同様に元素燐の p p m として報告してある。これも、同様な計測器を用いて x r f によって測定した。

【 0 3 6 3 】

選択したポリエステルサンプルの 1 0 m i l のフィルムを、C a r v e r プレスを用いて 2 4 0 において圧縮成形した。インヘレント粘度は、これらのフィルムについて前述のようにして測定した。

【 0 3 6 4 】

特に断らない限り、以下の例中で用いる 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールのシス / トランス比は約 3 0 / 7 0 であり、3 5 / 6 5 ~ 2 5 / 7 5 の範囲であることができた。特に断らない限り、以下の例中で用いる 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールのシス / トランス比は約 5 0 / 5 0 であった。

【 0 3 6 5 】

実施例及び図の全体を通じて、以下の略語を適用する。

【 0 3 6 6 】

【表 1】

T P A	テレフタル酸
D M T	テレフタル酸ジメチル
T M C D	2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオール
C H D M	1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール
I V	インヘレント粘度
T P P	リン酸トリフェニル
D B T O	ジブチル錫オキシド
D M T O	ジメチル錫オキシド
η_0	ゼロ剪断熔融粘度
T g	ガラス転移温度
T _{b d}	脆性 - 延性遷移温度
T _{m a x}	半結晶化時間測定のための状態調整温度

【 0 3 6 7 】

例 1

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

【 0 3 6 8 】

種々のコポリエステルを下記のようにして製造した。これらのコポリエステルは全て、結晶化の研究の間における核生成に対する触媒の型及び濃度の影響を最小限に抑えるために、触媒として 2 0 0 p p m のジブチル錫オキシドを用いて生成した。1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールのシス / トランス比は 3 1 / 6 9 とした。2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールのシス / トランス比は表 I に報告してある。

【 0 3 6 9 】

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

【 0 3 7 0 】

メルトからの半結晶化時間の測定は、1 0 ずつ温度を増加させながら 1 4 0 ~ 2 0 0 の温度において行った。この測定値を表 I に報告する。各サンプルについて最も速い半結晶化時間は、温度の関数としての半結晶化時間の最小値とし、これは典型的には約 1 7

0 ~ 180 に現れた。サンプルに関する最も速い半結晶化時間を、PCTへのモノマー改質のモル%の関数として図1にプロットしてある。

【0371】

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

【0372】

【表2】

表1
半結晶化時間 (分)

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

- 1 表1中のポリエステル成分の残りは1, 4-シクロヘキサジメタノールであり；表1中のポリエステル成分のジカルボン酸成分の残りはテレフタル酸ジメチルであり；ジカルボン酸が記載されていない場合は、テレフタル酸ジメチル100モル%である。
- 2 1, 4-シクロヘキサジメタノール100モル%。
- 3 フィルムは、例1Gの粉砕ポリエステルから240°Cにおいてプレスされた。得られたフィルムは0.575 dl/gのインヘレント粘度値を有していた。
- 4 フィルムは、例1Hの粉砕ポリエステルから240°Cにおいてプレスされた。得られたフィルムは0.652 dl/gのインヘレント粘度値を有していた。

【0373】

前記表中、Aは、イソフタル酸であり；

Bは、エチレングリコールであり；

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

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

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

【0374】

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

【0375】

表Iに示したポリエステル製造について、以下に記載する。

例1A

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

【0376】

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

【0377】

例1B

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

【0378】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した500mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル77.68g、1, 4 - シクロヘキサジメタノール50.77g、エチレングリコール27.81g及びジブチル錫オキシド0.0433gの混合物を入れた。このフラスコを、既に200に加熱してあるWood金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して200RPMに設定した。フラスコの内容物を200で60分間加熱し、次いで温度を5分にわたって210まで徐々に上昇させた。反応混合物を210に120分間保持し、次いで30分で280まで昇温させた。280に達したら、フラ

10

20

30

40

50

スコ内部の圧力が100 mmHgに達するまで次の5分間にわたって徐々に真空を適用した。フラスコ内部の圧力を、次の10分間にわたって0.3 mmHgまで更に低下させた。0.3 mmHgの圧力を合計90分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は87.7、インヘレント粘度は0.71 dL/gであった。NMR分析は、ポリマーがエチレングリコール残基19.8モル%から成ることを示した。

【0379】

例1C

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

【0380】

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

【0381】

例1D

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

【0382】

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

【0383】

例1E

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

【0384】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した500 mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル81.3 g、1,4-シクロヘキサジメタノール42.85 g、エチレングリコール34.44 g及びジブチル錫オキシド0.0419 gの混合物を入れた。こ

のフラスコを、既に200 に加熱してあるWood金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して200 RPMに設定した。フラスコの内容物を200 で60分間加熱し、次いで温度を5分にわたって210 まで徐々に上昇させた。反応混合物を210 に120分間保持し、次いで30分で280 まで昇温させた。280 に達したら、フラスコ内部の圧力が100 mmHgに達するまで次の5分間にわたって徐々に真空を適用した。フラスコ内部の圧力を、次の10分間にわたって0.3 mmHgまで更に低下させた。0.3 mmHgの圧力を合計90分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は82.1、インヘレント粘度は0.64 dL/gであった。NMR分析は、ポリマーがエチレングリコール残基34.5モル%から成ることを示した。

【0385】

例1F

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

【0386】

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

【0387】

例1G

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

【0388】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した500mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル77.68g、1,4-シクロヘキサジメタノール48.46g、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール20.77g及びジブチル錫オキシド0.046gの混合物を入れた。このフラスコを、既に210 に加熱してあるWood金属浴に入れた。攪拌速度は、実験全体を通して200 RPMに設定した。フラスコの内容物を210 で3分間加熱し、次いで温度を30分にわたって260 まで徐々に上昇させた。反応混合物を260 に120分間保持し、次いで、30分で290 まで昇温させた。290 に達したら、フラスコ内部の圧力が100 mmHgに達するまで次の5分間にわたって徐々に真空を適用し、攪拌速度も100 RPMまで低下させた。フラスコ内部の圧力を、次の5分間にわたって0.3 mmHgまで更に低下させ、攪拌速度を50 RPMまで低下させた。0.3 mmHgの圧力を合計60分間保持して、過剰の未

10

20

30

40

50

反応ジオールを除去した。溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色のポリマーが得られ、ガラス転移温度は103、インヘレント粘度は0.65 dL/gであった。NMR分析は、ポリマーが1,4-シクロヘキサジメタノール残基85.7モル%及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基14.3モル%から成ることを示した。

【0389】

例 1 H

この例は、目標組成がテレフタル酸ジメチル残基100モル%、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基(シス/トランス5/95)20モル%及び1,4-シクロヘキサジメタノール残基(シス/トランス31/69)80モル%であるコポリエステルの製造を示す。

10

【0390】

窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した500mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル77.68g、1,4-シクロヘキサジメタノール48.46g、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール20.77g及びジブチル錫オキシド0.046gの混合物を入れた。このフラスコを、既に210に加熱してあるWood金属浴に入れた。攪拌速度を、実験の初めに200RPMに設定した。フラスコの内容物を210で3分間加熱し、次いで温度を30分にわたって260まで徐々に上昇させた。反応混合物を260に120分間保持し、次いで、30分で290まで昇温させた。290に達したら、次の5分間にわたって真空を安定値100mmHgで徐々に適用し、攪拌速度も100RPMまで低下させた。フラスコ内部の圧力を、次の5分間にわたって0.3mmHgの安定値まで更に低下させ、攪拌速度を50RPMまで低下させた。この圧力を合計60分間保持して、過剰の未反応ジオールを除去した。真空系は前記安定値に達しなかったが、溶融粘度が高く、目視によって明澄で且つ無色の、99のガラス転移温度及び0.73 dL/gのインヘレント粘度を有するポリマーを生成するのに十分な真空を生じることが認められた。NMR分析は、ポリマーが1,4-シクロヘキサジメタノール残基85モル%及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基15モル%から成ることを示した。

20

【0391】

例 2

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

30

【0392】

2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールをベースとするコポリエステルを下記のようにして製造した。1,4-シクロヘキサジメタノールのシス/トランス比は、全てのサンプルについて約31/69であった。エチレングリコール及び1,4-シクロヘキサジメタノールをベースとするコポリエステルは市販ポリエステルであった。例2Aのコポリエステル(Eastar PCTG 5445)は、Eastman Chemical Co.から入手した。例2Bのコポリエステルは、Eastman Chemical Co.から商品名Spectarとして入手した。例2C及び2Dは、例1Aに記載した方法を手直した後で、パイロットプラント規模で(それぞれ15lbのバッチ)製造し、以下の表IIに記載したインヘレント粘度及びガラス転移温度を有していた。例2Cは、300ppmの目標錫量(ジブチル錫オキシド)を用いて製造した。最終生成物は295ppmの錫を含んでいた。例2Cのポリエステルに関するカラー値は、 $L^* = 77.11$; $a^* = -1.50$; 及び $b^* = 5.79$ であった。例2Dは、300ppmの目標錫量(ジブチル錫オキシド)を用いて製造した。最終生成物は307ppmの錫を含んでいた。例2Dのポリエステルに関するカラー値は、 $L^* = 66.72$; $a^* = -1.22$; 及び $b^* = 16.28$ であった。

40

【0393】

50

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

【 0 3 9 4 】

所定のサンプルについて、アイゾッド衝撃強度は短い温度幅で主要な遷移を受ける。例えば、エチレングリコール 3 8 モル% をベースとするコポリエステルのアイゾッド衝撃強度は、1 5 ~ 2 0 においてこの遷移を受ける。この遷移温度は破壊モードの変化と関連し；脆性 / 低エネルギー破壊はより低温において、延性 / 高エネルギー破壊はより高温において起こる。遷移温度は脆性 - 延性遷移温度 T_{bd} と示され、靱性の尺度である。 T_{bd} を表 I I に報告し、図 2 にモノマーのモル% に対してプロットしてある。

【 0 3 9 5 】

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

【 0 3 9 6 】

【表 3】

表 1-1
ノック付きアイソッド衝撃エネルギー (ft-lb/in)

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

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

NA = 入手不可

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

10

20

30

40

50

【0397】

例 3 (比較例)

この例は、100%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール

をベースとするポリエステルが遅い半結晶化時間を有することを示す。

【0398】

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

【0399】

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

【0400】

【表 4】

表 I I I
半結晶化時間 (分)

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

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

【0401】

例 4 (比較例)

テレフタル酸残基 100 モル%、1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基 80 モル% 及び 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール残基 20 モル% の目標組成で製造されたポリエステルを含むシートを、3.5 インチ軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押し出し、厚さ 177 mil に合わせ、次いで種々のシートを適当な大きさに切断した。インヘレント粘度及びガラス転移温度は 1 枚のシートについて測定した。シートのインヘレント粘度は 0.69 dl/g であることが測定された。シートのガラス転移温度は 106 であることが測定された。次いで、シートを相対湿度 50% 及び 60 において 2 週間状態調整した。続いて、シートを Brown 熱成形機を用いて絞り比 (draw ratio) 2.5 : 1 の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて 70 / 60 / 60% の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞り (draw) を計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積) ÷ (この一連の実験において得られる最大成形品体積 (例 G)) として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし (N)、低 (L) 又は高 (H) と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくてもシートが少なくとも 95% の絞りを有し且つふくれがないことからわかるように、ガラス転移温度が 106 のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

【0402】

【表 5】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	86	145	501	64	N
B	100	150	500	63	N
C	118	156	672	85	N
D	135	163	736	94	N
E	143	166	760	97	N
F	150	168	740	94	L
G	159	172	787	100	L

10

【0403】

例 5 (比較例)

テレフタル酸残基 100 モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール残基 80 モル% 及び 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール残基 20 モル% の目標組成で製造されたポリエステルを含むシートを、3.5 インチ軸スクリーウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押し出し、厚さ 177 mil に合わせ、次いで種々のシートを適当な大きさに切断した。インヘレント粘度及びガラス転移温度は 1 枚のシートについて測定した。シートのインヘレント粘度は 0.69 dl/g であることが測定された。シートのガラス転移温度は 106 であることが測定された。次いで、シートを相対湿度 100% 及び 25 で 2 週間状態調整した。続いて、シートを Brown 熱成形機を用いて絞り比 2.5 : 1 の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて 60 / 40 / 40% の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積) ÷ (この一連の実験において得られる最大成形品体積 (例 G)) として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし (N)、低 (L) 又は高 (H) と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくても少なくとも 95% の絞りを有し且つふくれがないシートが製造されることからわかるように、ガラス転移温度が 106 のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

20

30

【0404】

【表 6】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	141	154	394	53	N
B	163	157	606	82	N
C	185	160	702	95	N
D	195	161	698	95	N
E	215	163	699	95	L
F	230	168	705	96	L
G	274	174	737	100	H
H	275	181	726	99	H

10

【0405】

例 6 (比較例)

Kelvix 201 から成るシートを、3.5 インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。Kelvix は、PCTG (Eastman Chemical Co. 製の Eastar; テレフタル酸残基 100 モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール残基 62 モル% 及びエチレングリコール残基 38 モル% を有する) 69.85%; PC (ビスフェノール A ポリカーボネート) 30%; 及び Weston 619 (Crompton Corporation によって販売されている安定剤) 0.15% から成るブレンドである。シートは連続的に押出し、厚さ 177 mil に合わせ、次いで種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は 1 枚のシートについて測定し、100 であった。次いで、シートを相対湿度 50% 及び 60% において 2 週間状態調整した。続いて、シートを Brown 熱成形機を用いて絞り比 2.5 : 1 の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて 70 / 60 / 60% の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積) ÷ (この一連の実験において得られる最大成形品体積 (例 E)) として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし (N)、低 (L) 又は高 (H) と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくても少なくとも 95% の絞りを有し且つふくれがないシートが製造されることからわかるように、ガラス転移温度が 100 のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

20

30

【0406】

【表 7】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	90	146	582	75	N
B	101	150	644	83	N
C	111	154	763	98	N
D	126	159	733	95	N
E	126	159	775	100	N
F	141	165	757	98	N
G	148	168	760	98	L

10

【0407】

例 7 (比較例)

Kelvx 201 から成るシートを、3.5 インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押し出し、厚さ 177 mil に合わせ、次いで種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は 1 枚のシートについて測定し、100 であ

った。次いで、シートを相対湿度 100% 及び 25% で 2 週間状態調整した。続いて、シートを Brown 熱成形機を用いて絞り比 2.5 : 1 の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて 60 / 40 / 40% の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積) ÷ (この一連の実験において得られる最大成形品体積 (例 H)) として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし (N)、低 (L) 又は高 (H) と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくても 95% 超の絞りを有し且つふくれがないシートが製造されることからわかるように、ガラス転移温度が 100 のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

20

30

【0408】

【表 8】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	110	143	185	25	N
B	145	149	529	70	N
C	170	154	721	95	N
D	175	156	725	96	N
E	185	157	728	96	N
F	206	160	743	98	L
G	253	NR	742	98	H
H	261	166	756	100	H

40

NR = 記録せず

50

【0409】

例8 (比較例)

PCTG 25976 (テレフタル酸残基100モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール残基62モル%及びエチレングリコール残基38モル%)から成るシートを、3.5インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押し出し、厚さ118milに合わせ、次いで種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は1枚のシートについて測定し、87であった。次いで、シートを相対湿度50%及び60において4週間状態調整した。水分レベルは0.17重量%であることが測定された。続いて、シートをBrown熱成形機を用いて絞り比2.5:1の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて70/60/60%の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積)÷(この一連の実験において得られる最大成形品体積(例A))として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし(N)、低(L)又は高(H)と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくても95%超の絞りを有し且つふくれがないシートが製造されることからわかるように、ガラス転移温度が87のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

10

20

【0410】

【表9】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	102	183	816	100	N
B	92	171	811	99	N
C	77	160	805	99	N
D	68	149	804	99	N
E	55	143	790	97	N
F	57	138	697	85	N

30

50

【0411】

例9 (比較例)

Teijin L-1250ポリカーボネート(ビスフェノール-Aポリカーボネート)20重量%、PCTG 25976 79.85重量%及びWeston 6190.15重量%から成る混和性ブレンドを、1.25インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。次いで、このブレンドから成るシートを、3.5インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートを連続的に押し出し、厚さ118milに合わせ、次いで種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は1枚のシートについて測定し、94であった。次いで、シートを相対湿度50%及び60において4週間状態調整した。水分レベルは0.25重量%であることが測定された。続いて、シートをBrown熱成形機を用いて絞り比2.5:1の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて70/60/60%の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積)÷(この一連の実験において得られる最大成形品体積(例A))として計算した。熱成形品を全てのふくれについて

40

50

目視検査し、ふくれ度をなし(N)、低(L)又は高(H)と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくても95%超の絞りを有し且つふくれがないシートが製造されることからわかるように、ガラス転移温度が94のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

【0412】

【表10】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	92	184	844	100	H
B	86	171	838	99	N
C	73	160	834	99	N
D	58	143	787	93	N
E	55	143	665	79	N

10

【0413】

例10(比較例)

Teijin L-1250ポリカーボネート30重量%、PCTG 25976 69.85重量%及びWeston 619 0.15重量%から成る混和性ブレンドを、1.25インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。次いで、このブレンドから成るシートを、3.5インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押し出し、厚さ118milに合わせ、次に種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は1枚のシートについて測定し、99であった。次いで、シートを相対湿度50%及び60において4週間状態調整した。水分レベルは0.25重量%であることが測定された。続いて、シートをBrown熱成形機を用いて絞り比2.5:1の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて70/60/60%の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、 $(\text{成形品の体積}) \div (\text{この一連の実験において得られる最大成形品体積(例A)})$ として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし(N)、低(L)又は高(H)と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくても95%超の絞りを有し且つふくれがないシートが製造されることからわかるように、ガラス転移温度が99のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

20

30

【0414】

【表 1 1】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	128	194	854	100	H
B	98	182	831	97	L
C	79	160	821	96	N
D	71	149	819	96	N
E	55	145	785	92	N
F	46	143	0	0	NA
G	36	132	0	0	NA

NA=適用せず。ゼロの値は、金型中に入らなかった（おそらく、低温になりすぎたため）ためにシートが形成されなかったことを示す。

【0415】

例 1 1 (比較例)

Teijin L-1250 ポリカーボネート 40 重量%、PCTG 25976 59.85 重量% 及び Weston 619 0.15 重量% から成る混和性ブレンドを、1.25 インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。次いで、このブレンドから成るシートを、3.5 インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押し出し、厚さ 118 mil に合わせ、次に種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は 1 枚のシートについて測定し、105 であった。次いで、シートを相対湿度 50% 及び 60% において 4 週間状態調整した。水分レベルは 0.265 重量% であることが測定された。続いて、シートを Brown 熱成形機を用いて絞り比 2.5 : 1 の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて 70 / 60 / 60% の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積) ÷ (この一連の実験において得られる最大成形品体積 (例 8A ~ 8E)) として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし (N)、低 (L) 又は高 (H) と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくても 95% 超の絞りを有し且つふくれがないシートが製造されることからわかるように、ガラス転移温度が 105 のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

【0416】

10

20

30

【表 1 2】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	111	191	828	100	H
B	104	182	828	100	H
C	99	179	827	100	N
D	97	177	827	100	N
E	78	160	826	100	N
F	68	149	759	92	N
G	65	143	606	73	N

10

【0417】

例 1 2 (比較例)

Teijin L-1250ポリカーボネート50重量%、PCTG 25976 49.85重量%及びWeston 6190.15重量%から成る混和性ブレンドを、1.25インチの一軸スクルー押出機を用いて製造した。シートを連続的に押し出し、厚さ118milに合わせ、次に種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は1枚のシートについて測定し、111であった。次いで、シートを相対湿度50%及び60%において4週間状態調整した。水分レベルは0.225重量%であることが測定された。続いて、シートをBrown熱成形機を用いて絞り比2.5:1の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて70/60/60%の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積) ÷ (この一連の実験において得られる最大成形品体積(例A~D))として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし(N)、低(L)又は高(H)と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させなくても95%超の絞りを有し且つふくれがないシートが製造されることからわかるように、ガラス転移温度が111のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができることを示している。

20

30

【0418】

【表 1 3】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	118	192	815	100	H
B	99	182	815	100	H
C	97	177	814	100	L
D	87	171	813	100	N
E	80	160	802	98	N
F	64	154	739	91	N
G	60	149	0	0	NA

NA=適用せず。ゼロの値は、金型中に入らなかった（おそらく、低温になりすぎたため）ためにシートが形成されなかったことを示す。

【0419】

例 1 3 (比較例)

Teijin L-1250 ポリカーボネート 60 重量%、PCTG 25976 39.85 重量% 及び Weston 619 0.15 重量% から成る混和性ブレンドを、1.25 インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。次いで、このブレンドから成るシートを、3.5 インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押し出し、厚さ 118 mil に合わせ、次に種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は 1 枚のシートについて測定し、117 であった。次いで、シートを相対湿度 50% 及び 60% において 4 週間状態調整した。水分レベルは 0.215 重量% であることが測定された。続いて、シートを Brown 熱成形機を用いて絞り比 2.5 : 1 の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて 70 / 60 / 60% の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積) ÷ (この一連の実験において得られる最大成形品体積 (例 A)) として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし (N)、低 (L) 又は高 (H) と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させることなしには 95% 超の絞りを有し且つふくれがないシートを製造できないことからわかるように、ガラス転移温度が 117 のこれらの熱可塑性シートが以下に示した条件下で熱成形することができないことを示している。

【0420】

10

20

30

【表 1 4】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	114	196	813	100	H
B	100	182	804	99	H
C	99	177	801	98	L
D	92	171	784	96	L
E	82	168	727	89	L
F	87	166	597	73	N

10

【0421】

例 1 4 (比較例)

Teijin L-1250 ポリカーボネート 65 重量%、PCTG 25976 34.85 重量% 及び Weston 6190.15 重量% から成る混和性ブレンドを、1.25 インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。次いで、このブレンドから成るシートを、3.5 インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押し出し、厚さ 118 mil に合わせ、次に種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は 1 枚のシートについて測定し、120 °C であった。次いで、シートを相対湿度 50% 及び 60% において 4 週間状態調整した。水分レベルは 0.23 重量% であることが測定された。続いて、シートを Brown 熱成形機を用いて絞り比 2.5 : 1 の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて 70 / 60 / 60% の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積) ÷ (この一連の実験において得られる最大成形品体積 (例 A)) として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし (N)、低 (L) 又は高 (H) と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させることなしには 95% 超の絞りを有し且つふくれがないシートを製造できないことからわかるように、ガラス転移温度が 120 °C のこれらの熱可塑性シートは以下に示した条件下で熱成形することができないことを示している。

20

30

【0422】

【表 1 5】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	120	197	825	100	H
B	101	177	820	99	H
C	95	174	781	95	L
D	85	171	727	88	L
E	83	166	558	68	L

40

【0423】

例 1 5 (比較例)

50

Teijin L-1250ポリカーボネート70重量%、PCTG 25976 29.85重量%及びWeston 6190.15重量%から成る混和性ブレンドを、1.25インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。次いで、このブレンドから成るシートを、3.5インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押出し、厚さ118milに合わせ、次に種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は1枚のシートについて測定し、123であった。次いで、シートを相対湿度50%及び60%において4週間状態調整した。水分レベルは0.205重量%であることが測定された。続いて、シートをBrown熱成形機を用いて絞り比2.5:1の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて70/60/60%の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積)÷(この一連の実験において得られる最大成形品体積(例A及びB))として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし(N)、低(L)又は高(H)と評価した。以下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させることなしには95%超の絞りを有し且つふくれがないシートを製造できないことからわかるように、ガラス転移温度が123のこれらの熱可塑性シートは以下に示した条件下で熱成形することができないことを示している。

【0424】

【表16】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	126	198	826	100	H
B	111	188	822	100	H
C	97	177	787	95	L
D	74	166	161	19	L
E	58	154	0	0	NA
F	48	149	0	0	NA

NA=適用せず。ゼロの値は、金型中に入らなかった(おそらく、低温になりすぎたため)ためにシートが形成されなかったことを示す。

【0425】

例16(比較例)

Teijin L-1250ポリカーボネートから成るシートを、3.5インチの一軸スクリュウ押出機を用いて製造した。シートは連続的に押出し、厚さ118milに合わせ、次に種々のシートを適当な大きさに切断した。ガラス転移温度は1枚のシートについて測定し、149であった。次いで、シートを相対湿度50%及び60%において4週間状態調整した。水分レベルは0.16重量%であることが測定された。続いて、シートをBrown熱成形機を用いて絞り比2.5:1の雌型中に熱成形した。熱成形オープンヒーターは、上部加熱のみを用いて70/60/60%の出力に設定した。以下の表中に示すように、成形品の品質に対するシート温度の影響を判定するために、シートはオープン中に種々の時間放置した。成形品の品質は、熱成形品の体積を測定し、絞りを計算し、熱成形品を目視検査することによって判定した。絞りは、(成形品の体積)÷(この一連の実験において得られる最大成形品体積(例A))として計算した。熱成形品を全てのふくれについて目視検査し、ふくれ度をなし(N)、低(L)又は高(H)と評価した。以

下の結果は、熱成形前にシートを予備乾燥させることなしには95%超の絞りを有し且つふくれがないシートを製造できないことからわかるように、ガラス転移温度が149のこれらの熱可塑性シートは以下に示した条件下で熱成形することができないことを示している。

【0426】

【表17】

例	熱成形条件		成形品の品質		
	加熱時間 (s)	シート温度 (°C)	成形品の体積 (mL)	絞り (%)	ふくれ (N, L, H)
A	152	216	820	100	H
B	123	193	805	98	H
C	113	191	179	22	H
D	106	188	0	0	H
E	95	182	0	0	NA
F	90	171	0	0	NA

NA=適用せず。ゼロの値は、金型中に入らなかった（おそらく、低温になりすぎたため）ためにシートが形成されなかったことを示す。

【0427】

例17

この例は、加工中のポリエステルメルトの安定性を改善する、少なくとも1種の熱安定剤、その反応生成物及びそれらの混合物を含むポリエステルの製造を示す。

【0428】

100モル%のテレフタル酸ジメチル(DMT)、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール(TMCD)から以下のようにして、種々のポリエステルを製造した。この例の実験に関するTMCDのモル%を以下の表IVに報告する。グリコールの残りはCHDMである。DMTはCape Industriesから購入し、CHDM(min.98%)及びTMCD(min.98%)はEastman Chemical Companyから購入した。錫化合物は、ジメチル錫オキシド(Strem Chemical Co.又はGelest, Inc.製)又はブチル錫-トリス-2-エチルヘキサノエート(Aldrich又はArkema製)であった。燐化合物は、燐酸トリフェニル(TPP, Aldrich(98%)又はFERRO, Corp.製)であった。以下に特に示さない限り、燐の供給源は、他のポリエステル試薬と共に予め添加した。CHDMのシス/トランス比は前述の通りであった。TMCDのシス/トランス比は表IVに報告してある。

【0429】

【表 18】

表 1 V
例 17 のポリエステル組成及びインヘレント粘度

例	メルト IV (dL/g)	TMCD (モル%)	シス TMCD (モル%)	Sn (ppm)	P (ppm) 理論値/測定値	Sn/P 実際の 重量比	最終 Pz 温度 (°C)
A	0.605	44.8	50.0	205 ¹	なし	*	290
B	0.583	44.4	51.9	201 ¹	なし	*	290
C	0.578	43.9	50.7	199 ¹	なし	*	290
D	0.607	44.9	50.5	199 ²	なし	*	290
E	0.437	44.5	52.0	200 ²	なし	*	290
F	0.292	44.8	51.9	190 ²	34/34	5.6	290
G	0.240	43.6	52.8	206 ¹	34/37	5.6	290
H	0.213	43.2	53.7	192 ²	34/49	3.9	290
I	0.585	45.1	50.2	191 ²	10/11	17.4	290
J	0.580	45.1	50.5	192 ¹	10/11	17.5	290
K	0.541	44.0	52.3	202 ²	19/20	10.1	290
L	0.595	45.3	50.6	198 ²	20/20	9.9	290
M	0.632	45.6	49.0	203 ²	20/22	9.2	265
N	0.577	46.2	50.1	196 ²	30/26	7.5	265
O	0.608	46.0	49.6	190 ¹	20/19	10.0	265
P	0.517	45.2	49.4	100 ²	10/10	10.0	265
Q	0.602	46.1	49.2	102 ²	10/10	10.2	265
R	0.740	19.0	51.7	190 ²	20/18	10.6	275

1 錫供給源としてブチル錫トリス-2-エチルヘキサノエートを使用

2 錫供給源としてジメチル錫オキシドを使用

【0430】

表 V のデータは、パイロットプラント又は工業規模で同じ条件を用いる場合には、比較例 A ~ D のポリマーメルトの安定性が許容されるとは考えられなかったことを示している。これに対して、適当な錫/燐比を有する実験は、規模の拡大されたプロセスに適当な安定なメルトを生成した。

【0431】

10

20

30

【表 19】

表 V
例 17 のポリエステル₂の性質

例	L*	a*	b*	メルトレベル 安定性	ポリマーの色の観察	ポリエステル中 のフォーム%	ポリエステル ₂ の 目視等級付け
A	82.50	-0.89	4.66	4	黄ばみ	34%	4
B	79.74	-0.75	4.89	4	黄ばみ	21%	4
C	78.64	-0.39	6.83	4	黄褐色がかった色	37%	4
D	85.44	-1.45	4.07	3	わずかな黄ばみ	27%	4
E	86.19	-1.04	3.94	3	良好な色：黄ばみなし	35%	4
F	89.17	-0.78	2.07	1	良好な色：黄ばみなし	12%	1
G	88.96	-1.00	3.76	1	わずかな黄ばみ	9%	1
H	88.92	-0.64	2.12	1	良好な色：黄ばみなし	9%	1
I	80.92	-1.02	3.22	2	良好な色：黄ばみなし	20%	3
J	82.10	-1.67	3.69	2	良好な色：黄ばみなし	22%	3
K	85.74	-0.81	2.46	1	NM	NM	NM
L	82.51	-1.03	2.56	1	良好な色：黄ばみなし	15%	2
M	85.54	-1.07	2.06	1	良好な色：黄ばみなし	22%	3
N	84.54	-0.71	1.07	1	良好な色：黄ばみなし	14%	2
O	85.03	-0.82	1.17	1	わずかな黄ばみ	14%	3
P	85.02	-0.87	1.59	1	わずかな黄ばみ	17%	2
Q	82.49	-0.86	1.09	1	良好な色：黄ばみなし	17%	2
R	85.27	-1.74	4.40	1	わずかな黄ばみ	24%	4
S	NA	NA	NA	NA	NA	35%	NA
T	NA	NA	NA	NA	NA	9%	NA

NM = 測定せず

【0432】

表 V に報告したメルトレベル安定性は、以下の等級に基づく。

【0433】

10

20

30

40

【表 2 0】

1. 安定なメルトレベル；わずかな排ガス発生（過剰のグリコールがゆっくりと熱によって気化する従来のポリエステルと同様）
2. 比較的安定なメルトレベルであるが、前記1に比較して更なる若干の空隙／気泡
3. 真空レベル時に不安定なメルトレベル；高空隙容量（メルトの全体積を増加させる気泡）を生じるひどい発泡と泡立ち；不安定な排ガス発生；攪拌速度の調整によって又は攪拌機をメルトレベルより上にしてフォームを押し下げ且つ壊すことによってのみ、フラスコからのオーバーフローが回避されたメルトレベルサージ。不安定すぎて、信頼性のある規模拡大ができない。
4. 真空レベル時に極めて不安定なメルトレベル；高空隙容量（メルトの全体積を増加させる気泡）を生じる過度の発泡及び泡立ち；不安定な排ガス発生；フラスコからオーバーフローし且つ真空系においてメルト／フォームをしばしばガス空間に押し込んだメルトレベルサージ；ランを完了させるのが不可能であることが多かった（このレベルの安定性では、二重反復試験のランの50%以下しか完了できなかった）。

10

【0434】

表Vに報告した目視等級付けは、以下の等級に基づく。

20

【0435】

【表 2 1】

等級付け	説明
1	気泡はほとんどなし：溶融ポリマーを透かして見ることができる
2	わずかな気泡：ポリマーを通る視界を遮るのに充分であるが、ポリマー体積を大幅に増加させるほどではない気泡
3	多数の気泡：ポリマーの体積は気泡によって影響される
4	極めて密度の高いフォーム：ポリマーの体積は、多数の気泡によって大きく影響される

30

【0436】

例17S及び例17Tは比較例である。例17Sは、燐熱安定剤を用いずに以下の例20Aと同様にして製造した、IVが0.54 dL/gであり且つテレフタル酸残基100モル%、TMCD残基43.8モル%及びCHDM酸残基56.2モル%を含むポリエステルを示す。このポリエステルは、ブチル錫トリス-2-エチルヘキサノエートを錫触媒供給源（Sn = 216 ppm）として用いて、最終仕上げ機温度290で製造したものであり、 $L^* = 60.97$ 、 $b^* = 9.02$ 及び $a^* = -0.89$ のカラー値を有する。例17Tは、テレフタル酸残基65モル%、イソフタル酸残基35モル%及び1,4-シクロヘキサジメタノール残基100モル%を含む市販Kelvixポリマーである。

40

【0437】

この例のポリエステルは、攪拌機並びに必要な場合には窒素パージと真空の両方を可能にするポリマーヘッドを装着した500ml丸底フラスコ中で製造した。0.4モル（ポリマー反復単位 = 274 g / モル）のランに関して原料をフラスコ中に量り入れた：DMT 0.400モル（77.6 g）、CHDM 0.224モル（32.3 g）及びTMCD 0.256モル（36.8 g）並びにブチル錫トリス-2-エチルヘキサノエート 0.112 g又はジメチル錫オキシド 0.0314 g（表IVに報告したように）。これによって、最終ポリマー中の錫金属は約200 ppmとなったが、Sn 100 ppmの

50

ような他の目標濃度についてはそれ相応に変更を加えた。目標 T M C D 濃度が 20 モル % である例 17 R のポリエステルを生成するためには、T M C D 及び C H D M の量をそれ相応に変更した。

【0438】

グリコール / 酸比は 1.2 / 1 であり、過剰は 2 % が C H D M であり、この 20 % の過剰の残りは T M C D であった。触媒をフラスコ中に固体又は液体として量り入れた。磷酸トリフェニルを固体として、各実験について表 I V に列挙した量でフラスコ中に量り入れた。例 17 N の製造においては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 100 ppm (液体として 0.0109 g) を用いた。

【0439】

整定値及びデータ収集は、C a m i l e プロセス制御システムによって容易にした。反応体が溶融したら、以下の対応する C a m i l e シーケンスに示されるようにして、撹拌を開始し、ゆっくりと増加させた。反応器の温度は、また、実行時間につれて徐々に上昇した。

【0440】

エステル交換及び重縮合反応を同じ 500 ml フラスコ中で実施した。例 17 A 及び例 17 B のポリエステルの加工時には、撹拌機のブレードをメルトの上部まで移動させて、フォーム層を押さえつけた。各例に関する、C a m i l e ソフトウェアによって制御された温度 / 圧力 / 撹拌速度シーケンスを、以下の表に報告する。この例の実験に関する最終重合温度 (P z 温度) は 265 ~ 290 の範囲であった。これは表 I V に報告してある。

【0441】

【表 22】

例 17 A ~ 例 17 L に関する C a m i l e シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	撹拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	5	245	760	50
12	30	265	760	50
13	3	265	90	50
14	110	290	90	50
15	5	290	6	25
16	110	290	6	25
17	2	290	400	0
18	1	300	760	0

【0442】

【表 2 3】

例17M~例17Oに関するCamilleシーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	3	245	375	50
12	30	245	375	50
13	3	250	20	50
14	30	250	20	50
15	3	255	5	25
16	110	255	5	25
17	3	265	1	25
18	110	265	1	25
19	2	265	400	0
20	1	265	760	0

10

20

30

【0443】

【表 2 4】

例 1 7 P に関する Camille シーケンス
 粘度拘束シーケンス, 低真空

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	3	245	375	50
12	30	245	375	50
13	3	250	20	50
14	30	250	20	50
15	3	255	5	25
16	110	255	5	25
17	3	265	0.2	25
18	110	265	0.2	25
19	2	265	400	0
20	1	265	760	0

10

20

30

【 0 4 4 4 】

【表 2 5】

例 1 7 Q に関する C a m i l l e シーケンス
 粘度拘束シーケンス, 低真空

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	3	245	375	50
12	30	245	375	50
13	3	250	20	50
14	30	250	20	50
15	3	255	3	25
16	110	255	3	25
17	3	265	0.2	25
18	110	265	0.2	25
19	2	265	400	0
20	1	265	760	0

10

20

30

【 0 4 4 5 】

【表 2 6】

例 1 7 R に関する Camille シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	245	760	100
10	5	260	760	50
11	3	260	375	50
12	30	260	375	50
13	3	260	20	50
14	30	260	20	50
15	3	265	5	25
16	110	265	5	25
17	3	275	1	25
18	110	275	1	25
19	2	275	400	0
20	1	275	760	0

10

20

30

40

【0446】

例 1 8

この例は、加工中のポリエステルメルトの安定性を改善する、例 1 7 とは異なるプロセス条件を用いた、少なくとも 1 種の熱安定剤、その反応生成物及びそれらの混合物を含むポリエステルの製造を示す。

【0447】

100 モル%の DMT、CHDM 及び TMCD から以下のようにして、種々のポリエステルを製造した。この例の実験に関する TMCD のモル%を以下の表 VI に報告する。グリコールの残りは CHDM である。DMT、CHDM 及び TMCD は例 1 7 の場合と同じ起源のものであった。触媒は、ジメチル錫オキシド (Strem Chemical Co., Batch B4058112)、ブチル錫 - トリス - 2 - エチルヘキサノエート (Aldrich, Batch 06423CD 又は Arkema) 又はジブチル錫オキシド (Arkema) であった。熱安定剤は、燐酸トリフェニルであり、これも例 1 7 と同一起源のものであった。以下に特に示さない限り、燐の供給源は、他のポリエステル試薬と共に予め添加した。CHDM のシス/トランス比は前述の通りであった。TMCD のシス/トランス比は表 VI に報告してある。例 1 8 A 及び例 1 8 E のポリエステルは TPP を用いずに製造した。

【0448】

【表 27】

表 V I
例 18 のポリエステル組成及びインヘレント粘度

例	メルト IV (dL/g)	TMCD (モル%)	シス TMCD (モル%)	Sn (ppm)	P (ppm) 理論値/測定値	Sn/P 実際の 重量比	最終 Pz 温度 (°C)
A	0.548	46.3	50.1	190 ³	なし	*	290
B	0.696	45.3	49.3	193 ²	10/9	21.4	275
C	0.597	45.1	50.4	199 ²	20/18	11.1	275
D	0.547	45.6	50.4	195 ²	30/27	7.2	275
E	0.714	45.4	49.9	198 ²	なし	*	265
F	0.731	44.5	48.0	188 ²	30/25	7.5	265
G	0.727	44.7	48.5	203 ²	30/26	7.8	265
H	0.645	44.0	51.0	55 ²	7.5/8	6.9	265
I	0.605	43.3	48.6	55 ²	7.5/8	6.9	265
J	0.711	46.1	48.6	196 ²	20/17	11.5	275
K	0.721	45.8	48.8	193 ²	20/17	11.4	275

- 1 錫供給源としてブチル錫トリス-2-エチルヘキサノエートを使用
- 2 錫供給源としてジメチル錫オキシドを使用
- 3 錫供給源としてジブチル錫オキシドを使用

【0449】

表 V I I のデータは、以下に報告するように、特に最終ポリマー温度、反応器内で作られる真空の速度、真空下の時間のようなプロセス条件を変更することによって、ポリマーメルトの安定性を向上させることができることを示している。表 V I I に報告したメルトレベル安定性及び目視等級付けは、例 17 に開示した等級に基づく。

【0450】

10

20

30

【表 28】

表 V I I
例 18 のポリエステル の性質

例	L*	a*	b*	メルトレベ 安定性	ポリマーの色の観察	ポリエステル中 のフォーム%	ポリエステルの 目視等級付け
A	83.55	-0.93	2.44	2	わずかな黄ばみ	30%	4
B	84.39	-1.48	3.89	1	良好な色：黄ばみなし	29%	4
C	84.46	-0.98	1.82	1	わずかな黄ばみ	21%	2
D	86.30	-0.75	1.27	1	良好な色：黄ばみなし	17%	2
E	85.60	-1.20	2.68	3	黄ばみ	38%	4
F	83.88	-0.97	1.64	1	わずかな黄ばみ	12%	1
G	85.76	-0.92	2.03	1	わずかな黄ばみ	12%	2
H	84.40	-0.98	1.61	1	良好な色：黄ばみなし	NM	1
I	84.88	-0.63	0.99	1	わずかな黄ばみ	11%	1
J	85.01	-1.02	1.77	1	わずかな黄ばみ	18%	3
K	84.13	-0.93	1.56	1	わずかな黄ばみ	25%	4

NM = 測定せず

10

20

30

40

50

【0451】

例 18 A

500 ml の丸底フラスコに、DMT 0.4 モル (77.6 g)、CHDM 0.2
24 モル (32.3 g)、TMCD 0.256 モル (36.8 g) 及びジブチル錫オキ
シド 0.0460 g を装入した。フラスコに、ステンレス鋼攪拌機、並びに窒素パー
ジと真空機能の両方を可能にするポリマーヘッドを装着した。フラスコを 200 の Be
l m o n t 金属浴中に浸漬し、内容物が溶融するまで 25 RPM において攪拌した。攪拌を 2
00 RPM まで増加させ、これらの条件を 3 時間 15 分保持した。温度を 220 まで上

昇させ、これらの条件を更に30分間保持した。温度を20分にわたって290 まで上昇させた。290 に達したら、圧力を大気圧から0.3の整定値(S P)まで15分にわたって低下させた。粘度が少なくとも15R P Mまで増加したら、撹拌を減少させた。測定された最低真空読み取り値は0.70であり(S Pは0.3であったにもかかわらず)、真空下の総時間は30分であった。

【0452】

この例の他のポリエステルは、撹拌機並びに必要な場合に窒素パージと真空の両方を可能にするポリマーヘッドを装着した500ml丸底フラスコ中で製造した。0.4モル(ポリマー反復単位=274g/モル)のランに関して原料をフラスコ中に量り入れた：D M T 0.400モル(77.6g)、C H D M 0.224モル(32.3g)及びT M C D 0.256モル(36.8g)並びにブチル錫トリス-2-エチルヘキサノエート0.112g、ジメチル錫オキシド0.0314g又はジブチル錫オキシド0.0460g(表V Iに報告したように)。これらの値は最終ポリマー中のS n 200ppmの目標濃度を想定する。他の目標濃度についてはそれに応じて調整した。この例中の各ポリエステルの実際の錫濃度は表V Iに報告してある。

10

【0453】

この例中の2つのランを除いた全てのランに関するグリコール/酸比は1.2/1であり、過剰は2%がC H D Mであり、この20%過剰の残りはT M C Dであった。例18Hのグリコール/酸比は1.1/1であり、過剰はT M C Dであった。例18Iのグリコール/酸比は1.05/1であり、過剰はT M C Dであった。触媒をフラスコ中に固体又は液体として量り入れた。燐酸トリフェニルを固体として、表V Iに列挙した量でフラスコ中に量り入れた。例18KにおけるT P Pは、後でメタノール溶液から添加した。

20

【0454】

整定値及びデータ収集は、C a m i l e プロセス制御システムによって容易にした。反応体が溶融したら、以下の対応するC a m i l e シーケンスに示されるようにして、撹拌を開始し、ゆっくりと増加させた。反応器の温度は、また、実行時間につれて徐々に上昇した。

【0455】

エステル交換及び重縮合反応を同じ500mlフラスコ中で実施した。各例に関する、C a m i l e ソフトウェアによって制御された温度/圧力/撹拌速度シーケンスを、以下の表に報告する。この例の実験に関する最終重合温度(P z 温度)は265~290 の範囲であった。これは表V Iに報告してある。

30

【0456】

【表 29】

例18B~例18Dに関するCamilleシーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	撹拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	32	250	375	50
12	30	255	375	50
13	3	255	50	50
14	30	260	50	50
15	3	265	15	25
16	110	265	15	25
17	3	270	2	25
18	110	275	2	25
19	2	275	400	0
20	1	275	760	0

10

20

【0457】

30

【表 3 0】

例 1 8 E に関する C a m i l e シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (t o r r)	攪拌 (R P M)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	3	245	375	50
12	30	245	375	50
13	3	250	20	50
14	30	250	20	50
15	3	255	5	25
16	110	255	5	25
17	3	265	1	25
18	110	265	1	25
19	2	265	400	0
20	1	265	760	0

10

20

【 0 4 5 8】

30

【表 3 1】

例 1 8 F 及び例 1 8 G に関する Camille シーケンス
 粘度拘束シーケンス、低真空

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	3	245	375	50
12	30	245	375	50
13	3	250	20	50
14	30	250	20	50
15	3	255	5	25
16	110	255	5	25
17	3	265	0.2	25
18	110	265	0.2	25
19	2	265	400	0
20	1	265	760	0

10

20

30

【 0 4 5 9 】

【表 3 2】

例 1 8 H 及び 例 1 8 I に関する Camille シーケンス
 粘度拘束シーケンス、低真空

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	3	245	375	50
12	30	245	375	50
13	3	250	20	50
14	30	250	20	50
15	3	255	3	25
16	110	255	3	25
17	3	265	1	25
18	110	265	1	25
19	2	265	400	0
20	1	265	760	0

10

20

30

【 0 4 6 0 】

【表 3 3】

例 1 8 J 及び例 1 8 K に関する Camille シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	撹拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	3	245	375	50
12	30	245	375	50
13	3	250	20	50
14	30	250	20	50
15	3	260	5	25
16	110	260	5	25
17	3	275	1	25
18	110	275	1	25
19	2	275	400	0
20	1	275	760	0

10

20

30

40

50

【0461】

例 1 9

この例は、種々の熱安定剤を用いたポリエステル製造と加工時のポリエステルメルトの安定性に対するそれらの影響を示す。

【0462】

100モル%のDMT並びに種々の濃度のCHDM及びTMCDから以下のようにして、種々のポリエステルを製造した。この例の実験に関するTMCDのモル%を以下の表XIIIに報告する。グリコールの残りはCHDMである。DMT、CHDM及びTMCDは例17の場合と同じ起源のものであった。触媒は、ジメチル錫オキシド (Strem Chemical Co., Batch B4058112) 又はブチル錫 - トリス - 2 - エチルヘキサノエート (Aldrich, Batch 06423CD) であった。熱安定剤は表XIIIに示してある。熱安定剤は、メルポール (Merpol) A (Dupont製のオクチルアルコール燐酸エステル混合物)、トリエチルホスフェート (Aldrich)、Irgafos 168 (トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート, Ciba Specialty Chemicals)、Deverphos 9228 (CAS# 154862-43-8, ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト, Dover)、Weston 619g (CAS# 85190-63-2, 2-プロパノール, 1,1',1"-ニトリロトリス-, と3,9-ビス(オクタデシルオキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカンとの混合物(2-propanol,1,1',1"-nitrilotris-,mixt. with 3,9-bis(octadecyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphapiro[5.5]undecane), GESC)、トリフェニルホスフィンオキシド (Aldrich)、トリフェニルホス

フェート (Aldrich 又は FERRO)、 NaH_2PO_4 (Aldrich)、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (Aldrich)、及び H_3PO_4 (Aldrich) から選択した。表 X I I に特に示さない限り、燐供給源は、他のポリエステル試薬と共に予め添加した。C H D M のシス/トランス比は前述の通りであった。T M C D のシス/トランス比は表 X I I I に報告してある。

【 0 4 6 3 】

【 表 3 4 】

表 X I I I

例 1 9 のポリエステル組成及びインヘレント粘度

例	メルト IV (dL/g)	TMCD (モル%)	シス TMCD (モル%)	Sn (ppm)	P (ppm) 理論値/測定値	Sn/P 実際の重量比	最終 Pz 温度 (°C)
A	0.564	45.7	49.7	211 ²	28/26	8.1	265
B	0.167	29.2	58.2	218 ²	28/39	5.6	265
C	0.647	45.2	49.2	195 ²	20/19	10.3	265
D	0.674	46.3	48.7	196 ²	20/18	10.9	265
E	0.700	45.6	49.4	195 ²	20/0	*	265
F	0.738	45.9	49.0	214 ²	20/8	26.8	265
G	0.672	46.4	49.7	192 ²	20/11	17.5	265
H	0.714	46.0	48.5	189 ²	20/7	27.0	265
I	0.73	42.3	45.1	212 ¹	0	*	265
J	0.58	44.4	44.5	209 ¹	28/27	7.7	265
K	0.53	43.4	45.0	213 ¹	28/28	7.6	265
L	0.69	44.3	44.4	209 ¹	28/20	10.5	265
M	0.61	43.7	45.4	211 ¹	28/25	8.4	265
N	0.76	43.9	44.4	200 ¹	28/20	10.0	265
O	0.66	44.6	44.3	58 ¹	0	*	265
P	0.6	42.4	44.7	60 ¹	7/7	8.6	265
Q	0.5	42.9	45.4	57 ¹	7/7	8.1	265
R	0.51	43.8	45.1	52 ¹	200/55 ⁴	0.9	265
S	0.64	44.0	44.4	58 ¹	200/71 ⁴	0.8	265

- 1 錫供給源としてブチル錫トリス-2-エチルヘキサノエートを使用
- 2 錫供給源としてジメチル錫オキシドを使用
- 3 錫供給源としてジブチル錫オキシドを使用
- 4 不溶性物質のためにポリマーは濁っている

【 0 4 6 4 】

表 I X のデータは、熱安定剤として種々の燐供給源を用いたポリマーメルトの安定性を示す。このデータは、燐酸エステルに加水分解されることが出来る燐化合物及び燐酸エステルが安定なメルト及び許容され得るポリエステル製品を提供することを示している。表 I X に報告したメルトレベル安定性及び目視等級付けは、例 1 7 に開示した等級に基づく。

【 0 4 6 5 】

【表 3 5】

表 1 X
例 1 9 のポリエステル の 性 質

例	L*	a*	b*	燐供給源	メルトレベル 安定性	ポリマーの色の観察	ポリエステル中 のフオーム%	ポリエステルの 目視等級付け
A	83.87	-1.09	1.61	Merpol A	1	NM	NM	NM
B	NM	NM	NM	H ₃ PO ₄	1	良好な色：黄ばみなし	7%	1
C	84.84	-0.94	1.40	Merpol A	1	良好な色：黄ばみなし	22%	3
D	85.86	-0.69	1.07	Merpol A (EEの後に添加)	1	わずかな黄ばみ	21%	3
E	83.77	-1.12	1.91	燐酸トリエチル	2	わずかな黄ばみ	25%	4
F	84.05	-2.06	8.66	燐酸トリエチル	2	黄褐色がかった色	22%	4
G	77.63	-0.82	3.33	Irgafos 168	3	NM	NM	NM
H	78.68	-0.83	3.34	Irgafos 168 (EEの後に添加)	3	黄褐色がかった色	24%	4
I	NM	NM	NM	なし	NN	わずかな黄ばみ	26%	4
J	NM	NM	NM	Deverphos 9228	NN	良好な色：黄ばみなし	21%	3
K	NM	NM	NM	Deverphos 9228	NN	NM	NM	NM
L	NM	NM	NM	Weston 619g	NN	良好な色：黄ばみなし	21%	4
M	NM	NM	NM	燐酸トリエニル	NN	わずかな黄ばみ	14%	2
N	NM	NM	NM	トリフェニルホス フィンオキシド	NN	わずかな黄ばみ	23%	3
O	NM	NM	NM	なし	NN	わずかな黄ばみ	19%	2
P	NM	NM	NM	燐酸トリエニル	NN	NM	NM	NM
Q	NM	NM	NM	燐酸トリエニル	NN	良好な色：黄ばみなし	10%	1
R	NM	NM	NM	NaH ₂ PO ₄	NN	良好な色：黄ばみなし	17%	1
S	NM	NM	NM	Zn ₃ (PO ₄) ₂	NN	良好な色：黄ばみなし	16%	2

EE=エステル交換；NM=測定せず；NN=確認せず
例Rのサンプルは濁っていたので、目視等級付けが低下した可能性がある。

10

20

30

40

50

【 0 4 6 6 】

例 1 9 A ~ 例 1 9 H

これらのポリエステルは以下のようにして製造した。窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸

留カラムを装着した500mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル77.6g(0.4モル)、1,4-シクロヘキサジメタノール32.3g(0.224モル)、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール36.8g(0.256モル)の混合物を入れた。この反応フラスコに触媒も加えた。触媒の量及び型は表V I I Iに詳述してある。燐化合物もこの反応フラスコに加えた。この例中の各実験についての燐化合物の理論量及び測定量は表V I I Iに詳述してある。フラスコを、既に200 に加熱してあるWood金属浴中に入れた。温度/圧力/攪拌速度シーケンスを各実験についてCamilleソフトウェアによって制御した。これを以下に報告する。記載したいくつかの場合(例19D及び例19H)においては、燐添加剤はエステル交換後に添加した。これは、対応するCamilleシーケンスの段階9の最後に相当する。

10

【0467】

例19I~例19S

これらのポリエステルは以下のようにして製造した。窒素注入口、金属攪拌機及び短蒸留カラムを装着した500mlフラスコ中に、テレフタル酸ジメチル77.6g(0.4モル)、1,4-シクロヘキサジメタノール33.31g(0.231モル)、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール35.91g(0.246モル)の混合物を入れた。このフラスコに触媒も加えた。触媒の量及び型は表V I I Iに詳述してある。燐供給源を、表V I I Iに列挙した量でフラスコには量り入れた。この表は、各実験についての燐化合物の理論量と測定量を含む。フラスコを、既に200 に加熱してあるWood金属浴中に入れた。各例についてCamilleソフトウェアによって制御された温度/圧力/攪拌速度シーケンスを以下に報告する。

20

【0468】

この例の全ての実験に関するグリコール/酸比は1.2/1であり、過剰は2%がCHDMであり、この20%の過剰の残りはT M C Dであった。触媒をフラスコ中に固体又は液体として量り入れた。

【0469】

整定値及びデータ収集は、Camilleプロセス制御システムによって容易にした。反応体が溶融したら、以下の対応するCamilleシーケンスに示されるようにして、攪拌を開始し、ゆっくりと増加させた。反応器の温度は、また、実行時間につれて徐々に上昇した。

30

【0470】

各例についてCamilleソフトウェアによって制御された温度/圧力/攪拌速度シーケンスを以下の表中に報告する。この例の実験についての最終重合温度(Pz温度)は265であった。

【0471】

【表 3 6】

例 1 9 A 及び例 1 9 B に関する Camille シーケンス
粘度拘束シーケンス

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	0.1	220	760	200
11	30	220	760	200
12	5	245	760	50
13	3	245	375	50
14	30	245	375	50
15	3	250	20	50
16	30	250	20	50
17	3	255	3	25
18	110	255	3	25
19	3	265	1	25
20	110	265	1	25

10

20

30

【 0 4 7 2 】

【表 37】

例19C~例19Sに関するCamilleシーケンス
粘度拘束シーケンス、低真空

段階	時間 (分)	温度 (°C)	真空 (torr)	攪拌 (RPM)
1	3	200	760	0
2	0.1	200	760	25
3	2	200	760	25
4	0.1	200	760	100
5	1	200	760	100
6	0.1	200	760	200
7	90	200	760	200
8	0.1	210	760	200
9	120	210	760	200
10	5	245	760	50
11	3	245	375	50
12	30	245	375	50
13	3	250	20	50
14	30	250	20	50
15	3	255	3	25
16	110	255	3	25
17	3	265	1	25
18	110	265	1	25
19	2	265	400	0
20	1	265	760	0

10

20

30

40

【0473】

例20

この例は、加工時のポリエステルメルトの安定性を改善する、少なくとも1種の熱安定剤、その反応生成物及びそれらの混合物を含む、パイロットプラント規模におけるポリエステルの製造を示す。

【0474】

100モル%のDMT、CHDM及びTMCDから以下のようにして、種々のポリエステルを製造した。この例の実験に関するTMCDのモル%を以下の表Xに報告する。グリコールの残りはCHDMである。DMT、CHDM及びTMCDは例17の場合と同じ起源のものであった。触媒は、ジメチル錫オキシド (Strem Chemical Co., Batch B4058112) 又はブチル錫 - トリス - 2 - エチルヘキサノエート (Aldrich, Batch 06423CD) であった。熱安定剤は燐酸トリフェニル (TPP) (Aldrich) であった。以下に特に示さない限り、燐供給源は、他のポリエステル試薬と共に予め添加した。CHDMのシス/トランス比は前述の通りであった。TMCDのシス/トランス比は表Xに報告してある。

【0475】

【表 3 8】

表 X
例 2 0 のポリエステル組成及びインヘレント粘度

例	メルト IV (dL/g)	TMCD (モル%)	シス TMCD (モル%)	Sn (ppm)	P (ppm) 理論値	L*	a*	b*
A	0.553	46.1	45.8	228 ²	300	80.50	-1.51	4.27
B	0.620	46.0	46.0	204 ¹	100	83.42	-1.18	4.92
C	0.613	45.1	46.3	193 ¹	100	77.60	-1.80	4.85
D	0.624	45.4	46.2	209 ²	100	79.69	-1.71	6.45

- 1 錫供給源としてブチル錫トリス-2-エチルヘキサノエートを使用
- 2 錫供給源としてジメチル錫オキシドを使用

【0476】

例 2 0 A

テレフタル酸ジメチル 84.96 lbs (198.83 グラム - モル)、1,4-シクロヘキサジメタノール 35.38 lbs (111.54 グラム - モル)、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール 40.30 lbs (127.06 グラム - モル)を、錫触媒としてのジメチル錫オキシド 200 ppm 及びトリフェニルホスフェート 300 ppm の存在下で一緒に反応させた。反応は、凝縮カラム、真空系及び HELICONE 型攪拌機を装着した 74 ガロンステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスバージ下において実施した。攪拌機を 25 RPM で作動させながら、反応混合物の温度を 250 まで増加させ、圧力を 20 psig まで増加させた。反応混合物を 250 及び圧力 20 psig に 2 時間保持した。次いで、圧力を、3 psig / 分の速度で 0 psig まで低下させた。次いで、攪拌機速度を 15 RPM まで低下させてから、反応混合物の温度を 270 まで増加させ、圧力を ≤ 1 - mm まで低下させた。反応混合物を 270 及び圧力 ≤ 1 mmHg に 3.75 時間保持した。次に、反応器の圧力を窒素ガスを用いて 1 気圧まで増加させた。次いで、溶融ポリマーを押出ダイを用いて圧力容器から押出した。次に、押出ポリマーstrand を冷水浴を通して引いて冷却させ、その後ストランドをペレット化した。ペレット化したポリマーは 0.553 のインヘレント粘度を有していた。NMR 分析は、ポリマーが 1,4-シクロヘキサジメタノール部分 53.9 モル% 及び 2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール部分 46.1 モル% から成ることを示した。ポリマーは、 $L^* = 80.50$ 、 $a^* = -1.51$ 及び $b^* = 4.27$ のカラー値を有していた。

【0477】

例 2 0 B ~ 例 2 0 D は、表 X に開示した組成で、例 2 0 A と同様にして製造した。

【0478】

例 2 0 E は、テレフタル酸残基 100 モル%、CHDM 残基 62 モル% 及びエチレングリコール残基 38 モル% の公称組成を有する、IV が 0.73 dL/g の Eastman Chemical Company 製の PCTG Eastar DN001 を示す。例 2 0 F は、ビスフェノール A 残基 100 モル% 及び炭酸ジフェニル残基 100 モル% の公称組成を有する、Bayer 製のポリカーボネート Makrolon 2608 を示す。例 2 0 G は、テレフタル酸残基 100 モル%、CHDM 残基 55 モル% 及び TMCD 残基 45 モル% の公称組成を有する Eastman Chemical Company 製のポリエステルを示す。例 2 0 H は、テレフタル酸 100 モル%、シクロヘキサジメタ

10

20

30

40

50

ノール (CHDM) 31モル%及びエチレングリコール69モル%の公称組成を有する、Eastman Chemical Company製のPETG Eastar 6763を示す。

【0479】

例20I

例20Iのポリエステルは、それぞれ以下のようにして製造した10種の異なるポリエステルのブレンドである。テレフタル酸ジメチル84.96-lbs(198.83グラム-モル)を、錫触媒(ブチル錫-トリス-エチルヘキサノエートとして)200ppmの存在下で、1,4-シクロヘキサジメタノール50.45~51.46-lbs(バッチに応じて159.06~162.24グラム-モル)及び2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール24.22~31.53-lbs(この場合もやはりバッチに応じて76.36~99.41グラム-モル)と反応させた。反応を、凝縮カラム、真空系及びHELICONE型攪拌機を装着した74ガロンステンレス鋼圧力容器中で窒素ガスパージ下において実施して、1.2/1~1.3/1のグリコール/テレフタル酸ジメチルのモル比を得た。攪拌機を25RPMで作動させながら、反応混合物の温度を250まで増加させ、圧力を20psigまで増加させた。反応混合物を250及び圧力20psigに2時間保持した。次いで、圧力を、3psig/分の速度で0psigまで低下させた。次いで、攪拌機速度を15RPMまで低下させてから、反応混合物の温度を260~270まで増加させ、圧力を90mmHgまで低下させた。反応混合物を260~270及び圧力90-mmに1時間保持した。次に、反応混合物の温度を275~290まで上昇させ、圧力を \leq 1mmHgまで低下させた。反応混合物を275~290及び \leq 1mmHgに1.5~3時間保持して、重縮合段階を完了させた。次いで、圧力容器の圧力を窒素ガスを用いて1気圧まで増加させた。次に、溶融ポリマーを圧力容器から冷水浴中に押出した。冷却し、押出したポリマーを、6mmの篩を通るように粉碎した。

10

20

【0480】

10個の別個のバッチを、上記方法を用いて製造した。以下の表は、10個のバッチについて得られたNMR組成、IV値及びカラー値を含む。最終ポリエステルブレンドは、0.63dL/gのIVを有し、テレフタル酸残基が100モル%であり、且つTMCD残基20モル%及びCHDM残基80モル%の目標組成を有していた。

30

【0481】

【表 3 9】

バッチ	目標組成	TMCD% (NMR による)	IV (dL/g)	カラー		
				L*	a*	b*
1	TMCD 20%; CHDM 80%	16.8	0.665	73.95	-0.61	10.31
2	TMCD 20%; CHDM 80%	17.5	0.691	70.48	-0.49	10.68
3	TMCD 20%; CHDM 80%	16.4	0.650	71.14	-0.68	10.16
4	TMCD 20%; CHDM 80%	22.2	0.685	79.80	-1.80	7.43
5	TMCD 20%; CHDM 80%	24.9	0.668	74.47	-1.11	7.83
6	TMCD 20%; CHDM 80%	22.6	0.705	67.94	1.28	26.91
7	TMCD 20%; CHDM 80%	22.1	0.627	72.43	0.41	22.68
8	TMCD 20%; CHDM 80%	25.3	0.712	76.70	0.41	10.73
9	TMCD 20%; CHDM 80%	23.5	0.697	74.21	0.79	15.23
10	TMCD 20%; CHDM 80%	25.3	0.724	73.55	-0.61	9.52

10

20

【0482】

Toyco 110 射出成形機中で、表 X のポリエステルからブラック（4 インチ × 4 インチ × 厚さ 1 / 8 インチ）を製造した。各ポリエステルのペレットを射出成形機中に供給し、表 X I に報告した温度まで加熱した。射出前のパレル中の溶融ポリマーの滞留時間も表 X I に報告してある。成形品が十分に冷めたら、それを目視によって分析し、射出成形プロセスの間に発生したスプレーを記録した。

30

【0483】

表 X I 中のデータは、表 X 中のポリエステルから作られた射出成形ブラックにおけるスプレー発生に対する成形条件の影響を示す。

【0484】

【表 4 0】

表 X I
例 2 0 のポリエステルから作られた成形品におけるスプレー発生

温度整定値 (° F)	滞留時間 (分)	表 X 中のポリエステルから製造された 成形品におけるスプレー						
		A	B	C	D	E	F	G
520	0.47	0	0	0	0	0	0	0
(271°C)	1.02	0	0	0	0	0	0	0
	1.59	0	0	0	0	0	0	0
	2.7	0	0	0	0	0	0	0
	4.94	0	0	0	0	0	0	0
	9.4	0	0	0	0	0	0	1
550	0.47	0	0	0	0	0	0	0
(288°C)	1.02	0	0	0	0	0	0	0
	1.59	0	0	0	0	0	0	0
	2.7	0	0	0	0	0	0	0
	4.94	0	0	0	0	0	0	1
	9.4	0	1	1	1	0	0	2~3
580	0.47	0	0	0	0	0	0	0
(304°C)	1.02	0	0	0	0	0	0	0
	1.59	0	0	0	0	0	0	1
	2.7	0	0	1	0	0	0	1~2
	4.94	0	1~2	1~2	1~2	0	0	2~3
	9.4	1~2	2~3	2~3	2~3	1~2	0	3
610	0.47	0	0	0	0	NA	NA	NA
(321°C)	1.02	0	0	0	0	NA	NA	NA
	1.59	0	0	0	0	NA	NA	NA
	2.7	0	1~2	1~2	1~2	NA	NA	NA
	4.94	1~3	2~3	2~3	2~3	NA	NA	NA
	9.4	3	3	3	3	NA	NA	NA

スプレー評点：なし (0)、軽い (1)、中程度 (2)、ひどい (3) ; NA=入手不可

【0485】

表 X I I 中のデータは、表 X 中のポリエステルから作ったフィルムの品質を示している。

【0486】

ポリマーを、1.5" Killion 押出機上で General Purpose スクリューを用いて押出した。ポリマーは 572 ° F (300) 及び 527 ° F (275) の温度で押出した。572 ° F の押出においては各ポリマーに以下の押出条件を用いた：

【0487】

10

20

30

40

50

【表 4 1】

サンプル	ゾーン 温度	ダイ 温度	アダプター 温度	クラインプリング 温度	熔融 温度	圧力 (PSI)	スクリーン 速度 (RPM)	チルロール 速度 (RPM)
1	572	572	572	572	612	1200	70	4.3
2	572	572	572	572	619	1450	35	2.2
3	572	572	572	572	618	2500	105	7.2

10

20

30

40

【 0 4 8 8 】

5 2 7 ° F の押出においては各ポリマーに以下の押出条件を用いた :

【 0 4 8 9 】

【表 4 2】

サンプル	ゾーン 温度	ダイ 温度	アダプター 温度	クラインプリング 温度	溶融 温度	圧力 (PSI)	スクリーン 速度 (RPM)	チルロール 速度 (RPM)
1	527	527	527	527	569	1600	70	4.3
2	527	527	527	527	565	900	35	2.2
3	527	527	527	527	571	2200	105	7.2

10

20

30

40

【 0 4 9 0 】

【表 4 3】

表 X I I
例 2 0 の ポリエステル から 作 っ た フィルム の 品 質

押出条件	例					
	A	B	C	D	H	I
275℃; 35RPM	1	2	2	2	1	4
275℃; 70RPM	1	2	2	2	1	3
275℃; 105RPM	1	1	2	2	1	3
300℃; 35RPM	2	3	3	3	1	4
300℃; 70RPM	1	2	3	2	1	4
300℃; 105RPM	1	2	2	1	1	4

10

【 0 4 9 1】

【表 4 4】

評点の手がかり	評点
良好なフィルム品質；ダイから出た時点又はメルトバンク中では、目に見える気泡は観察されなかった；目視による気泡の検出が非常に困難な、良いフィルム	1
良好なフィルム品質；ダイから出た時点で時々気泡が観察された；フィルム中の気泡は、目視による検出が容易であるが、わずかである。	2
並のフィルム品質；気泡は、ダイリップから出た時点で容易に見られ、完成フィルムにおいては非常に明白である。	3
非常に不良なフィルム品質；気泡は、メルトバンク中及びダイリップから出た時点で明白であった；非常に不良な色	4

20

30

【 0 4 9 2】

前述の関連実施例におけるデータの比較から、本発明のポリエステルは、ポリエステルの製造および加工系における泡立ち(bubbling)、スプレー形成、着色、発泡(foaming)、排ガス発生(off-gassing)及び不安定なメルトレベルの少なくとも1つに関して、市販のポリエステルよりも優れていることが明確にわかる。

【 0 4 9 3】

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

40

【図面の簡単な説明】

【 0 4 9 4】

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

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

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

【 図 1 】

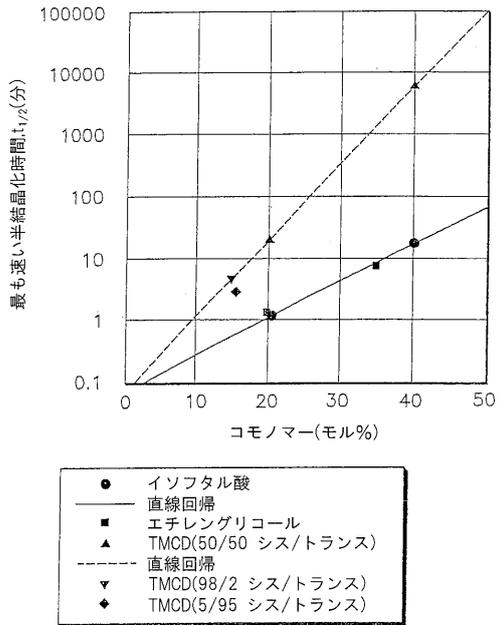


Fig.1

【 図 2 】

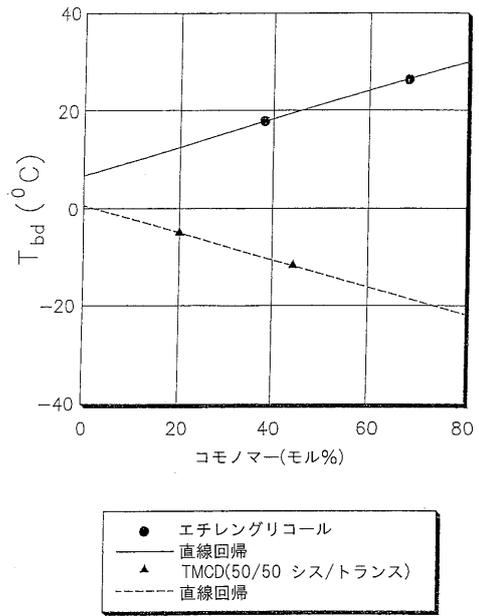


Fig.2

【 図 3 】

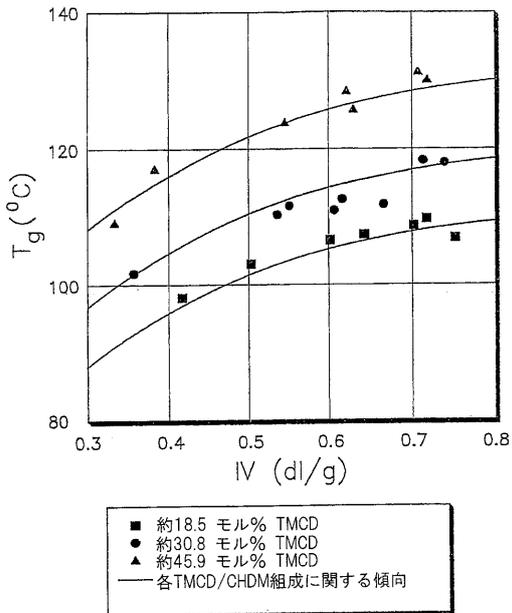


Fig.3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2006/042291
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G63/199 C08L67/02 G09F13/02 G09F7/18 G02B5/128 G09F9/33		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08L G09F G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 989 663 A (MORRIS JOHN C [US] ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) example 1c	4-13, 26-28, 39-43,57
X	US 6 043 322 A (SCOTT ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) column 7, line 64 - column 8, line 1; claim 1	4-13, 26-28, 39-43, 49,50
A	US 3 313 777 A (ELAM EDWARD U ET AL) 11 April 1967 (1967-04-11) claims 1,10; example 13	1-82
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report
27 April 2007		07/05/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Sperry, Pascal

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/042291

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5989663	A 23-11-1999	US 6096854 A	01-08-2000
US 6043322	A 28-03-2000	NONE	
US 3313777	A 11-04-1967	DE 1495559 A1 GB 962913 A	10-04-1969 08-07-1964

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 60/739,058
(32)優先日 平成17年11月22日(2005.11.22)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 60/750,547
(32)優先日 平成17年12月15日(2005.12.15)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 60/750,682
(32)優先日 平成17年12月15日(2005.12.15)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 60/750,692
(32)優先日 平成17年12月15日(2005.12.15)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 60/750,693
(32)優先日 平成17年12月15日(2005.12.15)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,563
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,629
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,630
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,631
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,654
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,655
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,671
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,672
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,722
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,750
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,751
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)

- (31)優先権主張番号 11/390,752
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,773
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,793
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,794
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,809
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,811
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,812
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,814
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,826
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,827
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,836
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,846
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,827
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,847
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,853
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,812
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
- (33)優先権主張国 米国(US)
- (31)優先権主張番号 11/390,858
- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)

(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/390,864
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/390,865
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/390,882
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/390,883
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/390,908
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/390,955
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,063
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,124
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,124
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,124
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,125
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,137
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,156
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,485
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,495
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,505
(32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/391,565

- (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 11/391,571
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 11/391,576
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 11/391,642
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 11/391,659
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 60/786,547
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 60/786,571
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 60/786,572
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 60/786,596
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 60/786,598
 (32)優先日 平成18年3月28日(2006.3.28)
 (33)優先権主張国 米国(US)

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

- (74)代理人 100093665
 弁理士 蛸谷 厚志
 (72)発明者 クロウフォード, エメット ダッドリー
 アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングSPORT, ウッドリーフ レーン 3818
 (72)発明者 ポーター, デイビッド スコット
 アメリカ合衆国, テネシー 37616, ブラウントビル, グラスゴー レーン 365
 (72)発明者 コネル, ゲイリー ウェイン
 アメリカ合衆国, テネシー 37642, チャーチ ヒル, ギルダ アベニュー 212
 (72)発明者 ガームロス, テッド カルビン
 アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングSPORT, クックス パレー ロード 1974
 (72)発明者 パートン, ベンジャミン フレドリック
 アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングSPORT バンダービルト ウェイ 436
 (72)発明者 シャッケルフォード, ダモン ブライアン

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 4 , キングSPORT, ワーパス ドライブ 1 3 4 7

F ターム(参考) 4J002 BC042 BC062 BG042 BG062 BG102 CF051 CG002 CH072 CH092 CL002
CL012 CL022 CM042 CM052 CN012 EW066 EW136 FD066 GA00 GB00
GB01 GB02 GF00 GG01 GH00 GL00 GM00 GM02 GP00 GP01
GQ00 GT00
4J029 AA03 AB01 AC02 AD01 AD07 AE01 AE03 AE04 AE06 AE18
BA03 BD02 BD07A CB06A HA01 HB01 JC751 JF371 KB05 KB24
KC02 KC06 KD02 KD05 KD06 KE05