

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-522001

(P2023-522001A)

(43)公表日 令和5年5月26日(2023.5.26)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)	
B 3 2 B	27/36 (2006.01)	B 3 2 B	27/36	4 F 1 0 0
C 0 8 G	63/183 (2006.01)	C 0 8 G	63/183	4 F 2 0 7
B 3 2 B	27/08 (2006.01)	B 3 2 B	27/08	4 F 2 0 8
B 2 9 C	51/14 (2006.01)	B 2 9 C	51/14	4 J 0 2 9
B 2 9 C	51/10 (2006.01)	B 2 9 C	51/10	
		審査請求 未請求	予備審査請求 未請求 (全28頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2022-562324(P2022-562324)	(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 3 7 6 6 0 テネシー州 キングスポート ウィルコックス ドライ ブ サウス 2 0 0
(86)(22)出願日	令和3年4月13日(2021.4.13)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85)翻訳文提出日	令和4年12月9日(2022.12.9)	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(86)国際出願番号	PCT/US2021/027049	(74)代理人	100128495 弁理士 出野 知
(87)国際公開番号	WO2021/211556	(74)代理人	100208225 弁理士 青木 修二郎
(87)国際公開日	令和3年10月21日(2021.10.21)	(74)代理人	100144417 弁理士 堂垣 泰雄
(31)優先権主張番号	63/009,156		
(32)優先日	令和2年4月13日(2020.4.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, .RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層の熱成形可能なフィルム及びシートから作られた熱充填可能な物品

(57)【要約】

本開示は、特定の利点及び改善された性能特性を有する、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール(TMCD)、エチレングリコール(EG)及びジエチレングリコール(DEG)の残基を特定の組成範囲で含むポリエステル及びコポリエステル組成物を含む、多層の熱成形可能なフィルム及びシートから製造された熱充填可能な物品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

T M C D 変性 P E T を含むコポリエステル組成物を含む少なくとも 1 つの層 (A 1)、
P E T 又はわずかに変性された P E T を含むポリエステル組成物を含む少なくとも 1 つ
の層 (B)、及び、

場合により、T M C D 変性 P E T を含むコポリエステル組成物を含む少なくとも 1 つの
層 (A 2)、

を含む、多層フィルム又はシートを含む熱成形可能な物品であって、

前記物品は透明であり、熱充填可能であり、かつ、リサイクル可能である (R I C - 1)
、物品。

10

【請求項 2】

2 0 / 分のスキャン速度で Thermal Analyst Instrument の T A D S C 2 9 2
0 を使用して測定して、層 (A 1) 及び層 (A 2) のコポリエステル組成物の T g は約 1
0 0 以上であり、そして層 (B) のポリエステル組成物の T g は約 7 3 ~ 約 8 3 である、
請求項 1 記載の熱成形可能な物品。

【請求項 3】

1 0 0 を超える T g を有する高 T g コポリエステル組成物を含む少なくとも 1 つの層
(A 1)、

1 0 0 未満の T g を有する低 T g ポリエステル組成物を含む少なくとも 1 つの層 (B)
、及び、

20

場合により、1 0 0 を超える T g を有する高 T g コポリエステル組成物を含む少なく
とも 1 つの層 (A 2)、

を含む、多層フィルム又はシートを含む熱成形された物品であって、

前記物品は透明であり、熱充填可能であり、かつ、リサイクル可能である (R I C - 1)
、物品。

【請求項 4】

少なくとも 1 つの層 (A 1)、場合により、少なくとも 1 つの層 (A 2)、及び少なく
とも 1 つの層 (B) のコポリエステル組成物は、

(a) (i) 約 7 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基、

(i i) 約 0 ~ 約 3 0 モル%の、2 0 個以下の炭素原子を有する芳香族及び / 又は脂肪
族ジカルボン酸残基、

30

を含む、ジカルボン酸成分、及び、

(b) (i) 約 0 ~ 約 1 0 0 モル%のエチレングリコール (E G) 残基、

(i i) 約 0 ~ 約 1 0 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール (C H D M) 残基、

(i i i) 約 0 ~ 約 5 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 (T M C D) 残基、

(i v) 約 0 ~ 約 4 0 モル%の 2 , 2 - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジオール (ネオペ
ンチルグリコール又は N P G) 残基、

(v) 現場で形成されるかどうかにかかわらず、約 0 ~ 約 1 0 モルパーセントのジエチ
レングリコール (D E G) 残基、

40

を含む、ジオール成分、

を含み、グリコール成分の残りは、

(v i) 場合により、約 0 ~ 約 1 0 モル%の少なくとも 1 つの他の変性グリコールの残
基を含み、

前記ジカルボン酸成分の総モル%は 1 0 0 モル%であり、グリコール成分の総モル%は
1 0 0 モル%である、請求項 1 又は 3 記載の熱成形可能な物品。

【請求項 5】

P E T 又はわずかに変性された P E T を含む少なくとも 1 つの層 (B) のポリエステル
組成物は、

(a) (i) 約 9 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基、

50

(i i) 約 0 ~ 約 1 0 モル % の 2 0 個 以下 の 炭 素 原 子 を 有 す る 芳 香 族 及 び / 又 は 脂 肪 族
ジカルボン酸残基、

を 含 む 、 ジ カ ル ボ ン 酸 成 分 、 及 び 、

(b) (i) 約 9 0 ~ 約 1 0 0 モル % の エ チ レ ン グ リ コ ー ル (E G) 残 基 、

(i i) 約 0 ~ 約 1 0 モル % の 1 , 4 - シ ク ロ ヘ キ サ ン ジ メ タ ノ ー ル (C H D M) 残 基

(i i) 約 0 ~ 約 1 0 モル % の 2 , 2 - ジ メ チ ル プ ロ パ ン - 1 , 3 - ジ オ ー ル (ネ オ ペ
ンチルグリコール又は N P G) 残基、

(i i i) 約 0 ~ 約 1 0 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テ ト ラ メ チ ル - 1 , 3 - シ ク ロ プ タ
ンジオール (T M C D) 残基、

(i v) 現 場 で 形 成 さ れ る か だ ら う か に か か わ ら ず 、 約 0 ~ 約 1 0 モル パ ー セ ン ト の ジ エ チ
レングリコール (D E G) 残基、

を 含 む 、 ジ オ ー ル 成 分 、

を 含 む 、 グ リ コ ー ル 成 分 の 残 り は 、

(v) 場 合 に よ り 、 約 0 ~ 約 1 0 モル % の 少 な く と も 1 つ の 他 の 変 性 グ リ コ ー ル の 残 基 を
含み、

前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり、グリコール成分の総モル%は
100モル%である、請求項1又は3記載の物品。

【請求項6】

前記物品の総質量に基づいて、前記層 (A 1) は前記物品の約3% ~ 30%であり、前
記層 (B) は前記物品の約70% ~ 約97%であり、そして場合により、前記層 (A 2)
は前記物品の約0% ~ 約15%である、又は、前記物品の総質量に基づいて、前記層 (A
1) は前記物品の約5% ~ 20%であり、前記層 (B) は前記物品の約80% ~ 約95%
であり、そして場合により、前記層 (A 2) は前記物品の約0% ~ 約10%である、請求
項1又は請求項3記載の熱成形可能な物品。

【請求項7】

前記多層フィルム又はシートは透明であり、又は約3%以下、又は2%以下、又は1%
以下のヘイズ値を有する、請求項1又は請求項3記載の熱成形可能な物品。

【請求項8】

前記物品は、約80 ~ 100 の温度で熱充填可能であり、又は、約85 以下もし
くは約90 以下もしくは約95 以下もしくは約100 以下の温度で熱充填可能であ
る、請求項1又は請求項3記載の熱成形可能な物品。

【請求項9】

前記物品は225 ~ 255 の熔融温度を有し、P E T R I C - 1 流中にリサイク
ル可能である、請求項1又は請求項3記載の熱成形可能な物品。

【請求項10】

前記物品は再使用可能である、請求項1又は請求項3記載の熱成形可能な物品。

【請求項11】

225 ~ 255 の熔融温度を有する、請求項1又は請求項3記載の熱成形可能な物
品。

【請求項12】

前記多層フィルム又はシートは、3ミルを超える、又は5ミルを超える、又は3ミル ~
25ミル、又は5ミル ~ 20ミルの厚さを有する、請求項1又は請求項3記載の熱成形可
能な物品。

【請求項13】

前記多層フィルム又はシートは、共押出、ラミネーション又は吹込フィルムプロセスに
よって製造される、請求項1又は請求項3記載の熱成形可能な物品。

【請求項14】

(A 1) / (B) 構造、(B) / (A 1) 構造、(A 1) / (B) / (A 1) 構造、(A
1) / (B) / (A 2) 構造、(B) / (A 1) / (B) 構造、(A 1) / (B) / (

10

20

30

40

50

A 1) / (B) / (A 1) 構造、(A 1) / (B) / (A 1) / (B) / (A 2) 構造又は(A 1) / (B) / (A 2) / (B) / (A 1) 構造を有する、請求項 1 又は請求項 3 記載の熱成形された物品。

【請求項 15】

請求項 1 又は請求項 3 記載の多層の熱成形された物品を含む、医療用包装、フォーム充填密封包装、再使用可能な包装、フェイスシールド、ヘルスケア供給品、業務用食品サービス製品、家庭用食品サービス製品、ブレンダー、消費者向け電化製品、消費者向け電子機器、自動車部品、化粧品包装、トレイ、容器、食品パン、タンブラー、カップ、収納ボックス、ボトル、水筒、洗濯機部品、冷蔵庫部品、真空掃除機部品、又は、玩具。

【請求項 16】

請求項 1 又は請求項 3 記載の多層の熱成形された物品を製造する方法であって、

1) 前記多層フィルム又はシートを加熱すること、2) 熱軟化した多層フィルム又はシートにガス、真空及び/又は物理的圧力を加えること、3) 前記多層フィルム又はシートを真空又は圧力によりモールド形状に適合させること、及び、4) モールドから熱成形された部品又は物品を取り除くことを含む、方法。

【請求項 17】

前記多層フィルム又はシートは共押出又はラミネーションによって形成される、請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】

前記フィルム又はシートの固有粘度は、25 で 0.25 g / 50 ml の濃度で 60 / 40 (wt / wt) フェノール/テトラクロロエタン中で測定して、約 0.50 ~ 約 1.20 dL / g である、請求項 15 記載の多層フィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、特定の利点及び改善された性能特性を有する、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール(ネオペンチルグリコール又はNPG)、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール(TMCD)、エチレングリコール(EG)及びジエチレングリコール(DEG)の残基を特定の組成範囲で含む、ポリエステル及びコポリエステル組成物を含む、多層の熱成形可能なフィルム及びシートから作られた熱充填可能な物品に関する。

【背景技術】

【0002】

リサイクル可能性及び環境問題により、熱充填可能な容器においてPVC及びスチレンは遠ざけられている。PET又は軽度に変性されたPETは、リサイクルが重要な用途のために選択される材料になっている。しかしながら、ほとんどの熱充填食品包装用途では、要求される温度に耐えられないために、PETは適していない。透明で強靱でそして熱充填可能である、コポリエステル熱可塑性材料から製造されたリサイクル可能な熱成形物品が商業的に必要とされている。

【0003】

出願人は、熱充填可能な用途に有用な多層物品を開発した。1つの実施形態において、多層物品はA/B/A構造を有する。A層は、CHDM及びTMCDなどのグリコールを含む高温コポリエステル樹脂である。1つの実施形態において、A層は異なるコポリエステル樹脂を含む。別の実施形態において、A層は同じコポリエステルを含む。B層は、PET又は軽度に変性されたPETである。本開示のA層及びB層は共押出可能である。本開示の多層構造は、熱充填要件ならびに必要な落下試験パラメータに合格する。多層構造は、ヘイズ値が低く、また、視覚的に透明である。1つの実施形態において、本明細書に開示される多層構造は、PETリサイクル流へのリサイクル性に関するRIC-1要件も満たす、透明で熱充填可能な三層構造である。幾つかの実施形態において、A層とB層の組み合わせにより、PETリサイクル流における構造体及び物品のリサイクル性が可能に

10

20

30

40

50

なる。さらに、1つの実施形態において、処理中に、熱成形プロセスで残ったエッジトリム及びその他のスクラップ材料を再生し、構造全体にヘイズを発生させることなくB層で再使用することができる。現在の規制及び消費者の好みにより、プラスチック包装材料は、高度に変性されたコポリエステルから離れて、PETリサイクル流との適合性がより高いと考えられる材料に移行している。

【0004】

カリフォルニア州は、樹脂識別コード-1(PETE)を、90%PETを超えかつ225~255の結晶融点を有しなければならない材料として規定している。典型的に、高度に変性されたコポリエステルはこの規定に適合しない。したがって、熱充填用途に適したRIC-1適合材料を開発する必要がある。これらの用途で成功する材料は、液体で満たされたときの落下試験に耐えるのに十分な靱性を備えなければならない。しばしば、落下衝撃強度は、CHDM又はTMCDなどの特定のグリコールを選択することによって得られている。カリフォルニア州のRIC-1の規定は、使用できるCHDM、TMCD又はその他のモノマーの量を有意に制限する。したがって、これらの用途で典型的に使用されるポリマーは、最大10%の変性を伴うPET配合物である。これらの材料は、RIC-1のカリフォルニアの規定に適合する。

10

【0005】

RIC-1(PET様材料に関する樹脂識別コード1)は、すべてのRIC-1許容材料は少なくとも90質量%のPETでなければならないと述べている。これには、EGとともにTPA又はDMTを使用することが含まれる。RIC-1材料はまた、225~255の結晶融点を有しなければならない。純粋なPETは融点が255に近い。高度に変性されたコポリエステルは、典型的に、90%PETの要件を満たさず、要求される範囲の結晶融点を有しない。したがって、RIC-1要件の両方を満たし、熱充填温度に耐えることができ、そして熱充填用途に必要な良好な落下衝撃強度特性のための靱性を提供する材料に対する満たされていない商業的ニーズがある。

20

【発明の概要】

【0006】

出願人は、RIC-1用途に適しており、かつ、良好な溶融強度及び良好な落下衝撃特性を提供する配合物を発見した。本開示は、コポリエステル熱可塑性材料から製造された、透明で、強靱で、熱充填可能であり、そしてPETリサイクル流中にリサイクルできる熱成形物品に対するこの長年の商業的必要性に対処する。

30

【0007】

コポリエステル熱可塑性材料から製造された、透明で、靱性で、熱充填可能で、かつ、リサイクル可能である、リサイクル可能な熱成形物品が商業的に必要とされている。

【0008】

リサイクル可能であると考えられるためには、物品は、可使用時間の終わりに使用可能なポリマー材料に転化可能でなければならない。現在、ポリエチレン(テレフタレート)(PET)は、既存の十分に確立された機械リサイクル流で最大体積の熱可塑性樹脂である。

【0009】

使用済みのPETのリサイクルは、不透明、着色及び透明構成要素を相互に分離したり、異なる材料(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、PVCなど)で作られた容器から分離したりすることを含む複雑なプロセスである。これらの材料のそれぞれがPET流を汚染し、最終的に選別された製品の品質を低下させる可能性があるため、適切な分離は重要である。分離後に、透明なペットボトルはフレーク状に破碎され、洗浄され、140~180の温度で乾燥される。フレークは直接使用することも(例えば、ストラップ及び繊維押出で)、又はさらに加工して、フィルム、シート又はボトル用途のためのペレットにすることもできる。幾つかの用途では、ペレットを使用前にさらに結晶化し、そして200~220の温度で固相重合することができる。このプロセスの確立された性質のために、コポリエステルベースの成形品及び容器が既存のPETリサイクル流と適合す

40

50

ることが望ましい。

【0010】

本開示は、コポリエステル熱可塑性材料から製造された、透明であるだけでなく、クリアで、強靱で、熱充填可能であり、また、PET流中にリサイクル可能でもある、耐久性のある成形品に対するこの長年の商業的必要性に対処する。

【0011】

本発明の1つの実施形態は、多層フィルム又はシートを含む熱成形可能な物品であって、前記多層フィルム又はシートは、

T M C D変性PETを含むコポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(A1)、PET又はわずかに変性されたPETを含むポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(B)、及び、場合により、T M C D変性PETを含むコポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(A2)を含み、前記物品は、透明であり、熱充填可能であり、そしてリサイクル可能である(R I C - 1)、熱成形可能な物品である。

10

【0012】

本開示の1つの実施形態において、層(A1)及び層(A2)コポリエステル組成物のTgは約100以上であり、層(B)のポリエステル組成物のTgは約73 ~ 約83であり、これはThermal Analyst InstrumentからのT A D S C 2920を用いてスキャン速度20 /分で測定したとおりである。

【0013】

幾つかの実施形態において、T M C Dはコポリエステル組成物のTgを上昇させ、熱充填用途での使用を可能にする。幾つかの実施形態において、T M C Dのレベルは、熱充填及び落下試験性能に必要な温度耐性を可能にする靱性及び耐熱性を提供する。1つの実施形態において、コポリエステル組成物中のT M C Dのレベルは、10 ~ 50モル%の範囲である。

20

【0014】

本開示の1つの実施形態は、多層フィルム又はシートを含む熱成形可能な物品であり、前記多層フィルム又はシートは、100を超えるTgを備えた高Tgコポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(A1)、100未満のTgを備えた低Tgポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(B)、及び、場合により、100を超えるTgを備えた高Tgコポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(A2)を含み、そして前記物品は透明でそして熱充填可能である。

30

【0015】

本開示の1つの実施形態は、多層フィルム又はシートを含む熱成形可能な物品であり、前記多層フィルム又はシートは、T M C D変性コポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(A1)、PET又はわずかに変性されたPETを含むポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(B)、及び、場合により、T M C D変性コポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(A2)を含み、前記物品は透明でそして熱充填可能である。

【0016】

本開示の1つの実施形態において、T M C D変性PETを含むコポリエステル組成物は、(a)(i)約70 ~ 約100モル%のテレフタル酸残基、(ii)約0 ~ 約30モル%の20個以下の炭素原子を有する芳香族及び/又は脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、及び、(b)(i)約0 ~ 約40モル%の2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール(ネオペンチルグリコール又はN P G)残基、(ii)約0 ~ 約100モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)残基、(iii)約0.01% ~ 約50モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール(T M C D)残基、(iv)約0 ~ 約10モルパーセントのジエチレングリコール(DEG)残基(現場で形成されるかどうかにかかわらず)を含むジオール成分を含み、ここで、グリコール成分の残りは、(v)エチレングリコールの残基、及び(vi)場合により、約0 ~ 約10モル%の少なくとも1つの他の変性グリコールの残基を含み、前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり、前記グリコール成分の総モル%は100モル%である。

40

50

【0017】

1つの実施形態において、T M C D変性P E Tを含むコポリエステル組成物は、(a) (i)約70～約100モル%のテレフタル酸残基、(i i)約0～約30モル%の20個以下の炭素原子を有する芳香族及び/又は脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、及び、(b) (i)約0～約100モル%のエチレングリコール(E G)残基、(i i)約0～約100モル%の1, 4 - シクロヘキサジメタノール(C H D M)残基、(i i i)約0.01%～約50モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール(T M C D)残基、(i v)約0～約40モル%の2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール(ネオペンチルグリコール又はN P G)残基、(v)約0～約10モルパーセントのジエチレングリコール(D E G)残基(現場で形成されるかどうかにかかわらず)を含むジオール成分を含み、ここで、グリコール成分の残りは、(v i)場合により、約0～約10モル%の少なくとも1つの他の変性グリコールの残基を含み、前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり、前記グリコール成分の総モル%は100モル%である。

10

【0018】

1つの実施形態において、T M C D変性P E Tを含むコポリエステル組成物は、(a) (i)約70～約100モル%のテレフタル酸残基、(i i)約0～約30モル%の20個以下の炭素原子を有する芳香族及び/又は脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、及び、(a) (i)約0～約100モル%のエチレングリコール(E G)残基、(i i)約0.01%～約50モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール(T M C D)残基、(i i i)約0～約10モルパーセントのジエチレングリコール(D E G)残基(現場で形成されるかどうかにかかわらず)を含むジオール成分を含み、ここで、グリコール成分の残りは、(v i)場合により、約0～約10モル%の少なくとも1つの他の変性グリコールの残基を含み、前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり、前記グリコール成分の総モル%は100モル%である。

20

【0019】

1つの実施形態において、T M C D変性P E Tを含むコポリエステル組成物は、(a) (i)約70～約100モル%のテレフタル酸残基、(i i)約0～約30モル%の20個以下の炭素原子を有する芳香族及び/又は脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、及び、(b) (i)約0～約100モル%のエチレングリコール(E G)残基、(i i)約0～約100モル%の1, 4 - シクロヘキサジメタノール(C H D M)残基、(i i i)約0.01%～約50モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール(T M C D)残基、(i v)約0～約10モルパーセントのジエチレングリコール(D E G)残基(現場で形成されるかどうかにかかわらず)を含むジオール成分を含み、ここで、グリコール成分の残りは、(v i)場合により、約0～約10モル%の少なくとも1つの他の変性グリコールの残基を含み、前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり、前記グリコール成分の総モル%は100モル%である。

30

【0020】

1つの実施形態において、T M C D変性P E Tを含むコポリエステル組成物は、(a) (i)約70～約100モル%のテレフタル酸残基、(i i)約0～約30モル%の20個以下の炭素原子を有する芳香族及び/又は脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、及び、(b) (i)約0～約100モル%のエチレングリコール(E G)残基、(i i)約0%～約50モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール(T M C D)残基、(i i i)約0～約10モルパーセントのジエチレングリコール(D E G)残基(現場で形成されるかどうかにかかわらず)を含むジオール成分を含み、ここで、グリコール成分の残りは、(v i)場合により、約0～約10モル%の少なくとも1つの他の変性グリコールの残基を含み、前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり、前記グリコール成分の総モル%は100モル%である。

40

【0021】

1つの実施形態において、P E T又はわずかに変性されたP E Tを含むポリエステル組

50

成物は、(a)(i)約90～約100モル%のテレフタル酸残基、(ii)約0～約10モル%の20個以下の炭素原子を有する芳香族及び/又は脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、及び、(b)(i)約90～約100モル%のエチレングリコール(EG)残基、(ii)約0～約10モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)残基、(iii)約0%～約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(TMCD)残基、(iv)約0～約10モルパーセントのジエチレングリコール(DEG)残基(現場で形成されるかどうかにかかわらず)を含むジオール成分を含み、ここで、グリコール成分の残りは、(vi)場合により、約0～約10モル%の少なくとも1つの他の変性グリコールの残基を含み、前記ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%であり、前記グリコール成分の総モル%は100モル%である。

10

【0022】

1つの実施形態において、物品の総質量に基づいて、層A1は物品の約3%～15%であり、層Bは物品の約70%～約94%であり、そして層A2は物品の約3%～約15%であり、又は、物品の総質量に基づいて、層A1は物品の約5%～10%であり、層Bは物品の約80%～約90%であり、そして層A2は物品の約5%～約10%である。

【0023】

1つの実施形態において、本開示の熱成形可能な物品は強靱であり、そして良好な落下試験値を有する。

【0024】

1つの実施形態において、高温コポリエステル樹脂(又は高温耐性を有するコポリエステル樹脂)は、熱充填用途を可能にするために必要な熱安定性を提供する。幾つかの実施形態において、熱たわみ温度(HDT)は、コポリエステル組成物が、高温でクリープ又は歪みを開始する物品を生成するかどうかの指標である。HDTはASTM D648を使用して測定される。

20

【0025】

1つの実施形態において、層A1又は層A2中のコポリエステル組成物は、少なくとも約85 又は少なくとも約90 の低圧HDTを有し、又は層A1又は層A2中のコポリエステル組成物は、少なくとも75 又は80 の高圧HDTを有する。

【0026】

1つの実施形態において、層A1及び層A2は、多層フィルム又はシートの30%以下、又は層A1及び層A2は、多層フィルム又はシートの6%～30%である。

30

【0027】

1つの実施形態において、本開示の多層フィルム又はシートは透明であり、約3%以下、又は2%以下、又は1%以下のヘイズ値を有する。

【0028】

1つの実施形態において、本開示の熱成形可能な物品は、意図した用途に要求される任意の温度で熱充填可能である。1つの実施形態において、本開示の熱成形可能な物品は、約80 ～100 の温度、又は約85 以下、又は約90 以下、又は約95 、又は以下、又は約100 以下の温度で熱充填可能である。

【0029】

1つの実施形態において、本開示の熱成形可能な物品は、PETRIC-1流中でリサイクル可能である。

40

【0030】

1つの実施形態において、本開示の熱成形可能な物品は、リサイクル又は再使用することができる。幾つかの実施形態において、熱成形プロセス中に生成される多層エッジトリムは、B層にヘイズを生じさせることなくB層中に熔融加工して戻すことができる。

【0031】

1つの実施形態において、本開示の熱成形可能な物品は、225 ～255 の熔融温度を有する。1つの実施形態において、多層A/B/Aフィルム又はシートは、225 ～255 の熔融温度を有する。幾つかの実施形態において、リサイクルプロセス中に溶

50

融及び混合されるときは、A / B / A 構造は、225 ~ 255 の熔融温度を有する。

【0032】

1つの実施形態において、多層フィルム又はシートは、共押出、ラミネーション又は吹込フィルムプロセスによって製造される。幾つかの実施形態において、多層フィルム又はシートは良好な接着性を有する。幾つかの実施形態において、良好な接着とは、多層構造が、熱成形、熱充填及びシーリングの適用プロセス中、又は適用条件で剥離しないことを意味する。

【0033】

本開示の1つの実施形態は、TMCD変性PETを含むコポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(A1)、PET又はわずかに変性されたPETを含むポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(B)、及び、場合により、TMCD変性PETを含むコポリエステル組成物を含む少なくとも1つの層(A2)を含む、熱成形された物品であって、前記物品は透明で、熱充填可能で、かつ、リサイクル可能(RIC-1)である、物品である。

10

【0034】

1つの実施形態において、熱成形された又は熱成形可能な物品は、A / B又はB / A二重層構造を有する。

【0035】

1つの実施形態において、熱成形された又は熱成形可能な物品は、A / B / A三層構造を有する。

20

【0036】

1つの実施形態において、熱成形された又は熱成形可能な物品は、B / A / B三層構造を有する。

【0037】

1つの実施形態において、熱成形された又は熱成形可能な物品は、五層A / B / A / B / A構造を有する。

【0038】

1つの実施形態において、熱成形された又は熱成形可能な物品は、任意の構造的組み合わせで任意の所望の数の層を有する。例えば、1つの実施形態において、熱成形された又は熱成形された物品は、(A1) / (B)構造、(B) / (A1)構造、(A1) / (B) / (A1)構造、(A1) / (B) / (A2)構造、(B) / (A1) / (B)構造、(A1) / (B) / (A1) / (B) / (A1)構造、(A1) / (B) / (A1) / (B) / (A2)構造又は(A1) / (B) / (A2) / (B) / (A1)構造を有する。

30

【0039】

本開示の1つの実施形態は、上述の実施形態のいずれかの多層フィルム又はシートを含む成形品、熱成形品又は造形品である。

【0040】

本開示の1つの実施形態は、上述の実施形態のいずれかの熱成形された又は熱成形可能なフィルム又はシートを含む、医療用包装、フォーム充填密封包装、再使用可能な包装、フェイスシールド、ヘルスケア供給品、業務用食品サービス製品、家庭用食品サービス製品、ブレンダー、消費者向け電化製品、消費者向け電子機器、自動車部品、化粧品包装、トレイ、容器、食品パン、タンブラー、カップ、収納ボックス、ボトル、水筒、洗濯機部品、冷蔵庫部品、真空掃除機部品、又は、玩具である。

40

【0041】

本開示の1つの実施形態は、上述の請求項のいずれかに記載の熱成形された又は熱成形可能なフィルム又はシートを含む製造品である。

【0042】

本開示の1つの実施形態は、上述の実施形態のいずれかの熱成形フィルム又はシートを製造する方法であって、1)多層フィルム又はシートを加熱すること、2)熱軟化したフィルム又はシートに空気圧、真空及び/又は物理的圧力を加えること、3)前記シートを

50

真空又は圧力によりモールド形状に適合させること、及び4)前記モールドから熱成形された部品又は物品を取り出す方法である。

【発明を実施するための形態】

【0043】

本開示は、本開示の特定の実施形態の以下の詳細な説明を参照することにより、より容易に理解されうる。本開示の目的に従って、本開示の特定の実施形態は発明の概要に記載されており、本明細書の以下にさらに記載されている。また、本開示の他の実施形態は本明細書に記載されている。

【0044】

本開示は、以下の属性を有する熱成形物品を製造できる特定の多層フィルム又はシートに関する。その属性のすべては市場の要求にとってますます重要になっている：(1)物品は熱充填可能である、(2)物品は透明である(ヘイズが低い)、(3)多層物品は225~255の融解温度(T_m)を有し、そのため、リサイクル目的のPETとして適格であり、現在の十分に確立されたPETリサイクル流とともに可使用時間の最後にリサイクルすることができる、そして(4)多層物品は、リサイクル又は再使用された材料を含むことができる。

10

【0045】

1つの態様において、本開示の多層物品は、2つの重要な属性を有する、耐久性がありかつ消費者向け製品用途のためのコポリエステルベースの環境に優しく持続可能な物品に関する。第一に、本開示の物品は、強靱で熱充填可能な透明な物品を成形する能力を可能にする。第二に、本開示の物品は、PETリサイクル流に適合する、すなわち、ホモポリマーPETリサイクルに使用される条件下で処理することができる。

20

【0046】

2017年において、カリフォルニア州議会法案第906号-飲料容器：ポリエチレンテレフタレートが法律に署名され、樹脂コードのラベル付けの目的で、「ポリエチレンテレフタレート」(PET)を特定の条件を満たすプラスチックとして規定されており、その特定の条件としては、ポリマーの化学組成及び特定された範囲内の融解ピーク温度に関する制限が挙げられる。AB-906は、カリフォルニア州の公共資源法にセクション18013を追加し、これには、部分的に以下のように記載されている：

a. 反応したテレフタル酸又はテレフタル酸ジメチル及びモノエチレングリコールは、反応してポリマーを形成するモノマーの質量の少なくとも90パーセントを構成する。

30

b. プラスチックは、225~255の融解ピーク温度を示し、これは、ASTM International (ASTM) D3418に規定されている手順10.1を使用して、サンプルの加熱速度を10/分として2回目のサーマルスキャン中に決定されるとおりである。

【0047】

したがって、AB-906で概説されている条件の両方を満たす、上述のコポリエステル及びブレンドは、「PET」と呼ばれることが許容され、したがって、そのような材料は現在のPETリサイクル流に適合する可能性がある。本開示における多層物品の融点は、それらをこの規定の下でPETとして許容できるものにし、したがって、現在のPETリサイクル流に適合する。

40

【0048】

したがって、本開示の1つの態様において、「PETリサイクル流と適合する」は、10wt%以下の、EG、TPA又はDMT以外のグリコール及び/又は酸を含みながら、成形品の第一回の熱DSCスキャンで225~255の熔融温度を示すものと規定される。本開示において、PETポリエステル及びTMCD変性コポリエステルの特定の組み合わせの多層物品が、(1)低ヘイズ(透明)を有し、(2)靱性であり、(3)熱充填可能であり、そして(4)PETリサイクル流におけるリサイクル性を備えた熱成形物品を製造できることが見出された。

【0049】

50

本開示の1つの実施形態において、本開示の多層物品は、アセンブリ法案における規定と一致する溶融温度及び質量%モノマー含有装填量を有し、したがって、本開示の多層物品は標準PETリサイクルプロセスで処理できることが期待される。

【0050】

本開示におけるこれらの多層物品はまた、リサイクル可能であり、それらはPETリサイクル流とともに処理可能であり、リサイクルプロセスを出るリサイクル可能なPETフレーク中の成分となることができる。本開示の最適化されたPETポリエステル及びコポリエステル多層物品は、熱成形物品のリサイクルを可能にする融点を有する。

【0051】

1つの実施形態において、PETポリエステル組成物は、5モル%以下のイソフタル酸及び/又は5モル%以下のCHDM又は他のジオールを含むなどの小さな変性を有することができる。

【0052】

リサイクルプロセスの間に、リサイクルプロセスを通してPETに残る残留水を除去するために、PETフレークの乾燥が要求される。典型的に、PETは200を超える温度で乾燥される。これらの温度では、特定のポリエステル樹脂は軟化して粘着性になり、しばしば、PETフレークとともに塊を形成する。これらの塊は、さらに処理する前に除去されなければならない。これらの塊は、プロセスからのPETフレークの収量を減らし、追加の取り扱い工程を作る。

【0053】

幾つかの実施形態において、ポリエステルという用語は、コポリエステルを包含することを意図している。幾つかの実施形態において、ポリエステルという用語は、本開示のB層で使用されるPET及びわずかに変性されたPETを記載するために使用される。幾つかの実施形態において、コポリエステルという用語は、本開示のA層で使用されるCHDM及びTMC Dなどのグリコールを含有する変性高温樹脂を記載する。

【0054】

本明細書で使用されるときに、「ポリエステル」という用語は、「コポリエステル」を包含することを意図し、1つ以上の二官能性カルボン酸及び/又は多官能性カルボン酸と1つ以上の二官能性ヒドロキシル化合物及び/又は多官能性ヒドロキシル化合物、例えば分岐剤との反応によって調製される合成ポリマーを意味すると理解される。典型的には、二官能性カルボン酸はジカルボン酸であることができ、二官能性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。本明細書で使用されるときに、「グリコール」という用語としては、限定するわけではないが、ジオール、グリコール及び/又は多官能性ヒドロキシル化合物、例えば分岐剤が挙げられる。あるいは、二官能性カルボン酸は、ヒドロキシカルボン酸、例えばp-ヒドロキシ安息香酸であることができ、二官能性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族核、例えばヒドロキノンを含むことができる。本明細書で使用されるときに、「残基」という用語は、対応するモノマーからの重縮合及び/又はエステル化反応によってポリマーに組み込まれる任意の有機構造を意味する。本明細書に記載されるときに、「繰り返し単位」という用語は、ジカルボン酸残基とジオール残基がエステル基を介して結合した有機構造を意味する。したがって、例えば、ジカルボン酸残基は、ジカルボン酸モノマー又はその関連する酸ハロゲン化物、エステル、塩、無水物及び/又はそれらの混合物から誘導される。さらに、本明細書で使用されるときに、「二酸」という用語は、多官能性酸、例えば分岐剤を含む。したがって、本明細書で使用されるときに、「ジカルボン酸」という用語は、ジカルボン酸及びジカルボン酸の任意の誘導体を含むことを意図しており、該誘導体としては、その関連する酸ハロゲン化物、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物、及び/又はそれらの混合物が挙げられ、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である。本明細書で使用されるときに、「テレフタル酸」という用語は、テレフタル酸自体及びその残基、ならびにテレフタル酸の任意の誘導体を含むことを意図しており、該誘導体としては、その関連する酸ハロゲン化物、

10

20

30

40

50

エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物及び/又はそれらの混合物が挙げられ、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である。

【0055】

本開示に使用されるポリエステルは、典型的には、実質的に等しい割合で反応し、それらの対応する残基としてポリエステルポリマーに組み込まれるジカルボン酸及びジオールから調製することができる。したがって、本開示のポリエステルは、繰り返し単位の総モルが100モル%となるように、実質的に等しいモル割合の酸残基(100モル%)及びジール(及び/又は多官能性ヒドロキシル化合物)残基(100モル%)を含むことができる。したがって、本開示で提供されるモル百分率は、酸残基の総モル数、ジオール残基の総モル数、又は、繰り返し単位の総モル数に基づくことができる。例えば、総酸残基に基づいて10モル%のイソフタル酸を含むポリエステルは、総計100モル%の酸残基のうち10モル%のイソフタル酸残基を含むポリエステルを意味する。したがって、100モルの酸残基ごとに10モルのイソフタル酸残基が存在する。別の例において、総ジオール残基に基づいて25モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むポリエステルは、ポリエステルが総計100モル%のジオール残基のうち25モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基を含むことを意味する。したがって、100モルのジオール残基ごとに25モルの1,4-シクロヘキサジメタノール残基が存在する。

10

【0056】

特定の実施形態において、テレフタル酸又はそのエステル、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の混合物は、本開示で有用なポリエステルを形成するために使用されるジカルボン酸成分の一部又は全部を構成することができる。特定の実施形態において、テレフタル酸残基は、本開示において有用なポリエステルを形成するために使用されるジカルボン酸成分の一部又は全部を構成することができる。本開示の目的のために、「テレフタル酸」及び「テレフタル酸ジメチル」という用語は、本明細書では交換可能に使用される。1つの実施形態において、テレフタル酸ジメチルは、本開示において有用なポリエステルを製造するために使用されるジカルボン酸成分の一部又は全部である。実施形態において、70~100モル%又は80~100モル%又は90~100モル%又は99~100モル%の範囲又は100モル%のテレフタル酸及び/又はテレフタル酸ジメチル及び/又はそれらの混合物を使用することができる。

20

【0057】

テレフタル酸に加えて、本開示において有用なポリエステルのジカルボン酸成分は、30モル%以下、20モル%以下、10モル%以下、5モル%以下又は1モル%以下の1つ以上の変性芳香族ジカルボン酸を含むことができる。さらに別の実施形態は、0モル%の変性芳香族ジカルボン酸を含む。したがって、存在する場合に、1つ以上の変性芳香族ジカルボン酸の量は、例えば、0.01~10モル%、0.01~5モル%及び0.01~1モル%を含む、これらの上述の端点値のいずれかからの範囲とすることができると考えられる。1つの実施形態において、本開示で使用されうる変性芳香族ジカルボン酸としては、限定するわけではないが、20個以下の炭素原子を有し、直鎖、パラ配向又は対称であることができるものが挙げられる。本開示で使用されうる変性芳香族ジカルボン酸の例としては、限定するわけではないが、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ならびにそれらのエステルが挙げられる。1つの実施形態において、変性芳香族ジカルボン酸はイソフタル酸である。

30

40

【0058】

本開示において有用なポリエステルのカルボン酸成分は、10モル%以下、例えば5モル%以下又は1モル%以下の、2~16個の炭素原子を含む1つ以上の脂肪族ジカルボン酸、例えば、シクロヘキサジカルボン酸、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/又はドデカン二酸ジカルボン酸でさらに変性されうる。特定の実施形態はまた、0.01~10モル%、例えば0.1~10モル%、1又は10モル%、5~10モル%の1つ以上の変性脂肪族ジカルボン酸を含むこ

50

とができる。さらに別の実施形態は、0モル%の変性脂肪族ジカルボン酸を含む。ジカルボン酸成分の総モル%は100モル%である。1つの実施形態において、アジピン酸及び/又はグルタル酸は、ポリエステルの変性脂肪族ジカルボン酸成分中に提供され、本開示において有用である。

【0059】

ジカルボン酸の代わりに、テレフタル酸のエステル及び他の変性ジカルボン酸又はそれらの対応するエステルの使用することができる。ジカルボン酸エステルの適切な例としては、限定するわけではないが、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のうち少なくとも1つから選ばれる。

10

【0060】

1つの実施形態において、本開示で有用なコポリエステル組成物のジオール成分は、1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。別の実施形態において、本開示で有用なコポリエステル組成物のジオール成分は、1,4-シクロヘキサジメタノール及び1,3-シクロヘキサジメタノールを含む。シス/トランス1,4-シクロヘキサジメタノールのモル比は、50/50~0/100の範囲内、例えば、40/60~20/80の間で変動する。

【0061】

1つの実施形態において、本開示で有用なコポリエステル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を含むことができる。別の実施形態において、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及びそれらの混合物から変化しうる。特定の実施形態において、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のモル百分率は、シスが50モル%を超え、トランスが50モル%未満である、又は、シスが55モル%を超え、トランスが45モル%未満である、又は、シスが50~70モル%であり、トランスが50~30モル%である、又は、シスが60~70モル%であり、トランスが30~40モル%である、又はシスが70モル%を超え、トランスが30モル%未満であり、ここで、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総モル百分率は100モル%に等しい。追加の実施形態において、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50/50~0/100の範囲内であり、例えば、40/60~20/80で変化しうる。

20

30

【0062】

1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のエチレングリコール(EG)、テレフタル酸(TPA)又はテレフタル酸ジメチル(DMT)以外のグリコール及び酸からの総モノマー含有量は、1~10wt%、又は5~10wt%、又は2~10wt%、又は3~10wt%、又は4~10wt%、又は6~10wt%、又は7~10wt%、又は8~10wt%、又は9~10wt%である。

【0063】

1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0~50モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示で有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0~25モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0~50モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエ

40

50

ステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、10～30モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示で有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、10～15モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、15～45モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。

【0064】

1つの実施形態において、本開示で有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0～50モル%、又は0～40モル%、又は0～30モル%、又は0～20モル%、又は0～10モル%、又は0.01～50モル%、又は0.01～40モル%、又は0.01～30モル%、又は0.01～20モル%、又は0.01～15モル%、又は0.01～14モル%、又は0.01～13モル%、又は0.01～12モル%、又は0.01～11モル%、又は0.01～10モル%、又は0.01～9モル%、又は0.01～8モル%、又は0.01～7モル%、又は0.01～6モル%、又は0.01～5モル%、又は0.1～50モル%、又は0.1～40モル%、又は0.1～30モル%、又は0.1～20モル%、又は0.1～10モル%、又は5～50モル%、10～50モル%、又は20～50モル%、又は30～50モル%、又は40～50モル%、又は20～40モル%、又は30～40モル%、又は10～40モル%、10～30モル%、又は10～20モル%、又は20～30モル%、又は2～50モル%、又は2～40モル%、又は2～30モル%、又は2～20モル%、3～15モル%、又は3～14モル%、又は3～13モル%、又は3～12モル%、又は3～11モル%、又は3～10モル%、又は3～9モル%、又は3～8モル%、又は3～7モル%、又は2～10モル%、又は2～9モル%、又は2～8モル%、又は2～7モル%、又は2～5モル%、又は1～7モル%、又は1～5モル%、又は1～3モル%のネオペンチルグリコール残基を含むことができる。

【0065】

1つの実施形態において、本開示で有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0～100モル%又は0～50モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0.01～50モル%未満の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0～15モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0.01～15モル%未満の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0～5モル%未満の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。

【0066】

1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0～100モル%、又は0～50モル%、又は0～40モル%、又は0～30モル%、又は0～20モル%、又は0～10モル%、又は0.01～50モル%、又は0.01～40モル%、又は0.01～30モル%、又は0.01～20モル%、又は0.01～15モル%、又は0.01～14モル%、又は0.01～13モル%、又は0.01～12モル%、又は0.01～11モル%

%、又は0.01~10モル%、又は0.01~9モル%、又は0.01~8モル%、又は0.01~7モル%、又は0.01~6モル%、又は0.01~5モル%、又は0.1~50モル%、又は0.1~40モル%、又は0.1~30モル%、又は0.1~20モル%、又は0.1~10モル%、又は5~50モル%、10~50モル%、又は20~50モル%、又は30~50モル%、又は40~50モル%、又は20~40モル%、又は30~40モル%、又は10~40モル%、10~30モル%、又は10~20モル%、又は20~30モル%、又は2~50モル%、又は2~40モル%、又は2~30モル%、又は2~20モル%、3~15モル%、又は3~14モル%、又は3~13モル%、又は3~12モル%、又は3~11モル%、又は3~10モル%、又は3~9モル%、又は3~8モル%、又は3~7モル%、又は2~10モル%、又は2~9モル%、又は2~8モル%、又は2~7モル%、又は2~5モル%、又は1~7モル%、又は1~5モル%、又は1~3モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基を含むことができる。

10

【0067】

1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0~50モル%、又は0~45モル%、又は0~40モル%、又は0~35モル%、又は0~30モル%、又は0~25モル%、又は0~20モル%、又は0~10モル%、又は0.01~50モル%、又は0.01~45モル%、又は0.01~40モル%、又は0.01~35モル%、又は0.01~30モル%、又は0.01~25モル%、又は0.01~20モル%、又は0.01~15モル%、又は0.01~14モル%、又は0.01~13モル%、又は0.01~12モル%、又は0.01~11モル%、又は0.01~10モル%、又は0.01~9モル%、又は0.01~8モル%、又は0.01~7モル%、又は0.01~6モル%、又は0.01~5モル%、又は0.1~35モル%、又は0.1~30モル%、又は0.1~25モル%、又は0.1~20モル%、又は0.1~10モル%、又は10~50モル%、又は10~45モル%、又は10~40モル%、又は20~50モル%、又は20~45モル%、又は20~40モル%、又は25~50モル%、又は25~45モル%、又は25~40モル%、又は5~35モル%、10~35モル%、又は20~35モル%、又は25~35モル%、10~30モル%、又は10~20モル%、又は20~30モル%、又は2~35モル%、又は2~25モル%、又は2~30モル%、又は2~20モル%、3~15モル%、又は3~14モル%、又は3~13モル%、又は3~12モル%、又は3~11モル%、又は3~10モル%、又は3~9モル%、又は3~8モル%、又は3~7モル%、又は2~10モル%、又は2~9モル%、又は2~8モル%、又は2~7モル%、又は2~5モル%、又は1~7モル%、又は1~5モル%、又は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残基を含むことができる。

20

30

【0068】

1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100モル%として、0~45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ことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0.01~45モル%未満の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0~40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0.01~40モル%未満の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0~35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ことができ

40

50

きる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0.01~35モル%未満の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0~30モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0.01~30モル%未満の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0.01~25モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、0~25モル%未満の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、10~50モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、10~45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ことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、10~40モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、20~50モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、20~45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ことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、グリコール成分の総モル%を100%として、20~40モル%の2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオールを含むことができる。

【0069】

幾つかの他のグリコール残基が処理中にその場で形成されることが理解されるべきである。例えば、1つの実施形態において、ジエチレングリコール残基の総量は、処理中にその場で形成されるかどうか、又は意図的に添加されるか、又はその両方であるかにかかわらず、本開示において有用なコポリエステル中に任意の量で存在することができ、その量は、例えば、グリコール成分の総モル%を100%として、1~15モル%、又は1~10モル%、又は1~8モル%、又は1~7モル%、又は1~6モル%、又は1~5モル%、又は1~2モル%、又は1~12モル%、又は2~12モル%、又は2~11モル%、又は2~10モル%、又は2~9モル%、又は3~12モル%、又は3~11モル%、又は3~10モル%、又は3~9モル%、又は4~12モル%、又は4~11モル%、又は4~10モル%、又は4~9モル%、又は5~12モル%、又は5~11モル%、又は5~10モル%、又は5~9モル%のジエチレングリコール残基である。

【0070】

1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル中に存在するジエチレングリコール(DEG)残基の総量は、処理中にその場で形成されるかどうか、又は意図的に添加されるか、又はその両方であるかにかかわらず、グリコール成分の総モル%を100モル%として、5モル%以下、又は4モル%以下、又は3.5モル%以下、又は3.0モル%以下、又は2.5モル%以下、又は2.0モル%以下、又は1.5モル%以下、又は1.0モル%以下、又は1~4モル%、又は1~3モル%、又は1~2モル%のジエ

チレングリコール残基、又は2～8モル%、又は2～7モル%、又は2～6モル%、又は2～5モル%、又は3～8モル%、又は3～7モル%、又は3～6モル%、又は3～5モル%であることができ、又は幾つかの実施形態において、意図的に添加されたジエチレングリコール残基がない。特定の実施形態において、コポリエステルは、添加された変性グリコールを含まない。特定の実施形態において、コポリエステル中のジエチレングリコール残基は5モル%以下であることができる。その場で形成される低レベルのDEGは、EG、TPA又はDMT以外のグリコール及び酸からの総モノマー含有量には含まれないことに注意すべきである。

【0071】

すべての実施形態について、グリコール成分の残りは、グリコール成分の総モル%を100モル%として、任意の量のエチレングリコール残基を含むことができる。1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステルは、グリコール成分の総モル%を100モル%として、50モル%以上、又は55モル%以上、又は60モル%以上、又は65モル%以上、又は70モル%以上、又は75モル%以上、又は80モル%以上、又は85モル%以上、又は90モル%以上、又は95モル%以上、又は98モル%以上、又は50～90モル%、又は55～90モル%、又は50～80モル%、又は55～80モル%、又は60～80モル%、又は50～75モル%、又は55～75モル%、又は60～75モル%、又は65～75モル%のエチレングリコール残基を含むことができる。

【0072】

1つの実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物のグリコール成分は、10モル%以下、又は9モル%以下、又は8モル%以下、又は7モル%以下、又は6モル%以下、又は5モル%以下、又は4モル%以下、又は3モル%以下、又は2モル%以下、又は1モル%以下の1つ以上の他の変性グリコール（他の変性グリコールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール又は2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールではないグリコールとして規定される）を含むことができる。特定の実施形態において、本開示で有用なコポリエステルは、35モル%以下の1つ以上の他の変性グリコール、30モル%以下の1つ以上の他の変性グリコール、25モル%以下の1つ以上の他の変性グリコール、20モル%以下の1つ以上の他の変性グリコール、15モル%以下の1つ以上の他の変性グリコール、10モル%以下の1つ以上の他の変性グリコールを含むことができる。特定の実施形態において、本開示において有用なコポリエステルは、5モル%以下の1つ以上の他の変性グリコールを含むことができる。特定の実施形態において、本開示において有用なコポリエステルは、3モル%以下の1つ以上の他の変性グリコールを含むことができる。別の実施形態において、本開示において有用なコポリエステルは、0モル%の他の変性グリコールを含むことができる。しかしながら、幾つかの他のグリコール残基がその場で形成される可能性があるため、その場で形成される残基も本開示の実施形態であることが考えられる。

【0073】

実施形態において、コポリエステルにおいて使用するための他の変性グリコールは、使用されるならば、本明細書で規定されるように、2～16個の炭素原子を含む。他の変性グリコールの例としては、限定するわけではないが、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、イソソルビド、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及びそれらの混合物が挙げられる。1つの実施形態において、イソソルビドは他の変性グリコールである。1つの実施形態において、ポリテトラメチレングリコールは他の変性グリコールである。別の実施形態において、他の変性グリコールとしては、限定するわけではないが、1,3-プロパンジオール及び1,4-ブタンジオールの少なくとも1つが挙げられる。1つの実施形態において、1,3-プロパンジオール及び/又は1,4-ブタンジオールを除外することができる。1,4-又は1,3-ブタンジオールが使用されるならば、1つの実施形態において、4モル%を超えるか、又は5モル%を超える量を提供することができる。1つの実

施形態において、少なくとも1つの他の変性グリコールは、5～35モル%の量で存在する1,4-ブタンジオールである。

【0074】

幾つかの実施形態において、本開示によるポリエステル及びコポリエステル組成物は、ジオール残基又は二酸残基のいずれかの総モルパーセントに基づいて、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%の1つ以上の分岐モノマーの残基を含むことができ、該分岐モノマーは、本明細書で分岐剤とも呼ばれ、3つ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み合わせを有する。特定の実施形態において、ポリエステル又はコポリエステルの重合前及び/又は重合中及び/又は重合後に分岐モノマー又は分岐剤を添加することができる。したがって、幾つかの実施形態において、本開示において有用なポリエステル及びコポリエステルは直鎖状又は分岐状であることができる。

10

【0075】

分岐モノマーの例としては、限定するわけではないが、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の多官能酸又は多官能アルコールが挙げられる。1つの実施形態において、分岐モノマー残基は、0.01～0.7モル%の、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、グリセロール、ソルビトール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン及び/又はトリメシン酸のうち少なくとも1つから選ばれる1つ以上の残基を含むことができる。分岐モノマーは、ポリエステル反応混合物に添加するか、又は例えば米国特許第5,654,347号明細書及び同第5,696,176号明細書に記載されているように、濃縮物の形態でポリエステルとブレンドすることができ、これらの分岐モノマーに関する開示を参照により本明細書に組み込む。

20

【0076】

本開示において有用なポリエステル及びコポリエステルは少なくとも1つの連鎖延長剤を含むことができる。適切な連鎖延長剤としては、限定するわけではないが、多官能性(限定するわけではないが、二官能性を含む)イソシアネート、例えばエポキシ化ノボラックを含む多官能エポキシド、及びフェノキシ樹脂が挙げられる。特定の実施形態において、連鎖延長剤は、重合プロセスの最後又は重合プロセスの後に添加することができる。重合プロセスの後に添加するならば、連鎖延長剤は、配合によって、又は射出成形もしくは押出などの転化プロセス中に添加することによって取り込むことができる。

30

【0077】

使用される連鎖延長剤の量は、使用される特定のモノマー組成及び所望の物理的性質に応じて変化しうるが、一般に、ポリエステルの総質量に基づいて、約0.1質量%～約10質量%、例えば、約0.1質量%～約5質量%である。

【0078】

本開示において有用なポリエステル及びコポリエステル組成物は、別段の記載がない限り、本明細書に記載の固有粘度範囲の少なくとも1つ、及び本明細書に記載のポリエステル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、本開示において有用なポリエステル組成物は、別段の記載がない限り、本明細書に記載のTg範囲の少なくとも1つ、及び本明細書に記載のポリエステル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、本開示において有用なポリエステル組成物は、別段の記載がない限り、本明細書に記載の固有粘度範囲の少なくとも1つ、本明細書に記載のTg範囲の少なくとも1つ、及び本明細書に記載のポリエステル又はコポリエステル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。

40

【0079】

本開示の実施形態では、本開示において有用なポリエステル及びコポリエステル組成物は、25で0.25g/50mlの濃度で60/40(wt/wt)フェノール/テト

50

ラクロロエタン中で決定して、以下の固有粘度の少なくとも1つを示すことができる：0.50~1.2 dL/g、0.50~1.0 dL/g、0.50~0.90 dL/g、0.50~0.80 dL/g、0.55~0.80 dL/g、0.60~0.80 dL/g、0.65~0.80 dL/g、0.70~0.80 dL/g、0.50~0.75 dL/g、0.55~0.75 dL/g又は0.60~0.75 dL/g。

【0080】

ポリエステル及びコポリエステル組成物のガラス転移温度(T_g)は、Thermal Analyst InstrumentからのTA DSC 2920を20 /分のスキャン速度で使用して決定される。ガラス転移温度の値は、2回目の加熱中に測定される。

【0081】

特定の実施形態において、本開示のA層のフィルム又はシートは、ポリエステルが少なくとも90 又は少なくとも100 、90~115 、又は100~120 、又は90~100 のT_gを有するコポリエステル組成物を含む。特定の実施形態において、これらのT_g範囲は、重合中に少なくとも1つの可塑剤を添加して又は添加せずに満たすことができる。

【0082】

特定の実施形態において、本開示のB層のフィルム又はシートは、ポリエステルが65~85 、73~83 、又は70~80 、又は75~85 のT_gを有するポリエステル組成物を含む。特定の実施形態において、これらのT_g範囲は、重合中に少なくとも1つの可塑剤を添加して又は添加せずに満たすことができる。

【0083】

本開示の実施形態において、本開示において有用なコポリエステル組成物を含むフィルム及び/又はシートは、以下の特性のすべての独自の組み合わせを有することができる：特定の靱性、特定の固有粘度、特定のガラス転移温度(T_g)、特定の熱たわみ温度(HDT)、特定の融点、特定の溶融粘度及び良好な色を有することができる。

【0084】

1つの実施形態において、本開示において有用な特定のポリエステル及びコポリエステル組成物は、視覚的に透明であることができる。「視覚的に透明」という用語は、本明細書において、視覚的に検査したときに、曇り、ヘイズ及び/又は濁りが評価可能に認められないこととして定義される。1つの実施形態において、本開示において有用な特定のコポリエステル組成物は、良好な色又は低いヘイズ値を有する。

【0085】

本開示において有用なポリエステル及びコポリエステル組成物は、文献から既知の方法、例えば、均一溶液中でのプロセス、溶融物中でのエステル交換プロセス及び二相界面プロセスによって製造することができる。適切な方法としては、限定するわけではないが、100 ~ 315 の温度で、0.1~760 mmHgの圧力で、ポリエステルの形成するのに十分な時間、1つ以上のジカルボン酸を1つ以上のジオールと反応させる工程が挙げられる。ポリエステルの製造方法については、米国特許第3,772,405号明細書を参照されたい。そのような方法に関する開示を参照により本明細書に組み込む。

【0086】

ポリエステル及びコポリエステルは、一般に、縮合の過程で徐々に温度を上げて約225 から310 までの温度に上昇させる高温で、不活性雰囲気、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルをジオールと触媒の存在下で縮合させること、及び、縮合の後半部分の間に低圧で縮合を行うことによって製造することができる。これは米国特許第2,720,507号明細書にさらに詳細に記載されているとおりであり、参照により本明細書に組み込む。

【0087】

幾つかの実施形態において、本開示において有用な特定のポリエステル及びコポリエステル組成物を製造する方法の間に、トナー又は染料を含むポリマーを着色する特定の薬剤を溶融物に添加することができる。1つの実施形態において、得られるポリエステルポリ

10

20

30

40

50

マー溶融相生成物の b^* を低下させるために、ブルーイングトナーを溶融物に添加する。このようなブルーイング剤は、青色の無機及び有機トナー及び/又は染料を含む。さらに、赤色トナー及び/又は染料も、 a^* 色を調整するために使用することができる。有機トナー、例えば、青色及び赤色有機トナー、例えば、米国特許第 5,372,864 号及び同第 5,384,377 号明細書に記載されているトナーを使用することができ、その全体を参照により本明細書に組み込む。有機トナーは、プレミックス組成物として供給することができる。プレミックス組成物は、赤と青コンパウンドのニートブレンドであってよく、又は、組成物は、ポリエステル原料の 1 つ、例えばエチレングリコール中に予め溶解又はスラリー化されていてもよい。

【0088】

10

添加されるトナー成分の総量は、ベースポリエステル又はコポリエステル中の固有の黄色の量及びトナーの有効性に依存しうる。1 つの実施形態において、約 15 ppm 以下の組み合わせ有機トナー成分の濃度及び約 0.5 ppm の最小濃度を使用することができる。1 つの実施形態において、ブルーイング添加剤の総量は、0.5 ~ 10 ppm の範囲であることができる。1 つの実施形態において、トナーは、エステル化ゾーン又は重縮合ゾーンに添加することができる。好ましくは、トナーは、エステル化ゾーン又は重縮合ゾーンの初期段階、例えば予備重合反応器に添加される。

【0089】

本開示において有用なポリエステル及びコポリエステル組成物は、別段の記載がない限り、本明細書に記載の固有粘度範囲の少なくとも 1 つ、及び本明細書に記載のポリエステル又はコポリエステル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、本開示において有用なポリエステル及びコポリエステル組成物は、別段の記載がない限り、本明細書に記載の Tg 範囲の少なくとも 1 つ、及び本明細書に記載のポリエステル及びコポリエステル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、本開示において有用なポリエステル及びコポリエステル組成物は、別段の記載がない限り、本明細書に記載の固有粘度範囲の少なくとも 1 つ、本明細書に記載の Tg 範囲の少なくとも 1 つ、及び、本明細書に記載のポリエステル及びコポリエステル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。

20

【0090】

本開示の実施形態において、本開示において有用なポリエステル及びコポリエステル組成物は、25 で 0.25 g / 50 ml の濃度で 60 / 40 (wt / wt) フェノール / テトラクロロエタン中で決定して、以下の固有粘度の少なくとも 1 つを示すことができる：0.50 ~ 1.2 dL / g、0.50 ~ 1.0 dL / g、0.50 ~ 0.90 dL / g、0.50 ~ 0.80 dL / g、0.55 ~ 1.2 dL / g、0.55 ~ 1.0 dL / g、0.55 ~ 0.90 dL / g、0.55 ~ 0.80 dL / g、0.58 ~ 1.2 dL / g、0.58 ~ 1.0 dL / g、0.58 ~ 0.90 dL / g、0.58 ~ 0.80 dL / g、0.60 ~ 0.90 dL / g、0.60 ~ 0.80 dL / g、0.65 ~ 0.90 dL / g、0.60 ~ 0.80 dL / g、0.70 ~ 0.80 dL / g、0.50 ~ 0.75 dL / g、0.55 ~ 0.75 dL / g、0.58 ~ 0.75 dL / g、0.60 ~ 0.75 dL / g、0.60 ~ 0.70 dL / g、0.58 ~ 0.70 dL / g 又は 0.55 ~ 0.70 dL / g。

30

40

【0091】

1 つの実施形態において、本開示の組成物は、プラスチック、フィルム、繊維及びシートとして有用である。本開示の組成物は、熱成形物品及び部品、押出ブロー成形又は造形物品、成形又は造形部品として、又は固体プラスチック物体として有用である。1 つの実施形態において、本開示の組成物は、熱成形物品及び部品、押出ブロー成形部品又は成形物品として有用である。この組成物は、透明、強靱又は硬質のプラスチックが必要とされるあらゆる用途での使用に適している。このような部品及び物品の例としては、容器、ジャー、化粧品の包装、蓋、装飾用の蓋、パーソナルケア製品の包装、インクペンバレル、使い捨て注射器、ボトル、ボトルキャップ、自動車内装部品、自動車トリム、玩具、玩具

50

部品、熱伝導性プラスチック、医療機器、歯科器具、食品容器、輸送用容器、包装、家具部品、多層フィルム、多層フィルム、断熱部品、断熱物品、断熱容器、収納ボックス、フードプロセッサ、ブレンダー及びミキサーボウル、ウォーターボトル、洗濯機部品、冷蔵庫部品、真空掃除機部品、熱伝導性プラスチック、ヘルスケア供給品、業務用食品サービス製品、箱の医療用包装などが挙げられる。

【0092】

本開示は、さらに、本明細書に記載のポリエステル及びコポリエステル組成物を含有するフィルム及び/又はシートを含む製造品に関する。実施形態において、本開示のフィルム及び/又はシートは、意図する用途に必要な任意の厚さであることができる。

【0093】

本開示は、さらに、本明細書に記載のフィルム及び/又はシートに関する。ポリエステル及びコポリエステル組成物をフィルム及び/又はシートに成形する方法としては、当該技術分野で知られている任意の方法が挙げられる。本開示のフィルム及び/又はシートの例としては、限定するわけではないが、押出フィルム及び/又はシート、カレンダー加工フィルム及び/又はシート、圧縮成形フィルム及び/又はシートが挙げられる。フィルム及び/又はシートの製造方法としては、限定するわけではないが、押出、カレンダー加工及び圧縮成形が挙げられる。

【0094】

本開示は、さらに、本明細書に記載の成形物品又は造形物品に関する。ポリエステル及びコポリエステル組成物を成形物品又は造形物品に成形する方法としては、当該技術分野で既知の方法が挙げられる。本開示の成形物品又は造形物品の例としては、限定するわけではないが、熱成形された物品又は熱成形可能な物品、押出成形品、及び押出ブロー成形品が挙げられる。成形物品の製造方法としては、限定するわけではないが、熱成形、押出及び押出ブロー成形が挙げられる。本開示の方法としては、当該技術分野で知られている任意の熱成形プロセスを挙げることができる。本開示のプロセスとしては、限定するわけではないが、押出ブロー成形及び押出延伸ブロー成形を含む当該技術分野で知られている任意のブロー成形プロセスを挙げることができる。

【0095】

本開示は、当該技術分野で知られている任意の押出ブロー成形製造プロセスを含む。これに限定されるものではないが、押出ブロー成形製造プロセスの典型的な記載は、1) 押出機内で組成物を溶融すること、2) 溶融組成物をダイを通して押出し、溶融ポリマーのチューブ(すなわちパリソン)を形成すること、及び、3) 所望の完成形状を有するモールドをパリソンの周りにクランプすること、4) パリソン中に空気を吹き込み、押出物を延伸及び膨張させ、モールドを充填すること、5) 成形物品を冷却すること、及び、6) 成形物品を排出すること、7) 成形品から余分なプラスチック(一般にバリと呼ばれる)を除去することを含む。

【0096】

1つの実施形態において、本開示の成形物品及び部品は、意図された最終用途に要求される任意の厚さであることができる。1つの実施形態において、本開示の成形物品及び部品の厚さは、約3ミルより大きい。1つの実施形態において、本開示の成形物品及び部品の厚さは、約4ミルより大きい。1つの実施形態において、本開示の成形物品及び部品の厚さは、約5ミルより大きい。1つの実施形態において、本開示の成形物品及び部品の厚さは、約1ミルより大きい。1つの実施形態において、成形物品及び部品の厚さは、約3ミル~約25ミルである。1つの実施形態において、成形物品及び部品の厚さは、約5ミル~約20ミルである。

【0097】

実施形態において、ポリエステル又はコポリエステル組成物は、0.01~25質量%の全組成物の一般的な添加剤、例えば、着色剤、トナー、染料、離型剤、難燃剤、可塑性、グラスバブルズ、成核剤、安定剤(限定するわけではないが、UV安定剤、熱安定剤及び/又はそれらの反応生成物を含む)、充填剤及び耐衝撃性改良剤を含む。市販の耐衝撃

10

20

30

40

50

性改良剤の例としては、限定するわけではないが、エチレン/プロピレンターポリマー、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有するものなどの官能化ポリオレフィン、スチレン系ブロックコポリマー耐衝撃性改良剤、及び様々なアクリルコア/シエルタイプの耐衝撃性改良剤が挙げられる。そのような添加剤の残留物はまた、ポリエステル組成物の一部として考えられる。

【0098】

1つの態様において、本開示は、本開示において有用なポリエステル及びコポリエステル組成物を含む本開示のフィルム及びシートならびに熱成形物品又は成形物品に関する。ポリエステル及びコポリエステル組成物をフィルム及び/又はシートに加工する方法は、当該技術分野で周知である。本開示に有用なフィルム及び/又はシートの例としては、限定するわけではないが、押出フィルム及び/又はシート、圧縮成形フィルム、カレンダー加工フィルム及び/又はフィルム、溶液キャストフィルム及び/又はシートが挙げられる。1つの態様において、本開示のフィルム及びシートを製造するのに有用なフィルム及び/又はシートを製造する方法としては、限定するわけではないが、押出、圧縮成形、カレンダー加工及び溶液キャストが挙げられる。

10

【0099】

1つの実施形態において、本開示で有用なポリエステル及びコポリエステル組成物は、ポリエステル及びコポリエステルからフィルムを製造するための当該技術分野で知られている任意の方法、例えば、溶液キャスト、押出、圧縮成形又はカレンダー加工を使用してフィルムにされる。

20

【0100】

1つの実施形態において、本開示において有用なポリエステルは、ポリエステルからフィルムを製造するための当該技術分野で知られている任意の方法、例えば、溶液キャスト、押出、圧縮成形又はカレンダー加工を使用してフィルムにされる。

【0101】

本開示の1つの実施形態において、ポリエステル及びコポリエステル組成物は、典型的に反応器グレード組成物と呼ばれるポリエステル及びコポリエステルを製造するための既知の方法によってモノマーを反応させることによって形成することができる。

【0102】

熱成形物品又は成形物品はまた、本明細書に開示されている任意のポリエステル又はコポリエステル組成物から製造することができる。

30

【0103】

特定の実施形態において、本開示は、限定するわけではないが、容器、プラスチックボトル、熱充填容器及び/又は工業製品又は他の用途などの熱成形物品を含む。

【0104】

本開示の1つの態様において、開示されたポリエステル及びコポリエステル組成物は、熱成形された及び/又は熱成形可能なフィルム又はシートとして有用である。本開示はまた、本開示の熱成形フィルム及び/又はシートを組み込んだ製造品を対象とする。1つの実施形態において、本開示のポリエステル組成物は、造形物品又は成形物品に容易に加工されるフィルム及びシートとして有用である。1つの実施形態において、本開示のフィルム及び/又はシートは、熱成形によって成形物品又は部品に加工することができる。本開示のポリエステル及びコポリエステル組成物は、様々な成形及び押出用途に使用することができる。

40

【0105】

本開示の1つの態様は、熱成形を使用して成形又は造形された部品及び物品を製造する方法である。当業者に知られている任意の熱成形技術又はプロセスを使用して、本開示の成形物品又は造形物品を製造することができる。

【0106】

1つの実施形態において、熱成形プロセスは、例えば"Technology of Thermofforming"; Throne, James; Hanser Publishers; 1996; pp. 16-29で教示されてい

50

るように、いくつかの方法で行うことができ、それを参照により本明細書に組み込む。幾つかの実施形態において、ガス又は空気圧が軟化したシートに加えられ、次いで、シートが引き伸ばされて泡のように引き出され、雄型が内側から泡に持ち込まれるポジティブ熱成形プロセスである。次に、真空を適用して、成形品をさらに絞り、雄型の表面に適合させる。この熱成形プロセスにおいて、軟化したシートにガス又は空気圧が加えられると、主に1つの工程で二軸延伸/配向が行われる。次に、真空及び雄型を使用して成形工程を完了し、シートへの配向を凍結し、物理的特性及び外観特性のバランスを良好にする。他の実施形態において、真空又は物理的プラグが熱軟化シートに適用され、シートをほぼ最終部品サイズまで引き延ばし、次いで、内部から又は外部からのさらなる外部真空からの正の空気圧が、外側の雌型に対してシートを引き寄せて適合させ、配向がポリマー内に凍結され、シートが物品に成形される、ネガティブ熱成形プロセスである。

10

【0107】

他の実施形態において、熱成形は、本開示のポリエステル組成物のフィルム又はシートを、その変形を可能にするのに十分な温度に加熱し、次いで、加熱されたフィルム又はシートをバキュームアシスト、空気圧アシスト、適合モールドアシストなどの手段によってモールドの輪郭に適合させるプロセスである。別の実施形態において、加熱されたフィルム又はシートをモールドに入れ、例えば、空気圧の適用、真空の適用、プラグアシスト又は適合モールドの適用によって、強制的にモールドの輪郭に適合させる。幾つかの実施形態において、熱成形により薄壁物品が製造される。

【0108】

1つの実施形態において、熱成形プロセスは、加熱されたフィルム又はシートにポジティブモールドをプレスすることによって、フィルム又はシートを所望の形状に成形する。この実施形態において、熱成形は、真空を備えた表面又はテーブルの間に物品のポジティブモールドが支持されることを含む。この実施形態において、熱風送風機、加熱ランプ又は他の放射熱源などの外部熱源からの熱はフィルム又はシートに向けられる。この実施形態において、フィルム又はシートは軟化点まで加熱される。この実施形態において、次いで、真空がテーブルに又はその下及びモールドの周囲に適用され、熱軟化したフィルム又はシートはテーブルに向かって引き寄せられ、このようにして、軟化したフィルム又はシートをモールド表面と接触させる。この実施形態において、真空は、軟化したフィルム又はシートを引き、モールド表面の輪郭と密着させ、それに適合させる。このようにして、フィルム又はシートは、次いで、モールドの形状をとる。この実施形態において、フィルム又はシートが冷却した後に、それは硬化し、得られた物品又は部品をモールドから取り出すことができる。

20

30

【0109】

1つの実施形態において、熱成形プロセスは、本開示のポリエステル組成物からフィルム又はシートを形成すること、フィルム又はシートを柔らかくなるまで加熱すること、加熱されたモールド表面の上に、予熱されたフィルム又はシートを引くこと、フィルム又はシートを冷却すること、及び、次いで、成形された物品又は部品をモールドキャビティから取り出すこと、又は、場合により、フィルム又はシートを部分的に結晶化するのに十分な時間、成形されたフィルム又はシートを、加熱されたモールドに接触させて維持することによりヒートセットすることを含む。

40

【0110】

1つの実施形態において、熱成形プロセスは、本開示のポリエステル組成物からフィルム又はシートを形成すること、ポリエステルのT_g以上の温度にフィルム又はシートを加熱すること、熱軟化したフィルム又はシートにガス、真空及び/又は物理的圧力を適用し、フィルム又はシートをほぼ最終部品サイズに引き伸ばすこと、真空又は圧力によってシートをモールド形状に適合させること、フィルム又はシートをポリエステルのT_g未満の温度に冷却すること、及び、次いで、モールドから熱成形された物品又は部品を取り出すことを含む。

【0111】

50

熱成形プロセスで使用されるフィルム及びシートは、当業者に知られている任意の従来の方法によって製造することができる。1つの実施形態において、シート又はフィルムは押出によって形成される。1つの実施形態において、シート又はフィルムはカレンダー加工によって形成される。1つの実施形態において、熱成形プロセス中に、フィルム又はシートをポリエステルのTg以上の温度に加熱する。1つの実施形態において、この温度は、ポリエステルのTgよりも約10～約60 高い。1つの実施形態において、成形時間を短縮するために、熱成形モールド上に配置する前にフィルム又はシートを加熱することが必要である。1つの実施形態において、シートは、そのTgより高く、モールドキャビティ上に配置する際にシートが過度にたるむ点より低く加熱されなければならない。1つの実施形態において、成形されたフィルム又はシートをモールドから取り出す前に、ポリエステルのTg未満の温度まで冷却する。1つの実施形態において、熱成形法は、バキュームアシスト、空気アシスト、機械的プラグアシスト又は適合モールドを含むことができる。幾つかの実施形態では、モールドは、フィルム又はシートのTg以上の温度に加熱される。最適なモールド温度の選択は、熱成形装置のタイプ、成形品の形態及び肉厚、ならびにその他の要因による。

10

【0112】

1つの実施形態において、ヒートセットされた成形品は、既知の除去手段によってモールドキャビティから取り出すことができる。例えば、1つの実施形態において、ブローバックが使用され、これは、圧縮空気の導入によってモールドと成形されたフィルム又はシートとの間に確立された真空を破壊することを含む。幾つかの実施形態において、成形物品又は部品はその後にトリミングされ、スクラップは破砕されそしてリサイクルされる。

20

【0113】

幾つかの実施形態において、成核剤の添加により、熱成形中の結晶化が速くなり、したがって成形が速くなる。1つの実施形態において、微粒子サイズの無機材料又は有機材料などの成核剤を使用することができる。例えば、1つの実施形態において、適切な成核剤としては、タルク、二酸化チタン、炭酸カルシウム及び非混和性又は架橋ポリマーが挙げられる。1つの実施形態において、成核剤は、物品の質量に基づいて約0.01%から約20%まで変化する量で使用される。1つの実施形態において、熱成形の必要に応じて、顔料、染料、可塑剤、亀裂防止剤及び安定剤などの他の従来の添加剤を使用することができる。幾つかの実施形態において、亀裂防止剤は衝撃強さを改善し、成核剤はより速い結晶化を提供する。幾つかの実施形態において、高温安定性を達成するために結晶化が必要である。

30

【0114】

本開示の組成物は、熱成形物品又は成形もしくは造形プラスチック部品として、又は固体プラスチック物体として有用である。本開示の組成物は、熱成形部品又は物品として有用である。この組成物は、透明で靱性なプラスチックが必要なあらゆる用途での使用に適する。

【0115】

本発明の熱成形される又は熱成形可能な組成物は、フィルム、成形物品、成形部品、造形物品及びシーティングを形成するのに有用である。熱成形された又は熱成形可能な組成物をフィルム、成形物品、成形部品、造形物品、造形部品及びシーティングにする方法は、当該技術分野で知られている任意の方法に従うことができる。成形物品の例としては、限定するわけではないが、フェイスシールド及びマスク、医療用包装、ヘルスケア供給品、業務用食品サービス製品、例えば、トレイ、容器、フードパン、タンブラー、収納ボックス、ボトル、調理器具、水筒、洗濯機部品、冷蔵庫部品、真空掃除機部品及び玩具が挙げられる。

40

【0116】

本開示は、さらに、本明細書に記載のポリエステル組成物を含むフィルム及び/又はシートを含む製造品に関する。実施形態において、本開示のフィルム及び/又はシートは、意図する用途に要求される任意の厚さであることができる。

50

【 0 1 1 7 】

本開示は、さらに、本明細書に記載のフィルム及び/又はシートに関する。ポリエステル組成物をフィルム及び/又はシートに加工する方法としては、当該技術分野で知られている任意の方法が挙げられる。本開示のフィルム及び/又はシートの例としては、限定するわけではないが、押出フィルム及び/又はシート、カレンダー加工フィルム及び/又はシート、圧縮成形フィルム及び/又はシート、溶液キャストフィルム及び/又はシートが挙げられる。フィルム及び/又はシートの製造方法としては、限定するわけではないが、押出、カレンダー加工、圧縮成形及び溶液キャストが挙げられる。

【 0 1 1 8 】

本開示は、さらに、本明細書に記載の成形物品又は造形物品に関する。ポリエステル組成物を成形物品又は造形物品に加工する方法としては、当該技術分野で既知の方法が挙げられる。本開示の成形又は造形物品の例としては、限定するわけではないが、熱成形された物品又は熱成形可能な物品、押出成形物品及び押出ブロー成形物品が挙げられる。成形物品の製造方法としては、限定するわけではないが、熱成形、押出及び押出ブロー成形が挙げられる。本開示の方法としては、当該技術分野で知られている任意の熱成形プロセスを挙げることができる。本開示の方法としては、限定するわけではないが、押出ブロー成形、押出延伸ブロー成形を含む、当該技術分野で知られている任意のブロー成形プロセスを挙げることができる。

10

【 0 1 1 9 】

本開示は、当該技術分野で知られている任意の押出ブロー成形製造プロセスを含む。これに限定されるものではないが、押出ブロー成形製造プロセスの典型的な記載は、1) 押出機内で組成物を溶融すること、2) 溶融組成物をダイを通して押出し、溶融ポリマーのチューブ(すなわちパリソン)を形成すること、3) 所望の完成形状を有するモールドをパリソンの周りにクランプすること、4) パリソン中に空気を吹き込み、押出物を引き伸ばして膨張させ、モールドを充填すること、5) 成形物品を冷却すること、6) 成形物品を取り出すこと、及び、7) 成形物品から余分なプラスチック(一般にバリと呼ばれる)を取り除くことを含む。

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2021/027049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B27/08 B32B27/36 B32B37/00 C08G63/00 C08L67/00 ADD.												
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) B32B C09J C08G C08L												
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 practicable, 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	WO 2013/171124 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 21 November 2013 (2013-11-21) claims 1,4,12 -----	1-18										
A	US 2013/041053 A1 (PECORINI THOMAS JOSEPH [US] ET AL) 14 February 2013 (2013-02-14) claims 1,4,9,11 -----	1										
<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 : <table border="0"> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*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)</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>*Z* document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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	*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date	*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	*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)	*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	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family	*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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											
E earlier application or patent but published on or after the international filing date	*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											
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)	*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											
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family											
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report										
5 July 2021		15/07/2021										
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hillebrand, Gerhard										

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2021/027049

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013171124	A1	21-11-2013	
		AU 2013261883 A1	13-11-2014
		BR 112014028293 B1	12-01-2021
		CA 2873100 A1	21-11-2013
		CA 3060733 A1	21-11-2013
		CA 3104869 A1	21-11-2013
		CN 104395379 A	04-03-2015
		CN 108357175 A	03-08-2018
		CR 20140520 A	08-12-2014
		DK 2850126 T3	08-04-2019
		EP 2850126 A1	25-03-2015
		EP 3459991 A1	27-03-2019
		EP 3473205 A1	24-04-2019
		ES 2715999 T3	07-06-2019
		ES 2836482 T3	25-06-2021
		JP 6263525 B2	17-01-2018
		JP 6609612 B2	20-11-2019
		JP 2015521124 A	27-07-2015
		JP 2018075841 A	17-05-2018
		JP 2020023569 A	13-02-2020
		KR 20150020273 A	25-02-2015
		KR 20190128000 A	13-11-2019
		KR 20200087286 A	20-07-2020
		MX 371203 B	22-01-2020
		PL 2850126 T3	28-06-2019
		RU 2014150406 A	10-07-2016
		SG 10201902117T A	29-04-2019
		SG 10201902118R A	29-04-2019
		SG 11201406721X A	27-11-2014
		TR 201902909 T4	21-03-2019
		TW 201412527 A	01-04-2014
		TW 201827221 A	01-08-2018
		TW 202003243 A	16-01-2020
		US 2019143653 A1	16-05-2019
		US 2021053324 A1	25-02-2021
		WO 2013171124 A1	21-11-2013
		WO 2013172812 A1	21-11-2013

US 2013041053	A1	14-02-2013	NONE

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

B 2 9 C 48/08 (2019.01) B 2 9 C 48/08
B 2 9 C 48/15 (2019.01) B 2 9 C 48/15
B 2 9 C 48/21 (2019.01) B 2 9 C 48/21

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
 E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
 CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,K
 E,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,N
 G,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
 TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者

イアン デイビッド フィアンリー

イギリス国, カウンティ ダラム ディーエル2 2 エスディー, ダーリントン, ナグス ヘッド フ
 ァーム

(72)発明者

マーク アラン ストランド

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 4, サリバン, キングSPORT, ウォーターフォード ドライ
 ブ 5 1 2 3

(72)発明者

キャサリン オーガスタ ホフマン

アメリカ合衆国, テネシー 3 7 6 6 0, キングSPORT, ペブルコート 4 0 9

F ターム (参考)

4F100 AK42A AK42B AK42C AL01A AL01B AL06A AL06B AL06C BA03 GB15
 GB23 GB32 GB48 GB51 GB90 JA04 JA06 JL16 JN01
 4F207 AA24 AG01 AG03 KA01 KA17 KB26
 4F208 AA24 AC03 AG03 MA01 MA02 MA03 MB01 MG04 MG22
 4J029 AA03 AB01 AD01 AD07 AE03 BA02 BA03 BA04 BA05 BA07
 BA08 BA10 BB06A BD02 BD07A BF25 BF30 CB06A FC02 FC03 FC04
 FC05 FC08 FC35 FC36