

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4299124号
(P4299124)

(45) 発行日 平成21年7月22日(2009.7.22)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 63/199	(2006.01)	CO8G 63/199	
A61L 27/00	(2006.01)	A61L 27/00	Y
A61L 31/00	(2006.01)	A61L 31/00	P
A61M 1/00	(2006.01)	A61M 1/00	500
A61M 5/14	(2006.01)	A61M 5/14	365

請求項の数 11 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-514031 (P2003-514031)	(73) 特許権者	594055158
(86) (22) 出願日	平成14年7月18日(2002.7.18)		イーストマン ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2004-536187 (P2004-536187A)		アメリカ合衆国 37662 テネシー州
(43) 公表日	平成16年12月2日(2004.12.2)		キングスポート ウイルコックス ドラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/023046		イブ サウス 200
(87) 国際公開番号	W02003/008477	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成15年1月30日(2003.1.30)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成17年6月1日(2005.6.1)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	60/306,221		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成13年7月18日(2001.7.18)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	10/195,267	(74) 代理人	100082898
(32) 優先日	平成14年7月15日(2002.7.15)		弁理士 西山 雅也
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質コポリエステル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 90～100モル%のテレフタル酸残基及び0～10モル%のイソフタル酸残基から本質的になる二酸成分；並びに(2) 10～70モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び90～30モル%のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分を含んでなり、対称テトラクロロエタンとフェノールとの重量比2：3(前者対後者)の溶媒混合物中で25において0.25g/dlの濃度で測定したインヘレント粘度(IV)が少なくとも0.4dl/gである、100モル%の二酸成分と100モル%のジオール成分を含む非晶質コポリエステルから二次加工された、脂質への暴露による劣化に対して改良された耐性を有する透明な医療機器。

【請求項2】

チューブの形状である請求項1に記載の医療機器。

【請求項3】

コネクタの形状である請求項1に記載の医療機器。

【請求項4】

ポンプハウジングの形状である請求項1に記載の医療機器。

【請求項5】

(1) 90～100モル%のテレフタル酸残基及び0～10モル%のイソフタル酸残基から本質的になる二酸成分；並びに(2) 10～70モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び90～30モル%のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジ

オール成分を含んでなり、対称テトラクロロエタンとフェノールとの重量比 2 : 3 (前者対後者) の溶媒混合物中で 25 において 0.25 g / d l の濃度で測定したインヘレント粘度 (I V) が少なくとも 0.4 d l / g である、100 モル % の二酸成分と 100 モル % のジオール成分を含む非晶質コポリエステルから二次加工された、脂質を含む溶液に接触する医療用品。

【請求項 6】

前記二酸成分が少なくとも 95 モル % のテレフタル酸残基から本質的になる請求項 5 に記載の医療用品。

【請求項 7】

前記二酸成分が 100 モル % のテレフタル酸残基から本質的になる請求項 5 に記載の医療用品。

10

【請求項 8】

(1) テレフタル酸残基から本質的になる二酸成分 ; 並びに (2) 30 ~ 70 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び 70 ~ 30 モル % のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分を含んでなり、対称テトラクロロエタンとフェノールとの重量比 2 : 3 (前者対後者) の溶媒混合物中で 25 において 0.25 g / d l の濃度で測定したインヘレント粘度 (I V) が少なくとも 0.5 ~ 1.1 d l / g である、100 モル % の二酸成分と 100 モル % のジオール成分を含む非晶質コポリエステルから二次加工された、脂質を含む溶液と接触する医療用品。

【請求項 9】

チューブ、コネクター又はポンプハウジングである請求項 8 に記載の医療用品。

20

【請求項 10】

(1) 90 ~ 100 モル % のテレフタル酸残基及び 0 ~ 10 モル % のイソフタル酸残基から本質的になる二酸成分 ; 並びに (2) 10 ~ 70 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び 90 ~ 30 モル % のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分を含んでなり、対称テトラクロロエタンとフェノールとの重量比 2 : 3 (前者対後者) の溶媒混合物中で 25 において 0.25 g / d l の濃度で測定したインヘレント粘度 (I V) が少なくとも 0.4 d l / g である、100 モル % の二酸成分と 100 モル % のジオール成分を含む非晶質コポリエステルを含んでなる、異形材押出によって製造された異形材。

30

【請求項 11】

(1) 90 ~ 100 モル % のテレフタル酸残基及び 0 ~ 10 モル % のイソフタル酸残基から本質的になる二酸成分 ; 並びに (2) 10 ~ 70 モル % の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール残基及び 90 ~ 30 モル % のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分を含んでなり、対称テトラクロロエタンとフェノールとの重量比 2 : 3 (前者対後者) の溶媒混合物中で 25 において 0.25 g / d l の濃度で測定したインヘレント粘度 (I V) が少なくとも 0.4 d l / g である、100 モル % の二酸成分と 100 モル % のジオール成分を含む非晶質コポリエステルを含んでなる射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール及びネオペンチルグリコールから得られる非晶質コポリエステルに関する。更に詳しくは、本発明は、独特の特性を兼ね備えるこのようなコポリエステル並びにそれから二次加工される、異形押出品及び医療機器のような造形品に関する。

【背景技術】

【0002】

テレフタル酸 (T) 残基並びに種々の比の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール (C H D M) 残基及びエチレングリコール (E G) 残基からなるジオール残基を含んでなる非晶質コポリエステルは、プラスチック市場においてよく知られている。本明細書中で使用す

50

る略語PETGは、二酸残基成分としてのテレフタル酸残基と50モル%以下のCHDMを含み且つ残りがEG残基であるジオール残基成分を含んでなるコポリエステルを指す。PCTGは、T残基と50モル%超のCHDM残基を含み且つ残りがEG残基であるジオール成分を含んでなるコポリエステルを指す。T残基と約20~70モル%のCHDM残基及び約80~30モル%のEG残基を含むジオール残基を含んでなるコポリエステルは非晶質である。本明細書で定義する用語「非晶質」とは、示差走査熱量測定法(DSC)によって速度20 /分で走査した場合に実質的な結晶融点を示さないポリエステルを意味する。

【0003】

非晶質コポリエステルは、一般に、多くの用途に望ましい特性を兼ね備える。これらの特性には、優れた透明度及び色、靱性、加工し易さ及び耐薬品性が含まれる。従って、非晶質コポリエステルは、押出シート、包装材料及び医療機器用部品などの製造に有用であることが知られている。透明な医療用部品に使用するには、脂質及び/又はイソプロピルアルコール(IPA)溶液への暴露時に耐ひび割れ性及び耐機械的破損性が必要である。非晶質コポリエステルはこれらの化学薬品に対して良好な耐性を有することが当業界で知られ、これらの用途で広く用いられているが、高歪みにおいてはひび割れが起こるので、これは改良の必要な領域である。従って、高歪み下で脂質及びIPA溶液に対して改良された耐性を有する非晶質コポリエステルに対する要求は達成されていない。

【0004】

また、改良された耐加水分解性を有する非晶質コポリエステルに対する要求も重要である。特許文献1は、1,4-シクロヘキサジメタノールの異性体の1つの残基を60~100モル%含むジオール残基成分を含むコポリエステルが改良された耐加水分解性を示すことを開示している。

【0005】

ネオペンチルグリコール(NPG 2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール)をEG及びテレフタル酸と組合せて使用することによって、非晶質コポリエステルが形成される。しかし、コポリエステルのジオール成分としてのNPGとCHDMの組み合わせはほとんど注目されていない。いくつかの初期の参考文献は、CHDM及びNPG残基並びにテレフタル酸残基を含んでなるコポリエステルを開示している。特許文献2は、289~297の結晶融点を有することが報告された、組成のわからないコポリエステルを記載している。特許文献3は、分岐のためにポリオールが付加された、NPG及びCHDM両残基を含むコポリエステル組成物を開示している。特許文献4は、NPG残基レベルが10モル%以下に限定された、EG、CHDM及びNPG残基を含むポリエステル組成物を開示している。特許文献5は低分子量ポリエステルを開示し、その一部はCHDM及びNPG残基を含むが多価分岐剤も含む。特許文献6は、NPG及びCHDM残基が共に存在する、脂肪族及び芳香族酸残基の混合物を含む低分子量コポリエステルを記載している。特許文献7は、鋼板用被覆組成物の配合において有用だと言われている非晶質コポリエステルを開示している。開示されたコポリエステルは、脂肪族及び芳香族酸残基の混合物を含む二酸成分とNPG及びCHDM残基を含むジオール成分からなる。

【0006】

【特許文献1】米国特許第5,656,715号

【特許文献2】米国特許第2,901,466号(実施例46)

【特許文献3】米国特許第3,592,875号

【特許文献4】米国特許第3,592,876号

【特許文献5】米国特許第4,471,108号

【特許文献6】米国特許第4,520,188号

【特許文献7】日本国特許第3225982号(Japanese Patent Publication JP 3225982 B2)

【発明の開示】

【0007】

本発明者らは、テレフタル酸、CHDM及びNPGから得られる非晶質ポリエステルが、脂質への暴露時の改良された耐老化性を示す医療機器の製造に使用できる有用な組成物であることを見出した。本発明が提供する非晶質コポリエステル（この非晶質コポリエステルは100モル%の二酸成分と100モル%のジオール成分を含む）は、対称テトラクロロエタンとフェノールとの重量比2：3（前者対後者）の溶媒混合物中で25において0.25g/dlの濃度で測定されたインヘレント粘度（IV）が少なくとも約0.4dl/gであり、

（1）約90～100モル%のテレフタル酸残基及び0～約10モル%のイソフタル酸残基から本質的になる二酸成分；並びに

（2）約10～70モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基及び約90～30モル%のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分を含んでなる。

【0008】

本発明の別の実施態様は、脂質への暴露による分解に対して改良された耐性を有する押出異形材又は押出若しくは射出成形された医療機器のような造形品に関し、前記医療機器は、

（1）約90～100モル%のテレフタル酸残基及び0～約10モル%のイソフタル酸残基から本質的になる二酸成分；並びに

（2）約10～70モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基及び約90～30モル%のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分

を含んでなり且つ対称（symmetric）テトラクロロエタンとフェノールとの重量比2：3（前者対後者）の溶媒混合物中で25において0.25g/dlの濃度で測定されたインヘレント粘度（IV）が少なくとも約0.4dl/gである非晶質コポリエステル（前記非晶質コポリエステルは100モル%の二酸成分と100モル%のジオール成分を含む）から加工又は調製される。

【0009】

本発明の更に別の実施態様において、熔融加工前の含水量が0.02重量%又はそれ以上の非晶質コポリエステルを熔融加工する方法は、

（a）熔融加工前に、熔融加工前の含水量が0.02重量%又はそれ以上であるような前記コポリエステルについて最低限の乾燥を行うか乾燥を全く行わず、そして

（b）前記コポリエステルを熔融加工する

工程を含んでなり、前記コポリエステル（このコポリエステルは100モル%の二酸成分と100モル%のジオール成分を含む）は、

（1）約90～100モル%のテレフタル酸残基及び0～約10モル%のイソフタル酸残基から本質的になる二酸成分；並びに

（2）約10～約70モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール残基及び約90～約30モル%のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分

を含んでなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

図1は、PETG、PROVISTA（商標）及び例10に記載した本発明の非晶質コポリエステルに関する、260における熔融粘度-剪断速度曲線を示す。図2は、PETG、PROVISTA（商標）及び例8に記載した本発明の非晶質コポリエステルに関する、260における熔融粘度-剪断速度曲線を示す。

【0011】

テレフタル酸（T）残基を基材とし且つ場合によっては約10モル%以下のイソフタル酸残基、1,4-シクロヘキサンジメタノール（CHDM）残基及びネオペンチルグリコール（NPG）残基を含むコポリエステルは、CHDM 10～70対NPG 90～30のおおよその組成範囲において非晶質であり、これらの独特の非晶質コポリエステルは、脂質又はIPAへの暴露時に予期しない改良された耐ひび割れ性を示す。更に、本発明

10

20

30

40

50

のコポリエステル中のモノマージオールとしてCHDMとNPGを組合せることによって、非晶質の組成範囲に関して加水分解に対する安定性が向上したコポリエステル主鎖が得られる。成形用又は押出用プラスチックとなるのに十分な分子量を有し且つジオールとしてはCHDM及びNPGのみを基材とする本発明のコポリエステルは知られていない。更に、コポリエステルへのNPGの添加が脂質及びIPAへの耐性を改良することは予期されないことである。

【0012】

本発明の非晶質コポリエステルは、米国特許第4,093,603号及び第5,681,918号に開示された方法のような、公知の従来の重合方法によって調製できる。本発明において有用な重縮合法の例には、平衡を移動させ且つ高分子量まで進行させるために窒素のような不活性ガス流の導入によって実施される熔融相法、又は商業的に実施される、約240~300又はそれ以上の範囲の温度におけるより従来式の真空熔融相重縮合がある。コポリエステルのテレフタル酸及びイソフタル酸残基は、ジカルボン酸、又はエステル、例えば、テレフタル酸ジメチル及びイソフタル酸ジメチル若しくは酸ハロゲン化物、例えば、酸塩化物のようなそれらのエステル形成性相当物から得ることができる。必要ではないが、常用の添加剤を標準的な量で本発明のコポリエステルに添加できる。このような添加剤の例としては、顔料、着色剤、安定剤、酸化防止剤、押出助剤、スリップ剤、カーボンブラック、難燃剤及びそれらの混合物が挙げられる。

【0013】

重合反応は1種又はそれ以上の常用の重合触媒の存在下で実施できる。ポリエステル縮合に典型的な触媒又は触媒系は公知である。適当な触媒は、例えば、米国特許第4,025,492号、第4,136,089号、第4,176,224号、第4,238,593号及び第4,208,527号に開示されており、それらの開示を参照することによって本明細書中に取り入れる。更に、R. E. Wilfong, Journal of Polymer Science, 54, 385 (1961)は、ポリエステル縮合反応に使用できる代表的な触媒を記載している。好ましい触媒系には、Ti、Ti/P、Mn/Ti/Co/P、Mn/Ti/P、Zn/Ti/Co/P、Zn/Alがある。コバルトを重縮合に使用しない場合には、共重合性トナーをコポリエステル中に組み込ませることによって、色が重要な特性となり得る対象用途に適するようにこれらの非晶質コポリエステルの色をコントロールすることができる。触媒及びトナーの他に、酸化防止剤、染料などのような他の添加剤をコポリエステル化に使用できる。

【0014】

本発明のコポリエステルは、対称テトラクロロエタンとフェノールとの重量比2:3(前者対後者)の溶媒混合物中で25において0.25g/dlの濃度で測定したインヘレント粘度(IV)が少なくとも約0.4dl/g、好ましくは約0.5~1.1dl/gである。好ましくは、二酸成分は少なくとも95モル%、より好ましくは100モル%のテレフタル酸から本質的になる。ジオール成分は好ましくは、約30~70モル%のCHDM残基及び約70~30モル%のNPG残基の残基からなる。最も好ましいコポリエステルは、約0.60~1.1dl/gのIVを有し、

(1) テレフタル酸残基から本質的になる二酸成分;並びに
(2) 約35~60モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び約40~65モル%のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分
を含んでなる(前記非晶質コポリエステルは100モル%の二酸成分と100モル%のジオール成分を含む)。

【0015】

従来式の熔融加工法を用いて本発明のコポリエステルを成形及び押出することによって、本発明の造形品を製造できる。本発明のコポリエステルは、薬液などの取り扱い及び輸送に使用されるチューブ材料のような、小さくて複雑な造形品の製造に特に有用である。本発明のコポリエステルは、外部歪下において脂質抵抗性を有するため、チューブ、ポンプハウジング、コネクタなどのような、脂質抵抗性が重要な医療機器を含む造形品の製

10

20

30

40

50

造に特に有用である。本発明のコポリエステルから製造されるこのような造形品は、Liposyn II 20% 静脈注射用脂肪乳剤のような脂質薬液による劣化に対して改良された耐性を有する。改良された耐劣化性は、以下の実施例に示されるような、破壊伸び値の保持（靱性の保持）及び成形試験片中の目に見えるひび割れの有意な減少により明らかになる。

【0016】

造形品は、射出成形、カレンダーリング、押出及び回転成形のような従来式の熱可塑性樹脂加工方法に従って製造できる。CHDM及びNPGから得られる本発明の非晶質コポリエステルは、種々の熔融温度において改良された加水分解安定性を示す。コポリエステルの造形品への加工においては、コポリエステルの含水量は、熔融加工前に約0.02%未満に減少させる。

10

【0017】

好ましくは、熔融加工前に、常法によって60~100において2時間未満、最低限の乾燥を行う。最低限の乾燥に関しては、60~100において強制除湿空気と乾燥剤層を併用するのが好ましい。更に好ましくは、熔融加工前にはコポリエステルの乾燥は行わない。

【0018】

ポリマーにおける熔融粘度対剪断速度の関係は、ポリマー材料の極めて重要な特性である。熔融粘度/剪断速度の関係のうち有用なものの1つは剪断減粘性である。剪断減粘性は、熔融流れが非ニュートン流れである場合に生じ、剪断速度の増加に伴う粘度の可逆的減少を示す。剪断減粘特性は、異形材のような射出成形及び押出成形品及びシートの加工を可能にするのに非常に重要である。異形材押出は、特別なダイを使用して非対称な形状の製品を製造する押出法である。ハウス・サイディング、プラスチックチューブ、溝形材、ベースボード成形品などが異形押出品の例であり、異形材と称される。一般的に、結晶化プロセスの過程で起こる収縮を避けるために異形材押出においては非晶質ポリマーが使用される。この方法で得られる製品の非対称性には、低熔融粘度における高熔融強度及び剪断減粘メルト・レオロジーのような特別の樹脂特性が必要である。本発明の非晶質コポリエステルは改良された剪断減粘性挙動を示す。

20

【0019】

添付図を参照すると、図1は、以下の数種のポリマーに関する260における熔融粘度-剪断速度曲線を示す：(1)100モル%のテレフタル酸残基からなる二酸成分と69モル%のエチレングリコール残基及び31モル%のCHDM残基からなるジオール成分を含んでなるPETGコポリエステル(Eastman Chemical CompanyからEASTAR(商標)6763 Copolyesterとして市販)；(2)分岐剤の添加によって剪断減粘性を示すように特別に設計された、PETGと同様な組成を有するPROVISTA(商標)コポリエステル(これもEastman Chemical Companyから入手可能)；並びに(3)本発明の例10のコポリエステル。意外なことに、例10は、PROVISTA(商標)コポリエステルに類似するがPETGコポリエステルには類似しない剪断減粘性挙動を示す。同様に、図2は、PROVISTA(商標)コポリエステルに類似するがPETGコポリエステルには類似しない剪断減粘性を示す例8のコポリエステルに関する、260における熔融粘度-剪断速度曲線を示す。図1及び2を構成する曲線に関しては、複素粘性率は、Rheonmetric Dynamic Analyzer(RDA II)によって、直径25mm、間隙1mmの平行板を用いて260における歪み10%として測定した。サンプルは、周波数掃引試験の前に真空オープン中で60において24時間乾燥させた。

30

40

【0020】

従って、図1及び2に記載した剪断減粘性に基づき、本発明の別の実施態様は、インヘレント粘度が少なくとも約0.5dL/gであり、且つ(1)約90~100モル%のテレフタル酸残基及び0~約10モル%のイソフタル酸残基から本質的になる二酸成分；並びに

50

(2) 約10～約70モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び約90～約30モル%のネオペンチルグリコール残基から本質的になるジオール成分を含んでなる(前記非晶質コポリエステルは100モル%の二酸成分と100モル%のジオール成分を含む)非晶質コポリエステル組成物を含む異形材押出によって成形される異形材である。

【0021】

更に、別の実施態様は、酸成分100モル%及びグリコール成分100モル%に基づき、テレフタル酸が少なくとも90モル%の残基の酸成分並びに1,4-シクロヘキサジメタノールが約10～約70モル%及びネオペンチルグリコールが約90～約30モル%の残基のグリコール成分から本質的になる非晶質コポリエステルを含んでなる射出成形品

10

【実施例】

【0022】

以下の実施例は、本発明を説明することを目的とするのであって、本発明の範囲を限定するものではない。インヘレント粘度は、対称テトラクロロエタンとフェノールとの重量比2:3(前者対後者)の溶媒混合物中で25において0.25g/dlの濃度で測定した。第2周期ガラス転移温度の測定はDSCに従って次のように行った: サンプルを280～300の温度まで20/分の加熱速度で加熱し、液体窒素中で0まで急冷し、次いで操作を繰り返し、そしてTgを第2周期ガラス転移温度として記録した。コポリエステルの最終組成は、600MHz JEOL機器でプロトンNMR分析によって測定

20

【0023】

例1

テレフタル酸残基100モル%からなる二酸成分とCHDM残基66モル%及びNPG残基34モル%からなるジオール成分を含んでなるコポリエステル(以下、100T/85CHDM/15NPGと称する)を調製した。テレフタル酸ジメチル(DMT; 77.6g, 0.4モル)、NPG(28.91g, 0.28モル)、CHDM(46.37g, 0.32モル)、並びにn-ブタノール250ml中にチタンテトライソプロポキシド15gを含む溶液1.49mlを、500mlの単口丸底フラスコに添加した。フラスコを、200に予熱されたBelmont金属浴中に浸漬した。フラスコを浸漬後直ちに、温度設定値を220に増加させ、1時間保持した。220でその1時間が経過した後、温度を260に上昇させ、30分間保持した。この後、理論量のメタノールが回収された。次いで、フラスコ内の圧力を大気圧から0.5Torrまで低下させた。圧力が0.5Torrまで低下した時点で、温度設定値を280に上昇させた。15回転/分(rpm)の撹拌速度が得られるまで、粘度の増加につれて撹拌を減少させた。真空を中止し、窒素をフラスコ中に流入させる。ポリマーを、Tg未満の温度に冷却することによって凝固させ、フラスコから取り出し、粉碎して、3mmの篩に通した。ポリマーのインヘレント粘度は0.895dL/gであった。ポリマーは87.82の第2周期Tgを有していた。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルのジオール成分がCHDM残基66.1モル%及びNPG残基33.9モル%からなることを示した。

30

40

【0024】

例2

組成100T/61CHDM/39NPGを有するコポリエステルを調製した。例1に記載した手法に従って、DMT(77.60g, 0.40モル)、NPG33.70g(0.33モル)、CHDM39.74g(0.28モル)、並びにn-ブタノール250ml中にチタンテトライソプロポキシド15gを含む溶液1.49mlを、500mlの単口丸底フラスコに添加し、反応させ、重合させた。ポリマーのインヘレント粘度は0.930dL/gであった。ポリマーは86.70の第2周期Tgを有しており、結晶融点は観測されなかった。組成分析は、コポリエステルのジオール成分がCHDM残基61.4モル%及びNPG残基38.6モル%からなることを示した。

50

【 0 0 2 5 】

例 3

組成 1 0 0 T / 5 6 C H D M / 4 4 N P G を有するコポリエステルを調製した。例1に記載した手法に従って、DMT (7 7 . 6 g , 0 . 4 0 モル)、N P G (3 8 . 4 8 g , 0 . 3 7 モル)、C H D M (3 3 . 1 2 g , 0 . 2 3 モル)、並びに n - ブタノール 2 5 0 m l 中にチタネテトライソプロポキシド 1 5 g を含む溶液 1 . 4 7 m l を、5 0 0 m l の単口丸底フラスコに添加し、反応させ、重合させた。ポリマーのインヘレント粘度は 0 . 9 3 8 d L / g であった。ポリマーは 8 5 . 9 0 の第2周期 T g を有しており、結晶融点は観測されなかった。組成分析は、コポリエステルのジオール成分が C H D M 残基 5 5 . 8 モル% 及び N P G 残基 4 4 . 2 モル% からなることを示した。

10

【 0 0 2 6 】

例 4

組成 1 0 0 T / 4 5 C H D M / 5 5 N P G を有するコポリエステルを調製した。例1に記載した手法に従って、DMT (7 7 . 6 0 g , 0 . 4 モル)、N P G (4 3 . 2 6 g , 0 . 4 2 モル)、C H D M (2 6 . 5 0 g , 0 . 1 8 モル)、並びに n - ブタノール 2 5 0 m l 中にチタネテトライソプロポキシド 1 5 g を含む溶液 1 . 4 4 m l を、5 0 0 m l の単口丸底フラスコに添加し、反応させ、重合させた。ポリマーのインヘレント粘度は 0 . 8 9 7 d L / g であった。ポリマーは 8 3 . 6 6 の第2周期 T g を有しており、結晶融点は観測されなかった。組成分析は、コポリエステルのジオール成分が C H D M 残基 4 4 . 7 モル% 及び N P G 残基 5 5 . 3 モル% からなることを示した。

20

【 0 0 2 7 】

例 5

組成 1 0 0 T / 3 2 C H D M / 6 8 N P G を有するコポリエステルを調製した。例1に記載した手法に従って、DMT (7 7 . 6 0 g , 0 . 4 モル)、N P G (4 8 . 0 5 g , 0 . 4 6 モル)、C H D M (1 9 . 8 7 g , 0 . 1 4 モル)、並びに n - ブタノール 2 5 0 m l 中にチタネテトライソプロポキシド 1 5 g を含む溶液 1 . 4 2 m l を、5 0 0 m l の単口丸底フラスコに添加し、反応させ、重合させた。ポリマーのインヘレント粘度は 1 . 1 4 3 d L / g であった。ポリマーは 8 2 . 4 3 の第2周期 T g を有しており、結晶融点は観測されなかった。組成分析は、コポリエステルのジオール成分が C H D M 残基 3 2 . 3 モル% 及び N P G 残基 6 7 . 7 モル% からなることを示した。

30

【 0 0 2 8 】

例 6

組成 1 0 0 T / 2 1 C H D M / 7 9 N P G を有するコポリエステルを調製した。例1に記載した手法に従って、DMT (7 7 . 6 0 g , 0 . 4 モル)、N P G (5 2 . 8 3 g , 0 . 5 1 モル)、C H D M (1 3 . 2 5 g , 0 . 0 9 モル)、並びに n - ブタノール 2 5 0 m l 中にチタネテトライソプロポキシド 1 5 g を含む溶液 1 . 4 0 m l を、5 0 0 m l の単口丸底フラスコに添加し、反応させ、重合させた。ポリマーのインヘレント粘度は 0 . 9 2 5 d L / g であった。ポリマーは 8 0 . 3 0 の第2周期 T g を有しており、結晶融点は観測されなかった。組成分析は、コポリエステルのジオール成分が C H D M 残基 2 1 . 4 モル% 及び N P G 残基 7 8 . 6 モル% からなることを示した。

40

【 0 0 2 9 】

例 7

組成 1 0 0 T / 1 5 C H D M / 8 5 N P G を有するコポリエステルを調製した。例1に記載した手法に従って、DMT (7 7 . 6 0 g , 0 . 4 モル)、N P G (5 7 . 6 2 g , 0 . 5 5 モル)、C H D M (6 . 6 2 g , 0 . 0 5 モル)、並びに n - ブタノール 2 5 0 m l 中にチタネテトライソプロポキシド 1 5 g を含む溶液 1 . 3 7 m l を、5 0 0 m l の単口丸底フラスコに添加し、反応させ、重合させた。ポリマーのインヘレント粘度は 0 . 8 6 3 d L / g であった。ポリマーは 7 7 . 7 8 の第2周期 T g を有しており、結晶融点は観測されなかった。組成分析は、コポリエステルのジオール成分が C H D M 残基 1 4 . 6 モル% 及び N P G 残基 8 5 . 4 モル% からなることを示した。

50

【 0 0 3 0 】

例 8

組成 1 0 0 T / 6 7 C H D M / 3 3 N P G を有するコポリエステルを、回分式パイロットプラント反応器中で製造した。DMT (1 0 . 2 1 5 k g , 2 2 . 5 ポンド)、NPG (4 . 4 9 5 k g , 9 . 9 ポンド)、CHDM (5 . 1 5 3 k g , 1 1 . 3 5 ポンド)、並びにチタンイソプロポキシドの n - ブタノール中溶液 5 3 . 4 g を、かみ合い螺旋状攪拌機及び蒸留カラムを装着した 6 8 . 1 3 リットル (1 8 ガロン) の回分式反応器中に装入した。攪拌機を 5 0 分間、順方向に運転し、次いで 1 0 分間逆転させた。内部温度を 2 0 0 に上昇させ、2 時間保持した。次に、温度を 2 6 0 に上昇させ、3 0 分間保持した。この時、留出物の重量を記録し、温度を 2 8 0 に上昇させた。2 8 0 に達したら再び、留出物の重量を記録した。6 分毎に方向を変えるために攪拌機を変化させ、完全真空 (0 . 5 T o r r) に達するまで 1 3 T o r r / 分の速度で真空を適用した。重合混合物を 4 5 r p m に 2 5 分間、1 0 r p m に 1 5 分間保持した。次いで、こうして得られたコポリエステルを直ちに押し出し、ペレットに細断した。ポリマーはインヘレント粘度が 0 . 7 9 1 d L / g、第 2 周期 T g が 8 7 . 4 8 であり、結晶融点が観測されなかった。組成分析 (N M R による) は、コポリエステルのジオール成分が CHDM 残基 6 7 . 4 モル % 及び NPG 残基 3 2 . 6 モル % からなることを示した。C I E 1 a b 表色系を用いた明度は以下の通りであった : $L^* 8 2 . 2 8$, $a^* - 0 . 4 4$, $b^* 3 . 8 0$ 。

10

【 0 0 3 1 】

例 9

組成 1 0 0 T / 4 5 C H D M / 5 5 N P G を有するコポリエステルを、回分式パイロットプラント反応器中で製造した。DMT (1 0 . 6 6 9 k g , 2 3 . 5 ポンド)、NPG (6 . 2 2 0 k g , 1 3 . 7 ポンド)、CHDM (3 . 2 2 3 k g , 7 . 1 ポンド)、並びにチタンイソプロポキシドの n - ブタノール中溶液 5 3 . 4 g を、かみ合い螺旋状攪拌機及び蒸留カラムを装着した 6 8 . 1 3 リットル (1 8 ガロン) の回分式反応器中に装入した。原料を装入後、例 1 0 に記載した製造手順を繰り返した。得られたポリマーは、インヘレント粘度が 0 . 8 4 4 d L / g、第 2 周期 T g が 8 4 . 0 8 であり、結晶融点が観測されなかった。組成分析 (N M R による) は、コポリエステルのジオール成分が CHDM 残基 4 5 . 4 モル % 及び NPG 残基 5 4 . 6 モル % からなることを示した。明度は以下の通りであった : $L^* 8 3 . 1 9$, $a^* - 0 . 2 7$, $b^* 3 . 9 7$ 。

20

30

【 0 0 3 2 】

例 1 0

より I V の低いコポリエステルを製造するために重縮合を少し変える以外は、例 9 を繰り返した。完全真空 (0 . 5 T o r r) に達した後、攪拌機を 2 5 r p m に 3 0 分だけ保持し、次いで 1 0 r p m に 1 5 分間保持した。次に、コポリエステルポリマーを直ちに押し出し、ペレットに細断した。コポリエステルポリマーは、インヘレント粘度が 0 . 7 1 3 d L / g、第 2 周期 T g が 8 3 . 4 1 であり、結晶融点が観測されなかった。組成分析 (N M R による) は、コポリエステルのジオール成分が CHDM 残基 4 4 . 1 モル % 及び NPG 残基 5 5 . 9 モル % からなることを示した。明度は以下の通りであった : $L^* 8 2 . 7 9$, $a^* - 0 . 4 0$, $b^* 3 . 1 5$ 。

40

【 0 0 3 3 】

脂質溶液による侵食及び劣化に対する、以下の非晶質コポリエステルの耐性を評価した :

コポリエステル I : P E T G 6 7 6 3 , 二酸成分がテレフタル酸残基 1 0 0 モル % からなり且つジオール成分が E G 残基約 6 9 モル % 及び CHDM 残基 3 1 モル % からなる市販の非晶質ポリエステル ; I V = 0 . 7 1 。

コポリエステル I I : P C T G 5 4 4 5 , 二酸成分がテレフタル酸残基 1 0 0 モル % からなり且つジオール成分が E G 残基約 3 8 モル % 及び CHDM 残基 6 2 モル % からなる市販の非晶質ポリエステル ; I V = 0 . 7 2 。

コポリエステル I I I : 例 8 の非晶質コポリエステル。

50

コポリエステルIV：例9の非晶質コポリエステル。

コポリエステルI、II、III及びIVのそれぞれの標準引張試験片（ASTM-D638）を、射出成形によって調製した。Liposyn II 20%注射用脂肪乳剤（脂質溶液）に72時間同時に暴露しながら、試験片を0、0.5、1.5及び2.7%の定歪みを加えて三点曲げ歪みリグ上に置いた。濾紙の2.54mm×1.77mm（1インチ×0.5インチ）のパッチを試験片の中央に載せ、前記パッチを最初に脂質溶液で飽和させ、次に一日に数回再湿潤させることによって、脂質溶液への暴露を行った。処理された試験片を次に、ASTM-D638に従って引張試験に供した。これらの引張試験の結果を表Iに示す。表中、状態歪み（Condition Strain）、降伏歪み及び破断点伸びに関して示した値は百分率である。降伏応力及び破断応力（Break Stress）はメガパスカルで示す。各試験片を評価の前後に検査し、A=変化なし、B=わずかなひび割れ、C=中程度のひび割れ、及びD=ひどいひび割れの評価を付けた。同様な耐性試験を、脂質の代わりにIPAを用いて行い、これらの結果を表IIに示す。表中、値は表Iと同様である。対照は、脂質溶液との接触前のサンプルである。表I及びIIの検査は、本発明の非晶質コポリエステルが対応する市販非晶質コポリエステルI及びIIよりも優れた総合的性能を示すことを端的に示している。優れた性能は一般に、歪みを加えながら脂質に暴露した後における、満足できる外観の維持及び高い破断点伸びの維持によって明白に示される。

【0034】

【表1】

表I

コポリエステル	状態歪み	降伏歪み	破断点伸び	降伏応力	破断応力	外観
I	対照	5.3	167	48.6	29.2	
I	0	5.3	65.4	51.1	25.5	A
I	0.5	5.3	63.2	50.5	25.1	A
I	1.5	5.3	40	51.5	25.2	D
I	2.7	5.2	51.3	49.8	25.9	B
II	対照	4.7	285	43.4	40.7	
II	0	—	—	—	—	—
II	0.5	4.9	289.5	46.7	43.8	A
II	1.5	4.9	296.0	46.8	43.3	A
II	2.7	—	6.9	—	29.5	D
III	対照	5.7	178.9	43.8	46.8	
III	0	5.3	154.9	45.1	43.1	A
III	0.5	5.3	148.3	45	41.7	A
III	1.5	5.4	137.7	45.6	40.9	C
III	2.7	5.5	140.5	44.9	42.1	B
IV	対照	5.3	134.1	47.4	42.9	
IV	0	5	102.9	48.4	36.4	A
IV	0.5	5.1	99.6	48.8	37.9	A
IV	1.5	5.2	24.7	49	36.6	C
IV	2.7	5.2	18.1	48	36.9	C

【0035】

【表 2】

表 II

コポリエステル	状態歪み	降伏歪み	破断点伸び	降伏応力	破断応力	外観
I	対照	5.3	167	48.6	29.2	
I	0	5.3	79	50.5	25.5	A
I	0.5	5.3	36.7	50.3	25.2	C
I	1.5	5.3	61.7	45.6	25.1	C
I	2.7	7	26.6	41.1	25.9	D
II	対照	4.7	285	43.4	40.7	
II	0	—	—	—	—	—
II	0.5	5	287.7	46.3	43.5	D
II	1.5	5.1	296.0	38.1	40.2	D
II	2.7	7.3	6.9	33.2	39.5	D
III	対照	5.7	178.9	43.8	46.8	
III	0	5.1	161	45.1	44.7	A
III	0.5	5.2	159.4	44.8	43.8	B
III	1.5	5.6	125	44.7	38.9	C
III	2.7	5.7	150	42.1	42.9	D
IV	対照	5.3	134.1	47.4	42.9	
IV	0	5.1	114.9	48.1	38.1	A
IV	0.5	5.1	104.5	48.3	36.9	B
IV	1.5	4.3	4.3	42.5	42.5	C
IV	2.7	5.2	5.2	36.4	36.4	D

【0036】

例 1 1

組成 100T / 64CHDM / 36NPG を有するコポリエステルを、回分式パイロットプラント反応器中で製造した。DMT (10.215kg, 22.5ポンド)、NPG (4.495kg, 9.9ポンド)、CHDM (5.153kg, 11.35ポンド)、並びにチタンイソプロポキシドの n-ブタノール中溶液 53.4g を、かみ合い螺旋状攪拌機及び蒸留カラムを装着した 68.13リットル (18ガロン) の回分式反応器中に装入した。攪拌機を 50 分間、順方向に運転し、次いで 10 分間逆転させた。内部温度を 200 に上昇させ、2 時間保持した。次に、温度を 260 に上昇させ、30 分間保持した。この後、留出物の重量を記録し、温度を 280 に上昇させた。280 に達したら再び、留出物の重量を記録した。6 分毎に方向を変えるために攪拌機を変化させ、完全真空 (0.5 Torr) に達するまで 13 Torr / 分で真空を適用し、25 rpm に 45 分間保持した。次いで、こうして得られたコポリエステルを直ちに押し出し、ペレットに細断した。ポリマーはインヘレント粘度が 0.678 dL / g であった。組成分析 (NMR による) は、コポリエステルのジオール成分が CHDM 残基 63.9 モル% 及び NPG 残基 36.1 モル% からなることを示した。明度は以下の通りであった: $L^* 82.58$, $a^* - 0.66$, $b^* 4.76$ 。

【0037】

例 1 2

組成 100T / 38CHDM / 62NPG を有するコポリエステルを、回分式パイロットプラント反応器中で製造した。DMT (10.669kg, 23.5ポンド)、NPG (6.220, 13.7ポンド)、CHDM (3.223, 7.1ポンド)、並びにチタンイソプロポキシドの n-ブタノール中溶液 53.4g を、かみ合い螺旋状攪拌機及び蒸

10

20

30

40

50

留カラムを装着した68.13リットル(18ガロン)の回分式反応器中に装入した。攪拌機を50分間、順方向に運転し、次いで10分間逆転させた。内部温度を200に上昇させ、2時間保持した。次に、温度を260に上昇させ、30分間保持した。この後、留出物の重量を記録し、温度を280に上昇させた。280に達したら再び、留出物の重量を記録した。6分毎に方向を変えるために攪拌機を変化させ、完全真空(0.5 Torr)に達するまで13 Torr/分で真空を適用し、25 rpmに45分間保持した。次いで、こうして得られたコポリエステルを直ちに押し出し、ペレットに細断した。ポリマーはインヘレント粘度が0.692であった。組成分析(NMRによる)は、コポリエステルのジオール成分がCHDM残基38.1モル%及びNPG残基61.9モル%からなることを示した。明度は以下の通りであった： $L^* 83.04$ ， $a^* - 0.39$ ， $b^* 4.60$ 。

10

【0038】

以下の非晶質コポリエステルポリマーの加水分解安定性を比較した：

ポリマーI及びII：前に定義したコポリエステルI及びIIと同一。

ポリマーV：例11のコポリエステル。

ポリマーIV：例12のコポリエステル。

加水分解の結果としての分子量減少の測定に使用した手法は、細管レオメーターのパレルにコポリエステルのサンプルを入れ、次いで250又は280に加熱し、そして所定の時間保持することを含む。この処理の後、サンプルを取り出し、標準サイズ排除クロマトグラフィーによって分子量を測定した。分子量の減少は、計算式 $1 - M_w / M_0$ [式中、 M_w は処理後の分子量であり、 M_0 は元の分子量である]から計算した。数が大きいほど、分子量の減少は大きい。「加水分解」の行に記載した値は未乾燥のサンプルであり、「熱」の行に記載した値は、約5 Torrの真空において60で48時間乾燥させたサンプルを意味する。結果を表IIIに示す。

20

【0039】

【表3】

表III

30

	溶融温度	溶融時間	分子量の減少			
			ポリマーI	ポリマーII	ポリマーV	ポリマーVI
加水分解	250	5	0.24	0.1	0.05	0.05
加水分解	250	7	0.32	0.15	0.05	0.02
加水分解	250	10	0.43	0.22	0.07	0.01
加水分解	250	15	0.57	0.28	0.11	0.05
熱	250	5	0.02	0.02	0.08	0
熱	250	7	0.03	0.01	0.08	0.08
熱	250	10	0.02	0.02	0.12	0.05
熱	250	15	0.02	0.03	0.09	0.07
加水分解	280	5	0.47	0.24	0.07	0
加水分解	280	7	0.61	0.36	0.07	0.02
加水分解	280	10	0.68	0.44	0.07	0.03
加水分解	280	15	0.67	0.57	0.15	0.07
熱	280	5	0.07	0.08	0.13	0.1
熱	280	7	0.07	0.07	0.16	0.13
熱	280	10	0.06	0.06	0.2	0.16
熱	280	15	0.1	0.08	0.22	0.19

40

50

【 0 0 4 0 】

本発明を、特にその好ましい実施態様に関して詳述したが、本発明の精神及び範囲内において変形及び変更が可能なことを理解されたい。

以下に本発明の別の態様を列挙する。

態様 1：溶融加工前の含水量が 0.02 重量% 又はそれ以上である非晶質コポリエステルの溶融加工方法であって、(a) 溶融加工前に、溶融加工前の含水量が 0.02 重量% 又はそれ以上であるような前記コポリエステルについて最低限の乾燥を行うか乾燥を全く行わず、そして (b) 前記コポリエステルを溶融加工する工程を含んでなり、前記コポリエステルが、100 モル%の酸成分と 100 モル%のグリコール成分に基づき、テレフタル酸残基少なくとも 90 モル%を含んでなる二酸成分並びに 1,4-シクロヘキサジメタノール残基 30 ~ 70 モル%及びネオペンチルグリコール残基 70 ~ 30 モル%から本質的になるジオール成分から本質的になる溶融加工方法。

10

態様 2：前記ジオール成分が、30 ~ 70 モル%未満の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基及び 70 ~ 30 モル%のネオペンチルグリコール残基から本質的になる態様 1 に記載の方法。

態様 3：前記酸成分が少なくとも 95 モル%のテレフタル酸を含んでなる残基を含む態様 1 に記載の方法。

態様 4：前記酸成分が 100 モル%のテレフタル酸を含んでなる残基を含む態様 1 に記載の方法。

態様 5：溶融加工前に、常法によって 60 ~ 100 において 2 時間未満、最低限の乾燥を行う態様 1 に記載の方法。

20

態様 6：溶融加工前に、60 ~ 100 において強制除湿空気と乾燥剤層を併用して最低限の乾燥を行う態様 1 に記載の方法。

態様 7：溶融加工前にコポリエステルの乾燥を行わない態様 1 に記載の方法。

【 図面の簡単な説明 】

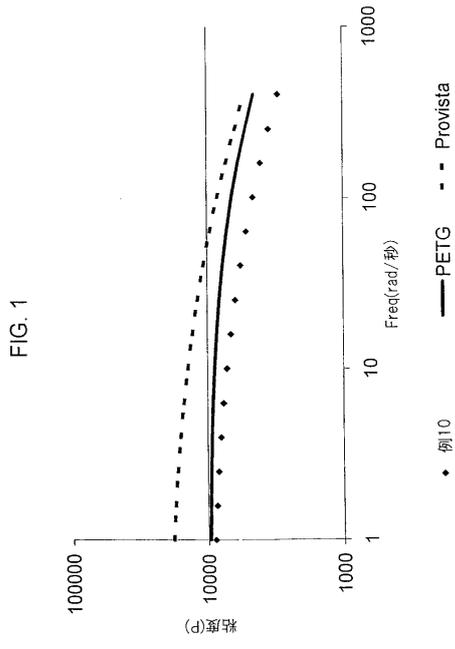
【 0 0 4 1 】

【 図 1 】 PETG、PROVISTA (商標) 及び例 10 に記載した本発明の非晶質コポリエステルに関する、260 における溶融粘度 - 剪断速度曲線である。

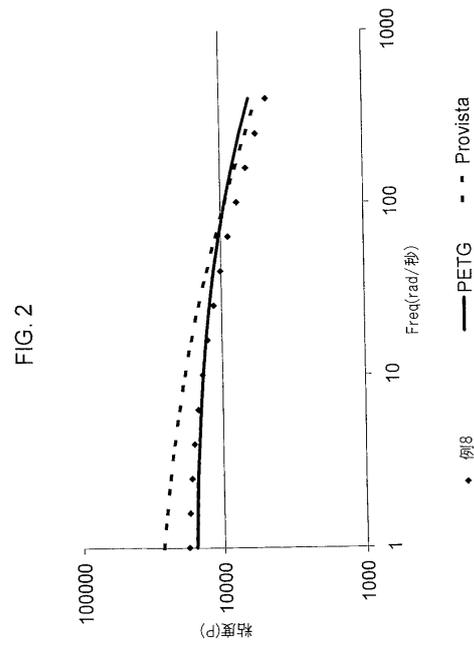
【 図 2 】 PETG、PROVISTA (商標) 及び例 8 に記載した本発明の非晶質コポリエステルに関する、260 における溶融粘度 - 剪断速度曲線である。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 A 6 1 M 39/02 (2006.01) A 6 1 M 5/14 4 5 9 D

- (72)発明者 ターナー,サム リチャード
 アメリカ合衆国,テネシー 3 7 6 6 0,キングスポート,サセックス ドライブ 1 0 3 7
- (72)発明者 ミルバーン,ジョナサン テリル
 アメリカ合衆国,テネシー 3 7 6 6 4,キングスポート,ポプラー グローブ ロード 3 2 8
- (72)発明者 セイムーア,ロバート ウィリアム
 アメリカ合衆国,テネシー 3 7 6 6 4,キングスポート,ベルミード ドライブ 1 3 4 1
- (72)発明者 セオ,カブ シク
 アメリカ合衆国,テネシー 3 7 6 6 0,キングスポート,エセックス ドライブ 2 4 1 3

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開昭58-066947(JP,A)
 特開平06-313030(JP,A)
 特開平04-296321(JP,A)
 特開平04-117421(JP,A)
 特開昭59-098129(JP,A)
 特開2002-275255(JP,A)
 特開2003-055485(JP,A)
 特表2001-502744(JP,A)
 特開2001-299902(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08G 63/
 A61L 27/
 A61L 31/