

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5706516号
(P5706516)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 G 63/80 (2006.01) C O 8 G 63/80

請求項の数 24 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2013-505091 (P2013-505091)	(73) 特許権者	512264781
(86) (22) 出願日	平成23年4月13日(2011.4.13)		ディーエーケー アメリカス, リミテッド
(65) 公表番号	特表2013-523995 (P2013-523995A)		ライアビリティ カンパニー
(43) 公表日	平成25年6月17日(2013.6.17)		アメリカ合衆国, ノースカロライナ 28
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/032300		209, シャーロット, カーネギー プー
(87) 国際公開番号	W02011/130396		ルバード 5925, スイート 500
(87) 国際公開日	平成23年10月20日(2011.10.20)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成26年3月27日(2014.3.27)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	12/760,030	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成22年4月14日(2010.4.14)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出ブロー成形のための超高IVポリエステル及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の工程を含む、最終IV (IV_f) が少なくとも 0.9 dL/g である超高固有粘度 (IV) ポリエステル樹脂の製造方法：

出発IV (IV_{st}) が下記の関係を満たすポリエステル出発材料を固相重合する工程：

$$0.65 \text{ dL/g} < IV_{st} < 0.9 \text{ dL/g}$$

ここで、前記ポリエステル出発材料は、ポリエチレンテレフタレートポリマーであり、30モル%以下の量で1種以上のコモノマーを含んでもよく、

前記ポリエステル出発材料は、 IV_{st} 以下で溶融重合により調製されたものであり、固相重合によるIV上昇が 0.05 dL/g 以下であり、かつ

前記ポリエステル出発材料は、樹脂粒子としての固体形態であり、該樹脂粒子は樹脂粒子形成時に潜熱結晶化に付されており、そして樹脂粒子のいかなる区間を横切ってもIVの変化が 0.05 dL/g 以下である。

【請求項2】

前記超高IVポリエステルのIV_f は、 1.0 dL/g より大きい、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記超高IVポリエステルのIV_f は、 1.1 dL/g より大きい、請求項2記載の方法。

10

20

【請求項 4】

前記超高 I V ポリエステルの I V_f は、 1.2 dL/g より大きい、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記超高 I V ポリエステルの I V_f は、 1.3 dL/g より大きい、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリエステル出発材料の I V_{s t} は、 $0.70 \sim 0.85 \text{ dL/g}$ である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリエステル出発材料の I V_{s t} は、 $0.72 \sim 0.82 \text{ dL/g}$ より大きい、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリエステル出発材料の樹脂粒子は、樹脂粒子のいかなる区分を横切っても I V の変化が 0.03 dL/g 以下である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記固相重合は、 $190 \sim 230$ の温度で行われる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

前記固相重合は、 $200 \sim 225$ の温度で行われる、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記固相重合は、 $210 \sim 220$ の温度で行われる、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記固相重合は、約 215 の温度で行われる、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記 1 種以上のモノマーは、ジエチレングリコール (DEG)、シクロヘキサジメタノール (CHDM)、1,3-プロパンジオール、イソフタル酸 (IPA) からなる群より選ばれる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

前記 1 種以上のモノマーは、DEG 及び IPA の両方である、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

前記 IPA は、 $2 \sim 6$ モル% の量で存在する、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記 IPA は、 $8 \sim 25$ モル% の量で存在する、請求項 14 記載の方法。

【請求項 17】

前記 DEG は、 2 モル% 以下の量で存在する、請求項 14 記載の方法。

【請求項 18】

請求項 1 記載の方法により調製される超高 I V ポリエステル樹脂。

【請求項 19】

請求項 18 記載の超高 I V ポリエステル樹脂から調製される成形品。

【請求項 20】

前記成形品は押出ブロー成形により調製される、請求項 19 記載の成形品。

【請求項 21】

前記成形品はサーモフォーミングにより調製される、請求項 19 記載の成形品。

【請求項 22】

前記成形品はビスフェノール A を含まない、請求項 19 記載の成形品。

【請求項 23】

前記成形品はボトル、トレー、カップ、グラス、その他の容器及び押出中空品からなる群より選ばれる、請求項 19 記載の成形品。

【請求項 24】

10

20

30

40

50

延伸ブロー成形、パイプ押出成形、プロファイル押出成形及び押出ブロー成形からなる群より選ばれる成形法における使用に適する、請求項 18 記載の超高 IV ポリエステル樹脂から調製されるパリソン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は押出ブロー成形に有用な超高固有粘度 (IV) ポリエステル樹脂及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)、ポリ(ブチレンテレフタレート)(PBT)、ポリ(エチレンナフタレート)(PEN)、ポリ(トリメチレンテレフタレート)(PTT)及びポリ(トリメチレンナフタレート)(PTN)などの樹脂を含むポリエステル樹脂は従来から、飲料ボトルなどの容器の製造における樹脂として使用されている。可とう性、優れた耐衝撃性及び透明性などの特性は、良好な熔融加工性ととともに、ポリエステル樹脂を広くこの用途で使用しうるものとする。本明細書で使用される用語「樹脂」は上述の材料のすべてを包含する。

【0003】

ポリエステル樹脂のための出発原料は、石油誘導体及びパラ-キシレンである。石油誘導体は、例えばエチレンであり、これは石油又は天然ガスから得られ、パラキシレンは、通常、石油から得られる。

【0004】

ポリエステル樹脂は、一般に、ジオール(例えば、エチレングリコール(EG))及びジカルボン酸(例えば、テレフタル酸(TPA))のモノマー単位間のエステル化/重縮合反応を組み合わせた反応によって製造される。本明細書で使用する際に、用語「カルボン酸」及び/又は「ジカルボン酸」は、カルボン酸及びジカルボン酸のエステル誘導体を包含する。カルボン酸及びジカルボン酸のエステルはエステルの1個以上のC1~C6アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル及びそれらの混合物)をエステル単位中に含むことができ、例えば、ジメチルテレフタレート(DMT)である。

【0005】

従来のエステル化/重縮合プロセスにおいて、ポリエステルは、まず、例えば、ジオール及びジカルボン酸を熔融相反応において反応させることによって、例えば、低分子量及び低固有粘度(IV)のプレポリマー(例えば、オリゴマーの混合物)を製造することにより形成されうる。オリゴマーの形成は、エステル化反応器内のジオール及びジカルボン酸モノマー単位のスラリーを反応させることにより行う場合がある。EGは高温で行うことができるエステル化反応の間に蒸発して失われる場合がある。したがって、ジオール及びジカルボン酸のスラリーは過剰のEGを含むことができ、例えば、ジオール及びジカルボン酸は合計グリコール:合計二酸に基づいて約1.2~約2.5のモル比で存在することができる。さらに予備重縮合及びオリゴマーの重縮合は0.50~0.65のIVを有する樹脂混合物を提供するために行うことができる。このような樹脂の混合物は、繊維/フィラメント、繊維チップ又はボトル樹脂前駆体などの様々な用途に適している。IVが0.50~0.65である非晶性透明ベースチップを固相重合(SSP)に付し、分子量を増加させることができる(例えば、水ボトル用途ではIVが0.72~0.76、CS D/ピールボトルでは0.81~0.85、など)。固相重合(SSP)プロセス単位は不透明なペレットを形成する結晶化をもたらす樹脂となることがある。

【0006】

ポリエステル溶融相連続重縮合プロセスは、通常、3つの反応工程からなる:(i)エステル化して低分子量オリゴマーを形成すること、(ii)オリゴマーを予備重合してプレポリマーを形成すること、及び(iii)重縮合して、中間分子量又は固有粘度(例え

10

20

30

40

50

ば、0.50～0.85のターゲット固有粘度)を有するポリマーを形成すること。

【0007】

上記の3つの反応工程(i)、(ii)及び(iii)は、既存の溶融相プロセス技術を使用して2～6基の反応器中でターゲット固有粘度を達成するように行うことができる。一般に、エステル化は1又は2個の容器中で行われ、低重合度(例えば、約5～10個の反応したモノマー単位ペア)を有する低分子量オリゴマーの混合物を形成する。その後、オリゴマーを1又は2個の予備重合容器に送り、ここで、より高い温度及びより低い圧力は水及びEGを除去するのを促進する。その後、重合度は10～40個の繰り返し単位のレベルまで増加する。最終の1又は2個の容器で温度をさらに上げ、そして圧力をさらに下げ、ポリマーを形成する。例えば、そのポリマーは、容易にペレットに切断し又は繊維若しくはフィラメントに直接紡糸される。

10

【0008】

エステル化重合容器及び予備重合容器は攪拌してもよい。重縮合容器(例えば、フィニッシャー、ワイプトフィルム反応器など)は非常に薄いフィルムを生成するように設計された攪拌機を有することができる。温度及びホールドアップ時間は分解及び他の副反応を最小限に抑えるために容器の組ごとに最適化される。ポリエステル溶融相反応によって生成することができるいくつかの副生成物としてはジエチレングリコール(DEG)、アセトアルデヒド、水、環状オリゴマー、カルボキシル末端基、ビニル末端基及び酸無水物末端基が挙げられる。

【0009】

時間及び温度の両方が、エステル化/重縮合反応中に好ましくは制御される2つの変数である。反応温度が高いと、総反応時間が有意に短縮され、より少ない滞留時間及び/又はより少ない反応器が必要とされる。

20

【0010】

このような連続製造方法の代わりに、ポリエステルはバッチ法を用いて調製することができる。バッチ法では、ジオール及びジカルボン酸単位は単一の反応器内で混合される。必要に応じて、いくつかの場合では、1個を超える反応器(例えば、反応容器)を使用することができる。ジオール/ジカルボン酸混合物を加熱し、モノマー単位を縮合反応に付す。縮合反応の副生成物は水又はアルコールを含むことができる。減圧下で反応を行うことにより、又は、反応の最終段階で反応混合物を減圧に付すことにより、反応の揮発性副生成物を除去することができ、こうして反応を完了に導くことができる。

30

【0011】

ポリマー材料の特定の物理的及び化学的特性は、高温への長時間の暴露により悪影響を受け、特に、その暴露が酸素含有雰囲気中、又は、例えば250を超える温度である場合に悪影響を受ける。PETなどのポリエステル樹脂を調製するための従来法は、長い熱履歴に樹脂を付すこと及び/又は高資本の出費を要求することがある、固相重合(SSP)を実施する必要性に関連する欠点に悩まされることがある。

【0012】

溶融相重縮合及び固相重合を含む、容器用途用ポリエステル樹脂を製造するための従来プロセスを図1に模式的に示し、ここで、PETなどのポリエステル樹脂のモノマー成分を溶融相エステル化/重縮合反応器内で混合する。反応を行い、0.50～0.65の固有粘度(IV)を有する溶融樹脂を提供する。溶融相エステル化/重縮合により得られる溶融生成物を、その後、ポリマーろ過に付す。

40

【0013】

溶融相エステル化/重縮合は、通常、複数の反応器中で行う。したがって、モノマーを第一のエステル化反応器に添加して、低IV材料を形成することができる。オリゴマーが残りの反応器を通過するときに、一連の反応器をとおして順次に重縮合反応が進行するとともに、続いてIVが上昇する。溶融した形の材料は固化されそしてペレット化される。溶融材料は、例えば、一連のオリフィスを有するダイを介して材料をポンプ送りすることによって形成された材料のストランド又はフィラメントの通過によって固化することがで

50

きる。熔融ポリエステル樹脂をオリフィスに通過させるときに、連続したストランドは形成される。水を通してストランドを通過させることによって、ストランドを直ちに冷却して固体を形成する。後続のストランドの切断により、ペレット又はチップを提供し、それを、従来プロセスにおいて、固相重合段階（すなわち、SSP）に送る。

【0014】

ポリエステル樹脂を調製するための従来プロセス、さらに、重合完了後の固相重合の使用を回避する特定のプロセスにおいて、熔融重合した樹脂をダイを通してポンプ送りし、複数のストランドを形成することができる。ダイから出てきた熔融樹脂を水中で急冷し、樹脂を硬化させる。急冷（例えば、水クエンチ）の結果として、熔融ポリエステルは結晶化する時間がなく、非晶質状態で固化される。カットストランドから得られる固化したポリエステルストランド又はペレットは、曇りなく透明であり、そして非晶状態である。

10

【0015】

固相重合（SSP）は、ボトル、食品トレイ及びタイヤコード用途のための高分子量ポリエステル樹脂を製造するために使用される特定の従来プロセスの重要な工程である。従来の熔融重縮合反応プロセスによって製造される透明非晶性ペレット（0.50～0.65のIV）は、樹脂のガラス転移温度より実質的に高いが、樹脂の結晶融点よりも低い温度で固体状態でさらに重合されうる。固相重合は不活性ガスのストリーム中（通常、連続運転下で窒素）又は真空下（通常、バッチ回転真空乾燥機）で行われる。適切なSSPの温度では、ポリマー（例えば、PET）鎖の官能末端基は十分に易動性であり、互いに反応して、さらに分子量を高める。

20

【0016】

SSPは、いくつかの個々の反応器及び/又は処理ステーションを含むことができる。例えば、SSPは、チップ及び/又はペレットを非晶相から結晶相へと転化させる予備結晶化工程を含むことができる。非晶性ポリエステルチップの使用は非晶質状態のポリエステル樹脂がペレット及び/又はチップの間の付着に十分に耐性でないことがあるので、ペレットの凝集を引き起こす可能性があるため、SSPの後期の工程で結晶相ポリエステル樹脂を使用することが重要である。SSPプロセスは、さらに晶析装置（例えば、結晶化工程）、プレヒータ、クーラー及びSSP反応器を含む。

【0017】

遭遇する欠点の1つは、熔融重合により製造される典型的なPET樹脂は、0.50～0.65程度の固有粘度（IV）を有するということである。IVをSSPによりさらに上げるときに、IVの初期増加（「上昇速度（リフトレート）」として知られる）があり、IVは0.90～1.0付近で平準化し始める。SSP下に従来の樹脂を用いてこれらのIVレベルに到達させるにも長時間を要し、しばしばSSP時間が24～48時間近くになる。これにより、過度の熱履歴、高融点温度及びしばしば低い色特性がもたらされ、さらに、高い必要エネルギー及び低生産速度による高生産コストがもたらされる。

30

【0018】

PETなどのポリエステル樹脂の製造は最終的な固相重合を行うことなく、モノマー単位の熔融相から直接行うことができる。例えば、バッチ処理は重縮合反応を完了まで遂行し、そのため、後続の仕上げ（例えば、最終反応）の必要性を回避するのに十分な温度で、十分な時間、十分な圧力で行うことができる。

40

【0019】

ある製造プロセスはSSPを含まない。延伸ブロー成形用途のためのプレフォームを得るために、熔融相縮合から直接ポリエステル樹脂を処理することは米国特許第5,968,429号明細書（その全体が参照により本明細書に取り込まれる）に記載されている。重合は熔融相の中間固化なしに行われ、出発モノマーの連続熔融相反応から成形ポリエステル物品（例えば、プレフォーム）の連続生産を可能にしている。

【0020】

予備結晶化した後、チップ及び/又はペレットは最終結晶化に付されてよい。最終結晶化は、例えば、適切な温度でのチップ（ペレット、パスティル（pastilles））、

50

顆粒、丸粒など)の適切な加熱を含むことができる。ポリエステル樹脂が結晶化した状態になると、ペレット及び/又はチップを予熱し、空気圧システム(例えば、ピューラー技術)により対向流SSP反応器(プレヒータに平行)のトップへ輸送する準備が整う。傾斜晶析装置がSSP反応器の上方に積み重ねられている場合は、ホット/結晶化チップは、その後、晶析装置の回転スクリー(例えば、シンコ(Sinco)技術)によってSSP反応器に入る。SSP反応器は重力の影響下で動くチップの移動床と考えることができる。チップは30~60mm/分のゆっくりとしたダウンフロー速度を有し、窒素は約18m/分の高いアップフロー速度を有する。窒素:PETの典型的な質量流量比は0.4~0.6の範囲にある。重力フロー反応器では、ペレット及び/又はチップは最大15時間までの時間、高温に付される。重力フロー反応器をとおした加熱及び窒素スウィープは重縮合反応を進行させ、その結果、より長い鎖長と同時に、より高いIVの樹脂となる。

10

【0021】

重力フロー反応器を通過した後、広い範囲のIVのペレット及び/又はチップを形成することができる。例えば、CSD/ビールでは、例えば、平均IVは約0.08~0.84dL/gである。ペレット及び/又はチップはその結晶性に起因して不透明特性を有する。結晶性材料を貯蔵及び/又は包装用の製品サイロに移送する。ボトル及び/又は容器などの製造のためのポリエステル樹脂を購入する成形業者又は加工業者は、結晶状態にありそしてIVが、例えば、CSD/ビールでは約0.80~84dL/gである完成品を他の共バリア樹脂(粉末、顆粒、ペレット、パステルなど)とさらに混合する場合がある。

20

【0022】

このように、従来のプロセスでは、ボトル樹脂の前駆体としての透明な非晶性ペレット(通常、0.50~0.65のIV)を作るために溶融相重縮合プロセスを使用する場合がある。非晶性ペレットは、まず、事前結晶化し、結晶化し、及び/又は予熱してから、重力フロー反応器(例えば、攪拌されていない反応器)中でSSPに付される。結晶化した後、樹脂ペレットは不透明になり、そしてもしSSPの温度が樹脂ペレットの融解温度の開始点よりも少なくとも10低い場合には粘着しない。図2に示すように、直接高IV溶融プロセスでは、溶融プロセスのみ(SSPなし)を用いて、所望により種々のボトル樹脂を製造することができる(例えば、水ボトルでは0.72~0.78のIV、CSD/ビールボトルでは0.81~0.87のIV)。直接高IV溶融プロセスでは、フィニッシャー(例えば、ワイプト又は薄膜蒸発器)を用いて、効果的かつ迅速に、EG(主に)、水、アセトアルデヒドなどのような反応副生成物を除去することができる。高温下でのEG/水の即時除去は、ポリマー側に重縮合反応平衡を動かす。

30

【0023】

PET又は他のポリエステル樹脂は吸湿挙動を有する(例えば、大気から水を吸収する)ことが知られているので、水クエンチストランドを切断して得られるペレットは有意量の水を含む。従来から、ペレットはペレット上に乾燥空気を通過させることによって、又は、加熱によって乾燥させることができる。非晶性ポリエステル(例えば、PET)ペレットはお互いに固着する傾向がありうるので、高温で長時間の加熱は問題をもたらすことがある。

40

【0024】

コスト効率的で時間効率的な様式でPETをベースとするポリエステルで高IVを達成しようとしているので、また、しばしば熱履歴により結晶化度の増加が生じているので、PET樹脂は、通常、ソーダボトル又はその他の薄壁容器などの製品を調製するのに射出延伸ブロー成形での使用に限定される。「ハンドルウエア」などのより厚壁製品は、通常、PETGコポリマー、PVC、ポリエチレン又はポリプロピレン樹脂を用いた押出ブロー成形(EBM)によって形成されてきた。これは許容可能なコストで、必須の特性を有する十分に高いIV及び溶融強度を達成することが可能であるからである。「ハンドルウエア」は、通常、ジュース、ミルク又は洗濯用洗剤ボトル及びその他のこのような容器な

50

どのハンドル（ハンドルは、通常、30～40ミルの厚さを有する）を有する厚壁容器（容器壁厚さは25～55ミルである）のために使われる用語である（典型的な「ハンドルウエア」容器の詳細については、図8、図9及び図10を参照されたい）。

【0025】

PETGコポリマー、PVC、ポリエチレン又はポリプロピレンの代わりに、EBMにより「ハンドルウエア」を製造するのに使用されうる、同等又はより良好なコストでもって無色透明な容器（特定の他の材料で容易に製造できない）を提供する、PET樹脂を提供することが望ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0026】

したがって、本発明の1つの目的は、低い結晶性を有しかつ種々の高熔融強度最終用途での使用に適する超高IVポリエステル製品を提供することである。

本発明の別の目的は、このような高IVポリエステル製品の製造方法を提供することである。

【0027】

本発明の別の目的は、固体ポリエステル樹脂から熔融パリソンを形成し、そしてその後、熔融パリソンからハンドルウエア容器を形成することを含む、ハンドルウエア容器の製造方法を提供することである。

【0028】

20

本発明の別の目的は、より少ないエネルギーを用いて、より短い製造時間で、このような高IVポリエステル製品を製造する方法を提供することである。

【0029】

本発明の別の目的は、高熔融強度樹脂用途で使用されうる超高IVポリエステル樹脂を提供することであり、その用途としては、限定するわけではないが、射出ブロー成形、押出ブロー成形、パイプ押出成形及びプロファイル押出成形が挙げられる。

【課題を解決するための手段】

【0030】

本発明のこれら及びその他の目的は、最終IV (IV_f) が少なくとも 0.9 dL/g である超高固有粘度 (IV) ポリエステル樹脂の製造方法、並びにそれから製造されたパリソン及び最終製品の発見によって、個々に又はその組み合わせで満足され、その製造方法は、

30

出発IV ($IV_{s,t}$) が下記の関係を満たすポリエステル出発材料を固相重合する工程を含む：

$$0.65 \text{ dL/g} < IV_{s,t} < 0.9 \text{ dL/g}$$

ここで、前記ポリエステル出発材料は、ポリエチレンテレフタレートポリマーであり、30モル%以下の量で1種以上のコモノマーを含んでもよく；前記ポリエステル出発材料は、 $IV_{s,t}$ 以下で熔融重合により調製されたものであり、固相重合によるIV上昇が 0.05 dL/g 以下であり；かつ、前記ポリエステル出発材料は樹脂粒子としての固体形態であり、該樹脂粒子は樹脂粒子形成時に潜熱結晶化に付されており、そして樹脂粒子のいかなる区間を横切ってもIVの変化が 0.05 dL/g 以下である。

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

本発明及びそれに付随する多くの利点のより完全な評価は容易に得られるであろう。というのは、本発明は、添付の図面と関連づけて考えたときに、下記の詳細な説明を参照することにより、より良好に理解されることになるからである。

【図1】図1は後続の固相重合 (SSP) を伴う従来の熔融相プロセスの模式図を示す。

【図2】図2は本発明の1つの実施形態のための出発材料樹脂を製造するために使用される非SSP直接高IV熔融プロセスの模式図を示す。

【図3】図3は典型的な押出ブロー成形 (EBM) プロセスの模式図を示す。

50

【図4】図4は従来の樹脂（丸印）と比較した、本発明の超高IVのPET樹脂（菱形、正方形及び三角形印）の調製におけるSSP処理の間のIV変化のグラフを提供する。

【図5】図5は本発明の超高IV樹脂を提供するための本発明の出発材料樹脂のより長いSSP時間にわたるSSPの間のIV変化のグラフを提供する。

【図6】図6は < 0.65 のより低い出発IVの従来のPET樹脂（正方形印）、 > 0.8 のIVに固相重合した従来のPET樹脂（菱形印）のSSP上昇を、本発明の超高IV PET樹脂を調製するために使用される溶融製造された出発材料（丸及び三角形印）のSSP上昇と比較したさらなるグラフを提供する。

【図7】図7は押出ブロー成形プロセスにより製造された128オンスボトルの典型的な壁材料厚分布の上面図を提供する。ボトルの重さは 150 ± 4 gである。すべての寸法はミルである。

10

【図8】図8は押出ブロー成形プロセスにより製造された128オンスボトルの典型的な壁材料厚分布の広い側の側面図を提供する。ボトルの重さは 150 ± 4 gである。すべての寸法はミルである。

【図9】図9は押出ブロー成形プロセスにより製造された128オンスボトルの典型的な壁材料厚分布の狭い側の側面図を提供する。ボトルの重さは 150 ± 4 gである。すべての寸法はミルである。

【図10】図10は押出ブロー成形プロセスにより製造された128オンスボトルの典型的な壁材料厚分布の底面図を提供する。ボトルの重さは 150 ± 4 gである。すべての寸法はミルである。

20

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明は高溶融強度用途での使用に適する超高IVポリエステル樹脂及びその製造方法に関し、その用途としては、限定するわけではないが、押出ブロー成形（EBM）、射出ブロー成形及びプロファイル押出成形が挙げられる。本発明の関係で、用語「超高IV」はIVが0.9以上、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上、最も好ましくは1.3以上であるポリエステル樹脂を指す。このような超高IV樹脂は高溶融強度樹脂としても知られている。超高IVポリエステル樹脂は、IVが $0.65 \sim 0.90$ であり、好ましくは $0.70 \sim 0.85$ であり、より好ましくは $0.72 \sim 0.80$ である出発樹脂の固相重合（SSP）により製造され、その出発樹脂は（i）固相重合なし（ii）高IV溶融重縮合、（iii）水中ペレット化及び（iv）直接潜熱結晶化からなる群より選ばれる1つ以上の条件を満たす溶融プロセスにより調製され、米国出願公開第2007/0128389号及び米国出願公開第2007/0248778号明細書に記載されるとおりであり、その各々の全内容を参照により本明細書中に取り込む。本発明のプロセスにおいて、この出発ポリエステル樹脂をSSPに付し、IVを0.9以上、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上、最も好ましくは1.3以上のレベルに上昇させる。出発樹脂は好ましくは1%以上、好ましくは2%以上、より好ましくは3%以上、最も好ましくは4%以上のレベルのイソフタレート単位（合計出発二酸モノマーの%として）を含み、それにより、結晶化度を低減しそしてSSPプロセスを通して形成される製品の溶融特性を向上させる。

30

40

【0033】

本発明の超高IVポリエステルは、樹脂を加工する任意の方法、例えば、樹脂を溶融し、溶融樹脂から成形品を形成し、そして成形品を冷却して固体成形品を形成することにより処理されうる。処理はポリエステル樹脂が固体形態から流動可能な及び/又はプラスチック形態に転化される任意の方法を含む。転化はガラス転移温度を超えてポリエステル樹脂を加熱し、その後、加熱されたポリエステル樹脂から固体成形品を形成することを含むことができる。処理は、固体ポリエステル樹脂を、ガラス転移温度及び/又は融解温度を超えて加熱し、次いで及び/又は同時に成形品を形成することによる任意の方法をさらに含み、特に、そのプロセスは高溶融強度樹脂の使用を要求し、そのプロセスとしては、射出成形、反応射出成形（RIM）、延伸ブロー成形、射出ブロー成形、リサイクリング、

50

押出成形（EBMを含む）、圧縮成形、サーモフォーミング、及び、“PET Packaging Technology,” David W. Brooks及びGeoff Giles（2002）に記載されるとおりのポリエステル樹脂の処理法（その文献のポリエステル樹脂及び/又はPET樹脂の処理方法を記載している部分を参照により本明細書中に取り込む）が挙げられる。好ましい処理としては、射出（ブロー）成形、シート及びフィルム押出成形、プロファイル押出成形、押出ブロー成形（EBM）及び圧縮成形が挙げられ、最も好ましくはEBMである。

【0034】

押出ブロー成形（EBM）プロセスはプラスチックボトル、特に、大きなプラスチックボトルを製造するための最も一般的な方法である。基本的な押出ブロー成形プロセスを図3に示し、押出機中で樹脂を可塑化し又は溶融し（10）、溶融樹脂をダイをとおしてモールド中に押し出してパリソンを形成し（15）、パリソンをブローイングしてボトルモールドの形状に適合させそして冷却し（20）、その後、ブローイングされたボトルをバリ取りし、そして最終製品を取り出す（25）ことを含む。変更としては、多層ボトル構造のために2種以上の材料の同時押出のための複数の押出機、複雑なブロー製品形状及び壁厚に適合するようにパリソンを成形するパリソンプログラマー、及び、複数モールドの使用によるアウトプットの改良のための複数モールドクランプシステムを挙げることができる。

10

【0035】

EBMプロセスにおいて、押出機は溶融し、混合しそして均質溶融ポリマーをダイヘッドに供給し、そのダイヘッドはパリソンと呼ばれる溶融中空プラスチックチューブを形成し、そのパリソンは中空容器又はその他の中空製品をブロー成形するのに使用される。第一の工程は、中空プラスチックパリソンの押出であり、その押出は、通常、ボトルを製造するために下向き方向に行う。次に、冷カットオフナイフ又は加熱カットオフナイフによりパリソンを押出機から切り取る際に、2つのモールドハーフをパリソン上で閉止し、パリソンを捕獲する。ブローピン又はニードルを挿入し、そして空気をモールド中にブローし、パリソンを膨張させる。特定の場合には、水により冷却されるブローピンは単純に吹き込むのではなく、モールド中にねじ山仕上げセクションを圧縮することにより（ネックキャリブレーション）、ねじ山仕上げを形成するのを援助する。これにより、仕上げ領域で滑らかな内面となる。ニードルブローの場合には、ニードルを成形物品の一部に挿入し、その成形物品をトリミングし、最終の容器形状を形成し、最終品の内側は空気のみにより形成する。モールドを、通常には空気にて冷却し、プラスチックを固化させる。容器はその形状を維持するために十分に冷たくなると、それをモールドから取り出す。

20

30

【0036】

容器ネック及びボトム、ならびにハンドル又はオフセットネックを形成するなどのためにピンチオフされたその他の領域からバリをトリミングする。バリの除去により残るマークは押出ブロー成形容器であることを識別する容易な手段として作用する。通常、このことは容器の底で最も容易に識別できる。そのマークは、通常、モールド分離ラインに沿った粗い領域として現れ、マークは底の中央にあり、ボトルのヒールまでの距離の半分程度で延びている。注意深い検査では、最終品の頂部又は、バリをトリミングしたその他の領域での粗さを特定することも容易である。

40

【0037】

トリミングした後のバリは、通常、押出機と閉止ループ様式で顆粒化しそして即座に押出機の乾燥ホッパーに制御された速度で戻し、未使用樹脂と混合する。バリの割合が高い場合には特に、PVCなどの熱感受性樹脂ではリグランドの使用は問題となることがある。しかしながら、本発明の超高IV PETでは、それが熱的に安定な樹脂であるから、リグランドレベルに関する実質的な制約はない。

【0038】

パリソンの押出プロセスは連続的であっても又は間欠的であってもよい。間欠的な押出成形では、連続的に回転している押出機からの溶融物はアキュムレータに供給され、その

50

アキュムレータから周期的に溶融物を取り出すか、又は、射出成形に使用されるような往復型押出機を用いることができる。連続押出成形はほとんどの包装用途で好ましい。連続押出成形は、溶融物をホールドアップしないので、より高い生産性を提供しそして熱分解を抑制する。間欠押出成形は、一般に、大きなパリソンが非常に短い時間内に製造されなければならない非常に大きなブロー成形容器の生産のために使用され、そして自動車用ガソリタンクの製造において使用される。

【0039】

押出物がダイを出ていくときに、パリソンのドロウダウンは起こりうる。パリソンの自重により課される応力はパリソン壁を崩壊させそして壁の軸方向薄化を形成する傾向があり、それにより、最終成形品中に薄いスポットを形成する。本発明の超高IVのPETはこのドロウダウンが起こることを防止し、このようにして壁の軸方向薄化を抑制する。

10

【0040】

ハンドルウエアなどのEBM製品の製造において、ポリエステルを使用しようとする際に以前に遭遇していた問題の1つは、同時の結晶化度の増加なしには必要とされる高IVレベルを達成することができないことであった。結晶化度のこの増加により、低い樹脂溶融特性がもたらされ、また、EBM製品の冷却の間に急速な再結晶化及び曇り形成の可能性がある。しかし、今回、透明なEBM製品、特に、透明なハンドルウエアは、本発明の超高IVポリエステルの使用により、この結晶による曇りの形成なしに、従来のポリエステル樹脂組成物から形成されうる。

【0041】

20

押出成形プロセスにおいて、溶融プラスチックはプラスチックを成形する断面形状を有するダイをとおして押出される。その後、プラスチックを冷却装置をとおして延伸し、セクションに切断するか又は巻き上げる。押出成形は連続の断面を有する成形品を製造することができるのみである。押出成形される幾つかの一般的な成形品はパイプ、ビニルサイディング、ウィードトリマーライン、シート及びフィルムである。押出成形は連続プロセスであり、そしていかなる長さの成形品も製造しうる。

【0042】

プロファイル押出成形は、プロファイルと呼ばれる、円形ロッド又はフラットシート以外の断面形状を有する固体成形品を製造するために使用される。パイプ及びチュービングは円形、中空断面を押出成形することにより製造される。

30

【0043】

ポリエステル(例えば、PET)樹脂の溶液固有粘度(IV)を決定するための測定方法は従来から知られている。溶液IVは60/40(wt.%/wt.%)フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液中の樹脂濃度0.5%で、ガラスキャピラリー粘度計の手段により測定されうる。溶液IVの測定条件はASTM D 4603-03(2003年3月10日に認可され、2003年4月に出版された、その全体を参照により本明細書中に取り込む)に記載されている。本明細書中に記載される共バリア樹脂の溶液IVもポリエステル樹脂に関して溶液IVを決定するために使用されるのと同じの方法により測定されうる。

【0044】

40

本発明において出発材料として使用されるポリエステル樹脂(以下、「出発材料樹脂」)のガラス転移温度は制限されず、ポリエステルの重合度及び/又はコモノマー含有分(例えば、ポリマー鎖を構成している重合モノマー単位の数)及び/又は異なる重合度の異なるポリマーの混合物の分子量分布(多分散)及び/又はポリエステルのモノマー又はコモノマー単位及びその量により決められ又は影響を受けることができる。好ましくは、より狭い分子量分布を有するポリエステル樹脂が使用される。というのは、広い分子量分布を有するポリエステル樹脂よりも処理時に低い分解性及び熱的に安定したIVを示すからである。

出発材料樹脂のガラス転移温度(Tg)は好ましくは75~90であり、より好ましくは80~85であり、そして最も好ましくは約82である。添加剤を含む樹脂組成

50

物のTgは上記のものよりも最大で5 高く又は低いガラス転移温度を有することがある。

【0045】

本発明のポリエステル出発材料としては、限定するわけではないが、脂肪族、芳香族又は環式（脂肪族又は芳香族）ジカルボン酸、又は、脂肪族、芳香族又は環式（脂肪族又は芳香族）エステルと、芳香族、脂肪族又は環式（脂肪族又は芳香族）ジオールから合成されるポリエステル、又は、2種以上の脂肪族、芳香族又は環式（脂肪族又は芳香族）エステルから調製されるエステルが挙げられる。ポリエステルの例としては、限定するわけではないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（1，4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）及びポリエチレン-2，6-ナフタレンジカルボキシレート及びこれらの混合物が挙げられる。コポリマー、それらのブレンド及び混合物も挙げられる。本発明の好ましい実施形態は、0～5wt%のイソフタル酸（又はジアルキルイソフタレート対応物、ポリエステルがテレフタル酸をベースとするプロセスにより製造されるか、又は、ジメチル（又はジアルキル）テレフタレートをベースとするプロセスにより製造されるかによる）、及び、1～3wt%のジエチレングリコールと共重合されたポリエチレンテレフタレートポリマーを使用する。

10

【0046】

ジカルボン酸としては、限定するわけではないが、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸及び2，6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸及びデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、及び、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸が挙げられる。ジオールとしては、限定するわけではないが、1，4-ブタンジオール、1，3-プロパンジオール、1，6-ヘキサジオール、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びポリエチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1，4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環式ジオール、及び、ビスフェノールAなどの芳香族ジオールが挙げられる。これらの二酸及びジオールは単独で使用されても、又は、2種以上の組み合わせで使用されてもよい。

20

【0047】

その他のポリエステル成分としては、限定するわけではないが、無水フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ダイマー酸及び5-ナトリウムスルホイソフタル酸が挙げられる。

30

【0048】

適切な触媒は、ポリエステルの重合するための任意の触媒であってよく、限定するわけではないが、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、亜鉛又はそれらの組み合わせをベースとする触媒が挙げられる。

【0049】

好ましい実施形態では、出発材料樹脂は固体粒子の形態であり、粒子のすべての区間を横切って実質的に均一なIV分布を有する。従来の固相重合で製造された固体粒子の形態の従来の樹脂は、チップ又はペレットの形態のときに、かなりの固有粘度勾配を有することがある。IV勾配を有するチップ又はペレットはペレット及び/又はチップの区間を横切って変化するIVを有することがある。例えば、ポリエステル樹脂の特定のペレットは、ペレット又はチップの外側で測定したときにIVが0.9であり、ペレット及び/又はチップの内側で測定したIVとは異なるIVを有することができる（例えば、チップ及び/又はペレットの区間を横切って0.20～0.30IV dL/gの大きさのIV勾配がありうる）。バルクで測定した場合に、このようなIVの勾配は、通常、ポリエステル樹脂の全体又は平均のIVに影響を及ぼさない。しかし、サンプル中に不十分な量のポリエステル樹脂が存在するならば、ポリエステル樹脂の小さなサンプルのIVの測定にばらつきが生じる可能性があり、したがって、サンプルはポリエステルペレット及び/又はチップ内に存在する材料の代表的な断面を提供していない。

40

50

【0050】

従来の固体形態の樹脂中のIV勾配の存在は、樹脂粒子を固体形態で加熱している間の固相重合によるものである場合があり、そしてエチレングリコールが形成され、そして解放される場合がある（例えば、樹脂がさらに縮合及び鎖伸張を経験するとき）。エチレングリコールが樹脂から拡散するのが遅いならば、その存在は鎖伸張反応を遅くすることができる。

【0051】

固相重合の間に、樹脂粒子の外側はより長い熱履歴に付されることが考えられる。というのは、外側は固相重合プロセスにおいて加熱される固体形態の樹脂の最初の部分であるからである。重合により形成されるエチレングリコールは、樹脂粒子（例えば、ペレット又はチップ）の周囲からより容易に散逸する傾向がある。というのは、樹脂粒子の中心に存在するエチレングリコールと比較して粒子から外に容易に拡散する傾向があるからである。しばしば、 $0.50 \sim 0.65 \text{ dL/g}$ のIVを有するポリエステル樹脂から出発しそして粒子をSSP処理に付すときに、初期のIV上昇があり、単位時間当たりのIV増加速度は処理の約16～24時間後に減少し始め、約24～40時間後に $0.90 \sim 1.10$ 付近のIVでレベルオフする。このレベルオフは、樹脂ペレット/粒子周囲の結晶化度の増加に起因するものであると少なくとも部分的には考えられ、より長い熱履歴が周囲のエチレングリコール移行に関する「多孔性」を低くし、次いで、ペレット/粒子の中心からのエチレングリコールの散逸を遅くし、そして内部中心領域での縮合反応を遅らせることによるものと考えられる。

【0052】

従来の樹脂とは対照的に、本発明の方法において使用される出発材料樹脂は、従来の（外部加熱）結晶化及び/又は固相重合に事前に付されておらず、好ましくは、樹脂粒子内で最小限（ 0.05 dL/g 以下）のIV勾配を有し、又は、樹脂粒子を横切る固有粘度変化（例えば、勾配）が実質的に小さい。本発明の出発樹脂のIVは、本発明の1つの態様において、樹脂粒子の任意の区間を横切って 0.05 以下、好ましくは 0.03 以下で変化しうる。

【0053】

本発明の超高IVポリエステルのさらなる利点は、樹脂が好ましくはフタレート可塑剤を含まないことである。ジ（2-エチルヘキシル）フタレート又はDEHPはいわゆるフタレート又はフタル酸エステルの関連化学物質の群の中で最も一般的に使用されているものである。DEHPの最も大きな用途はポリ塩化ビニル（PVC）、及びゴム、セルロース及びスチレンを含む他のポリマーのための可塑剤である。PET一般、及び、本発明の超高IVポリエステルは、特に、通常、DEHP又は他の任意の可塑剤を含まず、ポリエステルの有効使用のためにこのような可塑剤を要求しない。フタレート可塑剤及びそのPVCなどの他の従来樹脂中での使用はプラスチック製品中で潜在的に健康に対して危険性があるものとして精査が益々されているので、本発明の超高IVポリエステルがハイエンド成形プロセスにおけるこのようなフタレート含有樹脂の良好な代替品となる。さらに、ポリカーボネート、ビスフェノールA中で一般に使用されている別の化学物質/モノマーは本発明の超高IV PET中で必要とされない。

【0054】

本発明の超高IVポリエステルのさらなる利点は、得られる成形品（ガロンサイズの洗剤ボトル）が標準的なボトルグレードのPETとして適格であり、リサイクル印及び識別記号「1」又は「PETE」を有するPET飲料品ボトルと同一のリサイクルストリーム中で容易にリサイクルされうることである。

【0055】

好ましい実施形態において、 $0.65 \sim 0.90$ のIVの出発材料樹脂は水中ペレット化及び潜熱結晶化の方法により溶融物から直接的に結晶化されたものである。本発明の超高IVポリエステル樹脂は、出発材料樹脂の従来のSSP処理により調製される。本発明の発明者は、溶融重合しそして潜熱結晶化した出発材料樹脂が $0.65 \sim 0.90$ の範囲

10

20

30

40

50

のIVを有するときには、SSP処理の間に見られるIV上昇は、従来のより低いIV樹脂（IVが0.50～0.65）のSSP処理の間に観測されるIV上昇よりも驚くほど高いことを発見した。図4は初期IVが0.56である従来のPET樹脂についてのSSP処理の間のIV増加と、3%又は6%のIPAコモノマーが存在し、出発IVが0.75～0.85である本発明についての3つの異なる出発材料樹脂のIV増加とを比べた比較を提供する。3%IPA出発材料樹脂を、従来樹脂と同一の温度（217）でSSP処理に付したときに、3%IPA出発材料樹脂は、IVが0.80で始まり、一方、従来PET樹脂では0.56のIVで始まったが、3%IPA樹脂のIV上昇速度は従来樹脂よりも50%近く高かった（0.019 dL/g/hrと比較して0.028 dL/g/hr）。従来技術においては、より高いIVの出発材料樹脂は、より低いIVの出発材料樹脂と比較して、SSPするのが困難であることを示唆していたので、より低いSSP上昇速度を観測することが期待されていた。しかしながら、驚くべきことに、これらの特別に調製された高メルトIVの潜熱結晶化した出発材料樹脂で観測されたのは、このようなことではなかった。6%IPA出発材料樹脂は、0.021～0.022 dL/g/hrのSSP IV上昇速度を提供し、従来PET樹脂のSSP IV上昇速度よりもなおも10～15%近く高い。さらにより重要なことには、このSSP IV上昇速度の増加は、2～3%IPAを含む従来PET樹脂の217と比較して、6%IPA出発材料のSSP処理を210で行っても観測された。本発明はより速いSSP IV上昇速度を提供しただけでなく、速度は1.2～1.3の停止IVまで樹脂のSSP処理をとおしてほぼ一定に維持しているようであった。これにより、従来の樹脂を用いてこのようなIVレベルに到達させるのに要する時間よりもかなり短いSSP時間となった。向上したSSP上昇速度は、以下のファクターの組み合わせによるものであると推測される：(i) 出発材料の結晶化度がより低くかつより均一であること、(ii) 出発材料中の分子量分布がより均一であり、それゆえ、反応性末端基がより均一に分布していること、及び/又は(iii) より低いレベルの結晶化度に潜熱結晶化することにより生じる、より開放された結晶構造の結果として縮合反応副生成物の拡散性が向上していること。

【0056】

本発明の好ましい実施形態において、本発明の方法は融解温度よりも高い温度に超高IVポリエステル樹脂を加熱することを含む。さらに好ましくは、ポリエステル樹脂を、易流動性液体となるポイントまで加熱する。本発明のさらに好ましい実施形態において、ポリエステル樹脂を加熱しながら高剪断応力に付す。高剪断応力条件は、従来の射出成形及び/又は押出成形などのプロセスにおいて観測され又は作られる条件であることができ、それにより処理の間にポリエステル樹脂の溶融及び混合がなされる。

【0057】

従来的に、樹脂プレフォームはブロー成形によりボトル又は容器に変形される。ブローフォーミングとも呼ばれるブロー成形は、中空プラスチック成形品を形成する製造プロセスである。それは熱可塑性樹脂から中空物品を製造するために使用されるプロセスである。一般に、3つの主たるタイプのブロー成形：押出ブロー成形、射出ブロー成形及び延伸ブロー成形がある。ブロー成形プロセスは、プラスチックを融解し、それをパリソン又はプレフォームに加工することから始まる。パリソンは、1つの末端に圧縮空気が通過できるようにになっている孔を有するプラスチックのチューブ状片である。

【0058】

基本プロセスは2つの基本的な段階を有する。第一に、しばしば、幾分かチューブ形状であるホットプラスチック樹脂のプレフォーム（又はパリソン）を形成する。第二に、通常は空気である加圧ガスを用いてホットプレフォームを膨張し、そしてモールドキャビティーに対してそれをプレスする。プラスチックが冷えるまで圧力を維持する。この操作はブロー成形品の別の一般的特徴と同一である。成形品の寸法的な詳細は内側よりも外側でよりよく制御され、ここで、材料壁厚は内部形状を変更させうる。プラスチックを冷却しそして硬化させると、モールドを開放し、そして成形品を取り出す。

【0059】

10

20

30

40

50

押出ブロー成形（E B M）において、プラスチックを溶融させ、そして中空チューブ（パリゾン）に押出成形する。押出ブロー成形プロセスの2つの主なカテゴリーがある：連続式及び間欠式。

【0060】

連続E B Mにおいて、パリゾンは連続的に押し出され、そして個々の成形品は適切なナイフで切断される。連続E B Mの装置のタイプは下記のとおり2つのカテゴリーに入る：ロータリーホイールブロー成形装置及びシャトル機械。E B Mプロセスにより製造される成形品の例としては、乳製品容器、シャンプーボトル、ホース/パイプ及びドラムなどの中空工業成形品が挙げられる。

【0061】

間欠式押出ブロー成形はショット押出成形とも呼ばれることがある。パリゾンショット押出成形は射出成形機で 사용되는のとほぼ同一の往復スクリーにより行われる。間欠式ブロー成形では、2つのタイプのプロセスがある：ストレート間欠法は射出成形と同様であり、スクリーが回転し、その後、停止しそして溶融物を押し出す。アキュムレータ法では、アキュムレータが溶融プラスチックを集め、以前のモールドが冷却されそして十分なプラスチックが溜まったときに、ロッドは溶融プラスチックを押し、パリゾンを形成する。この場合、スクリーは連続的に回転していても又は間欠的に回転していてもよい。

【0062】

処理は乾燥した又は未乾燥のポリエステル樹脂に対して行うことができる。乾燥したポリエステル樹脂は脱湿環境中でガラス転移温度よりも高い温度に固体状態で加熱した結晶化した樹脂である。乾燥したポリエステル樹脂は樹脂の合計質量に対する水の質量を基準として1,000ppm未満、好ましくは500ppm未満、より好ましくは50ppm未満、特に好ましくは25ppm未満の水を含む。乾燥は、また、脱湿雰囲気によりポリエステル樹脂を暴露し、それにより、ポリエステル樹脂により吸着又は吸収された水を除去することによっても行うことができる。

【0063】

未乾燥のポリエステル樹脂は、水を含むポリエステル樹脂又は水を含まない樹脂であることができる。水を含まない樹脂は、ポリエステル重合プロセスから直接的に得られるポリエステル樹脂液体を、実質的に水を含まない雰囲気（例えば、実質的に水を含まないものとして99体積%、好ましくは99.5体積%、より好ましくは99.9体積%水蒸気を含まない雰囲気が挙げられる）で固化することにより得られるものであることができる。このように、未乾燥のポリエステル樹脂は固体状態で加熱を経ないものであることができる。

【0064】

未乾燥のポリエステル樹脂はポリエステル重合プロセスから固体形態で得られ、その後、不活性でなく及び/又は乾燥（例えば、脱湿）していない雰囲気中に貯蔵されるものであることができる。雰囲気中に存在する水蒸気は、ポリエステル樹脂の表面上に吸収し及び/又はポリエステル樹脂マトリックス中に吸収しうる。樹脂の合計質量に対する水の質量を基準として5質量%までの量の水は存在してよい。好ましくは、本発明の方法に使用されるポリエステル樹脂は、未乾燥の水を含まない樹脂又は乾燥した樹脂である。

【0065】

好ましい実施形態において、固体形態の超高IVポリエステル樹脂を、本発明のE B Mプロセスにより処理する前に乾燥する。乾燥は固体形態のポリエステル樹脂のチップ及び/又はペレット上に脱湿された空気を通過させることにより従来の乾燥機により行うことができる。好ましくは、ポリエステル樹脂を脱湿環境中で2~10時間、より好ましくは4~8時間、そして最も好ましくは約6時間乾燥する。ポリエステルペレット及び/又はチップ上を通過する脱湿ガスは露点が-10未満、好ましくは-20未満、より好ましくは-40未満、さらにより好ましくは-50未満、最も好ましくは-60未満である。ポリエステルペレット上を通過する脱湿ガスは温度が220~400°Fであり

10

20

30

40

50

、好ましくは260～360°Fであり、より好ましくは300～320°Fである。

【0066】

固相重合なしで製造される好ましいポリエステル樹脂出発材料(0.03dL/gのSSP上昇)の例としては、米国特許出願公開第2007/0128389号及び同第2007/0248778号明細書中に記載された樹脂が挙げられ、その各々の全体を参照により本明細書中に取り込む。

【0067】

1つの実施形態において、本発明の方法に使用される出発材料樹脂は、固相重合なしで調製される樹脂である。固相重合なしで調製される樹脂としては、固相重合(例えば、0.03dL/g以上IVを増加させるのに十分な温度及び時間、固相で樹脂を加熱すること)を0.03dL/g未満でもって行い、最終の固有粘度(例えば、ペレット又は商業的に輸送される形態に対して測定される粘度)とされる樹脂が挙げられる。例えば、本発明の樹脂は、固相重合なしで製造され、そしてモノマー単位を熔融相で重合することにより実質的に達成されるIVを有する。場合により、このように得られた固相形態の樹脂を、次いで、さらなる又は仕上げの重合が起こりうる温度に加熱しない。

【0068】

好ましい実施形態において、本発明の方法において使用される出発材料樹脂は、熔融重合により製造し、固相で分離した後に、樹脂を固相形態で加熱することにより少なくとも部分的に達成される小程度の重合度を有することができる。例えば、1つの実施形態において、本発明の方法において使用される樹脂は、IVが0.70であることができ、従来の固相重合なしで重合を行うことにより得られるIVが0.65である樹脂から誘導されうる。しかしながら、固相加熱又は高温での乾燥などの他の手段のいずれかによる、次いで行う固相形態の樹脂の取り扱い又は加熱は、例えば、0.03dL/gの量で固有粘度を増加させうる。このように、最終IVが0.70である樹脂は、従来の固相重合なしにIVが0.67である樹脂を最初に形成し、その後、少量(例えば、0.30dL/g)だけ樹脂のIVを増加させて、最終のIVが0.70である樹脂を調製することにより製造されうる。好ましくは、本発明の方法において使用される樹脂のIVは、樹脂が熔融重合から最初に分離された後に0.05以下、好ましくは0.04以下、より好ましくは0.03以下の量で増加される。

【0069】

本明細書中に使用されるときに、用語「固相重合なし」は、熔融重合により最初のIVとされ、その後、最初のIVよりも0.03dL/g未満の値だけ高い第二のIVに固相重合でさらに重合された樹脂を包含する。

【0070】

本発明の方法において使用されうるポリエステルのIVは、広い範囲であることができる。例えば、出発ポリエステル樹脂のIVは、0.6～1.0dL/gであることができ、好ましくは0.65～0.9、より好ましくは0.7～0.85、さらにより好ましくは0.72～0.80、特に好ましくは約0.76であることができる。

【0071】

出発材料樹脂が本発明の最終製品を得るために続いて付される固相重合プロセスは予熱、固相重合及び冷却などの複数の工程を含むことができ、そして複数のタイプの商業的に使用されている、パッチ、半連続又は連続SSP反応器を使用することができる。このようなSSP反応器は攪拌型又は非攪拌型であることができ、その例としては、真空炉、ロータリーバキュームドライヤ、並流又は向流ガスパージ水平ロータリー反応器及び並流又は向流ガスパージダウンフロー垂直反応器を挙げることができる。任意の他のこれらの実施形態において、事前結晶化及び結晶化の従来の工程は必要ない。というのは、出発材料樹脂は、直接潜熱結晶化法によりペレット化したすぐ後に既に結晶化されているからである。それゆえ、SSPプロセスの温度プロファイルは従来のSSPプロセスと比較して所望の反応温度により急速に到達しうる。最終製品に要求される超高IVを達成するために、SSPプロセスの定常状態温度は出発材料樹脂中のモノマーの量によって190～2

10

20

30

40

50

30 の範囲内とすべきであり、好ましくは200～225、より好ましくは210～220、そして最も好ましくは約215である。

【0072】

本発明の1つの実施形態において、ポリエステル樹脂出発材料は固体の形態（例えば、固体形態のポリエステル樹脂）である。初期の固体形態のポリエステル樹脂はチップ又はペレットの形態であることができる。固体形態のポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂の合計質量を基準として0～50質量%の量のリグラインドもしくはリサイクルポリエステルを含むことができ、好ましくは、リサイクルもしくはリグラインド材料は25質量%以下の量で存在し、より好ましくは10質量%以下、さらにより好ましくは5質量%以下の量で存在し、最も好ましくは固体形態のポリエステル樹脂は、リグラインドもしくはリサイクルポリエステル材料を含まないバージン樹脂であり、そして明らかな固体粒子（例えば、ペレット及び/又はチップ）の形態である。

10

【0073】

ボトル、容器などの製品のEBM製造の間に、多くの個々の製品及び成形品は一級品でなく、又は、さもなければ販売可能でない状態で製造される。このような「オフグレード」製品中の樹脂を再使用（例えば、リサイクル）することが望ましい（必須ではなくても）。オフグレード材料を製造した樹脂はバージンPET樹脂と混合して、他の製品を製造するために回収することができる。

【0074】

1つの実施形態において、再使用目的の樹脂を調製するために、これらの製品を、グラインドし、チップングし又はさもなければより小さい部分（例えば、粒子）に切り詰める。それにより得られた粒子状形態材料は、一般に、「リグライド」又は「ポストインダストリアルリサイクル」（PIR）として一般に知られている。リグラインドは、バージン樹脂ストリーム中に導入されうる。ボトル及び/又は容器をブロー成形するためのプレフォームなどの製品を製造するために使用される樹脂中に存在しうるリグラインドの量は樹脂の入手可能性、成形品の最終用途及びその他の種々の要因によって幅広く変更可能である。リグラインドは、プレフォームなどの加工製品（例えば、射出成形品）を形成するために使用される樹脂の0～100%を構成することができる。そのプレフォームは、容器をブロー成形するために使用されうる。例えば、サーモフォーミングでは約40～100%の量のリグラインドを含むことができ、EBMでは約20～60%のリグラインドを含むことができ、注文容器は約0～20%のリグラインドを含むことができ、そしてCSD/ピール容器は約0～30%のリグラインドを含み、ここで、%は樹脂の合計質量を基準としたリグラインドの質量%の量である。上記の量から変更した量のリグラインドは存在してよく、その量には1、2、3、5及び10%の増分を含む上記の範囲の任意の範囲又はその副次範囲を含む。

20

30

【0075】

本発明の好ましい実施形態において、超高IVポリエステル樹脂から形成される押出成形品はハンドルウエアを製造するために使用される溶融パリソンである。通常、パリソンはポリエステル樹脂を含むが、他の実施形態において、パリソンは添加剤を含んでよく、又は、ポリエステルと1種以上の他の樹脂との混合物であってよい。好ましくは、パリソンは溶融押出成形によりポリエステル樹脂から製造される。パリソンは、各々のパリソンにつき50グラム以下～200グラム以上までの範囲を含む任意のサイズであることができる。

40

【0076】

EBMパリソンを形成するためのポリエステル樹脂の押出成形は様々な条件下に行うことができる。好ましくは、押出成形はポリエステル樹脂を完全に溶融することができ、そして所望のパリソン形状へと成形ダイをとおして溶融樹脂を急速押出するのに十分な射出圧力を有するEBM装置で行われる。このような成形装置の押出機部分は複数の加熱ゾーンを含むことができる。各加熱ゾーンの温度は独立に制御される。加熱ゾーンの数は限定されず、好ましくは、加熱ゾーンの数は4以上であり、より好ましくは5以上であり、よ

50

り好ましくは6以上であり、より好ましくは7以上であり、より好ましくは8以上であり、さらにより好ましくは9以上であり、最も好ましくは10以上である。各加熱ゾーンはポリエステル樹脂をポリエステル樹脂の融解温度よりも高い温度に加熱することができる。任意のゾーンの温度は、例えば、400～600°Fで変更可能であり、好ましくは450～550°Fであり、より好ましくは475～525°Fであり、最も好ましくは約500°Fである。上記の任意の温度は任意の増分、例えば、2、4、6、8又は10°F又はその任意の倍数の増分で変更可能である。

【0077】

成形を行うために使用されるEBM装置のスクリー速度は、押出成形プロセスのサイクル時間及びその他のファクターを調節するのに必要なときに変更されうる。例えば、スクリー速度は5～100rpm、好ましくは10～80rpm、より好ましくは20～60rpm、より好ましくは30～50rpm、より好ましくは約40rpmである。スクリー速度は上記の任意の範囲内で1、2、4、6、8及び10rpmの任意の増分又はその任意の倍数で変更可能である。

10

【0078】

押出成形プロセスのヘッド圧力は変更可能であり、0～1800psig、好ましくは300～1500psi、より好ましくは800～1200psiの範囲であることができる。サイクル時間は、好ましくは30秒未満であり、より好ましくは20秒未満であり、そして最も好ましくは10秒未満である。サイクル時間はクランプの開放からクランプの開放までの合計時間である。サイクル時間は、通常、下記の作用により決まる：モールド閉止、ブローエア注入、ホットナイフカット、モールドシャトル、成形品冷却、モールド開放、成形品取り出し、モールドリターン、モールド閉止。同時に、そして同じ長さの時間、樹脂は液化状態に溶解され、樹脂は状態処理（例えば、押出成形）を経験し、そして溶解樹脂（例えば、ポリマー溶解物）はモールド空間中に輸送するために調製される別のパリソンを連続的に形成している。1つの方法は、加熱された押出機内での溶解及び混合のために樹脂を押出機中に供給することを含み、その押出機はポリマーを圧縮しそして状態処理する回転スクリーを含み、ポリマーが固体から液体に変化するときに、液化された樹脂は、その後、中空パリソンへと連続的に押出成形され、そのパリソンは次いで、モールド中に捕獲される。これらの作用は依存的に一致するので、サイクルの時間とポリマーが液相である時間との間の相関を描くことができる。この相関はボトルパリソン毎及びモールド毎及び機械毎に異なることができる。

20

30

【0079】

モールド中への捕獲に次いで、熱い溶解パリソンからボトルを成形する間に、パリソンはモールドの外側寸法を満たすようにガスによる加圧下に膨張される。このブロー成形プロセスの間に、ポリエステル樹脂は有意な延伸を経験することができる。通常、EBMにおいて、軸方向延伸はほとんど又は全くない。というのは、押出成形されたパリソンはモールド中のトップ捕獲及びボトム捕獲を確保するためにモールドの長さよりも長いからである。EBM容器の軸方向延伸比は、例えば、3～7倍であり、好ましくは3.5～6.5倍であり、より好ましくは4～6倍であり、最も好ましくは約4.5～約5.5倍であり、さらにより好ましくは約5倍である。

40

【0080】

ボトルパリソンは、真っ直ぐな壁のモールド又は造形された及び/又は組織付けされたモールド中にブロー成形されてよく、そしてすべてサイズで制約なく使用されうる。1つのハンドルウエアボトル成形品は2リットル以上の洗濯洗剤ボトルである。別の成形品は1ガロンのジュースボトルである。

【0081】

ポリエステルパリソンから形成された容器は好ましくは曇りがない。押出成形されたパリソンの温度は曇りがEBM製品に観測されないように調節されうる。EBMの間にパリソン温度が低すぎると、許容されない材料分布となり、一方、パリソン温度が高すぎると、曇りとなり又は許容されない材料分布となる。

50

【 0 0 8 2 】

本発明の別の態様において、固相重合なしに得られたポリエステル樹脂出発材料はダイをとおしてフィニッシャー（例えば、ワイプト又は薄膜エバポレータ）から直接的に処理し、次いで、水冷及び潜熱結晶化によりペレット化することにより製造される。

【 0 0 8 3 】

1つの実施形態において、出発材料樹脂をストランドの形態で押し出し、それを樹脂のガラス転移温度よりも高い温度で切断することができる。好ましくは、ストランドがウォーターバスを通過すると同時に又は通過した後に、ストランドを樹脂のガラス転移温度よりも50、100、150又は200以上高い温度で切断する。チップは好ましくは、できるかぎり速く水から分離される。ペレットの外側の温度はペレットの内側の温度よりも低いことができる。チップ及び/又はペレットは内側残留熱により結晶化し続けることができる（例えば、潜熱結晶化）。本発明で使用されるポリマー（例えば、樹脂）は潜熱結晶化されることができる。場合により、チップバイブレータ又は流動床を使用して、加熱及び/又は結晶化の間のチップどうしの付着を防止することができる。

【 0 0 8 4 】

チップどうしが付着する傾向を減じる1つの方法は、冷却及び/又は切断の間に形成されるチップ及び/又はペレットにより急速な又はより十分な結晶化度を与えることである。このことは、もし樹脂が1つより多くのタイプのポリマーを含むならば特に当てはまるであろう。しかしながら、透明である好ましい容器の製造では、ポリエステル出発材料樹脂の結晶化度及び本発明の超高IV製品を得るためのSSP処理の間の結晶化度を最小にすることが重要である。このことは、好ましくは、ポリエステル出発材料樹脂中にモノマーを含ませ、それにより、結晶化の速度及び程度を遅らせ又は低減するのを援助することにより行われる。この目的に適するモノマーとしては、限定するわけではないが、イソフタル酸（IPA又はそのエステル）、ジエチレングリコール（DEG）、シクロヘキサジメタノール（CHDM）が挙げられる。これらのモノマーは個々に1%以上、好ましくは2%以上、より好ましくは3%以上、最も好ましくは4%以上であり、又は、総量的には、4%以上、好ましくは5%以上、より好ましくは6%以上である。

【 0 0 8 5 】

本発明の好ましい実施形態において、溶融ポリエステル組成物を部分的に冷却し、組成物を固化させる。ポリエステル組成物を部分的に冷却する温度はポリエステルのガラス転移温度（Tg）及び融点の間である。その後、熱いチップを水からできるかぎり速く分離することによるPET結晶化のために、ポリマー組成物を 170 ± 50 、好ましくは ± 40 、より好ましくは ± 30 、特に ± 20 の温度に維持する。ウォーターバスなどからの固化されたポリエステルの組成物の分離は遠心分離ドライヤ、振動板及び/又は振動スクリーナにより促進されうる。それらはRieter, BKG and Galia Industriesから入手可能である。チップの残留熱は従来の晶析装置なしに現場（潜熱）結晶化のために使用されうる。好ましくは、本発明のこの態様はポリエステル樹脂に行われる。

【 0 0 8 6 】

ポリエステル出発材料樹脂は直列、並列又は直列及び並列の両方で接続された複数の反応器中で行われる溶融相反応により製造されうる。ジカルボン酸及びジオールモノマーの反応は溶剤（例えば、樹脂組成物中の反応したポリマー単位の実質的な部分を形成していない希釈剤成分）の非存在下に行われることができる。モノマー単位は、最終フィニッシャーの前に0.2~0.5のIVである本発明の1つの実施形態における好ましい範囲でありうる固有粘度を有する材料を形成するように反応される。溶融相反応器中でこのように形成される溶融材料を、その後、仕上げ反応器にポンプ送りし又は輸送する。仕上げ反応器はワイプトフィルム又は薄膜反応器などの反応器であることができ、その反応器は反応器の表面領域の間に実質的な接触を提供し、そして溶融した反応後の溶融相生成物の高混合をもたらす。この仕上げプロセスは直列、並列又は直列及び並列の両方で接続された1個以上の反応器中で行われることができる。ワイプトフィルム反応器に加えて、1つ以

10

20

30

40

50

上のフォーリングフィルム又はパイプ反応器を含むことができる。最後の仕上げ反応器から得られる樹脂生成物は0.65~0.9、好ましくは0.7~0.85、より好ましくは0.72~0.80、特に好ましくは約0.76の固有粘度を有することができる。

【0087】

仕上げ反応器から得られた熔融樹脂生成物を、好ましくは、熔融形態でポリマー過に付す。ポリマー過は1つ以上の工程で行うことができる。

【0088】

ポリエステル出発材料樹脂では、モノマー単位の重合は、好ましくは0.65~0.9、より好ましくは0.7~0.85、さらにより好ましくは0.72~0.80、特に好ましくは約0.76の目標固有粘度を提供するように行われる。

10

【0089】

本発明のさらなる実施形態において、本発明のポリマー組成物はフィラーなどの1種以上の添加剤を含む。フィラーとしてはクレー、ナノ材料及びノ又はポリマー材料、例えば、ナイロンなどの材料を挙げることができる。

【0090】

本発明のポリマー組成物はPET樹脂を含み、そのPET樹脂は共重合したIPAモノマー単位を含む。本発明は、少なくとも低IPA及び高IPAのPET樹脂を包含する。例えば、低IPA組成物(i)は6モル%以下の量のIPAモノマー単位を有するPET樹脂を含む。好ましい実施形態において、低IPAのPET樹脂は4~5モル%のIPAモノマー単位を含む。低IPAのPET樹脂はジカルボン酸モノマー単位の合計モル数を基準として2~4モル%の重合したIPAモノマー単位を含む。以下に、少量のIPAモノマー単位を含むPET樹脂は低IPAのPET樹脂と呼ぶ。

20

【0091】

別のPET樹脂は高IPAのPET樹脂であり、例えば、(ii)IPAモノマー単位がPETポリマー中のジカルボン酸の合計モル数を基準として6~30モル%、好ましくは8~25モル%、そしてより好ましくは10~20モル%の量で存在する高IPAのPET樹脂である。他の範囲として、10~28%、12~30%、及び、14%、16%、18%、20%、22%、24%及び26%のいずれか及びそれらの間に現れるすべての範囲及び副次範囲及びノ又は上記の範囲が挙げられる。

【0092】

このように、好ましい実施形態において、本発明のポリエステル組成物は、本発明のポリエステル組成物は上記の低IPA樹脂又は高IPA樹脂などのPETマトリックス樹脂を、無機フィラー又は共バリア樹脂などの1種以上の添加剤とともに含むことができる。好ましくは、低IPA樹脂を含む組成物は、2~8質量%の共バリア樹脂を含み、ここで、質量%は組成物の合計質量を基準とする。より好ましくは、共バリア樹脂は低IPAのPETマトリックス樹脂中に2~6質量%の量で存在し、さらにより好ましくは、共バリア樹脂は4~5質量%の量で存在する。

30

【0093】

別の好ましい実施形態において、本発明の出発材料樹脂はマトリックスとして高IPA樹脂、及び、共バリア樹脂を含む。共バリア樹脂は好ましくは高IPAのPET樹脂のマトリックス中に5質量%以下、好ましくは3質量%未満、より好ましくは1質量%以下の量で存在し、ここで、質量%は組成物の合計質量を基準とする。

40

【実施例】

【0094】

従来のPET樹脂及び本発明の超高IV PET樹脂のSSP挙動の比較において、以下の実験を表1に記録される実験データを用いて行った。

【0095】

実験1

各3001bである4つのバッチ(バッチ番号1、2、3及び6)を2.5rpmで回転しているロータリー真空ドライヤ中で110トルの真空下に1.0のIVに固相状態処

50

理した。バッチ2及び3ではペレットの温度が210 に達したとき、バッチ1及び6では217 に達したときに、バッチ時間を開始した。バッチの開始時にサンプルを取り出し、また、バッチをとおして周期的にサンプルを取り出し、SSP上昇速度及びバッチの最終IVが1.0に達する時間を決定した。これらのサンプルを、ASTM D4603-03に記載される方法を用いて固有粘度について測定した。この分析の結果を図4に示す。バッチ1はMT3%IPA、バッチ2はMT6%IPA、バッチ3はWMT6%IPA及びバッチ6は3001である。

【0096】

実験2

3つのMT6%IPA(バッチ番号2、4及び5)の3つのバッチを2.5rpmで回転しているロータリー真空ドライヤ中で110トルの真空下に固相状態処理した。ペレットの温度が210 の設定温度に達したとき、バッチ時間を開始した。バッチ2は3001bであり、1.0のIVに上昇した。バッチ4は5001bであり、1.0のIVに上昇した。バッチ5は5001bであり、1.3のIVに上昇した。バッチの開始時にサンプルを取り出し、また、バッチをとおして周期的にサンプルを取り出し、SSP上昇速度及びバッチの目標IVに達する時間を決定した。これらのサンプルを、ASTM D4603-03に記載される方法を用いて固有粘度について測定した。この分析の結果を図5に示す。

【0097】

実験3

各5001bである4つのバッチ(バッチ番号10、11、12及び13)を2.5rpmで回転しているロータリー真空ドライヤ中で110トルの真空下に48時間、固相状態処理した。ペレットの温度が210 の設定温度に達したとき、バッチ時間を開始した。バッチの開始時にサンプルを取り出し、また、48時間のバッチ完了まで8時間毎にサンプルを取り出した。これらのサンプルを、ASTM D4603-03に記載される方法を用いて固有粘度について測定した。この分析の結果を図6に示す。

【0098】

10

20

【表 1】

バッチ番号	樹脂	バッチサイズ (lbs)	出発 I V	最終 I V	反応器温度 (°C)	バッチ時間 (hrs)	平均上昇速度 (dL/g/hr)	最終バッチ結果									
								DSC			CO OH	IPA	DEG	L*	a*	b*	
								Tm1	Tm2	Tg	%crys						
1	MT3% IPA	300	0.80	1.04	217	8.5	0.028	236.2	234.7	81.2	49.1	20	2.8	1.5	80.5	-2.1	-0.9
2	MT6% IPA	300	0.85	1.02	210	8	0.022	229.9	228.3	80.0	44.9	14	5.6	1.6	80.1	-2.4	-1.1
3	WMT6% IPA	300	0.76	0.99	210	11	0.021	230.3	227.3	79.8	47.6	10	6.3	1.5	81.3	-2.1	-1.7
4	MT6% IPA	500	0.85	1.28	210	24	0.018	234.7	225.1	79.6	47.6	6	5.6	1.6	81.1	-2.7	0.4
5	MT6% IPA	500	0.85	1.00	210	7.5	0.020	229.0	228.5	79.9	46.0	7	5.6	1.6	80.1	-2.6	-1.0
6	3001	300	0.56	1.02	217	24	0.019	241.1	237.4	81.3	54.9	15	2.8	1.5	79.2	-2.8	-2.2
7	3001	300	0.56	0.85	217	12	0.025	236.9	240.6	81.1	53.2	18	2.7	1.5	78.5	-2.4	-3.6
8	P45A	500	0.72	1.30	210	40	0.014	238.7	228.0	79.8	54.1	8	4.6	1.5	82.5	-2.4	1.6
9	MT3% IPA	500	0.80	1.31	210	35	0.014	238.2	234.0	80.7	53.6	15	2.7	1.5	81.8	-2.5	1.3
10	3001 48hrs	500	0.56	1.10	210	48	0.011	242.7	235.2	81.8	59.4	10	2.7	1.5	79.0	-3.2	-1.2
11	P45A 48hrs	500	0.73	1.36	210	48	0.013	241.4	227.6	81.1	55.5	7	4.8	1.6	83.3	-2.6	2.7
12	SSP3% (B95A) 48hrs	500	0.85	1.17	210	48	0.007	247.6	234.5	81.5	62.0	4	2.7	1.6	82.2	-3.5	1.4
13	MT3% IPA 48hrs	500	0.79	1.39	210	48	0.012	240.9	231.0	82.4	55.7	12	2.8	1.5	81.6	-3.2	3.4

表 1

10

20

30

40

【 図 1 】

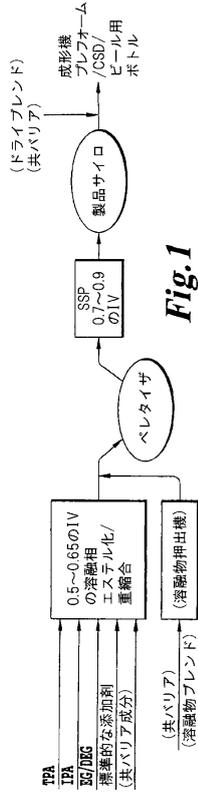


Fig.1

【 図 2 】

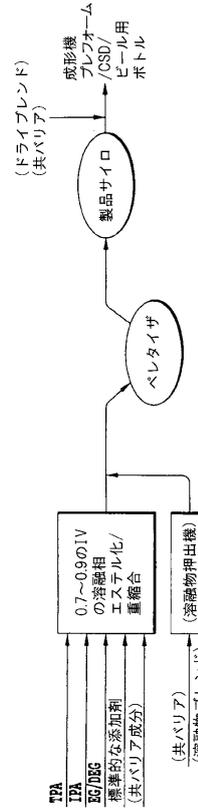


Fig.2

【 図 3 】

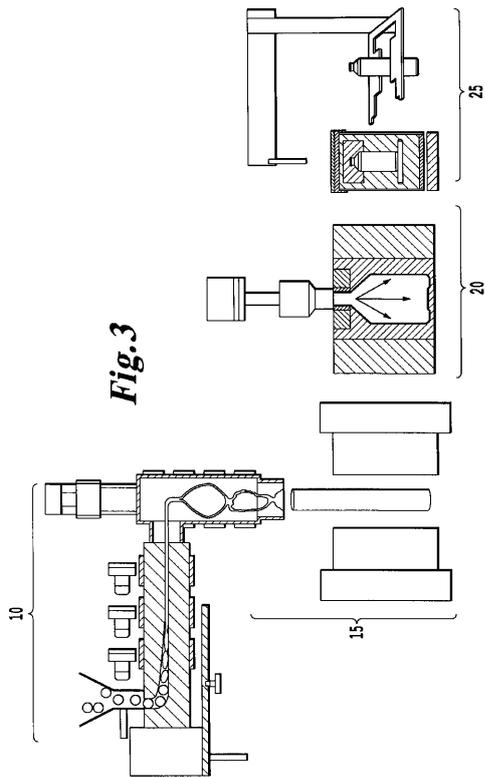


Fig.3

【 図 4 】

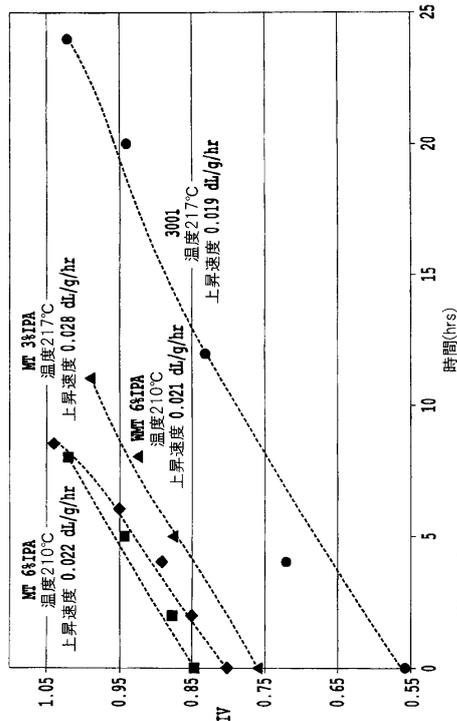


Fig.4

【 図 5 】

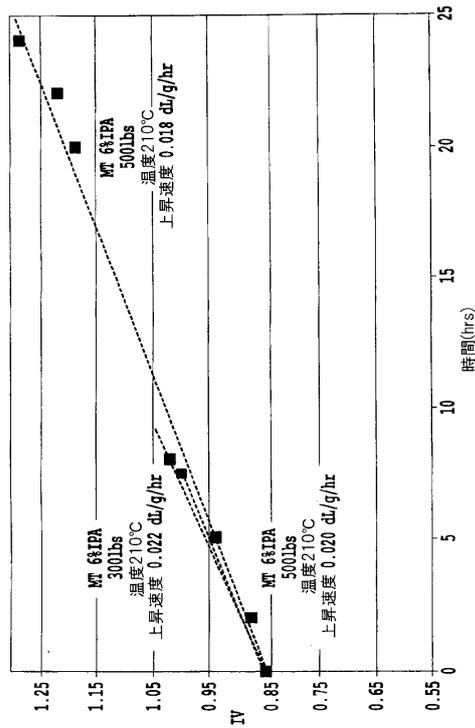


Fig.5

【 図 6 】

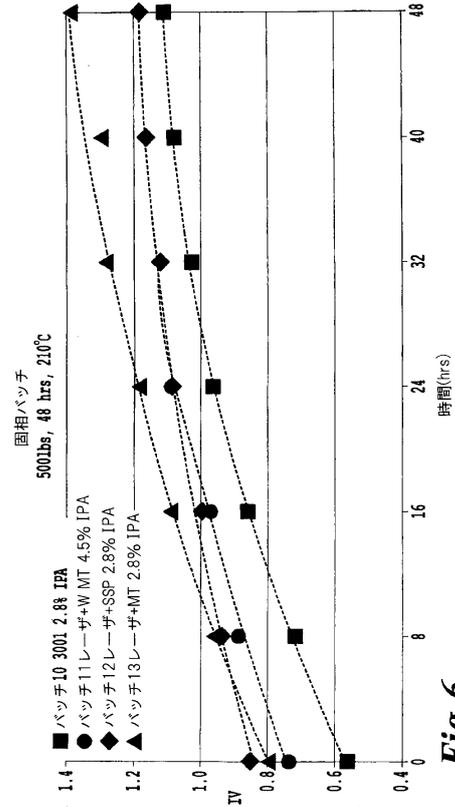


Fig.6

【 図 7 】

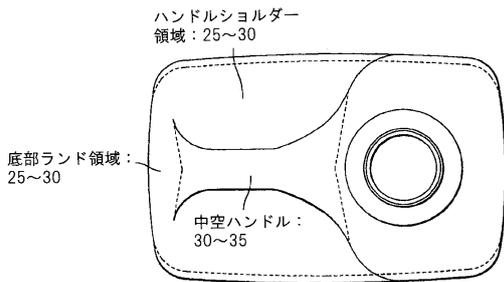


Fig.7

【 図 8 】

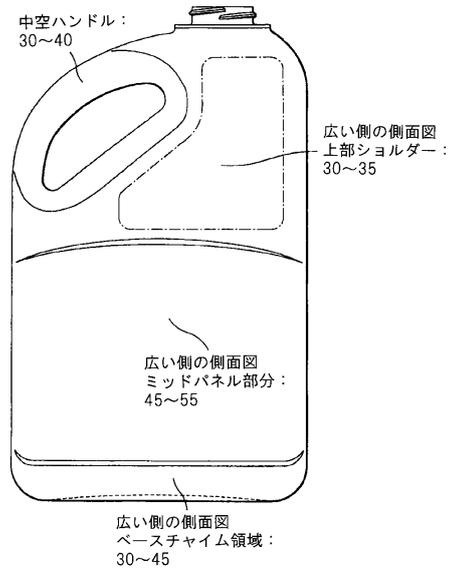


Fig.8

【図9】

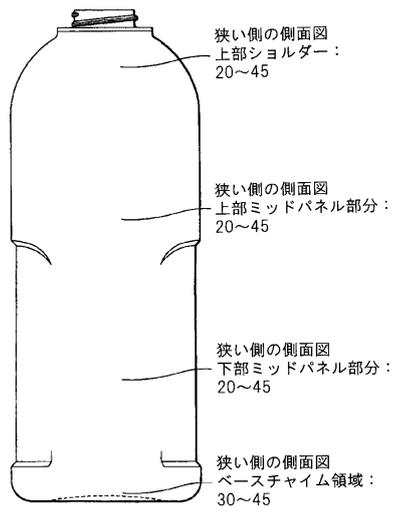


Fig.9

【図10】

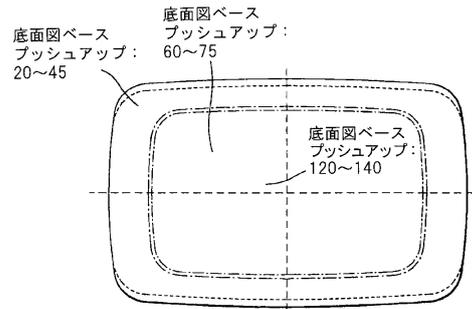


Fig.10

フロントページの続き

- (74)代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
- (74)代理人 100170874
弁理士 塩川 和哉
- (72)発明者 ヘレン ジェイ . コッド
アメリカ合衆国, ノースカロライナ 28403, ウィルミントン, アンドーバー ロード 56
10
- (72)発明者 ジョージ エフ . ロレンド
アメリカ合衆国, ニューハンプシャー 03031, アンハースト, グリーン ロード 38
- (72)発明者 ノーマン ダブリュ . リッソン
アメリカ合衆国, サウスカロライナ 29466, マウント プレザント, サンディ ポイント
レーン 2279

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 米国特許第05393871 (US, A)
特開平07-207003 (JP, A)
特開平08-188643 (JP, A)
特開平11-158260 (JP, A)
特表2005-503462 (JP, A)
米国特許出願公開第2005/0215753 (US, A1)
米国特許出願公開第2007/0128389 (US, A1)
特表2008-542062 (JP, A)
米国特許出願公開第2009/0134537 (US, A1)
特開2009-280797 (JP, A)
特表2009-518517 (JP, A)
特表2009-534227 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91