

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-512756

(P2009-512756A)

(43) 公表日 平成21年3月26日(2009.3.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 63/183 (2006.01)</b>	CO8G 63/183	4J002
<b>CO8L 67/02 (2006.01)</b>	CO8L 67/02	4J029
<b>CO8L 101/00 (2006.01)</b>	CO8L 101/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-536689 (P2008-536689)	(71) 出願人	594055158
(86) (22) 出願日	平成18年10月11日 (2006.10.11)		イーストマン ケミカル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成20年6月16日 (2008.6.16)		アメリカ合衆国 37662 テネシー州
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/039763		キングスポート ウイルコックス ドラ
(87) 国際公開番号	W02007/047322		イブ サウス 200
(87) 国際公開日	平成19年4月26日 (2007.4.26)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	11/254,407		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成17年10月20日 (2005.10.20)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された特性を有するPETポリマー

## (57) 【要約】

望ましい射出成形特性を有しかつ良好な結晶化速度および自然延伸比特性を維持したポリエステル組成物が記載される。これらのポリエステルは、飲料容器、バルク連続フィラメント、およびこのような改善された特性による利益を得ることができる他の物品の製造に対して好適である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

i) 少なくとも 90 モル%のテレフタル酸残基と 0 から 10 モル%のカルボン酸モノマー残基とを含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも 90 モル%のエチレングリコール残基と 10 モル%以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含むヒドロキシル成分であって、追加的なヒドロキシル残基が、  
a) ジエチレングリコール残基および b) ジエチレングリコール残基とヒドロキシルモノマー残基との混合物から選択されるもの；

を、ポリエステル中の 100 モル%のカルボン酸成分残基と 100 モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；

10

カルボン酸成分およびヒドロキシル成分の少なくともいずれかがモノマー残基を含み、総モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が 1.3 : 1.0 以上であり；かつ

ポリエステルが、2.3 モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度 0.40 dL/g 超かつ 0.77 dL/g 未満を有する、ポリエステル。

## 【請求項 2】

カルボン酸モノマーが、フタル酸、イソフタル酸、イソフタル酸の ( $C_1 - C_4$ ) ジアルキルエステル、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸の ( $C_1 - C_4$ ) ジアルキルエステル、シクロヘキサジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル 4, 4'-ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、およびセバシン酸から選択され；または、ヒドロキシルモノマーが、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、3-メチルペンタンジオール-(2, 4)、2-メチルペンタンジオール-(1, 4)、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール-(1, 3)、2, 5-エチルヘキサジジオール-(1, 3)、2, 2-ジエチルプロパンジオール-(1, 3)、ヘキサジジオール-(1, 3)、1, 4-ジ(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 4-ジヒドロキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチル-シクロブタン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、および 2, 2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンから選択される、請求項 1 に記載のポリエステル。

20

30

## 【請求項 3】

カルボン酸コポリマーが、イソフタル酸およびナフタレン 2, 6-ジカルボン酸から選択され；またはヒドロキシルモノマーがシクロヘキサジメタノールである、請求項 2 に記載のポリエステル。

## 【請求項 4】

2.0 モル%未満のジエチレングリコールを含む、請求項 1 に記載のポリエステル。

## 【請求項 5】

1.6 モル%未満のジエチレングリコールを含む、請求項 4 に記載のポリエステル。

## 【請求項 6】

総モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が 1.5 : 1.0 以上である、請求項 1 に記載のポリエステル。

40

## 【請求項 7】

75 wt% 以上の未使用原料から調製される、請求項 1 に記載のポリエステル。

## 【請求項 8】

ポリエステルの残存アセトアルデヒド量が 2 ppm 未満である、請求項 1 に記載のポリエステル。

## 【請求項 9】

ポリエステルの残存アセトアルデヒド量が 1 ppm 未満である、請求項 8 に記載のポリエステル。

50

## 【請求項 10】

固有粘度 0.65 dL/g 超かつ 0.77 dL/g 未満を有する、請求項 1 に記載のポリエステル。

## 【請求項 11】

固有粘度 0.65 dL/g 超かつ 0.76 dL/g 未満を有する、請求項 1 に記載のポリエステル。

## 【請求項 12】

カルボン酸成分が 1 から 10 モル%のカルボン酸モノマーを含むか、またはヒドロキシル成分が 1 から 10 モル%の追加的なヒドロキシル残基を含む、請求項 1 に記載のポリエステル。

10

## 【請求項 13】

カルボン酸成分が 3 から 10 モル%のカルボン酸モノマーを含むか、またはヒドロキシル成分が 3 から 10 モル%の追加的なヒドロキシル残基を含む、請求項 12 に記載のポリエステル。

## 【請求項 14】

i) 少なくとも 90 モル%のテレフタル酸残基と 10 モル%以下のカルボン酸モノマー残基とを含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも 90 モル%のエチレングリコール残基と 10 モル%以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含むヒドロキシル成分であって、追加的なヒドロキシル残基が、  
a) ジエチレングリコール残基および b) ジエチレングリコール残基とヒドロキシルモノマー残基との混合物から選択されるもの；

20

を、ポリエステル中の 100 モル%のカルボン酸成分残基と 100 モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；

カルボン酸成分およびヒドロキシル成分の少なくともいずれかがモノマー残基を含み、総モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が 1.5 : 1.0 以上であり；かつ

ポリエステルが、1.6 モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度 0.76 dL/g 未満を有する、請求項 1 に記載のポリエステル。

## 【請求項 15】

請求項 1 に記載のポリエステルと 1 種以上の追加的なポリマーとを含むポリマーブレンド。

30

## 【請求項 16】

請求項 1 に記載のポリエステルと 1 種以上の添加剤とを含む組成物。

## 【請求項 17】

1 種以上の添加剤が、着色剤、顔料、ガラス繊維、衝撃改質剤、酸化防止剤、表面潤滑剤、脱ネステイング剤、UV 光吸収剤、金属不活性化剤、充填剤、成核剤、安定剤、難燃剤、再加熱助剤、結晶化助剤、アセトアルデヒド低減化合物、リサイクル離型助剤、酸素捕捉物質、小板状粒子、およびこれらの混合物から選択される、請求項 16 に記載の組成物。

40

## 【請求項 18】

請求項 1 に記載のポリエステルを含む物品。

## 【請求項 19】

成形、押出、または熱形成された、請求項 18 に記載の物品。

## 【請求項 20】

飲料容器または飲料容器プレフォームである、請求項 18 に記載の物品。

## 【請求項 21】

ボトルである、請求項 20 に記載の物品。

## 【請求項 22】

繊維である、請求項 18 に記載の物品。

## 【請求項 23】

50

連続フィラメントである、請求項 2 2 に記載の物品。

【請求項 2 4】

請求項 1 に記載のポリエステルを含む結晶化粒子を押し出ゾーンに供給すること；  
粒子を溶融させること；  
溶融押し出されたポリエステルからシートまたは成形部品を形成すること；  
および

シートまたは成形部品を加工して容器を形成すること、  
を含む、容器の製造方法。

【請求項 2 5】

i ) 1 0 0 モル % のテレフタル酸残基を含むカルボン酸成分；

10

i i ) 少なくとも 9 0 モル % のエチレングリコール残基と 1 0 モル % 以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含むヒドロキシル成分であって、追加的なヒドロキシル残基が、ジエチレングリコール残基およびヒドロキシルモノマー残基であるもの；

をポリエステル中の 1 0 0 モル % のカルボン酸成分残基と 1 0 0 モル % のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；

ヒドロキシルモノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が 1 . 3 : 1 . 0 以上であり；かつ

ポリエステルが、 2 . 3 モル % 未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度 0 . 4 0 d L / g 超 0 . 8 0 d l / g 未満を有する、ポリエステル。

【請求項 2 6】

20

ヒドロキシルモノマーが、トリエチレングリコール、 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール、プロパン - 1 , 3 - ジオール、ブタン - 1 , 4 - ジオール、ペンタン - 1 , 5 - ジオール、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール、 3 - メチルペンタンジオール - ( 2 , 4 ) 、 2 - メチルペンタンジオール - ( 1 , 4 ) 、 2 , 2 , 4 - トリメチルペンタン - ジオール - ( 1 , 3 ) 、 2 , 5 - エチルヘキサジオール - ( 1 , 3 ) 、 2 , 2 - ジエチルプロパン - ジオール - ( 1 , 3 ) 、 ヘキサジオール - ( 1 , 3 ) 、 1 , 4 - ジ - ( ヒドロキシエトキシ ) - ベンゼン、 2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシシクロヘキシル ) - プロパン、 2 , 4 - ジヒドロキシ - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - シクロブタン、 2 , 2 - ビス - ( 3 - ヒドロキシエトキシフェニル ) - プロパン、および 2 , 2 - ビス - ( 4 - ヒドロキシプロポキシフェニル ) - プロパンから選択される、請求項 2 5 に記載のポリエステル。

30

【請求項 2 7】

ヒドロキシルモノマーが、シクロヘキサジメタノールである、請求項 2 6 に記載のポリエステル。

【請求項 2 8】

2 . 0 モル % 未満のジエチレングリコールを含む、請求項 2 5 に記載のポリエステル。

【請求項 2 9】

1 . 6 モル % 未満のジエチレングリコールを含む、請求項 2 8 に記載のポリエステル。

【請求項 3 0】

ヒドロキシルモノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が、 1 . 5 : 1 . 0 以上である、請求項 2 5 に記載のポリエステル。

40

【請求項 3 1】

7 5 w t % 以上の未使用原料から調製される、請求項 2 5 に記載のポリエステル。

【請求項 3 2】

ポリエステルのアセトアルデヒド量が、 2 p p m 未満である、請求項 2 5 に記載のポリエステル。

【請求項 3 3】

ポリエステルのアセトアルデヒド量が、 1 p p m 未満である、請求項 3 2 に記載のポリエステル。

【請求項 3 4】

固有粘度 0 . 6 5 d L / g 超かつ 0 . 7 8 d L / g 未満を有する、請求項 2 5 に記載の

50

ポリエステル。

【請求項 35】

固有粘度 0.65 dL/g 超かつ 0.76 dL/g 未満を有する、請求項 25 に記載のポリエステル。

【請求項 36】

ヒドロキシル成分が、1 から 10 モル%の追加的なヒドロキシル残基を含む、請求項 25 に記載のポリエステル。

【請求項 37】

ヒドロキシル成分が、3 から 10 モル%の追加的なヒドロキシル残基を含む、請求項 36 に記載のポリエステル。

10

【請求項 38】

i) 100 モル%のテレフタル酸残基を含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも 90 モル%のエチレングリコール残基と 10 モル%以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含むヒドロキシル成分であって、追加的なヒドロキシル残基が、ジエチレングリコール残基およびヒドロキシルモノマー残基であるもの；

を、ポリエステル中の 100 モル%のカルボン酸成分残基と 100 モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；

ヒドロキシルモノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が 1.5 : 1.0 以上であり；かつ

ポリエステルが、1.6 モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度 0.76 dL/g 未満を有する、請求項 25 に記載のポリエステル。

20

【請求項 39】

請求項 25 に記載のポリエステルと 1 種以上の追加的なポリマーとを含むポリマーブレンド。

【請求項 40】

請求項 25 に記載のポリエステルと 1 種以上の添加剤とを含む組成物。

【請求項 41】

1 種以上の添加剤が、着色剤、顔料、ガラス繊維、衝撃改質剤、酸化防止剤、表面潤滑剤、脱ネスティング剤、UV 光吸収剤、金属不活性化剤、充填剤、成核剤、安定剤、難燃剤、再加熱助剤、結晶化助剤、アセトアルデヒド低減化合物、リサイクル離型助剤、酸素捕捉物質、小板状粒子、およびこれらの混合物から選択される、請求項 40 に記載の組成物。

30

【請求項 42】

請求項 25 に記載のポリエステルを含む物品。

【請求項 43】

成形、押出、または熱形成された、請求項 42 に記載の物品。

【請求項 44】

飲料容器または飲料容器プレフォームである、請求項 42 に記載の物品。

【請求項 45】

ボトルである、請求項 44 に記載の物品。

40

【請求項 46】

繊維である、請求項 42 に記載の物品。

【請求項 47】

連続フィラメントである、請求項 46 に記載の物品。

【請求項 48】

請求項 25 に記載のポリエステルを含む結晶化粒子を押出ゾーンに供給すること；

粒子を溶融させること；

溶融押出されたポリエステルからシートまたは成形部品を形成すること；

および

シートまたは成形部品を加工して容器を形成すること、

50

を含む、容器の製造方法。

【請求項 49】

i) 少なくとも 90 モル%のテレフタル酸残基と 0 から 10 モル%のカルボン酸モノマー残基とを含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも 90 %のエチレングリコール残基と残部のジエチレングリコール残基とを含むヒドロキシル成分；

をポリエステル中の 100 モル%のカルボン酸成分残基と 100 モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；

カルボン酸モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が 1 . 3 : 1 . 0 以上であり；かつ

ポリエステルが、2 . 3 モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度 0 . 40 d L / g 超 0 . 77 d l / g 未満を有する、ポリエステル。

【請求項 50】

カルボン酸モノマーが、フタル酸、イソフタル酸、イソフタル酸の ( C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> ) ジアルキルエステル、ナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸、ナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸の ( C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> ) ジアルキルエステル、シクロヘキサジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル 4 , 4 ' - ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、およびセバシン酸から選択される、請求項 49 に記載のポリエステル。

【請求項 51】

カルボン酸モノマーが、イソフタル酸およびナフタレン 2 , 6 - ジカルボン酸から選択される、請求項 50 に記載のポリエステル。

【請求項 52】

2 . 0 モル%未満のジエチレングリコールを含む、請求項 49 に記載のポリエステル。

【請求項 53】

1 . 6 モル%未満のジエチレングリコールを含む、請求項 52 に記載のポリエステル。

【請求項 54】

カルボン酸モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が、1 . 5 : 1 . 0 以上である、請求項 49 に記載のポリエステル。

【請求項 55】

75 w t % 以上の未使用原料から調製される、請求項 49 に記載のポリエステル。

【請求項 56】

ポリエステルのアセトアルデヒド量が、2 p p m 未満である、請求項 49 に記載のポリエステル。

【請求項 57】

ポリエステルのアセトアルデヒド量が、1 p p m 未満である、請求項 56 に記載のポリエステル。

【請求項 58】

固有粘度 0 . 65 d L / g 超かつ 0 . 77 d L / g 未満を有する、請求項 49 に記載のポリエステル。

【請求項 59】

固有粘度 0 . 65 d L / g 超かつ 0 . 76 d L / g 未満を有する、請求項 49 に記載のポリエステル。

【請求項 60】

カルボン酸成分が 1 から 10 モル%のカルボン酸モノマーを含むか、またはヒドロキシル成分が 0 . 5 から 2 . 3 モル%のジエチレングリコール残基を含む、請求項 49 に記載のポリエステル。

【請求項 61】

カルボン酸成分が 3 から 10 モル%のカルボン酸モノマーを含むか、またはヒドロキシル成分が 0 . 5 から 1 . 6 モル%のジエチレングリコール残基を含む、請求項 60 に記載のポリエステル。

10

20

30

40

50

## 【請求項 6 2】

i) 少なくとも 90 モル%のテレフタル酸残基と 10 モル%以下のカルボン酸モノマー残基とを含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも 98.4 モル%のエチレングリコール残基と 1.6 モル%以下のジエチレングリコール残基とを含むヒドロキシル成分；

を、ポリエステル中の 100 モル%のカルボン酸成分残基と 100 モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；

カルボン酸モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が 1.5 : 1.0 以上であり；かつ

ポリエステルが固有粘度 0.76 dL / g 未満を有する、請求項 49 に記載のポリエステル。

10

## 【請求項 6 3】

請求項 49 に記載のポリエステルと 1 種以上の追加的なポリマーとを含むポリマーブレンド。

## 【請求項 6 4】

請求項 49 に記載のポリエステルと 1 種以上の添加剤とを含む組成物。

## 【請求項 6 5】

1 種以上の添加剤が、着色剤、顔料、ガラス繊維、衝撃改質剤、酸化防止剤、表面潤滑剤、脱ネスティング剤、UV 光吸収剤、金属不活性化剤、充填剤、成核剤、安定剤、難燃剤、再加熱助剤、結晶化助剤、アセトアルデヒド低減化合物、リサイクル離型助剤、酸素捕捉物質、小板状粒子、およびこれらの混合物から選択される、請求項 6 4 に記載の組成物。

20

## 【請求項 6 6】

請求項 49 に記載のポリエステルを含む物品。

## 【請求項 6 7】

成形、押出、または熱形成された、請求項 6 6 に記載の物品。

## 【請求項 6 8】

飲料容器または飲料容器プレフォームである、請求項 6 6 に記載の物品。

## 【請求項 6 9】

ボトルである、請求項 6 8 に記載の物品。

30

## 【請求項 7 0】

繊維である、請求項 6 6 に記載の物品。

## 【請求項 7 1】

連続フィラメントである、請求項 7 0 に記載の物品。

## 【請求項 7 2】

請求項 49 に記載のポリエステルを含む結晶化粒子を押出ゾーンに供給すること；

粒子を溶融させること；

溶融押出されたポリエステルからシートまたは成形部品を形成すること；

および

シートまたは成形部品を加工して容器を形成すること、

40

を含む、容器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

発明の分野

本発明は、望ましい射出成形特性を有する一方で良好な結晶化速度および自然延伸比特性を維持する特定のポリエステルを対象とする。これらのポリエステルは、例えば水用途、例えば飲料容器の製造に対して有利に使用できる。これらのポリエステルはまた、バルク連続フィラメント、およびこのような特性による利点が得られる他の物品の製造において使用できる。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

## 背景

ポリ(エチレンテレフタレート)コポリマー(一般にPETポリマーという)は、炭酸入りおよび炭酸入りでない飲物、ジュース、水、ゼリー、マーマレード、および他の類似の食材のための軽量容器の製造において広く用いられている。PETポリマーの延伸ブロー成形によって製造されるパッケージは優れた機械特性、例えば高い耐延伸性および耐破砕性、および良好なガスバリア特性を有する。

## 【0003】

典型的には、プラスチック容器を形成するために、PETポリマーを押し出し、そしてチップまたはペレットに形成する。次いでペレットを溶融させ、容器プレフォームを射出成形によって形成するために使用する。次いでプレフォームを再加熱して型内に延伸ブローし、これにより容器の最終形状が与えられる。延伸ブロー成形ステップは、ポリエステルの二軸配向を容器の少なくともある部分において生じさせて、使用中の内部圧力による変形に耐えられ、そして流体を適切に収容できるような強度を容器に与えるのに寄与する。

10

## 【0004】

延伸ブロー成形による容器の形成に関連するPETポリマーの3つの鍵となる特性、すなわち、これらの自然延伸比(natural stretch ratio)、これらの結晶化速度、およびこれらを射出成形型に充填する速度がある。

## 【0005】

自然延伸比は、ポリマーに固有の特性であり、そして最終物品の形状を得るためにプレフォームをどの程度大幅に延伸できるかの指標である。現在の例では、既定ポリマーのフリーブロー容積を、該ポリマーの自然延伸比の指標として用いる。ポリマーの自然延伸比は、プレフォームの設計に対し、その延伸比の制限を決定することによって影響する。射出成形工具のコストが高いという理由で、現存のプレフォーム設計で良好に働く新たなPETレジンを使用する可能性がある。自然延伸比が極めて低いレジンは、一般的に、延伸ブロー成形中に加工上の問題を生じる一方、自然延伸比が極めて高いレジンは、一般的に、プレフォームおよびボトルの工具と組合せて用いる場合には物理特性に乏しい容器を与える。

20

## 【0006】

PETポリマーの結晶化の速度は、最終物品の明澄性または透明性に影響する可能性がある。従って、結晶化の速度の制御は、用途が明澄または透明な製品を要求する際に特に関係するようになる。熱的に誘導される結晶化は、大きな微結晶をポリマー中に形成し、ヘイズをもたらす傾向がある。微結晶の形成を最小化し、従って明澄なプレフォームを有するためには、熱結晶化の速度が、結晶性を殆ど有さずまたは有さないプレフォームを形成できるように十分に遅いことが必要である。しかし、熱結晶化の速度が低すぎる場合、固相重合を用いるPETレジンの形成速度は、固相重合の前にPETが結晶化する必要性があることによって不利な影響を受ける可能性がある。

30

## 【0007】

ポリマーが射出成形型に充填される速度は、その固有粘度に直接関係する。より低粘度のレジンは、これにより射出成形型がより容易に充填され、射出成形サイクル時間の低減および製品生産量の増大を招来することがあるため一般的に所望される。また、より低粘度のレジンは、既定時間内で型に充填されるために要求される射出圧力を低減し、射出成形機上の摩損を低減することがある。従って、より低い固有粘度のレジンについて製造コストを低減できる。

40

## 【0008】

残念ながら、これらの3つの特性、自然延伸比、結晶化速度、または充填射出速度の1つを改善することは、残りの特性の一方または両方への不利益を通常はもたらす。例えば、好適に遅い結晶化速度を有する組成物は、しばしば、射出成形における充填時間に不利に影響する自然延伸比を適切に維持するためにより高い固有粘度を要求する。

50



## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

## 発明の概要

我々は、望ましい射出成形特性を有する一方で、良好な結晶化速度および自然延伸比特性を維持するポリエステル組成物を見出した。

## 【0010】

一態様において、本発明は、

i) 少なくとも90モル%のテレフタル酸残基と0から10モル%のカルボン酸モノマー残基とを含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも90モル%のエチレングリコール残基と10モル%以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含むヒドロキシル成分であって、追加的なヒドロキシル残基が、a) ジエチレングリコール残基およびb) ジエチレングリコール残基とヒドロキシルモノマー残基との混合物から選択されるもの；

をポリエステル中の100モル%のカルボン酸成分残基と100モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；カルボン酸成分およびヒドロキシル成分の少なくともいずれかがモノマー残基を含み、総モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が1.3:1.0以上であり；かつポリエステルが、2.3モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度0.40 dL/g超かつ0.77 dL/g未満を有する、ポリエステルを提供する。

## 【0011】

他の態様において、本発明は、

i) 100モル%のテレフタル酸残基を含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも90モル%のエチレングリコール残基と10モル%以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含むヒドロキシル成分であって、追加的なヒドロキシル残基が、ジエチレングリコール残基およびヒドロキシルモノマー残基であるもの；

をポリエステル中の100モル%のカルボン酸成分残基と100モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；ヒドロキシルモノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が1.3:1.0以上であり；かつ、ポリエステルが、2.3モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度0.40 dL/g超0.80 dL/g未満を有する、ポリエステルを提供する。

## 【0012】

他の態様において、本発明は、

i) 少なくとも90モル%のテレフタル酸残基と0から10モル%のカルボン酸モノマー残基とを含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも90モル%のエチレングリコール残基と残部のジエチレングリコール残基とを含むヒドロキシル成分；

をポリエステル中の100モル%のカルボン酸成分残基と100モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；カルボン酸モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が1.3:1.0以上であり；かつ、ポリエステルが、2.3モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度0.40 dL/g超かつ0.77 dL/g未満を有するポリエステルを提供する。他の態様において、ヒドロキシル成分は、少なくとも98.4モル%のエチレングリコール残基および1.6モル%以下のジエチレングリコール残基を含む。他の態様において、ヒドロキシル成分は、0.5から2.3モル%のジエチレングリコール残基、または0.5から1.6モル%のジエチレングリコール残基を含む、ポリエステルを提供する。

## 【0013】

他の態様において、本発明は、カルボン酸モノマーが、フタル酸、イソフタル酸、イソフタル酸の(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ジアルキルエステル、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸の(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ジアルキルエステル、シクロヘキサンジ

10

20

30

40

50

カルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル 4, 4' - ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、およびセバシン酸から選択され；または、ヒドロキシルモノマーが、トリエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、プロパン - 1, 3 - ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ペンタン - 1, 5 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、3 - メチルペンタンジオール - (2, 4)、2 - メチルペンタンジオール - (1, 4)、2, 2, 4 - トリメチルペンタンジオール - (1, 3)、2, 5 - エチルヘキサンジオール - (1, 3)、2, 2 - ジエチルプロパンジオール - (1, 3)、ヘキサンジオール - (1, 3)、1, 4 - ジ(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 4 - ジヒドロキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチル - シクロブタン、2, 2 - ビス(3 - ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、および 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンから選択される、ポリエステルを提供する。

10

## 【0014】

他の態様において、本発明のポリエステルのカルボン酸成分は、1 から 10 モル%のカルボン酸モノマーを含む。ポリエステルはまた、3 から 10 モル%のカルボン酸モノマーまたは 5 から 10 モル%のカルボン酸モノマーを含むことができる。他の態様において、本発明のポリエステルのヒドロキシル成分は、1 から 10 モル%の追加的なヒドロキシル残基を含む。ポリエステルはまた、3 から 10 モル%の追加的なヒドロキシル残基または 5 から 10 モル%の追加的なヒドロキシル残基を含む。

20

## 【0015】

他の態様において、本発明のポリエステルは、2.0 モル%未満のジエチレングリコールを含む。更に他の態様において、本発明のポリエステルは、1.6 モル%未満のジエチレングリコールを含む。

## 【0016】

他の態様において、本発明のポリエステルにおける総モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比は、1.5 : 1.0 以上である。

## 【0017】

他の態様において、本発明のポリエステルの固有粘度は、0.79 dL / g 未満である。例えば、ポリエステル粒子の固有粘度は、0.78 dL / g 未満、または 0.77 dL / g 未満、そして更に 0.76 dL / g 未満であることができる。

30

## 【0018】

任意に、本発明のポリエステルは、2 ppm 未満の残存アセトアルデヒド (French National Standard Test により測定した場合) を含む。他の態様において、ポリエステルは、1 ppm 未満の残存アセトアルデヒドを含む。

## 【0019】

本発明のポリエステルは、未使用原料またはリサイクルポリエステルポリマーから形成できる。本発明の一態様において、ポリエステルは、75 wt % 以上の未使用原料から調製される。

## 【0020】

本発明のポリエステルは、当該分野で周知の多数のプロセスにより形成できる。例えば、ポリエステルポリマーは、溶融重合によって、任意には固相重合を続けて、形成できる。また、ポリエステルは、ペレットの形成の前または後のいずれかで結晶化させることができる。

40

## 【0021】

一態様において、ポリエステルポリマーは、溶融重合により、容器用途に対して好適な分子量、例えば固有粘度 0.65 dL / g 超を有するまで形成し、次いで粒子、例えばペレットに形成し、そして結晶化させることができる。所望の場合、ポリエステルはまた、残存アセトアルデヒドの殆どの除去を受けることができる。

## 【0022】

本発明のポリエステルは、容器(例えばボトル)、シート、フィルム、トレイ、棒、チ

50

ューブ、蓋、フィラメントおよび繊維ならびに他の包装品を製造するために使用できる。一態様において、本発明のポリエステルポリマーは、炭酸入りでない水の容器を形成するために使用される。

【0023】

定義

以下の詳細な説明を含む明細書および特許請求の範囲を通じて、以下の定義を適用する。

【0024】

明細書および添付の特許請求の範囲で使用する単数形「a」「an」および「the」は、明確な逆の特記がない限り複数の指示対象を含む。例えば、ポリマー、プレフォーム、物品、容器、またはボトルの加工または形成への言及は、単数および複数のポリマー、プレフォーム、物品、容器またはボトルの加工または形成を含むことが意図される。「an」ingredient（含有成分）または「a」polymer（ポリマー）を含む組成物への言及は、名称を挙げたものに加えて他の含有成分または他のポリマーを含むことをそれぞれ意図する。用語「または」は、明確な逆の特記がない限り「および/または」を含む意味で一般的に採用することにもまた留意すべきである。

10

【0025】

1つ以上の方法ステップの言及が、組合される言及したステップの前または後の追加的な方法ステップまたは明示的に特定されるこれらのステップの間に介在する方法ステップの存在を排除しないこともまた理解される。更に、プロセスステップの文字は別個の活性またはステップを特定するための便宜的手段であって、逆に特定されない限り、言及されるプロセスステップは任意の順序に配することができる。

20

【0026】

本明細書で用いる用語「残基」は、重縮合中にポリエステル中に組み込まれる化合物の部分を意味する。

【0027】

本明細書で用いる用語「カルボン酸成分」は、ポリエステルの全てのカルボン酸残基を意味する。

【0028】

本明細書で用いる用語「ヒドロキシル成分」は、ポリエステルの全てのヒドロキシル残基を意味する。

30

【0029】

本明細書で用いる用語「カルボン酸モノマー残基」は、テレフタル酸残基以外の任意のカルボン酸残基を意味する。

【0030】

本明細書で用いる用語「ヒドロキシルモノマー残基」は、エチレングリコール残基およびジエチレングリコール残基以外の任意のヒドロキシル残基を意味する。

【0031】

本明細書で用いる用語「総モノマー残基」は、カルボン酸モノマー残基とヒドロキシルモノマー残基との和を意味する。

40

【0032】

本明細書を通じて記載する固有粘度（intrinsic viscosity）値は、25 でフェノール/テトラクロロエタンの60/40 w t / w t 混合物中で測定されるインヘレント粘度から算出したときのd L / g 単位で表される。ポリエステルの固有粘度は、参照により本明細書に組み入れられる米国出願公開第2005/0196566において記載される方法によって評価する。

【0033】

操作例または逆に示したものを除き、明細書および特許請求の範囲において用いる量を表現する全ての数は、全ての場合で用語「約」によって修飾されるものと理解すべきである。従って、逆の記載がない限り、本明細書および添付の特許請求の範囲において記載さ

50

れる数値パラメータは、本発明によって得られると考えられる所望の特性に応じて変動し得る近似である。開示される実際の数値もまた本発明の態様を形成するものと理解すべきである。最低でも、そして特許請求の範囲の範囲に対する均等の原則の適用の制限を意図せず、各数値パラメータは、記録される有効数字の数を踏まえ、そして通常の丸め技術を適用することにより解釈すべきである。

【0034】

本発明の広い範囲を記載する数値範囲およびパラメータが近似であることに関わらず、詳細な例において記載される数値は、可能な限り厳密に記録される。しかし、任意の数値は、これらの各々の試験測定における標準偏差によって必然的にもたらされる所定の誤差を本質的に包含する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

発明の詳細な説明

本発明は、望ましい射出成形特性を有する一方で、良好な結晶化速度および自然延伸比特性を維持している所定のポリエステルを対象とする。

【0036】

一態様において、本発明は、

i) 少なくとも90モル%のテレフタル酸残基と0から10モル%のカルボン酸モノマー残基とを含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも90モル%のエチレングリコール残基と10モル%以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含むヒドロキシル成分であって、追加的なヒドロキシル残基が、a) ジエチレングリコール残基およびb) ジエチレングリコール残基とヒドロキシルモノマー残基との混合物から選択されるもの；

20

をポリエステル中の100モル%のカルボン酸成分残基と100モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；カルボン酸成分およびヒドロキシル成分の少なくともいずれかがモノマー残基を含み、総モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が1.3:1.0以上であり；かつポリエステルが、2.3モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度0.40 dL/g超かつ0.77 dL/g未満を有する、ポリエステルを提供する。

【0037】

30

他の態様において、本発明は、

i) 100モル%のテレフタル酸残基を含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも90モル%のエチレングリコール残基と10モル%以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含むヒドロキシル成分であって、追加的なヒドロキシル残基が、ジエチレングリコール残基およびヒドロキシルモノマー残基であるもの；

をポリエステル中の100モル%のカルボン酸成分残基と100モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；ヒドロキシルモノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が1.3:1.0以上であり；かつ、ポリエステルが、2.3モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度0.40 dL/g超0.80 dL/g未満を有する、ポリエステルを提供する。

40

【0038】

他の態様において、本発明は、

i) 少なくとも90モル%のテレフタル酸残基と0から10モル%のカルボン酸モノマー残基とを含むカルボン酸成分；

ii) 少なくとも90%のエチレングリコール残基と残部のジエチレングリコール残基とを含むヒドロキシル成分；

をポリエステル中の100モル%のカルボン酸成分残基と100モル%のヒドロキシル成分残基とを基準にして含み；カルボン酸モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比が1.3:1.0以上であり；かつ、ポリエステルが、2.3モル%未満のジエチレングリコールを含み、かつ固有粘度0.40 dL/g超かつ0.77 dL/g未

50

満を有するポリエステルを提供する。他の態様において、ヒドロキシル成分は、少なくとも 98.0 モル%のエチレングリコール残基および 2.0 モル%以下のジエチレングリコール残基を含む。他の態様において、ヒドロキシル成分は、少なくとも 98.4 モル%のエチレングリコール残基および 1.6 モル%以下のジエチレングリコール残基を含む。他の態様において、ヒドロキシル成分は、0.5 から 2.3 モル%のジエチレングリコール残基、または 0.5 から 2.0 モル%のジエチレングリコール残基、または 0.5 から 1.6 モル%のジエチレングリコール残基を含む。

**【0039】**

典型的には、ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートは、ジオール、例えばエチレングリコールを、遊離酸またはそのジメチルエステルとしてのジカルボン酸と反応させてエステルのモノマーまたはオリゴマーを形成（エステル化）し、次いで重縮合させてポリエステルを形成することによって製造する。1種より多くのジカルボン残基をエステル化反応において使用でき、そしてカルボン酸残基の全体がポリエステルのカルボン酸成分を形成する。同様に、ジオール残基の全体がポリエステルのヒドロキシル成分を形成する。

10

**【0040】**

本発明のポリエステルにおいて、カルボン酸成分は、少なくとも 90 モル%のテレフタル酸残基を含み、これはテレフタル酸または他のテレフタル酸誘導体、例えば、テレフタル酸の ( $C_1 - C_4$ ) ジアルキルエステル等によって供給される。製品ポリエステル中にある、少なくとも 1 種のカルボン酸基またはその誘導体を含む全化合物のモルパーセントは、合計 100%になる。本発明のポリマーにおいて、カルボン酸残基の、テレフタル酸残基を除いた差引がカルボン酸モノマー残基 (0 から 10 モル%) である。

20

**【0041】**

本発明のポリエステルにおいて、ヒドロキシル成分は、少なくとも 90 モル%のエチレングリコール残基と 10 モル%以下の量の追加的なヒドロキシル残基とを含む。製品の一部になる、1つまたは複数のヒドロキシル基またはその誘導体を含む全化合物のモルパーセントは、合計 100%になる。製品中のヒドロキシル残基およびカルボン酸残基のモルパーセントはプロトン NMR によって評価できる。

**【0042】**

ポリエステルポリマーの調製中のカルボン酸成分とヒドロキシル成分との反応は、記載されるストイキオメトリーマルパーセントに限定されない。所望の場合には、例えば使用するカルボン酸成分 100 モル%に対して約 200 モル%以下の大過剰のヒドロキシル成分を利用できるからである。しかし、反応によって形成されるポリエステルポリマーは、記載される量のジカルボン酸残基およびジオール残基を含有することになる。

30

**【0043】**

前述のように、本発明のポリエステルのカルボン酸成分はまた、1種以上の追加的なカルボン酸モノマーを含むことができる。カルボン酸モノマー残基を与えることができる化合物の例としては、モノカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物、およびより多数のカルボン酸基を有する化合物が挙げられる。例としては、芳香族ジカルボン酸、例えば 8 から 14 個の炭素原子を有するもの；脂肪族ジカルボン酸、例えば 4 から 12 個の炭素原子を有するもの；またはシクロ脂肪族ジカルボン酸、例えば 8 から 12 個の炭素原子を有するものが挙げられる。変性剤ジカルボン酸のより詳細な例としてはフタル酸；イソフタル酸；イソフタル酸の誘導体、例えばイソフタル酸の ( $C_1 - C_4$ ) ジアルキルエステル等；ナフタレン-2,6-ジカルボン酸；ナフタレン-2,6-ジカルボン酸の誘導体、例えばナフタレン-2,6-ジカルボン酸の ( $C_1 - C_4$ ) ジアルキルエステル等；シクロヘキサジカルボン酸；シクロヘキサン二酢酸；ジフェニル 4,4'-ジカルボン酸；コハク酸；グルタル酸；アジピン酸；アゼライン酸；およびセバシン酸等が挙げられる。一態様において、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸またはシクロヘキサジカルボン酸は、カルボン酸モノマーとして使用する。これらの酸の対応する酸無水物、エステル、および酸クロリドの使用が用語「カルボン酸」に包含されることを理解すべき

40

50

である。トリカルボキシル化合物およびより多数のカルボン酸基を有する化合物がポリエステルを変性させることもまた可能である。本発明の一態様において、カルボン酸モノマーは、イソフタル酸およびナフタレン-2,6-ジカルボン酸から選択される。

#### 【0044】

エチレングリコールおよびジエチレングリコールに加え、本発明のポリエステルのヒドロキシル成分は、追加的なモノオール、ジオール、またはより多数のヒドロキシル基を有する残基を含むことができる。ヒドロキシル残基を与えることができる化合物の例としては、シクロ脂肪族ジオール、例えば6から20個の炭素原子を含むもの、または脂肪族ジオール、例えば3から20個の炭素原子を含むものが挙げられる。このようなジオールのより詳細な例としては、トリエチレングリコール；1,4-シクロヘキサジメタノール；プロパン-1,3-ジオール；ブタン-1,4-ジオール；ペンタン-1,5-ジオール；ヘキサン-1,6-ジオール；3-メチルペンタンジオール-(2,4)；2-メチルペンタンジオール-(1,4)；2,2,4-トリメチルペンタンジオール-(1,3)；2,5-エチルヘキサジメタノール-(1,3)；2,2-ジエチルプロパンジオール-(1,3)；ヘキサジメタノール-(1,3)；1,4-ジ(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン；2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン；2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチル-シクロブタン；2,2-ビス(3-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン；または2,2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンが挙げられる。本発明の一態様において、ヒドロキシルモノマーは、シクロヘキサジメタノールである。

一態様において、本発明のポリエステルのカルボン酸成分は、0から10モル%のカルボン酸モノマー、例えば1から10モル%のカルボン酸モノマーを含む。ポリエステルはまた、3から10モル%のカルボン酸モノマーまたは5から10モル%のカルボン酸モノマーを含むことができる。他の態様において、本発明のポリエステルのヒドロキシル成分は、1から10モル%の追加的なヒドロキシル残基を含む。ポリエステルはまた、3から10モル%の追加的なヒドロキシル残基、または5から10モル%の追加的なヒドロキシル残基を含むことができる。他の態様において、イソフタル酸残基をモノマー残基として用いる場合、ヒドロキシル成分はヒドロキシルモノマーを含む。

#### 【0045】

本発明のポリエステルは、典型的には、同様の用途において使用される多くの他のポリエステルよりも低いモルパーセントのジエチレングリコール(DEG)を含む。ポリエステルのDEG量を低減させるために好適な任意の方法を本発明において採用できる。好適な方法としては、エステル化またはトランスエステル化の反応における二酸またはジエステルのエチレングリコールに対するモル比の低減；エステル化反応またはトランスエステル化反応の温度の低減、例えばテトラアルキルアンモニウム塩等のDEG抑制添加剤の添加；およびエステル化反応またはトランスエステル化反応にリサイクルして戻されるエチレングリコールのDEG量の低減が挙げられる。

#### 【0046】

特定の態様において、本発明のポリエステルは、2.0モル%未満のジエチレングリコールまたは1.6モル%未満のジエチレングリコールを含む。DEG量を最小化することにより、結晶化速度の遅化においてより有効であるかまたは他の有益な特性をポリエステルに与える可能性があるモノマーの代用が可能になる。このようにして、採用されるモノマー変性の総量を低減させることができる。

#### 【0047】

本発明のポリエステル中の総モノマー残基のジエチレングリコール残基に対する適切なモル比が1.3:1.0以上であることを我々は見出した。他の態様において、本発明のポリエステル中の総モノマー残基のジエチレングリコール残基に対するモル比は、1.5:1.0以上、例えば1.9:1.0以上である。他の態様において、ジエチレングリコール残基のモルパーセントと総モノマー残基のモルパーセントとの和は、4.0%超；5.0%超、または5.5%超、または更に6.0%超である。

## 【0048】

D E G量を最小化し、かつ上記したコモノマーのD E Gに対するモル比を維持することによって、ペレット固有粘度を低減させる一方で望ましい自然延伸比および容器物理特性を維持することが可能になることを我々は見出した。ペレットのインヘレント粘度の低減は、多くの様式において有益である。より低い粘度のレジン射出成形型により容易に充填され、射出成形サイクル時間の低減および製品アウトプットの増大を招来することになる。また、より低い粘度のレジン射出成形機上の摩損を低減させることになり、従って、より低い固有粘度を有するレジンでは製造コストを低減させることができる。

## 【0049】

従って、本発明のポリエステル固有粘度は、0.80 dL/g未満であることができる。例えば、ポリエステル粒子固有粘度は、0.79 dL/g未満、0.78 dL/g未満、または0.77 dL/g未満、および更に0.76 dL/g未満であることができる。他の態様において、本発明のポリエステルは、0.40 dL/gまたはこれを超える固有粘度を有する。しかし、0.65 dL/g未満の固有粘度を有するポリエステルは、幾つかの飲料容器の調製に対して好適でない場合がある。適切な固有粘度は、ポリエステルの使用が予定される用途に対して最良に適合するように選択できる。従って、一態様において、本発明のポリエステルは、0.65 dL/gまたはこれを超える固有粘度を有する。本発明の他の態様において、ポリエステルは、0.69 dL/gまたはこれを超える固有粘度を有する。本発明のポリエステルの好適な固有粘度は、ポリエステルポリマー鎖の分子量の適切な操作により実現できる。

## 【0050】

固有粘度が本明細書において記載される任意の2つの固有粘度値によって規定される範囲内であるポリエステルもまた本発明の範囲内である。例えば、ポリエステルは、0.65 dL/gから0.78 dL/gの間；または0.76 dL/gから0.80 dL/gの間；または0.65 dL/gから0.69 dL/gの間；等の固有粘度を有することができる。

## 【0051】

成形プロセスまたは押出プロセスの間、ポリエステルの熱分解によってアセトアルデヒドが形成される。ポリエステルが物品に形成される際、物品壁中のアセトアルデヒドが物品の内容物にマイグレートする可能性がある。少量のアセトアルデヒドは食物および飲料の風味保持特性、および食物、飲料、化粧品および他の包装内容物の香味保持特性に不利に作用する。これらの理由で、アセトアルデヒドの包装内容物へのマイグレーションを最小化することが望ましい。

## 【0052】

従って、一態様において、本発明のポリエステルは、5 ppm未満 (French National Standard Testによって測定した場合) の残存アセトアルデヒドを含む。他の態様において、ポリエステルは、2 ppm未満の残存アセトアルデヒド、または更に1 ppm未満の残存アセトアルデヒドを含む。

## 【0053】

アセトアルデヒド量は、結晶性PET組成物において固相重合によって上手く低減させることができる。PETポリマーの固相重合は、そのアセトアルデヒド量を低下させるのみならず、アセトアルデヒドを形成するその傾向をも低下させる。加えて、アセトアルデヒドのレベルを許容範囲に低減させるために、ポリアミドまたは他の当該分野で公知のアセトアルデヒド捕捉剤を使用できる。

## 【0054】

本発明のポリエステルは、使用後リサイクルポリエステルポリマーを溶融させることによって形成できる。しかし、バルクのリサイクルされたポリエステルポリマーの分子量は、これらの由来またはこれらのサービス要件に応じて広く変動する可能性がある。従って、リサイクルポリエステルポリマーを採用する際には、少なくとも75 wt%の未使用ポ

10

20

30

40

50

リエステルポリマーを使用することが望ましい。一般的に、未使用ポリエステルポリマーは、使用後リサイクルポリマーなしで形成されるが、スクラップまたはリグラインドされたポリマーを任意に含んでもよい。

【0055】

本発明のポリエステルは、当該分野で周知の多数のプロセスによって形成できる。例えば、ポリエステルは、溶融相重合によって形成できる。ポリマーがプラスチック容器を製造するために使用されることになる場合、重合は、前記の容器用途に対して好適な分子量まで、例えば少なくとも0.65 dL/gの固有粘度を有するポリマーを形成することによって行う。溶融相重合は、特定の順序でなく、粒子（例えばペレット）の形成、結晶化、および任意に残存アセトアルデヒドの殆どの除去、を含むプロセスステップに続くことができる。

10

【0056】

溶融相重合の後にポリエステルポリマーを固化させるために種々の方法を使用できる。例えば、溶融相からの溶融ポリエステルポリマーはダイを通して方向付け、または単にカットし、または、ダイを通して方向付けた後に溶融ポリマーをカットする両方であることができる。ダイを介して溶融ポリエステルポリマーを駆動するためにギアポンプを使用できる。しかし、ギアポンプの使用に代えて、溶融ポリエステルポリマーを1軸または2軸の押出機内に供給し、任意に押出機ノズルの温度190以上で、ダイを通して押出することができる。ダイを通った時点で、ポリエステルポリマーをストランドに引き込み、低温の流体と接触させ、そしてペレットにカットすることができ、またはポリマーを、任意に水中で、ダイヘッドでペレット化できる。ポリエステルポリマー溶融物を任意に別し、指定サイズを超える大きな粒状物をカット前に除去することができる。任意の従来的高温ペレット化またはダイシングの方法および装置を使用でき、例えば、これらに限定するものではないが、ダイシング、ストランドペレット化およびストランド（強制移送）ペレット化、錠剤成形機（pastillator）、水封ペレタイザー、加熱面ペレタイザー、水中ペレタイザーおよび遠心分離ペレタイザーが挙げられる。

20

【0057】

本発明のポリエステルはまた、溶融重合の後に固相重合を用いることによって形成できる。結晶性PETは固相であることができる。結晶性PETは明確な融点を有するからである。対照的に、非結晶性または非晶性のコポリエステルは固相であることができない。このようなコポリエステルは明確な結晶構造および明確な融点を有さず、従って固相化プロセス中に溶融して大きな凝集体を形成するからである。従って、本発明のポリエステルにおける固相重合によって鎖の長さの増大が予定される場合、ポリエステルは作業前に結晶化させることができる。

30

【0058】

本発明のポリエステルを結晶化させるためには種々の方法および装置を使用できる。例えば、ポリエステルは気体中または液体中で熱的に結晶化させることができる。結晶化は、機械攪拌された容器内、流動化床、流体運動により攪拌された床、または非攪拌の容器またはパイプ中で生じさせることができる。ポリエステルはまた、液体媒体中でポリエステルのガラス転移温度より高温、典型的には140から180の間で結晶化させることができる。ポリエステルはまた緊張結晶化させてもよい。

40

【0059】

典型的には、ポリエステルは、少なくとも15%の結晶化度まで結晶化させる。より高い結晶化度、例えば少なくとも25%、または少なくとも30%、または少なくとも35%、または少なくとも40%もまた用いることができる。本発明のポリエステルは、ペレットの形成の前または後のいずれかで結晶化させることができる。

【0060】

結晶化ペレットを得た時点で、所望形状、例えば繊維、トレイに熱形成するためのシート、または飲料もしくは食物の容器への延伸ブロー成形のために好適なプレフォームへの溶融加工のための機器にこれらを移送できる。飲料容器の例としては、高温充填物、炭酸

50



入りソフトドリンクまたは水に対して好適な容積 3 リットル以下のボトル等の容器が挙げられる。

【0061】

本発明はまた、ポリエステル容器、例えばプレフォームまたは飲料ボトルの製造方法であって、本発明の結晶化ポリエステルの粒子またはペレットを押し出ゾーンに供給すること、押し出ゾーン内で粒子を溶融させて溶融ポリエステルポリマー組成物を形成すること、および押し出された溶融ポリエステルポリマーからシートまたは成形部品を形成することを含む方法を提供する。押し出ゾーンに供給される粒子は、通常乾燥され、そして典型的には、140 から 180 の範囲の温度での乾燥中にこれらが互いにまたは設備に貼付くことを防ぐのに十分な結晶性を有する。更に、乾燥後に押し出ゾーンに供給される結晶化ポリエステル粒子は、低レベルの残存アセトアルデヒド (French National Standard Test によって測定した場合)、例えば 10 ppm 以下、5 ppm 以下、2 ppm 以下、または更に 1 ppm 以下を含むことができる。シートまたは成形部品を更に加工して熱形成またはブロー成形された容器を形成できる。

10

【0062】

本発明はまた、本発明のポリエステルおよび 1 種以上の追加的なポリマー、例えばポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンナフタレート、ならびに他の熱可塑性ポリマー、例えばポリカーボネートおよびポリアミドを含むポリマーブレンドを提供する。

【0063】

本発明はまた、本発明のポリエステルと 1 種以上の添加剤とを含む組成物を提供する。添加剤は、溶融相に対してまたはポリエステルに対して添加し、その性能特性を向上させることができる。例えば、以下の化合物の 1 種以上を本発明のポリエステル中の添加剤として使用できる：着色剤、顔料、ガラス繊維、結晶化助剤、衝撃改質剤、表面潤滑剤、脱ネスティング剤 (denesting agent)、安定剤、酸化防止剤、UV 光吸収剤、金属不活性化剤、成核剤、アセトアルデヒド低減化合物 (acetaldehyde reducing compound)、難燃剤、リサイクル離型助剤 (recycling release aid)、酸素捕捉物質、小板状粒子 (platelet particle)、再加熱速度促進助剤 (例えば元素アンチモンまたは還元アンチモンまたはこのような種を in situ で形成するための還元剤)、シリコンカーバイド、カーボンブラック、グラファイト、活性炭、窒化チタン、黒色酸化鉄、赤色酸化鉄等、粘着性ボトル添加剤 (例えばタルク)、ならびに充填剤等。レジンまたは、少量の分岐剤 (例えば 3 官能もしくは 4 官能のカルボン酸またはこれらの誘導体、または無水トリメリット酸、トリメチロールプロパン、ピロメリット酸二無水物、ペンタエリスリトール、等のアルコール、ならびに当該分野で一般的に公知のポリエステル形成性のポリ酸またはポリオールを含むことができる。

20

30

【0064】

容器 (例えばボトル) を製造するための使用に加えて、本発明のポリエステルはまた、シート、フィルム、トレイ、棒、チューブ、蓋、繊維、フィラメント (例えばバルクの連続フィラメント)、他の射出成形物品、ならびに任意の他の適切な成形、押し出、または熱形成された物品を形成するために使用できる。

【0065】

水または炭酸入り飲料を保持するのに好適なポリエチレンテレフタレートから形成される飲料ボトル、およびボトル内に高温充填される飲料を保持するのに好適な熱セット飲料ボトルは、本発明の結晶化ペレットから形成できるボトルの種類例である。

40

【0066】

以下の例を示して本明細書において開示するポリエステルおよび方法の特定の側面を更に説明する。しかし、これらの例は本発明の限定と解釈すべきではない。

【0067】

例

例 1 (比較例)

テレフタル酸残基およびエチレングリコール残基を含み、約 3.09 モル% のシクロヘ

50

キサジメタノール残基および約 3.38 モル% (1.83 wt%) のジエチレングリコール残基を有するポリエステルを調製した。ポリエステルのインヘレント粘度は約 0.725 dL/g であった。インヘレント粘度は、フェノール 60 質量% とテトラクロロエタン 40 質量% とからなる溶媒 100 ml 当り 0.5 グラムのポリマーを用いて 25 で測定した。このインヘレント粘度に対応する固有粘度は約 0.762 dL/g である。シクロヘキサジメタノールのジエチレングリコールに対する比 (モル% 基準) は約 0.91 : 1.0 であった。

**【0068】**

## 例 2 (実施例)

比較例 1 と同じ方法で、テレフタル酸残基およびエチレングリコール残基を含み、約 3.80 モル% のシクロヘキサジメタノール残基および約 2.0 モル% (1.08 wt%) のジエチレングリコール残基を有するポリエステルを調製した。ポリエステルのインヘレント粘度は約 0.724 dL/g であり、そして対応する固有粘度値は約 0.761 dL/g であった。シクロヘキサジメタノールのジエチレングリコールに対する比 (モル% 基準) は約 1.90 : 1.0 であった。

10

**【0069】**

## 例 3 (実施例)

比較例 1 と同じ方法で、テレフタル酸残基およびエチレングリコール残基を含み、約 3.76 モル% のシクロヘキサジメタノール残基および約 2.02 モル% (1.09 wt%) のジエチレングリコール残基を有するポリエステルを調製した。ポリエステルのインヘレント粘度は約 0.718 dL/g であり、そして対応する固有粘度値は約 0.754 dL/g であった。シクロヘキサジメタノールのジエチレングリコールに対する比 (モル% 基準) は約 1.86 : 1.0 であった。

20

**【0070】**

示差走査熱量測定を用いてポリエステルレジンの結晶化速度を評価した。スキャン速度 20 /分を採用した。降温スキャンにおける結晶化発熱のピークに対応する温度を記録した。

**【0071】**

ポリマーの自然延伸比の指標としてフリーブロー容積 (freeblow volume) を用いた。フリーブロー試験は 54 g 2 L のプレフォーム上で行い、約 70 psig の空気を約 60 秒間適用する前に沸騰水に 180 秒間浸した。得られるフリーブローボトルに水を充填し、キャップして計量した。プレフォームおよびキャップの質量を差引き、そして得られる正味質量を、水 1 g/cc の仮定密度を用いて体積に変換した。記録した結果は 24 測定の平均である。

30

**【0072】**

充填時間は、24.6 g のプレフォームを形成する 8 キャビティ射出成型型を備えた Husky LX160 射出成型機上でのレジンの射出成型について記録した。バレル温度設定は、20 mm の保持位置への移行を伴って 280 であった。充填速度は、80% であり、そして充填圧力は 33% であった。充填時間は、制御パネル表示上の機械のアウトプットにより記録した。記録した結果は 19 測定の平均である。

40

**【0073】**

ピーク充填圧力は、24.6 g のプレフォームを形成する 8 キャビティ射出成型型を備えた Husky LX160 射出成型機上でのレジンの射出成型について記録した。バレル温度設定は、20 mm の保持位置への移行を伴って 280 であった。充填速度は、33% であり、そして充填圧力は 60% であった。ピーク充填圧力は、制御パネル表示上の機械のアウトプットの観測により記録した。記録した結果は 19 測定の平均である。

**【0074】**

【表 1】

表 1

材料	Tcc (°C)	フリーフロー 容積 (cc)	充填時間 (秒)	ピーク充填 圧力 (psi)
比較例 1	151	3247	1.97	226.6
例 2 (実施例)	153	2958	2.00	228.9
例 3 (実施例)	151	3087	1.98	220.5

10

## 【0075】

比較例 1 についての充填時間結果は、他のデータと矛盾しており、乾燥後で射出成形前のペレット上に溜まった過剰の湿度の影響を受けたと考えられる。プレフォームは保持されておらず、従ってこの理論の正当性を立証するための固有粘度測定はできなかった。

## 【0076】

例 2 および 3 の組成物は、比較例 1 の組成物のものと極めて類似した結晶化挙動を与えるように選択した。しかし、比較例 1 のものに対して、例 2 の組成物は、フリーフロー容積により測定した場合に自然延伸比の低減を招来した。例 3 で実証されるように、固有粘度の低減は、フリーフロー容積での組成変化の影響を軽減させ、そして射出成形中の射出成形充填時間またはピーク充填圧力の低減において実証される改善を招来する。固有粘度の更なる低減は、低減された充填時間または低減されたピーク充填圧力におけるより顕著な利益を招来することができる一方、比較例 1 の組成物と同様の延伸特性の物質が生成する。本発明の一態様において、ポリエステル DE G 量がより低いと、実現できる固有粘度の低減がより高度である一方、従来の水ボトルプレフォーム設計において使用するための好ましい延伸特性は維持する。

20

## 【0077】

現在、水ボトル用のプレフォームを形成する射出成形機分野の状況では、充填時間の 0.02 秒の低減が毎年 1 機当たり約 38,000 ドルの価値になる。

## 【0078】

## 例 4 (比較例)

テレフタル酸残基およびエチレングリコール残基を含み、約 12 モル%のシクロヘキサンジメタノール残基と約 2.7 モル% (1.5 wt%) のジエチレングリコール残基とを有するポリエステルを調製した。ポリエステルのインヘレント粘度は約 0.691 dL/g であり、対応する固有粘度値は約 0.725 dL/g であった。シクロヘキサンジメタノールのジエチレングリコールに対する比 (モル%基準) は約 4.44 : 1.0 であった。

30

## 【0079】

## 例 5 (比較例)

テレフタル酸残基およびエチレングリコール残基を含み、約 31 モル%のシクロヘキサンジメタノール残基と約 2.7 モル% (1.5 wt%) のジエチレングリコール残基とを有するポリエステルを調製した。ポリエステルのインヘレント粘度は約 0.755 dL/g であり、対応する固有粘度値は約 0.796 dL/g であった。シクロヘキサンジメタノールのジエチレングリコールに対する比 (モル%基準) は約 11.48 : 1.0 であった。

40

## 【0080】

【表 2】

表 2

材料	T <sub>cc</sub> (°C)	フリーブロー 容積 (cc)
比較例 4	157	亀裂無しでの ブローできず
比較例 5	検出できず	亀裂無しでの ブローできず

10

## 【 0 0 8 1 】

10モル%超の変性を伴う比較例4および5のポリエステル組成物は、ひずみ硬化の不足を示しフリーブロー形状に上手くブローすることはできなかつた。これらの組成物は、本発明の材料で容器を形成する際に用いる延伸ブロー成形プロセスに対して好適ではない。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2006/039763
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G63/183 C08G63/199		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/236063 A1 (SUZUKI KEISUKE [JP] ET AL) 25 November 2004 (2004-11-25)	1-23, 25-47, 49-71
A	example 6 the whole document	24,48,72
Y	US 6 284 866 B1 (SCHIAVONE ROBERT JOSEPH [US]) 4 September 2001 (2001-09-04)	1-23, 25-47, 49-71
A	column 12 - column 13 the whole document	24,48,72
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 March 2007		Date of mailing of the international search report 23/03/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bergmeier, Martin

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/039763

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2004236063	A1	25-11-2004	AU 2003227484 A1	20-10-2003
			CN 1646598 A	27-07-2005
			EP 1462469 A1	29-09-2004
			WO 03085027 A1	16-10-2003
			JP 3565223 B2	15-09-2004
			TW 225867 B	01-01-2005
US 6284866	B1	04-09-2001	AU 1804701 A	18-06-2001
			BR 0016171 A	03-12-2002
			CA 2396787 A1	14-06-2001
			CN 1408000 A	02-04-2003
			EP 1242499 A1	25-09-2002
			JP 2003516442 T	13-05-2003
			MX PA02005611 A	18-09-2002
			TW 574250 B	01-02-2004
			WO 0142334 A1	14-06-2001
			US 2001034431 A1	25-10-2001
			ZA 200203826 A	14-05-2003

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 コルハウン, フレデリック レスリー

アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングSPORT, パーハム プレイス 1025

(72)発明者 マードー, ペリー マイケル, シニア

アメリカ合衆国, テネシー 37601, ジョンソン シティー, リー カーター ドライブ 206

Fターム(参考) 4J002 CF05X CF06W CF08X CG01X CL00X GG01

4J029 AA03 AB01 AB07 AC01 AD01 AE01 AE02 AE03 BA02 BA03

BA04 BA05 BA07 BA10 BB04A BB12A BB12B BD04A BD04C CB04A

CB05A CB05B CB06A CC06A CC06B CD03 JE16 JE17 JE21