

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2023-520584
(P2023-520584A)

(43)公表日 令和5年5月17日(2023.5.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 67/02 (2006.01)	C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全54頁)

(21)出願番号	特願2022-560903(P2022-560903)	(71)出願人	594055158
(86)(22)出願日	令和3年4月6日(2021.4.6)		イーストマン ケミカル カンパニー
(85)翻訳文提出日	令和4年11月29日(2022.11.29)		アメリカ合衆国 3 7 6 6 0 テネシー州
(86)国際出願番号	PCT/US2021/025865		キングスポート ウィルコックス ドライ
(87)国際公開番号	WO2021/207120		ブ サウス 2 0 0
(87)国際公開日	令和3年10月14日(2021.10.14)	(74)代理人	100118902
(31)優先権主張番号	63/005,504		弁理士 山本 修
(32)優先日	令和2年4月6日(2020.4.6)	(74)代理人	100106208
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 宮前 徹
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100196508
			弁理士 松尾 淳一
		(74)代理人	100129311
			弁理士 新井 規之
		(72)発明者	ピーターズ, マーク・アレン
			アメリカ合衆国テネシー州 3 7 6 5 9 , 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂ブレンド製の結晶化可能な収縮性フィルムおよび熱成形性シート

(57)【要約】

本開示は、ある利点および改善された特性を有するある組成範囲においてテレフタル酸の残基およびネオペンチルグリコール(NPG)、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)および/または2,2,4,4-テトラメチル-1,3-ブタンジオール(TMCD)を含む、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な収縮性フィルム、熱成形性フィルムまたはシートに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 80%の少なくとも1種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i) 約70 ~ 約100モル%のテレフタル酸残基；

(ii) 約0 ~ 約30モル%の最大20炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

(i) 約0 ~ 約30モル%のネオペンチルグリコール残基；

(ii) 約0 ~ 約30モル%未満の1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基；

(iii) インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、ジエチレングリコールの残基を含み；前記グリコール成分の残りは、

(iv) エチレングリコールの残基、および

(v) 任意選択的に、0 ~ 20モル%、または0 ~ 10モル%、または0 ~ 5モル%の少なくとも1種の変性用グリコールの残基

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル%は100モル%であり、前記グリコール成分の合計モル%は100モル%であり、前記結晶性ポリエステル組成物の結晶化融点は200 を超える、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 20 ~ 95%の少なくとも1種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約70 ~ 約100モル%のテレフタル酸残基；

(ii) 約0 ~ 約30モル%の最大20炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分；ならびに

(b)

(i) 約0 ~ 約40モル%の2, 2 - ジメチルプロパン - 1, 3 - ジオール (ネオペンチルグリコールまたはNPG) 残基；

(ii) 約0 ~ 約100モル%の1, 4 - シクロヘキサジメタノール (CHDM) 残基；

(iii) 約0.01 ~ 約45モル%の2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール (TMCD) 残基；

(iv) インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、約0 ~ 約40モル%のジエチレングリコール (DEG) 残基

を含み、前記グリコール成分の残部は、

(v) エチレングリコールの残基、および

(vi) 任意選択的に、約0 ~ 約10モル%の少なくとも1種のその他の変性用グリコールの残基

を含む、ジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル%は100モル%であり、前記グリコール成分の合計モル%は100モル%であり、前記非晶質ポリエステル組成物の結晶化融点は170 未満である、非晶質ポリエステルと

を含む組成物。

【請求項 2】

前記非晶質ポリエステルのグリコール成分が1, 4 - シクロヘキサジメタノールの残基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 3】

前記非晶質ポリエステルグリコール成分が、15～40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび60～85モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

前記非晶質ポリエステルグリコール成分が20～40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび60～80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

前記非晶質ポリエステルグリコール成分が、一実施形態において、本発明において有用な非晶質ポリエステルが、10～27モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび73～90モル%のエチレングリコールの残基を含むことができる、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項 6】

前記非晶質ポリエステルグリコール成分が、70～100モルの量の、テレフタル酸、イソフタル酸またはそれらの混合物の二酸残基を含む、請求項5に記載の組成物。

【請求項 7】

前記非晶質ポリエステルグリコール成分が、70～100モルの量の、テレフタル酸、イソフタル酸またはそれらのエステルまたはそれらの混合物の二酸残基を含む、請求項1に記載の組成物。

20

【請求項 8】

請求項1から7に記載の組成物のうちのいずれかを含む結晶化可能なフィルム。

【請求項 9】

請求項8に記載のフィルムを含む延伸されたフィルム。

【請求項 10】

請求項8に記載のフィルムを含む収縮フィルム。

【請求項 11】

請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物を含む、熱成形されたフィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

【0001】本開示は、ある利点および改善された特性を有するある組成範囲において、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール(NPG)、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、エチレングリコール(EG)、ジエチレングリコール(DEG)および/または2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール(TMCD)の残基を含むポリエステル組成物のブレンドを含む、結晶化可能な収縮性フィルムおよび熱成形性シートに関する。

【背景技術】

【0002】

40

【0002】以下の望ましい収縮フィルム特性の少なくとも1つを有する収縮フィルムに対して商業上の要求がある：(1)低い収縮開始温度、(2)収縮が生じる温度範囲にわたって温度の上昇につれて徐々に制御された方式で増加する収縮率、(3)下に存在する容器の潰れを防止するのに十分な低い収縮力、(4)高い究極の収縮(最高温度での収縮)、例えば主収縮方向における95で50%以上の収縮、(5)高い収縮方向に直交する方向における低い収縮、(6)製作中および収縮前後のフィルムの無益な破砕、破断、引き裂け、分裂、発泡またはしわを防止するようなフィルムの改善された靱性、および(7)リサイクル性。

【0003】

【0003】良好な特性およびリサイクル性を含む熱成形性シートに対して商業上の要求が

50

ある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

【0004】収縮フィルム樹脂組成物中にグリコールモノマーのある組み合わせを含むポリエステルを用いて製造されたブレンドにより、良好な収縮フィルム性能を有するフィルムを製造でき、またリサイクル中に随伴するPET薄片のリサイクルに影響を与えないように結晶化可能になり得ることが見出された。これらの結晶化可能な収縮フィルム樹脂ブレンドは、PETボトルと共に加工することができ、リサイクルプロセスの終了後にリサイクル可能なPET薄片の成分となる。また、あるグリコールモノマーを含むブレンド中の特定の組み合わせのポリエステルの選択および量は、良好な収縮フィルム特性を有するフィルムを製造し、結晶化可能なフィルムを製造するのに重要であることが見出された。本開示の最適化されたポリエステル樹脂ブレンド組成物は、非晶質であるが結晶化可能である。したがって、それらは収縮フィルムなどとしてのフィルム用途において良好な特性を示すが、しかし、高い歪み誘起結晶の融点を有し、そのため、それらはリサイクルプロセスにおいて良好な性能を提供する。本開示の収縮フィルムラベルは、リサイクルプロセス中には必ず必要はなく、プロセスに影響を与えない。

10

【0005】

【0005】熱収縮性フィルムは、本用途において機能するためには使用基準に対して様々な適合性を満たさなければならない。フィルムは頑丈でなければならない、制御された方式で収縮しなければならない、中身を潰さずに、ボトルにそれ自体を保持するのに十分な収縮力を与えないなければならない。さらに、これらのラベルがポリエステル容器に適用される場合、ポリエステル収縮フィルムラベルはボトルのリサイクルプロセスを妨げてはならない。ラベルがリサイクル可能であれば、そのために、ラベルを含むボトル全体をリサイクルし、追加の取り扱い要件を必要とせず、または新しい環境問題を引き起こさずに、新しい製品に変換することができることは有利である。ある範囲の材料需要を満たすために、熱収縮性フィルムは様々な原料から製造されている。本開示は、収縮フィルム樹脂組成物のあるモノマーの組み合わせを用いて製造されるポリエステルのブレンドを用いて測定された独特で思いもよらない効果を記載している。

20

【0006】

【0006】ポリエステル収縮フィルム組成物は、食品、飲料、パーソナルケア、家庭用品などの収縮フィルムラベルとして商業的に使用されてきた。しばしば、これらの収縮フィルムは、透明なポリエチレンテレフタレート（PET）ボトルまたは容器と組み合わせで使用される。次いで、パッケージの全体（ラベルとボトル）はリサイクルプロセスに入れられる。典型的なリサイクルセンターでは、PETおよび収縮フィルム材料は、組成および密度が類似しているのでプロセスの最後に混在してしまうおそれがある。PET薄片の乾燥は、リサイクルプロセスによってPETと共に残る残留水を除去するために必要である。一般に、PETは200を超る温度で乾燥される。その温度では、典型的なポリエステル収縮フィルム樹脂は、軟化し、粘着性になり、しばしばPET薄片を含む凝集塊を作る。これらの凝集塊はさらなる加工の前に除去されなければならない。これらの凝集塊は、プロセスからのPET薄片の収率を減少させ、追加の取り扱いステップが生じる。

30

40

【0007】

【0007】また、フィルムまたはシート樹脂組成物中のグリコールモノマーのある組み合わせにより、良好な性能特性を有するフィルムまたはシートを製造することができ、またそれが結晶化可能であるので、PET薄片のリサイクルに影響を与えないことが見出された。これらの結晶化可能なフィルムまたはシート樹脂はリサイクルされるPETと共に加工することができ、リサイクルプロセスの終了後にはリサイクル可能なPET薄片の成分となる。また、グリコールモノマーの特定の組み合わせの選択および量は、良好な性能特性を有するフィルムまたはシートを製造し、結晶化可能なフィルムまたはシートを製造す

50

るのに重要であることが見出された。言いかえれば、ポリエステル組成物は非晶質であるが、それらが高い歪み誘起結晶の融点を有するという意味で「結晶化可能」である。したがって、それらは、成型、熱成形または成形した部品および/または用品などを含む、フィルムまたはシートの用途において良好な特性を示すが、しかし、また、それらは高い歪み誘起結晶の融点を持ち、そのため、それらはPETと共にリサイクルすることができるが、それは、リサイクルPET薄片を高温乾燥条件にかける場合に、本発明の結晶化可能なポリエステルが、(リサイクルされる)ポリエステルペレットへのさらなる加工のために薄片を粉砕、乾燥し、押出機へ供給する正常な機械的操作を妨害する凝集塊を形成しないからである。同様に、本開示のシートは、リサイクルプロセスに悪影響を与えないので、リサイクルプロセス中に除去する必要はない。(参照:例えば、<https://www.thebalancesmb.com/recycling-polyethylene-terephthalate-pet-2877869>.)

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

[0008]本開示の一実施形態は、(1)ある組成範囲においてテレフタル酸、ネオペンチルグリコール(NPG)、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、エチレングリコール(EG)およびジエチレングリコール(DEG)の残基を含む少なくとも1種の結晶化可能なポリエステル、および(2)ある組成範囲においてテレフタル酸、ネオペンチルグリコール(NPG)、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、エチレングリコール(EG)およびジエチレングリコール(DEG)の残基を含む少なくとも1種の非晶質ポリエステルを含むポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能なフィルムである。

20

【0009】

[0009]本開示の一実施形態は、結晶化可能なポリエステルブレンド組成物に関する。一実施形態において、結晶化可能なポリエステルブレンド組成物は、(a)5~95重量%の結晶化可能なポリエステル組成物および(b)5~95重量%の少なくとも1種の非晶質ポリエステル組成物を含む。

【0010】

[0010]本開示の一実施形態は、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

30

(1)5~80%の少なくとも1種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i)約70~約100モル%のテレフタル酸残基、

(ii)最大20個の炭素原子を有する約0~約30モル%の芳香族および/または

脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)または(b')のいずれかから選択されるジオール成分

を含み、

(b)は、

約75モル%以上のエチレングリコール残基、および

40

(i)約0~約25モル%未満のネオペンチルグリコール残基、

(ii)約0~約25モル%未満の1,4-シクロヘキサジメタノール残基、

(iii)最終ポリエステル組成物中に約0~約10モル%未満の合計ジエチレン

グリコール残基

のうちの1つまたは複数を含む約25モル%以下のその他のグリコール

を含むジオール成分であり、

前記ジカルボン酸成分の合計モル%は100モル%であり、前記ジオール成分の合計モル%は100モル%であり、

(b')は、

約75モル%以上のエチレングリコール残基、および

50

- (i) 約 0 . 1 ~ 約 2 4 モル % 未満のネオペンチルグリコール残基、
- (i i) 約 0 . 1 ~ 約 2 4 モル % 未満の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 1 ~ 約 1 0 モル % 未満の合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 2 5 モル % 以下のその他のグリコールを含むジオール成分であり、

前記ジカルボン酸成分の合計モル % は 1 0 0 モル % であり、前記ジオール成分の合計モル % は 1 0 0 モル % である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 2 0 ~ 9 5 % の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

10

(a)

(i) 約 7 0 ~ 約 1 0 0 モル % のテレフタル酸残基、

(i i) 最大 2 0 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 3 0 モル % の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 6 0 モル % 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 4 0 モル % 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 4 0 モル % 未満の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 1 5 モル % 未満の合計ジエチレン

20

グリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 4 0 モル % 以下のその他のグリコール

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル % は 1 0 0 モル % であり、前記ジオール成分の合計モル % は 1 0 0 モル % である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1) および (2) のポリエステルは異なる、組成物である。

【 0 0 1 1 】

[0011]本開示の一実施形態は、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

30

(1) 5 ~ 8 0 % の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i) 約 7 0 ~ 約 1 0 0 モル % のテレフタル酸残基、

(i i) 最大 2 0 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 3 0 モル % の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 8 0 モル % 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 2 0 モル % 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 2 0 モル % 未満の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 1 0 モル % 未満の合計ジエチレン

40

グリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 2 0 モル % 以下のその他のグリコール

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル % は 1 0 0 モル % であり、前記ジオール成分の合計モル % は 1 0 0 モル % である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 2 0 ~ 9 5 % の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 7 0 ~ 約 1 0 0 モル % のテレフタル酸残基、

50

(i i) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル%の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 70 モル%以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 30 モル%未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 30 モル%未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 15 モル%未満の合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 30 モル%以下のその他のグリコール

10

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル%は 100 モル%であり、前記ジオール成分の合計モル%は 100 モル%である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1) および (2) のポリエステルは異なる、組成物である。

【 0012 】

[0012]本開示の一実施形態は、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 80 %の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

20

(i) 約 70 ~ 約 100 モル%のテレフタル酸残基、

(i i) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル%の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 85 モル%以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 15 モル%未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 15 モル%未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 5 モル%未満の合計ジエチレングリコール残基

30

のうちの 1 つまたは複数を含む約 15 モル%以下のその他のグリコール

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル%は 100 モル%であり、前記ジオール成分の合計モル%は 100 モル%である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 20 ~ 95 %の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル%のテレフタル酸残基、

(i i) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル%の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基

40

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 60 モル%以上のエチレングリコール残基、ならびに

(i) ネオペンチルグリコール残基、

(i i) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、および

(i i i) インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、最終ポリエステル組成物中にジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 40 モル%以下のその他のグリコール

を含むジオール成分

を含み、

50

前記ジカルボン酸成分の合計モル％は 100 モル％であり、前記ジオール成分の合計モル％は 100 モル％である、非晶質ポリエステルと
を含み、(1) および (2) のポリエステルは異なる、組成物である。

【0013】

[0013]本開示の一実施形態は、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 80 % の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル％のテレフタル酸残基、

(ii) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル％の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

(i) 約 0 ~ 約 30 モル％のネオペンチルグリコール残基、

(ii) 約 0 ~ 約 30 モル％未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、および

(iii) ジエチレングリコール残基

を含み、グリコール成分の残部は、

(iv) エチレングリコール残基、および

(v) 必要に応じて 0.1 ~ 20 モル％の少なくとも 1 種の変性用グリコール残基を含む、ジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル％は 100 モル％であり、前記グリコール成分の合計モル％は 100 モル％である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 20 ~ 95 % の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル％のテレフタル酸残基、

(ii) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル％の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

(i) 約 0 ~ 約 40 モル％のネオペンチルグリコール残基、

(ii) 約 0 ~ 約 40 モル％未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、および

(iii) インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、ジエチレングリコール残基

を含み、グリコール成分の残部は、

(iv) エチレングリコール残基、および

(v) 0 ~ 20 モル％、または 0 ~ 10 モル％、または 0 ~ 5 モル％の少なくとも 1 種の変性用グリコール残基

を含む、ジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル％は 100 モル％であり、前記グリコール成分の合計モル％は 100 モル％である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1) および (2) のポリエステルは異なる、組成物である。

【0014】

[0014]本開示の他の実施形態において、ブレンド組成物は約 200 ~ 約 255 の範囲の結晶融点を有する。

【0015】

[0015]本開示の他の実施形態において、上記のブレンドは、約 220 ~ 約 230

の範囲または約 245 ~ 約 255 の範囲の結晶融点を有する。他の実施形態において、成分 (1) は約 220 ~ 約 230 の結晶融点を有する。

【0016】

[0016]本開示の一実施形態は、先の実施形態の結晶化可能なフィルムであり、このフィルムは少なくとも 1 方向に延伸され、延伸されたフィルムは、200 以上の歪み誘起結晶の融点を有する。

【0017】

[0017]本開示の一実施形態は、(1) ある組成範囲においてテレフタル酸、ネオペンチルグリコール (NPG)、1,4-シクロヘキサジメタノール (CHDM)、エチレングリコール (EG) およびジエチレングリコール (DEG) の残基を含む少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステル、ならびに (2) ある組成範囲において、テレフタル酸、ネオペンチルグリコール (NPG)、1,4-シクロヘキサジメタノール (CHDM)、エチレングリコール (EG)、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール (TMCD) およびジエチレングリコール (DEG) の残基を含む少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルを含むポリエステル組成物のブレンドを含む、熱成形された、または熱成形性のフィルムもしくはシートである。

【0018】

[0018]本開示の一実施形態は、結晶化可能なポリエステルブレンド組成物を含む熱成形された、または熱成形性のフィルムもしくはシートに関する。一実施形態において、熱成形された、または熱成形性のフィルムもしくはシートは、(a) 5 ~ 95 重量%の結晶化可能なポリエステル組成物、および (b) 5 ~ 95 重量%の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステル組成物を含む、結晶化可能なポリエステルブレンド組成物を含む。

【0019】

[0019]本開示の一実施形態は、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物を含む、厚さが約 0.25 mm ~ 約 6.4 mm の熱成形シートであって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 80% の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、
(1) 結晶化可能なポリエステルは、(a) ジカルボン酸成分および (b) または (b')

(a) ジカルボン酸成分は、

(i) 約 70 ~ 約 100 モル% のテレフタル酸残基、

(ii) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル% の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b) または (b') のいずれかから選択されるジオール成分を含み、

(b) は、

75 モル% 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 25 モル% 未満のネオペンチルグリコール残基、

(ii) 約 0 ~ 約 25 モル% 未満の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基、

(iii) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 10 モル% 未満の合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 25 モル% 以下のその他のグリコール

を含むジオール成分であり、

前記ジカルボン酸成分の合計モル% は 100 モル% であり、前記ジオール成分の合計モル% は 100 モル% であり、

(b') は、

約 75 モル% 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0.1 ~ 約 24 モル% 未満のネオペンチルグリコール残基、

(ii) 約 0.1 ~ 約 24 モル% 未満の 1,4-シクロヘキサジメタノール残基

10

20

30

40

50

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 1 ~ 約 1 0 モル%未満の合計ジエチレングリコール残基
 のうちの 1 つまたは複数を含む約 2 5 モル%以下のその他のグリコール
 を含むジオール成分であり、
 前記ジカルボン酸成分の合計モル%は 1 0 0 モル%であり、前記ジオール成分の合計モル
 %は 1 0 0 モル%である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 2 0 ~ 9 5 %の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 7 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基、

10

(i i) 最大 2 0 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 3 0 モル%の芳香族および / また
 は脂肪族ジカルボン酸残基
 を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 6 0 モル%以上のエチレングリコール残基、および

[0020]

(i) 約 0 ~ 約 4 0 モル%未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 4 0 モル%未満の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中約 0 ~ 約 1 5 モル%未満の合計ジエチレング
 リコール残基

20

のうちの 1 つまたは複数を含む約 4 0 モル%以下のその他のグリコール
 を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル%は 1 0 0 モル%であり、前記ジオール成分の合計モル
 %は 1 0 0 モル%である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1) および (2) のポリエステルは異なる、熱成形シートである。

【 0 0 2 0 】

[0021]本開示の一実施形態は、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組
 成物を含む、厚さが約 0 . 2 5 mm ~ 約 6 . 4 mmの熱成形シートであって、前記ブレ
 ンドは、

30

(1) 5 ~ 8 0 %の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i) 約 7 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基、

(i i) 最大 2 0 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 3 0 モル%の芳香族および / また
 は脂肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 8 0 モル%以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 2 0 モル%未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 2 0 モル%未満の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基、お
 よび

40

(i i i) インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、最終ポリエステル組成
 物中に約 0 ~ 約 1 0 モル%未満の合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 2 0 モル%以下のその他のグリコール

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル%は 1 0 0 モル%であり、前記ジオール成分の合計モル
 %は 1 0 0 モル%である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 2 0 ~ 9 5 %の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

50

(i) 約 70 ~ 約 100 モル % のテレフタル酸残基、
 (i i) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル % の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基
 を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 70 モル % 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 30 モル % 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 30 モル % 未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 15 モル % 未満の合計ジエチレングリコール残基

10

のうちの 1 つまたは複数を含む約 30 モル % 以下のその他のグリコール
 を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル % は 100 モル % であり、前記ジオール成分の合計モル % は 100 モル % である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1) および (2) のポリエステルは異なる、熱成形シートである。

【 0021 】

[0022] 本開示の一実施形態は、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物を含む、厚さが約 0.25 mm ~ 約 6.4 mm の熱成形シートであって、前記ブレンドは、

20

(1) 5 ~ 80 % の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル % のテレフタル酸残基、

(i i) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル % の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基
 を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 80 モル % 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 15 モル % 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 15 モル % 未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

30

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 5 モル % 未満の合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 15 モル % 以下のその他のグリコール
 を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル % は 100 モル % であり、前記ジオール成分の合計モル % は 100 モル % である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 20 ~ 95 % の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル % のテレフタル酸残基、

40

(i i) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル % の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基
 を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 60 モル % 以上のエチレングリコール残基、および

(i) ネオペンチルグリコール残基、

(i i) 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 40 モル % 以下のその他のグリコール
 を含む、ジオール成分

50

を含み、
前記ジカルボン酸成分の合計モル％は 100 モル％であり、前記ジオール成分の合計モル％は 100 モル％である、非晶質ポリエステルと
を含み、(1) および (2) のポリエステルは異なる、熱成形シートである。

【0022】

[0023]本開示の一実施形態は、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物を含む、厚さが約 0.25 mm ~ 約 6.4 mm である熱成形シートであって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 80 % の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル％のテレフタル酸残基、

(ii) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル％の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基
を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

(i) 約 0 ~ 約 30 モル％のネオペンチルグリコール残基、

(ii) 約 0 ~ 約 30 モル％未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、および

(iii) ジエチレングリコール残基

を含み、グリコール成分の残部は、

(iv) エチレングリコール残基、および

(v) 任意選択的に、0.1 ~ 10 モル％の少なくとも 1 種の変性用グリコール残基

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル％は 100 モル％であり、前記ジオール成分の合計モル％は 100 モル％である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 20 ~ 95 % の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル％のテレフタル酸残基、

(ii) 最大 20 個の炭素原子を有する約 0 ~ 約 30 モル％の芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基
を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

(i) 約 0 ~ 約 40 モル％のネオペンチルグリコール残基、

(ii) 約 0 ~ 約 40 モル％未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、および

(iii) ジエチレングリコール残基を含み、グリコール成分の残部は、

(iv) エチレングリコール残基、および

(v) 任意選択的に、0.1 ~ 10 モル％の少なくとも 1 種の変性用グリコール残基

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル％は 100 モル％であり、前記ジオール成分の合計モル％は 100 モル％である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1) および (2) のポリエステルは異なる、熱成形シートである。

【0023】

[0024]ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 80 % の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

10

20

30

40

50

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル% のテレフタル酸残基、

(i i) 約 0 ~ 約 30 モル% の最大 20 炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b) または (b ') のいずれかから選択されるジオール成分を含み、

(b) は、

約 75 モル% 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 25 モル% 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 25 モル% 未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 10 モル% 未満の合計ジエチレングリコール残基

の 1 つまたは複数を含む約 25 モル% 以下のその他のグリコール

を含むジオール成分であり、

前記ジカルボン酸成分の合計モル% は 100 モル% であり、ジオール成分の合計モル% は 100 モル% であり；

(b ') は、

約 75 モル% 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0.1 ~ 約 24 モル% 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0.1 ~ 約 24 モル% 未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 1 ~ 約 10 モル% 未満の合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含むその他の約 25 モル% 以下のグリコール

を含むジオール成分であり、

前記ジカルボン酸成分の合計モル% は 100 モル% であり、前記ジオール成分の合計モル% は 100 モル% であり、

(2) 20 ~ 95 % の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル% のテレフタル酸残基；

(i i) 約 0 ~ 約 30 モル% の最大 20 炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 60 モル% 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 40 モル% 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 40 モル% 未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 15 モル% 未満の合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 40 モル% 以下のその他のグリコール

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル% は 100 モル% であり、前記ジオール成分の合計モル% は 100 モル% である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1) および (2) は異なる、組成物である。

【 0024 】

[0025] 一実施形態において、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 80 % の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

10

20

30

40

50

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル % のテレフタル酸残基、

(i i) 約 0 ~ 約 30 モル % の最大 20 炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基
を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 80 モル % 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 20 モル % 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 20 モル % 未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 10 モル % 未満の合計ジエチレングリコール残基
の 1 つまたは複数を含む約 20 モル % 以下のその他のグリコール
を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル % は 100 モル % であり、ジオール成分の合計モル % は 100 モル % である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 20 ~ 95 % の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル % のテレフタル酸残基、

(i i) 約 0 ~ 約 30 モル % の最大 20 炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基
を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 70 モル % 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 30 モル % 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 30 モル % 未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 15 モル % 未満の合計ジエチレングリコール残基
のうちの 1 つまたは複数を含む約 30 モル % 以下のその他のグリコール
を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル % は 100 モル % であり、前記ジオール成分の合計モル % は 100 モル % である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1) および (2) は異なる、組成物である。

【 0025 】

[0026] 一実施形態において、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 80 % の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i) 約 70 ~ 約 100 モル % のテレフタル酸残基、

(i i) 約 0 ~ 約 30 モル % の最大 20 炭素原子を有する芳香族および / または脂肪族ジカルボン酸残基
を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約 85 モル % 以上のエチレングリコール残基、および

(i) 約 0 ~ 約 15 モル % 未満のネオペンチルグリコール残基、

(i i) 約 0 ~ 約 15 モル % 未満の 1, 4 - シクロヘキサジメタノール残基、

(i i i) 最終ポリエステル組成物中に約 0 ~ 約 5 モル % 未満の合計ジエチレングリコール残基

のうちの 1 つまたは複数を含む約 15 モル % 以下のその他のグリコール

50

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル％は100モル％であり、ジオール成分の合計モル％は100モル％である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 20～95％の少なくとも1種の実質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約70～約100モル％のテレフタル酸残基、

(ii) 約0～約30モル％の最大20炭素原子を有する芳香族および/または脂

肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

約60モル％以上のエチレングリコール残基、および

(i) ネオペンチルグリコール残基、

(ii) 1,4-シクロヘキサジメタノール残基、

(iii) 最終ポリエステル組成物中のジエチレングリコール残基

のうちの1つまたは複数を含む約40モル％以下のその他のグリコール

を含むジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル％は100モル％であり、前記ジオール成分の合計モル％は100モル％である、非晶質ポリエステルと

を含み、(1)および(2)は異なる、組成物が提供される。

【0026】

[0027]—実施形態において、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物であって、前記ブレンドは、

(1) 5～80％の少なくとも1種の実質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約70～約100モル％のテレフタル酸残基；

(ii) 約0～約30モル％の最大20炭素原子を有する芳香族および/または脂

肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

(i) 約0～約30モル％のネオペンチルグリコール残基、

(ii) 約0～約30モル％未満の1,4-シクロヘキサジメタノール残基、

(iii) ジエチレングリコールの残基

を含み、グリコール成分の残部は、

(iv) エチレングリコールの残基、および

(v) 任意選択的に、0.1～10モル％の少なくとも1種の変性用グリコールの

残基

を含む、ジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル％は100モル％であり、前記グリコール成分の合計モル％は100モル％である、結晶化可能なポリエステルと、

(2) 20～95％の少なくとも1種の実質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約70～約100モル％のテレフタル酸残基、

(ii) 約0～約30モル％の最大20炭素原子を有する芳香族および/または脂

肪族ジカルボン酸残基を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

(i) 約0～約40モル％のネオペンチルグリコール残基、

(ii) 約0～約40モル％未満の1,4-シクロヘキサジメタノール残基、

10

20

30

40

50

(i i i) ジエチレングリコールの残基
 を含み、グリコール成分の残部は、
 (i v) エチレングリコールの残基、および
 (v) 任意選択的に、または 0 . 1 ~ 1 0 モル%の少なくとも 1 種の変性用グリ
 コールの残基
 を含む、ジオール成分
 を含み、
 前記ジカルボン酸成分の合計モル%は 1 0 0 モル%であり、前記ジオール成分の合計モル
 %は 1 0 0 モル%であり、(1) および (2) は異なる、組成物が提供される。

【 0 0 2 7 】

10

[0028]本発明の一実施形態において、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可
 能な組成物であって、前記ブレンドは、

(1) 5 ~ 8 0 % の少なくとも 1 種の結晶化可能なポリエステルであって、

(a)

(i) 約 7 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基；

(i i) 約 0 ~ 約 3 0 モル%の最大 2 0 炭素原子を有する芳香族および / または脂
 肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

(i) 約 0 ~ 約 3 0 モル%のネオペンチルグリコール残基；

20

(i i) 約 0 ~ 約 3 0 モル%未満の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール残基；

(i i i) インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、ジエチレングリコール
 の残基

を含み、グリコール成分の残部は、

(i v) エチレングリコールの残基、および

(v) 任意選択的に、0 . 1 ~ 2 0 モル%、または 0 . 1 ~ 1 0 モル%、または 0
 . 1 ~ 5 モル%の少なくとも 1 種の変性用グリコールの残基

を含む、ジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル%は 1 0 0 モル%であり、前記グリコール成分の合計モ
 ル%は 1 0 0 モル%であり、結晶性ポリエステル組成物の結晶化融点は 2 0 0 を超える
 、結晶化可能なポリエステルと、

30

(2) 2 0 ~ 9 5 % の少なくとも 1 種の非晶質ポリエステルであって、

(a)

(i) 約 7 0 ~ 約 1 0 0 モル%のテレフタル酸残基；

(i i) 約 0 ~ 約 3 0 モル%の最大 2 0 炭素原子を有する芳香族および / または脂
 肪族ジカルボン酸残基

を含むジカルボン酸成分、ならびに

(b)

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

40

(i i) 約 0 ~ 約 1 0 0 モル%、約 0 . 0 1 ~ 約 1 0 0 モル%、または約 1 ~ 約 1
 0 0 モル%、または約 5 5 ~ 9 9 . 9 9 モル%、または約 2 5 ~ 4 0 モル%、または約 5
 5 ~ 9 9 モル%、または約 6 0 ~ 8 5 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール (C
 H D M) 残基、

(i i i) 約 0 ~ 約 4 5 モル%、0 . 0 1 ~ 4 5 モル%、または約 1 ~ 約 4 5 モル
 %、または約 1 5 ~ 約 4 0 モル%の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロプタ
 ンジオール (T M C D) 残基、

(i v) インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、約 0 ~ 約 4 0 モル%、0

50

、 0 1 ~ 4 0 モル % のジエチレングリコール (D E G) 残基
を含み、グリコール成分の残部は、

(v) 任意選択的にエチレングリコールの残基、

(v i) 任意選択的に、約 0 ~ 約 1 0 モル % の少なくとも 1 種のその他の変性用グリコールの残基 (上記の (i) - (v) に記載されず)

を含む、ジオール成分

を含み、

前記ジカルボン酸成分の合計モル % は 1 0 0 モル % であり、前記グリコール成分の合計モル % は 1 0 0 モル % であり、非晶質ポリエステル組成物の結晶化融点は 1 7 0 未満である、非晶質ポリエステルと

を含む、組成物が提供される。

【 0 0 2 8 】

【 0 0 2 9 】—実施形態において、先の実施形態の非晶質ポリエステルは、以下の量のうちのいずれかのグリコール残基を含むことができる： 1 5 ~ 4 0 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 6 0 ~ 8 5 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール； 2 0 ~ 4 0 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 6 0 ~ 8 0 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール； 2 0 ~ 3 5 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 6 5 ~ 8 0 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール； 2 0 ~ 3 0 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 7 0 ~ 8 0 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール； 3 0 ~ 4 0 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 6 0 ~ 7 0 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール； 2 0 ~ 2 5 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 7 5 ~ 8 0 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール；ならびに 3 0 ~ 3 5 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 6 5 ~ 7 0 モル % の 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール。本発明の一実施形態において、本発明において有用なポリエステルは、 7 0 ~ 1 0 0 モル % 、または 8 0 ~ 1 0 0 モル % 、または 9 0 ~ 1 0 0 モル % の量のテレフタル酸、イソフタル酸またはそれらの混合物の二酸残基を含むことができる。

【 0 0 2 9 】

【 0 0 3 0 】—実施形態において、この上の 2 つのパラグラフであるパラグラフにおいて有用な非晶質ポリエステルは、 1 0 ~ 2 7 モル % の 2 , 2 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 3 - シクロブタンジオールおよび 7 3 ~ 9 0 モル % のエチレングリコールの量のグリコール残基を含むことができる。本発明の一実施形態において、本発明において有用なポリエステルは、 7 0 ~ 1 0 0 モル % 、または 8 0 ~ 1 0 0 モル % 、または 9 0 ~ 1 0 0 モル % の量のテレフタル酸、イソフタル酸またはそれらの混合物の二酸残基を含むことができる。

【 0 0 3 0 】

【 0 0 3 1 】—実施形態において、前記ブレンドが約 2 0 0 ~ 約 2 5 5 の結晶融点を有する、先の 7 つのパラグラフ中のいずれか 1 つの組成物が提供される。

【 0 0 3 2 】—実施形態において、結晶化熱を差し引いたブレンドの融解熱が約 8 . 0 を超える、先の 8 つのパラグラフ中のいずれか 1 つの組成物が提供される。

【 0 0 3 1 】

【 0 0 3 3 】—実施形態において、結晶化可能なフィルムの形態の、先の 9 つのパラグラフのうちのいずれか 1 つの組成物が提供される。

【 0 0 3 4 】—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかが提供され、ここで、フィルムの固有粘度は、 6 0 / 4 0 (重量 / 重量) のフェノール / テトラクロロエタン中、濃度 0 . 5 g / d L 、 2 5 で求めて 0 . 5 0 ~ 0 . 8 0 d L / g である。

【 0 0 3 2 】

【 0 0 3 5 】—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフ

10

20

30

40

50

ィルムのうちのいずれかが提供され、ここで、20 /分の走査速度でThermal Analyser Instrument社からのTA DSC 2920を使用して求めて、フィルムは65 ~ 80 のTgを有する。

【0033】

【0036】一実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供され、ここで、最終ポリエステル中の非晶質ポリエステルを形成する能力のある1種または複数のジオールモノマー成分のジオール含有率の総計は、合計ジオール含有率が100モル%であるとして15~40モル%である。

【0034】

【0037】一実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供され、ここで、最終ポリエステル中の非晶質ポリエステル成分を形成する能力のある1種または複数のジオールモノマー成分のジオール含有率の総計は、合計ジオール含有率が100モル%であるとして20~40モル%である。

10

【0035】

【0038】一実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供され、ここで、最終ポリエステル中の非晶質ポリエステル成分を形成する能力のある1種または複数のジオールモノマー成分のジオール含有率の総計は、合計ジオール含有率が100モル%であるとして30~40モル%である。

【0036】

【0039】一実施形態において、少なくとも1方向に延伸される、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供される。

20

【0040】一実施形態において、少なくとも1方向に延伸され、配向される、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供される。

【0037】

【0041】一実施形態において、アニールされる、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供される。

【0042】一実施形態において、そのほぼTgからTgより約15 上の温度でアニールされる、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供される。

【0038】

【0043】一実施形態において、約75 ~ 約110 の温度でアニールされる、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供される。

30

【0044】一実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供され、ここで、結晶化可能なポリエステル成分における1,4-シクロヘキサジメタノールおよびネオペンチルグリコールの残基のジオール含有率の総計は、最終ポリエステル中の合計ジオール含有率が100モル%であるとして4~15モル%である。

【0039】

【0045】一実施形態において、少なくとも1方向に延伸され、延伸されたフィルムが200 以上の歪み誘起結晶の融点を有する、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供される。

40

【0040】

【0046】一実施形態において、水中に85 で10秒間浸漬すると、主収縮方向に60%以上の収縮を有する、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供される。

【0041】

【0047】一実施形態において、水中に85 で10秒間浸漬すると主収縮方向に50%以上の収縮を有する、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムの中のいずれかが提供される。

【0042】

50

[0048]—実施形態において、水中に85で10秒間浸漬すると、主収縮方向に40%以上の収縮を有する、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかが提供される。

【0043】

[0049]—実施形態において、5MPa以上の収縮力を有する、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかが提供される。

[0050]—実施形態において、1つまたは複数の方向に配向される、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかが提供される。

【0044】

[0051]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかが提供され、これは、約50～400ミクロンの予備配向した厚さを有し、幅出機フレームで5：1～3：1の比でフィルムのTgからTg+55の温度で、厚さ約10～約80ミクロンに配向される。 10

【0045】

[0052]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかが提供され、ここで、フィルムは、水中に95で10秒間浸漬すると、主収縮方向に50～90%の量の収縮、および主収縮方向に直交する方向に10%以下の収縮を有する。

【0046】

[0053]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかを含む収縮フィルムが提供される。 20

[0054]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態のいずれかの結晶化可能なフィルムのうちのいずれかを含む延伸されたフィルムが提供される。

【0047】

[0055]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態のいずれかの結晶化可能なフィルムのうちのいずれかを含む配向フィルムが提供される。

[0056]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかを含む、製作品、成形品、容器、プラスチックボトル、ガラス瓶、包装、バッテリー、高温充填容器または工業用品に適用されるラベルまたはスリーブが提供される。 30

【0048】

[0057]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかを含む押出フィルムまたはカレンダーフィルムが提供される。

[0058]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかを含む、熱成形されたフィルムまたはシートが提供される。

【0049】

[0059]—実施形態において、先の結晶化可能なフィルムの実施形態の結晶化可能なフィルムのうちのいずれかを含む、厚さ約0.25mm～約6.4mmを有する、熱成形されたシートが提供される。

【0050】

[0060]—実施形態において、先の熱成形されたシートの実施形態のうちのいずれかの熱成形されたシートが提供され、ここで、シートの固有粘度は、60/40(重量/重量)のフェノール/テトラクロロエタン中、濃度0.5g/dL、25で求めて0.50～0.80dL/gである。 40

【0051】

[0061]—実施形態において、先の熱成形されたシートの実施形態のうちのいずれかの熱成形されたシートが提供され、ここで、シートは、20/分の走査速度でThermal Analyser Instrument社からのTADSC 2920を使用して求めて、フィルムは65～120のTgを有する。

【0052】

[0062]—実施形態において、先の熱成形されたシートの実施形態のうちのいずれかの熱成形されたシートが提供され、ここで、最終ポリエステル中の非晶質ポリエステルを形成する能力のある1種または複数のジオールモノマー成分のジオール含有率の総計は、合計ジオール含有率が100モル%であるとして15～90モル%である。

【0053】

[0063]—実施形態において、少なくとも1方向に延伸される、先の熱成形されたシートのうちのいずれかの熱成形されたシートが提供される。

[0064]—実施形態において、少なくとも1方向に延伸、配向される、先の熱成形されたシートの実施形態のうちのいずれかの熱成形されたシートが提供される。

【0054】

[0065]—実施形態において、アニールされる、先の熱成形されたシートの実施形態のうちのいずれかの熱成形されたシートが提供される。

[0066]—実施形態において、そのほぼT_gからT_gより約15 上の温度でアニールされる、先の熱成形されたシートの実施形態のうちのいずれかの熱成形されたシートが提供される。

【0055】

[0067]—実施形態において、約75 ～約110 の温度でアニールされる、先の熱成形されたシートの実施形態のうちのいずれかの熱成形されたシートが提供される。

[0068]—実施形態において、先の熱成形されたシートの実施形態のうちのいずれかの熱成形されたシートが提供され、ここで、最終ポリエステル中の1,4-シクロヘキサジメタノールおよびネオペンチルグリコールの残基のジオール含有率の結晶化可能なポリエステル成分総計は、合計ジオール含有率が100モル%であるとして4～15モル%である。

【0056】

[0069]—実施形態において、先の熱成形されたシートの実施形態の熱成形されたシートのうちのいずれかを含む、またはそれから調製された成型または成形された用品が提供される。

【0057】

[0070]—実施形態において、先の熱成形されたシートの実施形態の熱成形されたシートのうちのいずれかを含む、またはそれから調製された、医療機器梱包材、医療関連梱包材、健康管理用品梱包材、商業食品供給梱包材、トレイ、容器、食品皿、タンブラー、収納箱、ボトル、調理器具、ミキシングボウル、家庭用品、水ボトル、野菜庫トレイ、洗浄機部品、冷蔵庫部品、真空掃除機部品、眼科用レンズおよびフレームまたは玩具が提供される。

【0058】

[0071]—実施形態において、先に記載のブレンドまたは組成物の実施形態のうちのいずれかのブレンドまたは組成物のいずれか1つに定義されたような、リサイクルされたポリ(エチレンテレフタレート)薄片を含み、少なくとも約0.1重量パーセントの少なくとも1種のリサイクルされた結晶化可能な組成物をそれと混合した、ポリエステルのリサイクル流れが提供される。

【0059】

[0072]—実施形態において、本明細書において記載の任意のポリエステルのリサイクル流れの実施形態におけるポリエステルのリサイクル流れが提供され、ここで、前記流れは、「ラベルおよび封止を備える透明なPET用品のための重要な指示要綱」“Critical Guidance Protocol for Clear PET Articles with Labels and Closures”（日付2019年4月11日、文書No. PET-CG-02）に合格する。

【0060】

[0073]本開示の一実施形態は、先の実施形態のうちのいずれかの結晶化可能な組成物のブレンドを含む、押出フィルムまたはカレンダーフィルムである。

10

20

30

40

50

[0074]本開示の一実施形態は、先の実施形態のうちのいずれかのシートを含むまたはそれから調製された成型、熱成形または成形された用品である。

【0061】

[0075]本開示の一実施形態は、先の実施形態のうちのいずれかの熱成形されたまたは熱成形性シートを含む、またはそれから調製された、医療機器梱包材、医療関連梱包材、健康管理用品梱包材、商業食品供給梱包材、トレイ、容器、食品皿、タンブラー、収納箱、ボトル、調理器具、ミキシングボウル、家庭用品、水ボトル、野菜庫トレイ、洗浄機部品、冷蔵庫部品、真空掃除機部品、眼科用レンズおよびフレームまたは玩具である。

【0062】

[0076]本開示の一実施形態は、先の請求項のうちのいずれかの熱成形された、または熱成形性シートを含む、またはそれから調製された製作品である。 10

[0077]本開示の一実施形態は、A. ポリエステルフィルムまたはシートを加熱するステップと；B. 熱軟化したフィルムまたはシートに空気圧力、真空および/または物理的圧力を印加するステップと；C. 真空または圧力によってシートを型形状に順応させるステップと；D. 熱成形された部品を冷却するステップと、E. 型から熱成形された部品または用品を取り出すステップを含む、先の実施形態のうちのいずれかの熱成形されたフィルムまたはシートを製造する方法である。

【0063】

[0078]プラスチックリサイクル業者協会 (The Association for Plastic Recyclers) (APR) は、材料が現在のリサイクルプロセス (PET-CG-02) に適合するかどうか測定するための試験を確立している。その試験において、ラベル (最小3重量%) およびボトルは1/4" から1/2" の薄片サイズに粉碎される。次いで、ボトル薄片は、50:50でラベルのない対照ボトル薄片とブレンドされる。次いで、1.2%以下のPETがラベル付きで持ち越させる条件で試料は湿式分級される。薄片は、0.3%のトリトンX-100、および1.0%の苛性ソーダで88で15分間洗浄される。次いで、浮遊性物質を全て除去した後に、薄片は水で洗浄され、次いで、濾過して過剰水を除去する。前と全く同様に、薄片は再び湿式分級される。次に0.91kg (2ポンド) の洗浄済みの薄片を各洗浄済み試料としてテフロンライニングした焼成皿に入れ、薄片を3.8cm (1.5インチ) の層厚まで加える。薄片が入っている皿を208の循環オープン内に1時間~半時間置く。薄片は冷却され、0.169cm (0.0625インチ) の開口部を有する篩いを通す。材料が篩いを通すなら、この材料は凝集しておらず、したがって大きくなり過ぎて篩いを通すことができないということではない。この試験に続いて、薄片の品質を保証するための押出/ペレット化および成型の各ステップを行う。 20 30

【0064】

[0079]本開示の結晶化可能なブレンド組成物は、この組成物が追加の分離ステップを必要とせずに、リサイクルの流れでPETを伴うことができる範囲で、PETリサイクルの流れの有利な成分を提供する。したがって、本開示の一実施形態において、リサイクルされたポリエチレンテレフタレート薄片を含み、少なくとも約0.1重量%の本開示の結晶化可能なブレンドをそれと混合した、ポリエステルリサイクルの流れが提供される。別の実施形態において、前記流れは "Critical Guidance Protocol for Clear PET Articles with Labels and Closures" (日付2019年4月11日、文書No. PET-CG-02) に合格する。 40

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】[0080]図1は、樹脂1および樹脂2で作製されたブレンドについて、結晶化度に対するPET凝集率(%)を示す。

【図2】[0081]図2は、樹脂2および樹脂3で作製されたブレンドについて、結晶化度に対するPET凝集率(%)を示す。

【発明を実施するための形態】

【0066】

[0082]本開示のある実施形態および作業例の以下の詳細な説明を参照して、本開示はより容易に理解することができる。本開示の目的に従って、本開示のある実施形態は、本発明の要旨に説明され、さらに本明細書に以下のように説明されている。また、本開示のその他の実施形態が本明細書に説明されている。

【0067】

[0083]熱収縮性プラスチックフィルムは、複数の物体と一緒に保持するための被覆材として、またボトル、缶および他の種類の容器の外側の包装材として使用される。例えば、このようなフィルムは、製品のラベル貼付、保護、包装または価値の向上、およびその他の理由を目的として、ボトルの蓋、首部、肩部、胴部またはボトル全体の被覆に使用される。さらに、このようなフィルムは、箱、ボトル、板、棒またはノートなどの物体を群として一緒に包装するための被覆材として使用でき、このようなフィルムはまた、包装材として密接に付着することができる。上述の使用では、フィルムの収縮性および内部収縮応力を活用している。

【0068】

[0084]歴史的に、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルムは、収縮フィルム市場の主流であった。しかし、ポリエステルフィルムはPVCフィルムと関連する環境問題を抱えていないために、ポリエステルフィルムは有意な代替品となってきた。ポリエステル収縮フィルムは、理想的にPVCフィルムと非常に類似した特性を備えているので、ポリエステルは「落とし込み（drop-in）」フィルム方式の代替品として機能でき、既存の熱収縮トンネル設備で加工することができる。複製品に対して望まれるPVCフィルムの特性には、（1）比較的低い収縮開始温度、（2）温度が上昇するにつれて徐々に制御された方式で増加する合計収縮、（3）下にある容器の潰れを防ぐための低い収縮力、（4）高い合計収縮（例えば50%以上）、および（5）収縮の前後でのフィルムの無益な引き裂けおよび分裂を防ぐための固有のフィルム靱性が挙げられる。

【0069】

[0085]熱収縮性フィルムは、この用途で使用するためには、使用基準に対し様々な適合性を満たす必要がある。フィルムは頑丈であり、制御された方式で収縮し、中身を潰すことなくボトルにそれ自体を保持するのに十分な収縮力を提供する必要がある。さらに、これらのラベルは、ポリエステル容器に適用される場合、ペットボトルのリサイクルプロセスを妨げてはならない。実際のところ、ラベルもまたリサイクル可能であり、追加の取り扱い要件が発生せずに、または新しい環境問題を発生することなく、ボトル全体がリサイクルできて新規の製品に変換できるのであれば、有利なこととなる。熱収縮フィルムは、ある範囲の材料需要を満たすために、様々な原材料から製造されている。本開示は、ポリエステル収縮フィルムからなるラベルのリサイクル性を改善する、あるモノマーとの組み合わせを含むポリエステルのブレンドによりもたらされる、類のない、予想外の効果を説明している。

【0070】

[0086]収縮フィルム組成物は、食品、飲料、パーソナルケア、家庭用品などの収縮フィルムラベルとして商業的に使用されている。しばしば、これらの収縮フィルムは、透明なポリエチレンテレフタレート（PET）ボトルまたは容器と組み合わせて使用される。その後、包装全体（ボトルとラベル）はリサイクルプロセスに入れられる。典型的なリサイクルセンターでは、組成と密度が類似することにより、PETおよび収縮フィルム材料は、プロセスの最後には混在してしまうおそれがある。PET薄片の乾燥は、リサイクルプロセス中にPETと共に残る残留水を除去するために必要である。典型的には、PETは200を超える温度で乾燥される。これらの温度では、典型的なポリエステル収縮フィルム樹脂は、軟化して粘着性になり、PET薄片と共に凝集塊を形成することが多い。これらの凝集塊は、その後の加工の前に除去する必要がある。これらの凝集塊は、このプロセスからのPET薄片の収率を低減させるので、追加の取り扱いステップが必要となる

10

20

30

40

50

【0071】

【0087】収縮フィルムのポリエステル樹脂ブレンド組成物中にある組み合わせのグリコールモノマーを含むポリエステルは、良好な収縮フィルム性能を有するフィルムを与え、さらにリサイクル中のPET薄片のリサイクルに影響を及ぼさないように結晶化可能であることが見出された。これらの結晶化可能な収縮フィルム樹脂ブレンドは、PETボトルと共に加工することができ、リサイクルプロセスの終了後にリサイクル可能なPET薄片の一成分となる。結晶化可能なポリエステルブレンド組成物中の各組成物（非晶質組成物および結晶化可能な組成物）での特定の組み合わせのグリコールモノマーの選択およびその量は、良好な収縮フィルム特性を備えるフィルムを製造し、結晶化可能なフィルムを製造するのに重要であることが見出された。 10

【0072】

【0088】本明細書で使用される用語「ポリエステル」は、「コポリエステル」を包含するように意図され、1種または複数の二官能性カルボン酸および/または多官能性カルボン酸を1種または複数の二官能性ヒドロキシル化合物および/または多官能性ヒドロキシル化合物、例えば分岐剤と反応させて調製される合成ポリマーを意味すると理解される。一般に、二官能性カルボン酸はジカルボン酸であってもよく、二官能性ヒドロキシル化合物は二価アルコール、例えばグリコールおよびジオールであってもよい。本明細書で使用される用語「グリコール」は、限定はされないが、ジオール、グリコール、および/または多官能性ヒドロキシル化合物、例えば分岐剤を包含する。代替として、二官能性カルボン酸は、ヒドロキシカルボン酸、例えばp-ヒドロキシ安息香酸であってもよく、二官能性ヒドロキシル化合物は、2個のヒドロキシル置換基を保持する芳香核、例えばヒドロキノンを含んでもよい。本明細書で使用される用語「残基」は、対応するモノマーからの重縮合および/またはエステル化反応によってポリマー中に組み込まれた任意の有機構造を意味する。本明細書で使用される用語「繰り返し単位」は、エステル基を介して結合したジカルボン酸残基およびジオール残基を有する有機構造を意味する。したがって、例えばジカルボン酸残基は、ジカルボン酸モノマーまたはその関連する酸ハロゲン化物、エステル、塩、無水物、および/またはそれらの混合物に由来してもよい。さらに、本明細書で使用される用語「二酸」は、多官能性酸、例えば分岐剤を含む。したがって、本明細書で使用される用語「ジカルボン酸」は、ジカルボン酸、ならびに関連する酸ハロゲン化物、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物、および/またはそれらの混合物など、ジオールとの反応過程でポリエステルを得るのに有用な任意のジカルボン酸誘導体を包含するよう意図される。本明細書で使用される用語「テレフタル酸」は、テレフタル酸自体とその残基、ならびに関連する酸ハロゲン化物、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物、および/またはそれらの混合物もしくはそれらの残基など、ジオールとの反応プロセスでポリエステルを得るのに有用な任意のテレフタル酸誘導体を包含するよう意図される。 20 30

【0073】

【0089】本開示で用いられるポリエステルは、典型的には、実質的に等しい割合で反応し、対応する残基としてポリエステルポリマーに組み込まれる、ジカルボン酸とジオールから調製することができる。したがって、本開示のポリエステルは、繰り返し単位の合計モルが100モル%に等しくなるように、実質的に等モル割合の酸残基（100モル%）とジオール（および/または多官能性ヒドロキシル化合物）残基（100モル%）を含んでもよい。したがって、本開示で示されるモル百分率は、酸残基の合計モル、ジオール残基の合計モル、または繰り返し単位の合計モルに基づくことができる。例えば、合計酸残基に基づいて10モル%のイソフタル酸を含むポリエステルは、そのポリエステルが合計100モル%の酸残基のうち10モル%のイソフタル酸残基を含むことを意味する。すなわち、それぞれの100モルの酸残基中に10モルのイソフタル酸残基が存在する。別の例では、合計ジオール残基に基づいて25モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むポリエステルは、そのポリエステルが合計100モル%のジオール残基のうち25 40 50

モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノール残基を含むことを意味する。すなわち、それぞれの100モルのジオール残基中に25モルの1, 4-シクロヘキサジメタノール残基が存在する。

【0074】

[0090]ある実施形態において、テレフタル酸またはそのエステル、例えば、テレフタル酸ジメチルまたはテレフタル酸残基とそのエステルとの混合物は、本開示で有用なポリエステルを形成するのに用いられるジカルボン酸成分の一部または全体を構成することができる。ある実施形態において、テレフタル酸残基は、本開示で有用なポリエステルを形成するのに用いられるジカルボン酸成分の一部または全体を構成することができる。この開示の目的について、用語「テレフタル酸」および「テレフタル酸ジメチル」は、本明細書では互換的に使用される。一実施形態において、テレフタル酸ジメチルは、本開示で有用なポリエステルを製造するのに用いられるジカルボン酸成分の一部または全体である。実施形態において、70~100モル%；または80~100モル%；または90~100モル%；または99~100モル%；または100モル%のテレフタル酸および/またはテレフタル酸ジメチルおよび/またはそれらの混合物が使用されてもよい。

10

【0075】

[0091]テレフタル酸に加えて、本開示で有用なポリエステルのジカルボン酸成分は、最大30モル%、最大20モル%、最大10モル%、最大5モル%、または最大1モル%の1種または複数の変性用芳香族ジカルボン酸を含むことができる。さらに別の実施形態は、0モル%の変性用芳香族ジカルボン酸を含む。したがって、存在する場合、1種または複数の変性用芳香族ジカルボン酸の量は、例えば0.01~10モル%、0.01~5モル%、0.01~1モル%を含む、これらの上記の端値の任意の範囲に及び得ることが企図される。一実施形態において、本開示で用いられてもよい変性用芳香族ジカルボン酸として、限定はされないが、最大20個の炭素原子を有し、直鎖状、パラ配向または対称になり得るものが挙げられる。本開示で用いられてもよい変性用芳香族ジカルボン酸の例としては、限定はされないが、イソフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4-、1, 5-、2, 6-、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、およびトランス-4, 4'-スチルベンジカルボン酸、ならびにそれらのエステルが挙げられる。一実施形態において、変性用芳香族ジカルボン酸はイソフタル酸である。

20

【0076】

[0092]本開示で有用なポリエステルのカルボン酸成分は、最大10モル%、例えば最大5モル%または最大1モル%の、2~16個の炭素原子を含む1種または複数の脂肪族ジカルボン酸、例えばシクロヘキサジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、および/またはドデカン二酸などのジカルボン酸でさらに変性させることができる。ある実施形態はまた、0.01~10モル%、例えば0.1~10モル%、1または10モル%、5~10モル%などの1種または複数の変性用脂肪族ジカルボン酸を含むことができる。さらに別の実施形態は、0モル%の変性用脂肪族ジカルボン酸を含む。ジカルボン酸成分の合計モル%は100モル%である。一実施形態において、アジピン酸および/またはグルタル酸は、ポリエステルの変性用脂肪族ジカルボン酸成分中に提供され、本開示で有用である。

30

40

【0077】

[0093]テレフタル酸のエステルならびにそれ以外の変性用ジカルボン酸またはそれらの対応するエステルおよび/もしくは塩が、ジカルボン酸の代わりに用いられてもよい。ジカルボン酸エステルの適切な例としては、限定はされないが、ジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジイソプロピル、ジブチルおよびジフェニルエステルが挙げられる。一実施形態において、エステルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルおよびフェニルの各エステルの少なくとも1つから選択される。

【0078】

[0094]一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、1, 4-シクロヘキサジメタノールを含むことがで

50

きる。別の実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、1, 4-シクロヘキサジメタノールおよび1, 3-シクロヘキサジメタノールを含む。シス/トランス1, 4-シクロヘキサジメタノールのモル比は、50/50~0/100、例えば40/60~20/80の範囲内で変動してもよい。

【0079】

[0095]本開示で有用な結晶化可能なポリエステル組成物および結晶化可能なポリエステルブレンド組成物のジオール成分には、限定はされないが、最終ポリエステル組成物中の1, 4-シクロヘキサジメタノール残基およびネオペンチルグリコール残基の総計が、1~30モル%、または1~25モル%、または1~20モル%、または1~15モル%、または1~10モル%、または2~30モル%、または2~25モル%、または2から20モル%、または2~15モル%、または2~10モル%、または3~30モル%、または3~25モル%、または3~20モル%、または3~15モル%、または3~10モル%、4~30モル%、または4~25モル%、4~20モル%、または4~15モル%、または4~10モル%、5~30モル%、または5~25モル%、5~20モル%、または5~15モル%、または5~10モル%、または6~30モル%、または6~25モル%、または6~20モル%、または6~15モル%、または6~10モル%、または7~30モル%、または7~25モル%、7~20モル%、または7~15モル%、または7~10モル%、または8~30モル%、または8~25モル%、または8~20モル%、または8~15モル%、または8~10モル%、または9~30モル%、または9~25モル%、または9~20モル%、または9~15モル%、または9~10モル%、または10~30モル%、または10~25モル%、または10~20モル%、または10~15モル%、または11~30モル%、または11~25モル%、または11~20モル%、または11~15モル%、または12~30モル%、または12~25モル%、または12~20モル%、または12~15モル%、または13~30モル%、または13~25モル%、または13~20モル%、または13~15モル%、または14~30モル%、または14~25モル%、または14~20モル%、または14~15モル%、または15~30モル%、または15~25モル%、または15~20モル%、または16~20モル%、または18~20モル%、または10~18モル%、または16~18モル%、または12~16モル%、または16~20モル%、または14~18モル%、または11~30モル%、または13~30モル%、または14~30モル%、または10~29モル%、または11~29モル%、または12~29モル%、または13~29モル%、または14~29モル%、または15~29モル%、または10~28モル%、または11~28モル%、または12~28モル%、または13~28モル%、または14~28モル%、または15~28モル%である組成物を含むことができる。一実施形態において、最終ポリエステル組成物中の1, 4-シクロヘキサジメタノール残基およびネオペンチルグリコール残基の総計は、4~15モル%、または2~21モル%、または2~20モル%未満、または4~20モル%、または5~18モル%、または10~21モル%、または12~21モル%であってもよく、ここでジオール成分の合計モル%は100モル%である。

【0080】

[0096]一実施形態において、本開示で有用な結晶化可能なポリエステル組成物および結晶化可能なポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0~30モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0~25モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0~17モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステ

ル組成物およびポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、5～20モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、10～20モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、10～15モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、15～25モル%のネオペンチルグリコールを含むことができる。

10

【0081】

【0097】一実施形態において、本開示で有用な結晶化可能なポリエステル組成物および結晶化可能なポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0～30モル%、または0.01～30モル%、または0～20モル%、または0.1～20モル%、または2～20モル%、または0.01～15モル%、または0.01～14モル%、または0.01～13モル%、または0.01～12モル%、または0.01～11モル%、または0.01～10モル%、または0.01～9モル%、または0.01～8モル%、または0.01～7モル%、または0.01～6モル%、または0.01～5モル%、または3～15モル%、または3～14モル%、または3～13モル%、または3～12モル%、または3～11モル%、または3～10モル%、または3～9モル%、または3～8モル%、または3～7モル%、または2～10モル%、または2～9モル%、または2～8モル%、または2～7モル%、または2～5モル%、または1～7モル%、または1～5モル%、または1～3モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール残基を含むことができる。

20

【0082】

【0098】一実施形態において、本開示で有用な結晶化可能なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物の結晶化可能なポリエステル組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0～15モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0.01～15モル%未満の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0～10モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0.01～10モル%未満の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0.01～5モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物のジオール成分は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、0～5モル%未満の1,4-シクロヘキサジメタノールを含むことができる。

30

40

【0083】

【0099】いくつかのその他のジオール残基が、加工中にインサイチューで形成されてもよいことは理解されよう。ジエチレングリコール残基の合計量は、加工中にインサイチューで形成されたか、または意図的に添加されるか、またはその両方であるかに拘わらず、本開示で有用な結晶可能なポリエステルブレンド組成物中に任意の量で、例えば、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、1～15モル%、または2～12モル%、または2～11モル%、または2～10モル%、または2～9モル%、または3～12モル%、または3～11モル%、または3～10モル%、または3～9モル%、また

50

は 4 ~ 1 2 モル %、または 4 ~ 1 1 モル %、または 4 ~ 1 0 モル %、または 4 ~ 9 モル %、または、5 ~ 1 2 モル %、または 5 ~ 1 1 モル %、または 5 ~ 1 0 モル %、または 5 ~ 9 モル % のジエチレングリコール残基が存在することができる。

【 0 0 8 4 】

[00100]一実施形態において、本開示で有用なポリエステル中に存在することができるジエチレングリコール残基の合計量は、加工中にインサイチューで形成されるか、または意図的に添加されるか、またはその両方であるかに拘わらず、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、5モル%以下、4モル%以下、または3.5モル%以下、または3.0モル%以下、または2.5モル%以下、または2.0モル%以下、または1.5モル%以下、または1.0モル%以下、または1~4モル%、または1~3モル%、または1~2モル%、または2~8モル%、または2~7モル%、または2~6モル%、または2~5モル%、または3~8モル%、または3~7モル%、または3~6モル%、または3~5モル%であってもよく、あるいはいくつかの実施形態において、意図的に添加されたジエチレングリコール残基は存在しない。ある実施形態において、ポリエステルには、変性用ジオールは添加されない。ある実施形態において、ポリエステルブレンド組成物の結晶化可能なポリエステル組成物のジエチレングリコール残基は、5モル%以下であってもよい。

10

【 0 0 8 5 】

[00101]一実施形態において、本開示で有用な結晶可能なポリエステルブレンド組成物のジオール成分は、最大45モル%、最大40モル%、最大35モル%、最大30モル%、最大25モル%、最大20モル%、または最大19モル%、または最大18モル%、または最大17モル%、また最大16モル%、または最大15モル%、または最大14モル%、または最大13モル%、または最大12モル%、または最大11モル%、または最大10モル%、または最大9モル%、または最大8モル%、または最大7モル%、または最大6モル%、または最大5モル%、または最大4モル%、または最大3モル%、または最大2モル%、または最大1モル%の1種または複数の変性用ジオール(変性用ジオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、または1,4-シクロヘキサジメタノールではないジオールとして定義される)を含むことができる。一実施形態において、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールが必要な場合には、変性用グリコールは特定のその開示において指定されないいずれかであってよい。ある実施形態において、本開示で有用なポリエステルは、10モル%以下の1種または複数の変性用ジオールを含むことができる。ある実施形態において、本開示で有用なポリエステルは、5モル%以下の1種または複数の変性用ジオールを含むことができる。ある実施形態において、本開示で有用なポリエステルは、3モル%以下の1種または複数の変性用ジオールを含むことができる。別の実施形態において、本開示で有用なポリエステルは、0モル%の変性用ジオールを含むことができる。しかしながら、いくつかのその他のジオール残部はインサイチューで形成されてもよいので、インサイチューで形成された残部の量もまた本開示の実施形態であることが企図される。

20

30

【 0 0 8 6 】

[00102]実施形態において、本明細書で定義される結晶化可能なポリエステルブレンド組成物内に使用する変性用ジオールは、使用される場合には、2~16個の炭素原子を含む。変性用ジオールの例として、限定はされないが、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、イソソルビド、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジジオール、p-キシレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール(TMCD)およびそれらの混合物が挙げられる。一実施形態において、イソソルビドが変性用ジオールである。別の実施形態において、変性用ジオールとして、限定はされないが、1,3-プロパンジオールおよび1,4-ブタンジオールのうちの少なくとも1つが挙げられる。一実施形態において、1,3-プロパンジオールおよび/または1,4-ブタンジオールを除外することができる。1,4-または1,3-ブタンジオールが使用される場合、一実施

40

50

形態において、4モル%超または5モル%超を用意することができる。一実施形態において、少なくとも1種の変性用ジオールは、5～25モル%の量で存在する1,4-ブタンジオールである。

【0087】

[00103]全ての実施形態において、ジオール成分の残部には、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、任意の量のエチレングリコール残基を含むことができる。一実施形態において、本開示で有用な結晶化可能なポリエステルブレンド組成物は、100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、50モル%以上、または55モル%以上、または60モル%以上、または65モル%以上、または70モル%以上、または75モル%以上、または80モル%以上、または85モル%以上、または90モル%以上、または95モル%以上、または50～80モル%、または55～80モル%、または60～80モル%、または50～75モル%、または55～75モル%、または60～75モル%、または65～75モル%のエチレングリコール残基を含むことができる。

10

【0088】

[00104]一実施形態において、結晶化可能なポリエステルブレンド組成物(すなわち成分(1)および(2))であってさらに以下を備える収縮フィルムが提供される：100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、1,4-シクロヘキサジメタノール残基が0.01～約10モル%の量で存在し、ジエチレングリコール残基が2～9モル%の量で存在し、ネオペンチルグリコール残基が5～30モル%の量で存在し、エチレングリコール残基が60モル%以上の量で存在する。

20

【0089】

[00105]一実施形態において、以下を含む結晶化可能なポリエステルブレンド組成物を含む収縮フィルムが提供される：100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、1,4-シクロヘキサジメタノール残基が0.01～約5モル%の量で存在し、ジエチレングリコール残基が1～9モル%の量で存在し、ネオペンチルグリコール残基が5～25モル%の量で存在し、エチレングリコール残基が60モル%以上の量で存在する。

【0090】

[00106]一実施形態において、以下を含む結晶化可能なポリエステルブレンド組成物を含む収縮フィルムが提供される：100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、1,4-シクロヘキサジメタノール残基が約10～約20モル%の量で存在し、ジエチレングリコール残基が1～10モル%の量で存在し、ネオペンチルグリコール残基が最大約1モル%の量で存在し、エチレングリコール残基が60モル%以上の量で存在する。

30

【0091】

[00107]一実施形態において、以下を含む結晶化可能なポリエステルブレンド組成物を含む収縮フィルムが提供される：100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、1,4-シクロヘキサジメタノール残基が2～7モル%の量で存在し、ジエチレングリコール残基が10モル%未満の量で存在し、ネオペンチルグリコール残基が5～20モル%の量で存在し、エチレングリコール残基が60モル%を超える量で存在する。

40

【0092】

[00108]一実施形態において、以下を含む結晶化可能なポリエステルブレンド組成物を含む収縮フィルムが提供される：100モル%であるジオール成分の合計モル%に基づいて、1,4-シクロヘキサジメタノール残基が10モル%未満の量で存在し、ジエチレングリコール残基が1～10モル%の量で存在し、ネオペンチルグリコール残基が5モル%を超える量で存在し、エチレングリコール残基が60モル%以上の量で存在する。

【0093】

[00109]一実施形態において、ポリエステルブレンド組成物中に非晶質ポリエステル組成物を形成することができる1種または複数のジオールモノマー成分の総計が、20～45モル%、または22～45モル%、または20～40モル%、または24～40モル%

50

%、または30～45モル%、または25～45モル%、または25～40モル%、または25～35モル%である収縮フィルムが提供され、ここでジオール成分含有率の合計モル%は100モル%である。

【0094】

[00110]一実施形態において、ポリエステルブレンドの非晶質ポリエステル組成物中の1,4-シクロヘキサジメタノールの残基およびネオペンチルグリコール残基の総計が、12～35モル%、または15～40モル%、または15～35モル%、または20～40モル%、または25～40モル%、または20～45モル%、または25～35モル%である収縮フィルムが提供され、ここでジオール成分の合計モル%は100モル%である。

10

【0095】

[00111]本開示の一実施形態において、以下を含むポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能なフィルムが提供される：(1)テレフタル酸残基、および0～約20モル%、または0～約17モル%、または約1～約20モル%、または約1～約17モル%、または約5～約20モル%のネオペンチルグリコール(NPG)残基、および0～約20モル%、または0～約17モル%、または約1～約20モル%、または約1～約17モル%、または約5～約20モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、および約5モル%未満のジエチレングリコール(DEG)残基を含み、残部はエチレングリコール(EG)残基である少なくとも1種の結晶化可能なポリエステル、ならびに(2)テレフタル酸残基、および0～約40モル%、または0～約30モル%、または約1～約40モル%、または約10～約20モル%、または約10～約40モル%、または約5～約30モル%のネオペンチルグリコール(NPG)、および0～約40モル%、または0～約35モル%、または約1～約30モル%、または約10～約40モル%、または約20～約40モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、および1～約15モル%、または2～約10モル%、または約5～約15モル%、または約5～約10モル%のジエチレングリコール(DEG)を含み、残部はエチレングリコール(EG)残基である少なくとも1種の非晶質ポリエステル。

20

【0096】

[00112]本発明の一実施形態において、ポリエステル組成物のブレンドを含む結晶化可能な組成物が提供され、前記ブレンドは、

30

(1)5～80%の少なくとも1種の結晶化可能なポリエステルおよび(2)20～95%の少なくとも1種の非晶質ポリエステルを含み、

(1)結晶化可能なポリエステルは、(a)ジカルボン酸成分および(b)ジオール成分を含み、

(a)ジカルボン酸成分は、

(i)約70～約100モル%のテレフタル酸残基；

(ii)約0～約30モル%の最大20炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基を含み、

(b)ジオール成分は、

(i)約0～約30モル%のネオペンチルグリコール残基；

40

(ii)約0～約30モル%未満の1,4-シクロヘキサジメタノール残基；

(iii)インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、ジエチレングリコールの残基を含み；

グリコール成分の残りは、

(iv)エチレングリコールの残基、および

(v)任意選択的に、0～20モル%、または0～10モル%、または0～5モル%の少なくとも1種の変性用グリコールの残基を含み；

ここで前記ジカルボン酸成分の合計モル%は100モル%であり、グリコール成分の合計モル%は100モル%であり、結晶性ポリエステル組成物の結晶化融点は200を超え

50

;

(2) 非晶質ポリエステルは、(a)ジカルボン酸成分および(b)ジオール成分を含み、

(a)ジカルボン酸成分は、

(i)約70～約100モル%のテレフタル酸残基；

(ii)約0～約30モル%の最大20炭素原子を有する芳香族および/または脂肪族ジカルボン酸残基を含み；

(b)ジオール成分は、

(i)約0～約40モル%、約0.01～約40モル%または約1～約40モル%の2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール(ネオペンチルグリコールまたはNPG)残基；

(ii)約0～約100モル%、約0.01～約100モル%、または約1～約100モル%、または約55～99.99モル%、または約25～40モル%、または約55～99モル%、または約60～85モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)残基；

(iii)約0～約45モル%、0.01～45モル%、または約1～約45モル%、または約15～約40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール(TMCD)残基；

(iv)インサイチューで形成されたか否かに拘わらず、約0～約40モル%、0.01～40モル%のジエチレングリコール(DEG)残基を含み；

グリコール成分の残りは、

(v)任意選択的にエチレングリコールの残基、

(vi)任意選択的に、約0～約10モル%の少なくとも1種のその他の変性用グリコールの残基(上記の(i)-(v)に記載されず)を含み；

ここで、ジカルボン酸成分の合計モル%は100モル%であり、グリコール成分の合計モル%は100モル%であり、非晶質ポリエステル組成物の結晶化融点は170未満である。

【0097】

[00113]一実施形態において、本発明において有用な非晶質ポリエステルは、15～40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび60～85モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール；20～40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび60～80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール；20～35モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび65～80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール；20～30モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび70～80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール；30～40モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび60～70モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール；20～25モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび75～80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノール；ならびに30～35モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび65～70モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールの量のグリコール残基を含むことができる。一実施形態において、本発明の、本発明において有用なポリエステルは、70～100モル%、または80～100モル%または90～100モル%のテレフタル酸、イソフタル酸またはそれらの混合物の量の二酸残基を含むことができる。

【0098】

[00114]一実施形態において、本発明において有用な非晶質ポリエステルは、10～27モル%の2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールおよび73～90モル%のエチレングリコールの量のグリコール残基を含むことができる。本発明の一実施形態において、本発明において有用なポリエステルは、70～100モル%、80～100モル%、または90～100モル%のテレフタル酸、イソフタル酸またはそれら

10

20

30

40

50

の混合物の量の二酸残基を含むことができる。

【0099】

[00115]いくつかの実施形態において、本開示によるポリエステル組成物は、ジオール残基または二酸残基それぞれのいずれかの合計モル%に基づいて、0~10モル%、例えば、0.01~5モル%、0.01~1モル%、0.05~5モル%、0.05~1モル%、または0.1~0.7モル%の1種または複数の分岐モノマー残基を含むことができ、この分岐モノマーは、本明細書では分岐剤とも称され、3個以上のカルボキシル置換基、ヒドロキシル置換基またはそれらの組み合わせを有する。ある実施形態において、この分岐モノマーまたは分岐剤は、ポリエステルの重合前、および/または重合中、および/または重合後に添加されてもよい。したがって、いくつかの実施形態において、本開示で有用なポリエステルは、直鎖状または分岐状であってもよい。

10

【0100】

[00116]分岐モノマーの例として、限定はされないが、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、クエン酸、酒石酸、3-ヒドロキシグルタル酸などの多官能酸または多官能アルコールが挙げられる。一実施形態において、分岐モノマー残基は、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、グリセロール、ソルビトール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、および/またはトリメシンのうちの少なくとも1つから選択される、0.1~0.7モル%の1種または複数の残基を含むことができる。分岐モノマーは、例えば、分岐モノマーに関してその開示が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,654,347号および5,696,176号に記載されているように、濃縮物の形態でポリエステル反応混合物に添加されてもよく、またはポリエステルとブレンドされてもよい。

20

【0101】

[00117]本開示で有用なポリエステルは、少なくとも1種の鎖延長剤を含むことができる。適切な連鎖延長剤として、限定はされないが、多官能性(限定はされないが、二官能性などの)イソシアナート、エポキシ化ノボラックなどの多官能性エポキシド、およびフェノキシ樹脂が挙げられる。ある実施形態において、鎖延長剤は、重合プロセスの最後に、または重合プロセスの後に添加されてもよい。重合プロセス後に添加される場合、鎖延長剤は、配合するか、または射出成型や押出などの変換プロセス中に添加することによって組み込むことができる。

30

【0102】

[00118]用いられる鎖延長剤の量は、用いられる特定のモノマー組成および所望の物理特性に応じて変更することができるが、一般には、ポリエステルの合計重量に基づいて、約0.1重量%~約10重量%、例えば約0.1重量%~約5重量%である。

【0103】

[00119]本開示で有用なポリエステルブレンド組成物は、特に明記しない限り、本明細書に記載の固有粘度範囲のうちの少なくとも1つの範囲、および本明細書に記載のポリエステル組成物のモノマー範囲のうちの少なくとも1つの範囲を有し得ることが企図される。本明細書で有用なポリエステルブレンド組成物はまた、特に明記しない限り、本明細書に記載のTg範囲のうちの少なくとも1つの範囲、および本明細書に記載のポリエステル組成物のモノマー範囲のうちの少なくとも1つの範囲を有し得ることが企図される。本開示で有用なポリエステル組成物はまた、特に明記しない限り、本明細書に記載の固有粘度範囲のうちの少なくとも1つの範囲、本明細書に記載のTg範囲のうちの少なくとも1つの範囲、および本明細書に記載のポリエステル組成物のモノマー範囲のうちの少なくとも1つの範囲を有し得ることが企図される。

40

【0104】

[00120]本開示の実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物は、25、0.5g/dLの濃度で、60/40(重量/重量)のフェノール/テトラクロロエタン中で測定される以下の固有粘度: 0.50~1.2dL/g; 0.50~1.0dL/

50

g ; 0 . 5 0 ~ 0 . 9 0 d L / g ; 0 . 5 0 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 5 5 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 6 0 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 6 5 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 7 0 ~ 0 . 8 0 d L / g ; 0 . 5 0 ~ 0 . 7 5 d L / g ; 0 . 5 5 ~ 0 . 7 5 d L / g ; または 0 . 6 0 ~ 0 . 7 5 d L / g のうちの少なくとも1つを示すことができる。

【0105】

[00121]ポリエステルブレンド組成物のポリエステルのガラス転移温度 (T g) は、Thermal Analyst Instrument社製のTA DSC 2920を使用して、20 /分の走査速度で測定される。ガラス転移温度の値は第2の加熱中に測定される。

【0106】

[00122]ある実施形態において、本開示の配向フィルムまたは収縮フィルムは、ポリエステルのTgが60~80、70~80、65~80または65~75であるポリエステル/ポリエステル組成物を含む。ある実施形態において、これらのTgの範囲を、重合中に少なくとも1種の可塑剤が添加されるか否かに拘わらず、満たすことができる。

【0107】

[00123]本開示の実施形態において、本開示で有用なポリエステルおよび/またはポリエステル組成物を含む、ある配向フィルムおよび/または収縮性フィルムは、以下の全ての特性、すなわち良好な伸縮性、制御された収縮特性、ある韌性、ある固有粘度、あるガラス転移温度 (T g)、ある歪み誘起結晶の融点、ある曲げ弾性率、ある密度、ある引張弾性率、ある表面張力、良好な溶融粘度、良好な透明度、および良好な色調のうちの固有の組み合わせを有することができる。

【0108】

[00124]一実施形態において、本開示で有用なあるポリエステルブレンド組成物は、視覚的に透明にすることができる。用語「視覚的に透明」は、本明細書では、視覚的に検査をした際に、曇り、霞み、および/または濁りが明らかでないこととして定義される。

【0109】

[00125]本開示で有用なポリエステルブレンド組成物のポリエステル部分 (非晶質組成物および結晶化可能な組成物) は、文献からの公知の方法、例えば、均質溶液中での方法、溶融物でのエステル交換による方法、および二相界面による方法で製造することができる。適切な方法としては、限定はされないが、1種または複数のジカルボン酸を1種または複数のジオールと100 ~ 315 の温度、0.1~760 mmHgの圧力で、ポリエステルを生成するのに十分な時間反応させるステップが挙げられる。ポリエステルの製造方法については、米国特許第3,772,405号を参照し、その方法に関する開示内容は、本明細書に参照により組み込まれる。

【0110】

[00126]一般にポリエステルは、不活性雰囲気中での縮合の過程では徐々に約225~310の温度まで上昇させた高温で、触媒の存在下でジカルボン酸またはジカルボン酸エステルをジオールと縮合させて調製されてもよく、また参照により本明細書に組み込まれる米国特許第2,720,507号にさらに詳細に説明されているように、縮合の後半部分は低圧で縮合させて調製されてもよい。

【0111】

[00127]いくつかの実施形態において、本開示で有用なポリエステルブレンド組成物の製造プロセス中に、ポリマーを着色する、トナーまたは染料を含むある化学物質を溶融物に添加することができる。一実施形態において、得られるポリエステルポリマーの溶融相生成物のb*を低下させるために青味付けトナーが溶融物に添加される。そのような青味付け剤としては、青色の無機および有機のトナーおよび/または染料が挙げられる。また、赤色のトナーおよび/または染料を、a*の色調を調整するために用いることができる。参照によりその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第5,372,864号および第5,384,377号に説明されているトナーなどの有機トナー、例えば青色および

10

20

30

40

50

赤色の有機トナーを使用することができる。有機トナーは、プレミックス組成物として供給することができる。プレミックス組成物は、赤色と青色の化合物の非希釈ブレンドであってもよく、または組成物が、ポリエステル原材料のうちの一つ、例えばエチレングリコールに事前溶解するかスラリー化されてもよい。

【0112】

[00128]添加されるトナー成分の合計量は、基材ポリエステル中の固有の黄色の量およびトナーの効力に依存する。一実施形態において、組み合わせた有機トナー成分を、最大約15ppmの濃度および約0.5ppmの最小濃度で使用することができる。一実施形態において、青味付け添加剤の合計量は0.5~10ppmの範囲であってもよい。一実施形態において、トナーを、エステル化ゾーンまたは重縮合ゾーンに添加することができる。好ましくは、トナーは、エステル化ゾーンに、または予備重合反応器など、重縮合ゾーンの初期段階に添加され、またはトナーを配合中に、もしくは重合後の押出ステップ中に添加することができる。

10

【0113】

[00129]本開示はさらに、ポリエステルブレンド組成物の一部として結晶化可能なポリエステル組成物と共に配合されたポリマーに関する。一実施形態において、この配合された組成物は、(a)本明細書に記載の5~80重量%の本開示の結晶化可能なポリエステル組成物、および(b)20~95重量%の少なくとも1種のポリマー成分(すなわち、本開示のブレンド以外の成分)を含む。

【0114】

[00130]ポリマー成分の適切な例として、限定はされないが、ナイロン；本明細書に記載のものとは異なるポリエステル；DuPont社製のZYTEL(登録商標)などのポリアミド；ポリスチレン；ポリスチレンコポリマー；スチレンアクリロニトリルコポリマー；アクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー；ポリメチルメタクリレート；アクリルコポリマー；ULTEM(登録商標)などのポリエーテルイミド(SABIC社製のポリエーテルイミド)；ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)などのポリフェニレンオキシドまたはNORYL 1000(登録商標)(SABIC社製のポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキシド)とポリスチレン樹脂とのブレンド)などのポリフェニレンオキシド/ポリスチレンブレンド；ポリフェニレンスルフィド；ポリフェニレンスルフィド/スルホン；ポリエステルカーボネート；LEXAN(登録商標)(SABIC社製のポリカーボネート)などのポリカーボネート；ポリスルホン；ポリスルホンエーテル；および芳香族ジヒドロキシ化合物のポリエーテルケトン；または前述のポリマーのいずれかの混合物が挙げられる。一実施形態において、脂肪族-芳香族ポリエステルは、本開示で有用なポリエステル組成物から除外することができる。ブレンドして本開示のポリエステル組成物を製造できる以下のポリエステルは、そのようなブレンドが本開示の組成範囲を超える場合には、さらなるブレンドに使用されるポリマー成分としては除外することができる：ポリエチレンテレフタレート(PET)、グリコール変性PET(PETG)、グリコール変性ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PCTG)、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PCT)、酸変性ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PCTA)、ポリブチレンテレフタレート、および/またはジエチレングリコール変性PET(EASTOBOND(商標)コポリエステル)。

20

30

40

【0115】

[00131]このブレンドは、溶融ブレンドまたは溶液ブレンドなどの当業界で公知の従来の加工技法によって調製することができる。

[00132]実施形態において、ポリエステル組成物およびポリマーブレンド組成物はまた、着色剤、トナー、染料、離型剤、難燃剤、可塑剤、ガラスバブル、核生成剤、限定はされないがUV安定剤、熱安定剤などの安定剤、および/またはそれらの反応生成物、充填剤、および衝撃改質剤などの一般的な添加剤を、組成物全体の0.01~25重量%で含むことができる。市販の衝撃改質剤の例として、限定はされないが、エチレン/プロピレンターポリマー、アクリル酸メチルおよび/またはメタクリル酸グリシジルなどの官能

50

化ポリオレフィン、スチレン系ブロックコポリマーの各衝撃改質剤、および種々のアクリル系コア/シェル型の衝撃改質剤が挙げられる。そのような添加剤の残基もまた、ポリエステル組成物の一部として企図される。

【0116】

[00133]補強材が、本開示に有用な組成物に添加されてもよい。補強材には、限定はされないが、炭素繊維、ケイ酸塩、雲母、クレイ、タルク、二酸化チタン、ウォラストナイト、ガラス薄片、ガラスビーズおよび繊維、ポリマー繊維ならびにそれらの組み合わせが含まれてもよい。一実施形態において、補強材には、繊維状ガラスフィラメント、ガラスとタルク、ガラスと雲母、およびガラスとポリマー繊維の混合物などのガラス材が含まれる。

10

【0117】

[00134]一実施形態において、本開示によるフィルムおよび収縮フィルムは、0.01~10重量%のポリエステル可塑剤を含んでもよい。一実施形態において、収縮フィルムは、0.1~5重量%のポリエステル可塑剤を含んでもよい。一般に、収縮フィルムは、90~99.99重量%のコポリエステルを含むことができる。ある実施形態において、収縮フィルムは、95~99.9重量%のコポリエステルを含むことができる。

【0118】

[00135]一態様において、本開示は、本開示で有用なポリエステル組成物および/またはポリマーブレンドを含む、本発明の収縮フィルムおよび成型品に関する。そのポリエステルおよび/またはブレンドをフィルムおよび/またはシートに成形する方法は、当技術分野で公知である。本開示で有用なフィルムおよび/またはシートの例として、限定はされないが、押出フィルムおよび/またはシート、圧縮成形フィルム、カレンダー加工フィルムおよび/またはシート、溶液キャストフィルムおよび/またはシートが挙げられる。一態様において、本開示の収縮フィルムを製造するのに有用なフィルムおよび/またはシートの製造方法として、限定はされないが、押出、圧縮成形、カレンダー加工、およびキャストが挙げられる。

20

【0119】

[00136]一実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物は、ポリエステルからフィルムを製造する当業界で公知の任意の方法、例えば、溶液キャスト、押出、圧縮成形、またはカレンダー加工を用いてフィルムに製造される。

30

【0120】

[00137]一実施形態において、形成された状態のフィルムは、続いて(例えば、一軸および/または二軸配向フィルムとして)1つまたは複数の方向に配向される。フィルムのこの配向は、標準的な配向条件を使用して、当業界で公知の任意の方法によって実施することができる。例えば、本開示の配向フィルムは、約100~400ミクロンの厚さを有するフィルム、例えば押出、キャスト、またはカレンダー加工したフィルムから製造することができる。この配向フィルムは、 T_g から $T_g + 55$ までの温度で5:1~3:1の比率に、例えば70~125の温度で5:1または3:1の比率に配向することができる。またこのフィルムは、20~80ミクロンの厚さに配向することができる。一実施形態において、初期の形成された状態のフィルムの配向は、これらの配向条件に従って幅出機フレームで実行することができる。

40

【0121】

[00138]本開示の収縮フィルムは、約55~約80、または約55~約75、または約55~約70の収縮開始温度を有することができる。収縮開始温度は、収縮の開始が起こる温度である。

【0122】

[00139]ある実施形態において、本開示で有用なポリエステル組成物は、1.6g/cc以下、または1.5g/cc以下、または1.4g/cc以下、または1.1g/cc~1.5g/cc、または1.2g/cc~1.4g/cc、または1.2g/cc~1.35g/ccの密度を有することができる。

50

【0123】

【00140】一実施形態において、フィルムまたは成形品に多くの小さな空孔または穴を導入して、フィルムの密度を低下させる。このプロセスは「空孔形成 (voiding)」と称され、「空洞形成 (cavitating)」または「微細空孔形成 (microvoiding)」と称されることもある。空孔は、約1～約50重量%の小さな有機粒子もしくは(ガラス製微小球を含む)無機粒子、または「介在物」(当業界では「空孔形成」剤または「空洞形成」剤と称される)を母材ポリマー中に組み込み、少なくとも1方向に延伸してポリマーを配向させることによって得られる。延伸中に、空孔形成剤の周囲に小さな空洞または空孔が形成される。空孔がポリマーフィルム中に導入されると、得られた空孔付きフィルムは、空孔不含フィルムよりも密度が低だけでなく、不透明になり紙のような表面が現れる。この表面はまた、印刷適性を向上する利点を有し、すなわち、表面は、空孔不含フィルムよりも実質的に大きな容量で多くのインクを受け入れることができる。空孔付きフィルムの典型的な例は、米国特許第3,426,754号;同3,944,699号;同4,138,459号;同4,582,752号;同4,632,869号;同4,770,931号;同5,176,954号;同5,435,955号;同5,843,578号;同6,004,664号;同6,287,680号;同6,500,533号;同6,720,085号;米国特許出願公開第2001/0036545号;同2003/0068453号;同2003/0165671号;同2003/0170427号;日本特許出願公開第61-037827号;同63-193822号;同2004-181863号;欧州特許第0581970B1号;欧州特許出願公開第0214859A2号に記載されている。

【0124】

【00141】ある実施形態において、形成された状態、または押し出された状態のフィルムは、延伸中に配向される。本開示の配向フィルムまたは収縮性フィルムは、所望の最終用途に応じて任意の厚さを持つフィルムから製造することができる。一実施形態において、望ましい条件は、配向フィルムおよび/または収縮性フィルムとして、ラベル、紙などの基板に接着し得る写真フィルムなどの用途のために、および/またはそれらフィルムが有用であり得るその他の用途のために、インクで印刷できることである。本開示で有用なポリエステルを、PETなどの別のポリマーと共押し出して、フィルムを本開示の配向フィルムおよび/または収縮フィルムとして使用可能とすることが望ましい場合がある。後者の共押し出を実施することの1つの利点としては、いくつかの実施形態において、結合層 (tie layer) を必要としなくてもよいことである。

【0125】

【00142】一実施形態において、本開示の一軸および二軸配向フィルムは、厚さが約100～400ミクロンのフィルム、例えば押し出、キャスト、またはカレンダー加工されたフィルムから製造することができ、このフィルムを、フィルムのTgからTg+55までの温度で6.5:1～3:1の比率で、1つまたは複数の方向に延伸することができ、20～80ミクロンの厚さまで延伸することができる。一実施形態において、初期の押し出された状態のフィルムの配向は、これらの配向条件に従って幅出機フレームで実行することができる。本開示の収縮フィルムは、本開示の配向フィルムから製造することができる。

【0126】

【00143】ある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、殆どまたは全くしわが入らないように緩やかに収縮する。ある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、5の温度上昇増分ごとに主収縮方向に40%以下の収縮を有する。

【0127】

【00144】本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、65の水に10秒間浸漬した際に、機械方向(すなわち主収縮方向に直交する方向)に10%以下、または5%以下、または3%以下、または2%以下の収縮を有するか、あるいは収縮しない。本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、65の水に10秒間浸漬

した際に、機械方向に - 5 % ~ 1 0 %、 - 5 % ~ 5 %、または - 5 % ~ 3 %、または - 5 % ~ 2 %、または - 4 % ~ 5 %、または - 3 % ~ 5 %、または - 2 % ~ 5 %、または - 2 % ~ 3 %、または - 2 % ~ 2 %、または 0 ~ 2 % の収縮を有するか、あるいは収縮しない。ここで機械方向の負の収縮率は、機械方向への膨張を示す。機械方向の正の収縮は、機械方向への収縮を示す。

【 0 1 2 8 】

[00145]本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、95 の水に 1 0 秒間浸漬した際に、主収縮方向に 5 0 % 以上、または 6 0 % 以上、または 7 0 % 以上の収縮を有する。

【 0 1 2 9 】

[00146]本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、95 の水に 1 0 秒間浸漬した際に、主収縮方向に 5 0 ~ 9 0 % の収縮率を有し、機械方向に 1 0 % 以下または - 1 0 % ~ 1 0 % の収縮を有する。

【 0 1 3 0 】

[00147]一実施形態において、本開示で有用なポリエステルは、ポリエステルからフィルムを製造するための当業界で公知の任意の方法、例えば、溶液キャスト、押出、圧縮成形、またはカレンダー加工を用いてフィルムにされる。次に、押し出された状態の（または形成された状態の）フィルムは、1つまたは複数の方向に配向される（例えば、一軸および/または二軸配向フィルム）。フィルムのこの配向は、標準的な配向条件を使用して、当業界で公知の任意の方法によって実施してもよい。例えば、本開示の一軸配向フィルムは、厚さが約 1 0 0 ~ 4 0 0 ミクロンのフィルム、例えば、押出、キャスト、またはカレンダー加工されたフィルムから製造することができ、このフィルムは、フィルムの T g から T g + 5 5 までの温度で 6 . 5 : 1 ~ 3 : 1 の比率で延伸してもよく、2 0 ~ 8 0 ミクロンの厚さまで延伸することができる。一実施形態において、初期の押し出された状態のフィルムの配向は、これらの配向条件に従って幅出機フレームで実行することができる。

【 0 1 3 1 】

[00148]本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、約 5 5 ~ 約 8 0 、または約 5 5 ~ 約 7 5 、または 5 5 ~ 約 7 0 の収縮開始温度を有することができる。収縮開始温度は、収縮の開始が起こる温度である。

【 0 1 3 2 】

[00149]本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、5 5 ~ 7 0 の収縮開始温度を有することができる。

[00150]本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、A S T M 法 D 8 8 2 に従って、主収縮方向に直交する方向に 5 0 0 m m / 分の延伸速度で 2 0 0 % を超える破断歪み率を有することができる。

【 0 1 3 3 】

[00151]本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、A S T M 法 D 8 8 2 に従って、主収縮方向に直交する方向に 5 0 0 m m / 分の延伸速度で 3 0 0 % を超える破断歪み率を有することができる。

【 0 1 3 4 】

[00152]本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、A S T M 法 D 8 8 2 に従って測定して、2 0 ~ 4 0 0 M P a、または 4 0 ~ 2 6 0 M P a、または 4 2 ~ 2 6 0 M P a、または 2 0 ~ 1 0 0 M P a の破断時の引張応力（破断応力）を有することができる。

【 0 1 3 5 】

[00153]本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、延伸条件および所望の最終用途に応じて、I S O 法 1 4 6 1 6 によって測定して、4 ~ 1 8 M P a、または 4 ~ 1 5 M P a の収縮力を有することができる。例えば、L a b T h i n k 社製の収縮力試験器を用いて I S O 法 1 4 6 1 6 によって 8 0 で測定して、プラスチックボトル用

10

20

30

40

50

に製造されたあるラベルは、4 ~ 8 MPaの収縮力を有することができ、ガラスボトル用に製造されたあるラベルは、10 ~ 14 MPaの収縮力を有することができる。

【0136】

[00154]本開示の一実施形態において、ポリエステル組成物は、典型的にはリアクターグレードの組成物と称されるポリエステルを製造するための公知の方法によって、モノマーを反応させることによって形成することができる。

【0137】

[00155]本開示の一実施形態において、本開示のポリエステル組成物を、ポリエチレンテレフタレート(PET)、グリコール変性PET(PETG)、グリコール変性ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PCTG)、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PCT)、酸変性ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート(PCTA)、ポリブチレンテレフタレート、および/またはジエチレングリコール変性PET(EASTOBOND(商標)コポリエステル)などのポリエステルをこれらの組成物のモノマー範囲に達するようにブレンドして形成することができる。

【0138】

[00156]ある実施形態において、ポリエステル組成物およびポリマーブレンド組成物はまた、着色剤、トナー、染料、離型剤、難燃剤、可塑剤、ガラスバブル、核剤、限定はされないが、UV安定剤、熱安定剤、および/またはそれらの反応生成物を含む安定剤、充填剤、および衝撃改質剤などの一般的な添加剤を、組成物全体の0.01 ~ 25重量%で含むことができる。市販の衝撃改質剤の例として、限定はされないが、エチレン/プロピレンターポリマー、アクリル酸メチルおよび/またはメタクリル酸グリシジルを含むポリオレフィンなどの官能化ポリオレフィン、スチレン系ブロックコポリマーの各衝撃改質剤、および種々のアクリル系コア/シェル型の衝撃改質剤が挙げられる。そのような添加剤の残基もまた、ポリエステル組成物の一部として想定される。

【0139】

[00157]補強材を、本開示で有用なポリエステル組成物に添加することができる。補強材には、限定はされないが、炭素繊維、ケイ酸塩、雲母、クレイ、タルク、二酸化チタン、ウォラストナイト、ガラス薄片、ガラスビーズおよびガラス繊維、ポリマー繊維、およびそれらの組み合わせを含むことができる。一実施形態において、補強材には、繊維状ガラスフィラメント、ガラスとタルク、ガラスと雲母、およびガラスとポリマー繊維の混合物などのガラス材が含まれる。

【0140】

[00158]成型品はまた、収縮フィルムからなるか収縮フィルムを含んでもよく、またはそうでなくてもよく、本開示の範囲内に含まれる、本明細書に開示されるポリエステル組成物のいずれかから製造することができる。

【0141】

[00159]一般に、本開示による収縮フィルムは、0.01 ~ 10重量%のポリエステル可塑剤を含んでもよい。一実施形態において、収縮フィルムは、0.1 ~ 5重量%のポリエステル可塑剤を含むことができる。一般に、収縮フィルムは、90 ~ 99.99重量%のコポリエステルを含むことができる。ある実施形態において、収縮フィルムは、95 ~ 99.9重量%のコポリエステルを含むことができる。

【0142】

[00160]一実施形態において、約100 ~ 400ミクロンの予備配向された厚さを有し、次にTgからTg + 55までの温度、6.5 : 1 ~ 3 : 1の比率で約20 ~ 約80ミクロンの厚さまで幅出機フレームで配向される場合に、本開示の収縮フィルムは、以下の特性、すなわち(1)95の水に10秒間浸漬した際に、主収縮方向または横断方向に50%を超える(または60%を超える)量で収縮、機械方向に10%以下(または-10% ~ 10%)で収縮、(2)約55 ~ 約70の収縮開始温度、(3)ASTM法D882に従って、横断方向、機械方向、あるいは両方向に、500mm/分の延伸速度で200%超、または200 ~ 600%、または200 ~ 500%、または226 ~ 44

10

20

30

40

50

9%、または250~455%の破断歪み率、(4)5の温度上昇増分ごとに40%以下の収縮、および/または(5)ASTMに従ってDSC走査の第1の加熱で測定された190を超える歪み誘起結晶の融点のうちの一つまたは複数を有することができる。これらの特性の任意の組み合わせ、またはこれらの特性の全てが、本開示の収縮フィルムに存在することができる。本開示の収縮フィルムは、上述の収縮フィルム特性のうちの一つ以上の組み合わせを有することができる。本開示の収縮フィルムは、上記の収縮フィルム特性のうちの一つ以上の組み合わせを有することができる。本開示の収縮フィルムは、上述の収縮フィルム特性のうちの一つ以上の組み合わせを有することができる。ある実施形態において、(1)~(2)の特性が存在する。ある実施形態において、(1)~(5)の特性が存在する。ある実施形態において、(1)~(3)などの特性が存在する。

10

【0143】

[00161]本明細書での収縮率は、 T_g から $T_g + 55$ までの温度で6.5:1~3:1の比率で、例えば70~85の温度で5:1の比率で幅出機フレームで配向された約20~80ミクロンの厚さを有する初期の生成された状態のフィルムに基づいている。一実施形態において、本開示の収縮フィルムを作製するのに用いられる配向フィルムの収縮特性は、そのフィルムが配向された温度よりも高い温度でフィルムをアニールしても変動はなかった。他の実施形態において、収縮特性を、アニールすることによって調整することができる。

【0144】

[00162]本開示の配向フィルムまたは収縮フィルムを作製するのに有用なフィルムの形状は、全く制限を受けない。例えば、その形状は、平坦なフィルム、または管状に形成されたフィルムであってもよい。本開示で有用な収縮フィルムを製造するために、ポリエステルは、まず平坦なフィルムに形成され、次いで「一軸延伸」され、これは、ポリエステルフィルムが1方向に配向されることを意味する。次に、延伸されたフィルムの端部は、縫合溶剤または縫合接着剤を用いて結合され、収縮性の管を形成する。フィルムはまた、「二軸配向」してもよく、これは、ポリエステルフィルムを2つの異なる方向に配向することを意味し、例えば、フィルムは、機械方向と機械方向とは異なる方向の両方向に延伸される。典型的には2つの方向は実質的に垂直であるが、常にそうとは限らない。例えば、一実施形態において、2つの方向は、フィルムの長手方向または機械方向(「MD」)(フィルム製造機でフィルムが製造される方向)およびフィルムの横断方向(「TD」)(フィルムのMDに対し垂直な方向)である。二軸配向フィルムは、連続的に配向されてもよく、同時に配向されてもよく、あるいは同時の延伸および連続的な延伸の何らかの組み合わせによって配向されてもよい。

20

30

【0145】

[00163]フィルムは、ロール延伸法、長間隙延伸法、幅出機延伸法、および管状延伸法などの任意の通常の方法によって配向させてもよい。これらの方法のいずれかを使用して、連続二軸延伸、同時二軸延伸、一軸延伸、またはこれらの組み合わせを実施してもよい。上述の二軸延伸により、機械方向と横断方向の延伸を同時に実施してもよい。また延伸を、まず1方向に実施し、次に他の方向に実施して、効率的に二軸延伸をもたらすこともできる。一実施形態において、フィルムの延伸は、フィルムをそれらのガラス転移温度(T_g)よりも5~80高く予備的に加熱することによって実施される。一実施形態において、フィルムを、それらの T_g より10~30高い温度で予備的に加熱することができる。一実施形態において、延伸速度は、毎秒12.7~50.8cm(5~20インチ)である。次にフィルムを、例えば、機械方向、横断方向、または両方向のいずれかに、元の寸法の2~6倍に配向することができる。フィルムは、単一フィルム層として配向することができ、あるいは多層フィルムとしてPET(ポリエチレンテレフタレート)などの別のポリマー材料またはポリエステルと共押出して、その後配向することができる。

40

【0146】

[00164]一実施形態において、本開示は、本開示の収縮フィルムの実施形態のうちの一

50

いずれかの収縮フィルムを含む製作品または成形品を含む。別の実施形態において、本開示は、本開示の配向フィルムの実施形態のうちのいずれかの配向フィルムを含む製作品または成形品を含む。

【0147】

【00165】ある実施形態において、本開示は、限定はされないが、容器、プラスチックボトル、ガラスボトル、梱包材、電池、高温充填容器、および/または工業用品または他の用途に適用される収縮フィルムを含む。一実施形態において、本開示は、限定されないが、容器、梱包材、プラスチックボトル、ガラスボトル、紙などの写真用基板、電池、高温充填容器、および/または工業用品または他の用途に適用される配向フィルムを含む。

【0148】

【00166】本開示のある実施形態において、本開示の収縮フィルムは、ラベルまたはスリーブに形成することができる。次にラベルまたはスリーブを、容器の壁、バッテリーなどの製作品に、またはシートまたはフィルムの上に適用することができる。

【0149】

【00167】本開示の配向フィルムまたは収縮フィルムは、シート、フィルム、管、ボトルなどの成形品に適用でき、様々な包装用途に一般的に使用される。例えば、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリ乳酸（PLA）などのポリマーから製造されたフィルムおよびシートは、プラスチック飲料容器または食品容器用の収縮性ラベルの製造に頻繁に使用される。例えば、本開示の収縮性フィルムは、成形品が、収縮フィルムの適用後に、良好な印刷適性、高い不透明性、良好な収縮力、良好な質感、および良好な剛性などの特性を示す多くの包装用途で使用することができる。

【0150】

【00168】収縮特性の改善ならびに靱性の向上の組み合わせにより、限定はされないが、容器、プラスチックボトル、ガラスボトル、梱包材、電池、高温充填容器、および/または工業用品または他の用途に適用される収縮フィルムなどの新規の商業的な選択肢を提供できるはずである。

【0151】

【00169】本開示の一態様において、開示されたポリエステルブレンド組成物は、熱成形された、および/または熱成形性のフィルムあるいはシートとして有用である。本開示はまた、本開示の熱成形されたフィルムおよび/またはシートを組み込んだ製作品を対象とする。一実施形態において、本開示のポリエステルブレンド組成物は、成形または成型された用品に容易に成形されるフィルムおよびシートとして有用である。一実施形態において、本開示のフィルムおよび/またはシートは、熱成形によって成型された用品または部品に加工することができる。本開示のポリエステル組成物は、様々な成形および押出の用途で使用することができる。

【0152】

【00170】さらに、一実施形態において、本開示の熱成形シートで有用なポリエステル組成物およびポリエステルブレンド組成物はまた、着色剤、滑剤、粘着防止剤、離型剤、難燃剤、可塑剤、核剤、限定はされないが、UV安定剤、熱安定剤などの安定剤、充填剤、および衝撃改質剤などの一般的な添加剤を、組成物全体の0.1~25重量%で含んでもよい。

【0153】

【00171】一実施形態において、補強材が、本開示のポリエステル組成物を含む熱成形されたフィルムまたはシート中に含まれてもよい。例えば、適切な補強材には、炭素繊維、ケイ酸塩、雲母、クレイ、タルク、二酸化チタン、ウォラストナイト、ガラス薄片、ガラスビーズおよび繊維、ポリマー繊維、およびそれらの組み合わせが含まれてもよい。

【0154】

【00172】一実施形態において、本開示の熱成形されたフィルムまたはシートは、多層フィルムまたはシートである。一実施形態において、多層フィルムまたはシートの少なくとも一層は、発泡体層、あるいは発泡したポリマーまたはポリエステル層である。

10

20

30

40

50

【0155】

[00173]本開示の一態様は、熱成形を使用して成型または成形された部品および用品を製造する方法である。当業者に公知の任意の熱成形技法またはプロセスを使用して、本開示の成型または成形された用品を製造することができる。

【0156】

[00174]一実施形態において、熱成形プロセスは、例えば、参照により本明細書に組み込まれる“Technology of Thermoforming (熱成形の技術)” (Throne, James; Hanser Publishers; 1996; pp. 16 - 29を参照)で教示されるいくつかの手法で実施することができる。いくつかの実施形態において、そのプロセスは、軟化させたシートにガス圧または空気圧を加え、次にシートをバブルのように延伸、引き出し、雄型を内側からそのバブル内に入れる雄型熱成形プロセスである。次に真空を印加して、部品をさらに引き出して、雄型の表面に順応させる。この熱成形プロセスでは、軟化させたシートにガス圧または空気圧が印加される際に、主に1回のステップで2軸延伸/配向が実行される。次に成型ステップは、真空および雄型を使用して、物理特性と外観特性の良好なバランスを取るために、冷却後に配向をシート内に固定して完了させる。他の実施形態において、そのプロセスは、真空または物理的プラグを熱軟化させたシートに適用し、シートをほぼ最終部品サイズまで延伸、引き出し、次に、内部からの正の空気圧または外部からのさらなる外側の真空引きによりシートを引き出し、外側の雌型に順応させる雌型のプロセスであり、冷却後に配向をポリマー中に固定して、シートは用品に形成される。

【0157】

[00175]いくつかの実施形態において、バブルの生成は、さらにプラグ補助具を利用して形成されることがあり、これに続いて、上昇する雄型をシートで覆って、成型し、次いで、角部およびスリーブガイドなどを真空を加えて型内に引き込む。いくつかの実施形態において、型から取り外した後に、成型された部品または用品を、必要に応じて、切除し、穴開けし、角部を切り取ることができる。

【0158】

[00176]他の実施形態において、熱成形は、本開示のポリエステル組成物のフィルムまたはシートが、それが変形するのに十分な温度に加熱され、次いで加熱されたシートが、真空補助、空気圧補助、およびマッチドモールド補助のような手段によって型の輪郭に順応させるプロセスである。別の実施形態において、加熱されたフィルムまたはシートは型内に配置され、例えば、空気圧をかける、真空プラグ補助具を使用する、またはマッチドモールドを使用することで、型の輪郭に順応するように強制される。いくつかの実施形態において、熱成形により薄肉用品を製造する。

【0159】

[00177]一実施形態において、熱成形プロセスは、雄型を加熱されたフィルムまたはシートに押し込むことによって、フィルムまたはシートを所望の形状に成形する。この実施形態において、熱成形は、真空装備の表面またはテーブルの間に支持された用品の雄型を有することを含む。この実施形態において、熱風送風機、熱ランプ、またはその他の放射熱源などの外部熱源からの熱が、フィルムまたはシートに向けられる。この実施形態において、フィルムまたはシートは軟化点まで加熱される。この実施形態において、次に、テーブルの下および型の周りに真空が印加され、熱軟化したフィルムまたはシートをテーブルに向かって引き寄せて、軟化したフィルムまたはシートを型表面と接触させるように配置する。この実施形態において、真空により、軟化したフィルムまたはシートを型表面の輪郭と緊密に接触させて、それに順応するように引き寄せる。これにより、フィルムまたはシートは型の形状を呈する。この実施形態において、フィルムまたはシートが冷却された後に、フィルムまたはシートは固化して、得られた用品または部品を型から取り出すことができる。

【0160】

[00178]一実施形態において、熱成形プロセスは、本開示のポリエステルブレンド組

成物からフィルムまたはシートを形成するステップ；フィルムまたはシートが軟化するまで加熱し、そのフィルムまたはシートを型の上に配置するステップ；予熱されたフィルムまたはシートを加熱された型表面に引き寄せるステップ；フィルムまたはシートを冷却するステップ；次に成型された用品または部品を型の窪みから取り出すステップ、あるいは、場合によっては、フィルムまたはシートを部分的に結晶化するのに十分な時間、加熱された型に対してフィルムまたはシートを接触させ続けて成形されたフィルムまたはシートを加熱固定するステップを含む。

【0161】

【00179】一実施形態において、熱成形プロセスは、本開示のポリエステルブレンド組成物からフィルムまたはシートを形成するステップ；ポリエステルのTg以上の温度にフィルムまたはシートを加熱するステップ；熱で軟化したフィルムまたはシートにガス圧、真空、および/または物理的圧力を加えて、フィルムまたはシートをほぼ最終部品サイズに延伸するステップ；真空または圧力によってシートを型の形状に順応させるステップ；フィルムまたはシートをポリエステルのTg未満の温度に冷却するステップ；次に熱成形された用品または部品を型から取り出すステップを含む。

10

【0162】

【00180】熱成形プロセスで使用するフィルムおよびシートは、当業者に既知の任意の従来の方法によって作製してもよい。一実施形態において、シートまたはフィルムは押出によって形成される。一実施形態において、シートまたはフィルムはカレンダー加工によって形成される。一実施形態において、熱成形プロセス中に、フィルムまたはシートはポリエステルのTg以上の温度に加熱される。一実施形態において、この温度は、ポリエステルのTgよりも約10 ~ 約60 高い。一実施形態において、より短い成形時間を実現するために、熱成型型の上に配置する前にフィルムまたはシートを加熱することが必要である。一実施形態において、シートをそのTgより高く、かつ型の窪みの上に配置中にシートが過度に弛む温度よりも低く加熱する必要がある。一実施形態において、成形されたフィルムまたはシートを型から取り出す前に、ポリエステルのTg未満の温度に放冷される。一実施形態において、熱成形方法には、真空補助具、空気補助具、機械的プラグ補助具、またはマッチドモールドを含んでもよい。いくつかの実施形態において、型は、フィルムまたはシートのTg以上の温度に加熱される。最適な型温度の選択は、熱成形装置の型、成型される用品の構造および肉厚、およびその他の因子に依存する。

20

30

【0163】

【00181】いくつかの実施形態において、加熱されたフィルムまたはシートは、真空を発生させ引き込むことによって延伸される。

【00182】一実施形態において、ヒートセットは、明らかな配向を存在させずに、ポリエステルフィルムまたはシートの部分的な結晶化を熱的に誘発するプロセスである。一実施形態において、ヒートセットは、フィルムまたはシートと加熱された型表面との接触を、完成部品に適切な物理的特性を付与する結晶化度の水準を達成するのに十分な時間で維持して達成される。一実施形態において、結晶化度の水準は、約10 ~ 約30%にすべきである。

【0164】

40

【00183】一実施形態において、熱固定された部品は、取り出しのための既知の手段によって型の窪みから取り出してもよい。例えば、一実施形態において、吹き戻し(blowback)を使用し、それは圧縮空気を導入して、型と成形されたフィルムまたはシートとの間に確立された真空を破ることを含む。いくつかの実施形態において、成型された用品または部品の余分な部分は、その後切り取られ、廃物は粉砕してリサイクルされる。

【0165】

【00184】いくつかの実施形態において、核剤の添加により、熱成形中のより速い結晶化を与え、したがってより速い成形を与える。一実施形態において、微粒子サイズの無機材料または有機材料などの核剤が使用されてもよい。例えば、一実施形態において、適切な核剤として、タルク、二酸化チタン、炭酸カルシウム、および非混和性ポリマーまたは

50

架橋ポリマーが挙げられる。一実施形態において、核剤は、用品の重量に基づいて、約 0.01% ~ 約 20% で変動する量で使用される。一実施形態において、顔料、染料、可塑剤、亀裂防止剤、および安定剤などのその他の従来からの添加剤が、熱成形のために必要に応じて使用されてもよい。いくつかの実施形態において、亀裂防止剤は衝撃強度を改善し、核剤はより速い結晶化を与える。いくつかの実施形態において、結晶化は、高温安定性を達成するために必要である。

【0166】

[00185]一実施形態において、発泡ポリエステルフィルムまたはシートは、本開示のポリエステル組成物を化学的および/または物理的な発泡剤で発泡させ、発泡ポリエステルをシートまたはフィルムに押し出し、発泡ポリエステルのフィルムまたはシートを熱成形することによって製造される。発泡ポリエステルフィルムの特性を向上するための添加剤が、発泡前にポリエステルのフィルムまたはシートに添加されてもよい。その添加剤の例として、滑剤、粘着防止剤、可塑剤、蛍光増白剤、および紫外線抑制剤が挙げられる。一実施形態において、発泡ポリエステルフィルムは、その特性を向上するために、従来技術を使用して片面または両面に塗工された押出成形品または積層品であってもよい。一実施形態において、塗工材料は、発泡フィルム自体ではなく、製品のラベル付けを提供する印刷面に適用されてもよい。

10

【0167】

[00186]本開示のブレンド組成物は、形成または成形されたプラスチック部品として、または固形プラスチック用品として有用である。本開示のブレンド組成物は、熱成形された部品または用品として有用である。本開示のブレンド組成物は、透明で硬質のプラスチックが必要とされる任意の用途での使用に適している。このような部品の例として、使い捨てのナイフ、フォーク、スプーン、皿、カップ、ストロー、ならびに眼鏡フレーム、歯ブラシの柄、玩具、自動車装備品、工具の柄、カメラ部品、電子機器の部品、かみそり部品、インクペン軸、使い捨て注射器、ボトルなどが挙げられる。一実施形態において、本開示のブレンド組成物は、プラスチック、フィルム、繊維、およびシートとして有用である。一実施形態において、組成物は、ボトル、ボトル蓋、眼鏡フレーム、刃物類、使い捨て刃物類、刃物類の柄、棚、棚仕切り板、電子機器筐体、電子機器ケース、コンピュータモニター、プリンター、キーボード、管、自動車部品、自動車内装部品、自動車装備品、看板、熱成形文字 (thermoformed letters)、壁板 (siding)、玩具、熱伝導性プラスチック、眼科用レンズ、工具、工具の柄、および家庭用品を製造するプラスチックとして有用である。別の実施形態において、本開示のブレンド組成物は、フィルム、シート、繊維、成型品、成形品、成型部品、成形部品、医療機器、歯科用トレイ、歯科用器具、容器、食品容器、輸送用容器、梱包材、ボトル、ボトル蓋、眼鏡フレーム、刃物類、使い捨て刃物類、刃物類の柄、棚、棚仕切り板、家具部品、電子機器筐体、電子機器ケース、コンピュータモニター、プリンター、キーボード、管、歯ブラシの柄、自動車部品、自動車内装部品、自動車装備品、看板、屋外看板、天窓、多壁層フィルム、多層フィルム、断熱部品、断熱用品、断熱容器、熱成形書状、壁板、玩具、玩具部品、トレイ、食品トレイ、歯科用トレイ、熱伝導性プラスチック、眼科用レンズおよび枠組材、工具、工具の柄、および家庭用品、健康管理用品、市販の食品供給製品、箱、グラフィックアート用フィルム、プラスチックガラス積層板用プラスチックフィルム、購入ポイント表示部、天窓、排煙口、積層カード、窓割り (fenestration)、ガラス窓 (glazing)、仕切り板、天井タイル、照明、機械防護板、グラフィックアート、レンズ、押出積層シートまたはフィルム、装飾積層板、オフィス家具、フェイスシールド、医療用梱包材、表示棚の看板ホルダー、および棚の価格ホルダーとしての使用に適している。

20

30

40

【0168】

[00187]この熱成形された、または熱成形性のブレンド組成物は、フィルム、成型品、成型部品、成形品、成形部品、およびシートを形成するのに有用である。熱成形された、または熱成形性のブレンド組成物を、フィルム、成型品、成型品、成形品、成形部品、

50

およびシートに製造する方法は、当業界で公知の任意の方法に従ってもよい。成型品の例には、限定はされないが、医療機器梱包材、医療用梱包材、健康管理用品の梱包材、トレイ、容器、食品皿、タンブラー、収納箱、ボトル、食品加工器、ミキシングボウルなどの市販の食品供給製品、家庭用品、水ボトル、野菜室トレイ、洗濯機部品、冷蔵庫部品、掃除機部品、眼科用レンズとフレーム、および玩具が含まれる。

【0169】

[00188]本開示はさらに、本明細書に記載のポリエステル組成物を含むフィルムおよび/またはシートを含む製作品に関する。実施形態において、本開示のフィルムおよび/またはシートは、意図された用途に必要とされる任意の厚さであってもよい。

【0170】

[00189]本開示はさらに、本明細書に記載のフィルムおよび/またはシートに関する。ポリエステルブレンド組成物をフィルムおよび/またはシートに形成する方法には、当業界で公知の任意の方法が含まれる。本開示のフィルムおよび/またはシートの例として、限定はされないが、押し出されたフィルムおよび/またはシート、カレンダー加工されたフィルムおよび/またはシート、圧縮成形されたフィルムおよび/またはシート、および溶液キャストされたフィルムおよび/またはシートが挙げられる。本開示のフィルムおよび/またはシートを作製する方法として、限定はされないが、押出、カレンダー加工、圧縮成形、湿式ブロック加工、乾式ブロック加工、および溶液キャストが挙げられる。

【0171】

[00190]本開示はさらに、本明細書に記載の成型または成形された用品に関する。ポリエステル組成物を成型または成形された用品に形成する方法には、当業界で公知の任意の方法が含まれる。本開示の成型または成形された用品の例として、限定はされないが、熱成形された用品または熱成形性用品、射出成型品、押出成型品、射出ブロー成型品、射出延伸ブロー成型品、および押出ブロー成型品が挙げられる。成型品の製造方法には、限定はされないが、熱成形、射出成型、押出、射出ブロー成型、射出延伸ブロー成型、および押出ブロー成型が含まれる。本開示のプロセスは、当業界で公知の任意の熱成形プロセスを含んでもよい。本開示のプロセスには、限定はされないが、押出ブロー成形、押出延伸ブロー成形、射出ブロー成形、および射出延伸ブロー成形を含む、当業界で公知の任意のブロー成形プロセスを含んでもよい。

【0172】

[00191]本開示は、当業界で公知の任意の射出ブロー成形製造プロセスを含む。限定はされないが、射出ブロー成形（IBM）製造プロセスの典型的な説明として、1）往復式スクリュウ押出機中で組成物を溶融するステップ、2）溶融組成物を射出成型型に注入して、一端を閉じた部分的に冷却された管（すなわち予備成形物）を形成するステップ、3）予備成形物を、予備成形物の周りに所望の最終形状を有するブロー型内に移動して、予備成形物の周りのブロー型を閉じるステップ、4）予備成形物に空気を吹き込み、予備成形物を延伸・膨張させて型を満たすステップ、5）成型品を冷却するステップ、および6）型から用品を取り出すステップを含む。

【0173】

[00192]本開示は、当業界で公知の任意の射出延伸ブロー成形製造プロセスを含む。限定はされないが、射出延伸ブロー成形（ISBM）製造プロセスの典型的な説明として、1）往復式スクリュウ押出機中で組成物を溶融するステップ、2）溶融組成物を射出型中に注入して、一端を閉じた部分的に冷却された管（すなわち予備成形物）を形成するステップ、3）予備成形物を、予備成形物の周りに所望の最終形状を有するブロー型に移動して、予備成形物の周りのブロー型を閉じるステップ、4）内部延伸ロッドを使用して予備成形物を延伸し、予備成形物に空気を吹き込み、予備成形物を延伸・膨張させて型を満たすステップ、5）成型品を冷却するステップ、および6）型から用品を取り出すステップを含む。

【0174】

[00193]本開示は、当業界で公知の任意の押出ブロー成型製作プロセスを含む。限定

10

20

30

40

50

はされないが、押出ブロー成形製造プロセスの典型的な説明として、1) 押出機中で組成物を溶融するステップ、2) 溶融組成物をダイを通して押し出して、溶融ポリマーの管(すなわちパリソン)を形成するステップ、3) パリソンの周りに所望の最終形状を有する型を固定するステップ、4) パリソン中に空気を吹き込んで、押出物を延伸、膨張させて型を満たすステップ、5) 成型品を冷却するステップ、6) 型から用品を取り出すステップ、および7) 用品から余剰のプラスチック(一般にバリと称される)を取り除くステップを含む。

【0175】

[00194]以下の実施例は、どのように本開示のポリエステルが製造され、評価できるかをさらに示し、これらの実施例は、純粹に例示的であることを意図し、その範囲を限定することを意図していない。特に明記されていない限り、部は重量部であり、温度は(摂氏)であり、または室温であり、圧力は大気圧またはそれに近い雰囲気である。

10

【実施例】

【0176】

[00195]コポリエステル樹脂試料を、本明細書の他の部分に記載の手順を用いて製造した。全ての事例において、樹脂試料を押出前に乾燥する。

[00196]試験用フィルム試料を、6.4 cm(2.5インチ)のDavis and Standard社製の単軸スクリー押出機を使用して、樹脂試料を250ミクロン(10ミル)のフィルムに押出することによって製造した。これらの250ミクロン(10ミル)のフィルムを切断し、押し出したフィルムのガラス転移温度(Tg)より5~15

20

高い温度で、Bruckner社製のKaro 4幅出機フレームで、約5:1の延伸比で50ミクロンの最終厚さに延伸した。

【0177】

[00197]幅出機フレームによるフィルム試料を、樹脂試料を押し出し、市販の幅出機フレーム(Parkinson Technologies社の一部門であるMarshall and Williamsに配置された)で延伸することによって製造した。ここでフィルムをA-B-Cの3層のダイを用いて押し出し、B層を6.4 cm(2.5インチ)の単軸スクリー押出機から押し出し、A層とC層を別々の3.18 cm(1.25インチ)の単軸スクリー衛星押出機から押し出す。このフィルムはおよそ250ミクロン(10ミル)の厚さでキャストし、その後5:1の延伸比で50ミクロンの厚さに延伸する。一般に、キャスト厚は250ミクロンであり、最終膜厚は50ミクロンである。ライン速度は45 fpmであった。

30

【0178】

[00198]押し出したフィルム組成物のグリコール含有率をNMRによって測定した。全てのNMRスペクトルは、ロック用に重水素化クロロホルムを添加したポリマーに対し、いずれもクロロホルム-トリフルオロ酢酸(70-30:体積/体積)を用いて、JEOL社製のEclipse Plus 600 MHz核磁気共鳴分光計により記録した。本明細書での実施例に使用したブレンドポリマーの酸成分は、100モル%のテレフタル酸であった。グリコール成分の合計モル%は100モル%に等しく、酸成分の合計モル%は100モル%に等しかった。

40

【0179】

[00199]本明細書でのポリエステルの固有粘度を、0.5 g/dLの濃度で25、60/40(重量/重量)のフェノール/テトラクロロエタン中で求めた。値はdL/gで報告する。

【0180】

[00200]収縮を、本明細書では、50 mm x 50 mmの正方形のフィルム試料を65~95の間(両端を含む)の5刻みの温度で水中に入れて測定する。フィルムをいずれの方向にも収縮を制限せずに10秒間水中に浸漬し、フィルム試料の収縮(または膨張)を測定する。収縮率を次の式で計算する:

収縮率(%) = [(50 mm - 収縮後の長さ) / 50 mm] x 100%。

50

【0181】

【00201】収縮を、主収縮方向に直交する方向（機械方向：MD）で測定し、また主収縮方向（横断方向：TD）でも測定した。

【00202】収縮力を、Lab Think社製のFST-02熱収縮試験機を用いて、本明細書の実施例について、フィルムを延伸するのに用いるのと同じ温度で、MPaの単位で測定する。

【0182】

【00203】引張フィルム特性を、ASTM法D882を用いて、本明細書の実施例について測定した。複数のフィルム延伸速度（300mm/分および500mm/分）を用いてフィルムを評価した。

【0183】

【00204】ポリエステルのガラス転移温度および歪み誘起結晶の融点（それぞれTgおよびTm）を、20 /分の走査速度でThermal Analyst Instruments社製のTADSC 2920を用いて求めた。延伸した試料の第1の加熱でTmを測定し、第2の加熱ステップでTgを測定した。さらに、試料を強制空気循環オープン中で165 で30分間結晶化し、その後DSCで分析することができる。全ての試料について、結晶融点は、20 /分の加熱速度でのDSC走査の第2の加熱中には、通常は存在しない。

【0184】

【00205】リサイクルプロセスにおける材料の適合性は、プラスチックリサイクル業者協会（APR：the Association for Plastic Recyclers）によって公開された手順に規定されている。PETG樹脂の場合、PETの凝集は本発明が取り組んできた主要な問題である。この業界標準を模倣するように、実験室プロセスを開発した。実験的な凝集試験のパラメータは以下の通りである：

- ・582gのPET薄片に、18gの収縮薄片フィルム（PET薄片に対し3%のフィルム）をその収縮状態で組み合わせる（フィルムは、85 の水に10秒間浸漬することによって先に収縮させた）

- ・PET薄片+フィルムをアルミニウム皿に入れて、3.8cm（1.5インチ）の深さとした。

- ・薄片の入った皿を208 の強制空気循環オープンに1.5時間入れた。

- ・次に薄片を1.3cm（0.5インチ）の篩いを通して慎重に注ぎ、皿に残った、あるいは篩いを通すできなかった薄片の量を秤量し、凝集率（%）を出発重量の百分率として計算した。

【0185】

【00206】プラスチックリサイクル業者協会（APR）は、材料が現状のリサイクルプロセス（2019年4月11日に改訂または制定のラベルおよび封止を備える透明なPET用品のための重要な指示要綱；PET-CG-02）に適合しているかを測定するための試験を確立している。この方法は、PETの凝集を測定する方法（2018年11月16日に改訂のPET薄片凝集評価；PET-S-08）を参照している。この試験の詳細は以下の通りである：

- ・ラベル（最小重量：3重量%、85 で10秒間予備収縮済み）およびボトルを、0.64~1.3cm（1/4~1/2インチ）の薄片サイズに粉碎して、ラベル付きボトル薄片を作製する。

- ・ラベル付きボトル薄片を、ラベルのない対照ボトル薄片と50：50で混合する。

- ・次に1.2%以下のPETをラベル付きで持ち越させる条件で、試料を湿式分級した。

- ・次に薄片を、0.3%のTriton X-100および1.0%の苛性ソーダで、88 で15分間洗浄する。

- ・次に、全ての浮遊物質を除去した後に薄片を水で洗浄し、次いで濾過して余分な水を除去する。

- ・薄片を前回と同様に再度湿式分級する。

10

20

30

40

50

- ・ 0.91 kg (2 ポンド) の洗浄済み薄片 (ラベルを含む) を、洗浄済みの試料ごとにテフロンライニングした焼成皿に入れ、この薄片を 3.8 cm (1.5 インチ) の層厚まで追加する。
- ・ 薄片が入っている皿を、208 の循環オープンに 1 時間半入れる。
- ・ 薄片を冷却して、0.169 cm (0.0625 インチ) の開口部を備える篩いに通過させる。材料が篩いを通過するのなら、この材料は凝集しておらず、すなわち大きくなり過ぎて篩いを通過できないということはない。
- ・ この試験に続いて、薄片の品質を確認するための押出 / ペレット化および成型ステップを実施した。

【0186】

【00207】変調型示差走査熱量測定 (MDSC) は、時間および温度の関数として、試料と不活性な参照試料との間の熱流の差を測定する技法である。さらに、従来の DSC で使用されるものと同じの熱流束セル設計が使用される。しかし、MDSC では、異なる加熱プロフィール (温度方式) を試料および参照試料に適用する。具体的には、正弦波変調 (振幅) を従来の線形の加熱または冷却勾配に重ね合わせ、平均試料温度が時間と共に連続的に変化するが線形には変化しないプロフィールが生成される。このより複雑な加熱プロフィールを試料に加える正味の効果は、まるで 2 つの試験、すなわち 1 つは従来の線形の (平均の) 加熱速度での試験、もう 1 つは正弦波の (瞬間的な) 加熱速度での実験が、材料に対して同時に実行されたのと同じようになることである。これら 2 つの同時試験の実際の速度は、操作者が選択可能な 3 種の変数に依存する：

- ・ 基礎となる加熱速度 (3 / 分)
- ・ 変調の周期 (60 秒)
- ・ 変調の温度振幅 (± 1)。

【0187】

【00208】反転熱流を使用して、ガラス転移温度および熔融ピークの面積を分析した。加熱時の融解熱 (Hf) を、積分された反転熱流信号として測定した。加熱時の結晶化熱 (Hc) を、合計熱流信号から積分した。試料の相対結晶化度 (C) を、加熱時の結晶化熱 (Hc) から融解熱 (Hf) を差し引いて測定した。

【0188】

実施例 1 - 12

【00209】試験用フィルム試料を、樹脂ブレンドを用いて作製し、実験的な凝集試験で評価した。樹脂組成物の詳細およびそれらの組成物から得られたフィルム特性を、以下の実施例で説明する。

【0189】

【00210】ポリマーブレンドを共通に用いて樹脂の特性を改質する。これらの検討では、収縮性フィルムを形成できる非晶質樹脂を結晶性樹脂とブレンドすることにより、予想外に高い歪み誘起結晶の融点を有する収縮性フィルムとして使用できる新規の樹脂を与え、リサイクルプロセスへの収縮性フィルムの適合性の改善に役立つことが見出された。表 1 に、これらの試験用ブレンドの製造に用いた 3 種の樹脂の組成を示す。樹脂 1 または樹脂 3 のみで製造した収縮性フィルムは、許容できる収縮性フィルム特性を有するが、リサイクルプロセスでの PET の凝集を最小化するには設計されていない。樹脂 2 は、樹脂 1 および樹脂 3 のリサイクル性を向上するのに使用できる結晶化可能なコポリエステル樹脂の例である。押出機を用いて樹脂 1 および樹脂 2、あるいは樹脂 2 および樹脂 3 で作製したブレンドにより、透明で適合性のあるフィルムを作成した。

【0190】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

樹脂番号	1	2	3
PTA 含有率(モル%)	100	100	100
EG 含有率(モル%)	71	88	65
NPG(モル%)	27	0	0
CHDM(モル%)	0	5	23
DEG 含有率(モル%)	3	7	12
合計非晶質モノマー含有率(モル%)	30	12	35

10

【0191】

[00211]実験室規模のプロセスを用いて、ブレンド1、2および3を、表2に示す組み合わせの樹脂1と樹脂2、および樹脂2と樹脂3を組み合わせ製造した。これらのブレンドしていない出発材料を共に用いるブレンドを、実験室規模のプロセスを用いて収縮性フィルムに変換し、これらのフィルムの特性を測定した。その結果を表3に纏める。樹脂1または樹脂3のみで製造したフィルムは、PETのリサイクルプロセスに適合性がなく、1%を超えるPETの凝集率を示す。これらのブレンドで製造した収縮性フィルムの特性を表4および表5に示す。

【0192】

20

【表 2】

表 2

ブレンド成分(%)	1	2	3
ブレンド1	40	60	
ブレンド2	50	50	
ブレンド3	60	40	
ブレンド4	80	20	
ブレンド5	90	10	
ブレンド6	95	5	
ブレンド7		60	40
ブレンド8		50	50
ブレンド9		40	60
ブレンド10		80	20
ブレンド11		90	10
ブレンド12		95	5

30

【0193】

40

50

【表 3】

表 3:

測定した収縮フィルム特性	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3
EG 含有率(モル%)	72	88	64
CHDM(モル%)	0	5	23
DEG 含有率(モル%)	2	7	12
NPG(モル%)	26	0	0
合計非晶質モノマー含有率	28	12	35
究極の収縮(95°Cでの%)	79	36	79
70°Cでの MD 収縮(%)	-2	1	-3
収縮力(Mpa)	10.0	6	6.3
Tg(°C)	77	74	70
歪み誘起結晶の融点(°C)	180	227	155
破断伸び(300mm/分での%)	582	566	563
破断伸び(500mm/分での%)	252	598	42
PET 凝集率(%)	10.3	0.45	25

10

【0194】

20

【表 4】

表 4:

測定した収縮フィルム特性	ブレンド 1	ブレンド 2	ブレンド 3	ブレンド 4	ブレンド 5	ブレンド 6
EG 含有率(モル%)	82	81	79	76	74	73
CHDM(モル%)	3	2	2	1	1	0
DEG 含有率(モル%)	5	4	4	3	2	2
NPG(モル%)	10	13	15	20	23	25
合計非晶質モノマー含有率	18	19	21	24	26	27
究極の収縮(95°Cでの%)	62	65	65	77	78	79
70°Cでの MD 収縮(%)	2	1.5	1	1	0	-1
収縮力(MPa)	8.3	8.8	9.9	10.1	11.3	11.2
Tg(°C)	75.8	75.8	75.9	76.6	77.0	77.3
歪み誘起結晶の融点(°C)	225	223	222	219	193	184
破断伸び(300mm/分での%)	649	584	577	555	576	567
破断伸び(500mm/分での%)	670	453	590	345	324	275
PET 凝集率(%, 208°C)	0.8	0.4	1.1	3.6	12.4	25.2
融解熱(Hf、カロリー/g)	12.3	11.3	11.9	9.7	8.4	7.5
結晶化熱(Hc、カロリー/g)	2.1	2	1.3	1.6	1.7	1.7
相対結晶化度(Hf-Hc、カロリー/g)	10.2	9.2	10.5	8.1	6.7	5.8

30

40

【0195】

50

【表 5】

表 5:

測定した収縮フィルム特性	樹脂 7	樹脂 8	ブレンド 9	ブレンド 10	ブレンド 11	ブレンド 12
EG 含有率(モル%)	80	77	74	70	68	66
CHDM(モル%)	11	14	16	19	21	22
DEG 含有率(モル%)	9	10	10	11	12	12
NPG(モル%)	0	0	0	0	0	0
合計非晶質モノマー含有率	20	23	26	30	32	34
究極の収縮(95°Cでの%)	56	66	70	77	79	79
70°Cでの MD 収縮(%)	9	5	4	2	1	-2
収縮力(MPa)	8.3	8.2	7.7	7.7	7.2	7.4
Tg(°C)	73	73	72	71	71	70
歪み誘起結晶の融点(°C)	225	224	223	225	218	160
破断伸び(300mm/分での%)	618	656	578	605	608	588
破断伸び(500mm/分での%)	657	447	178	32	17	16
PET 凝集率(%)	0.5	0.3	0.8	5	22	46
融解熱(Hf、カロリー/g)	11.2	10.4	10.1	7.8	5.9	4.4
結晶化熱(Hc、カロリー/g)	1.6	1.9	1.7	1.7	2	2
相対結晶化度(Hf-Hc、カロリー/g)	9.6	8.6	8.4	6.1	3.9	2.4

10

20

【0196】

【00212】本明細書に述べるように、「結晶化度」は、融解熱から結晶化熱を差し引いて計算され、この数値が 8 より大きい場合に、この数値は、本開示の文脈では十分に結晶性であるリサイクルが可能な組成物に対応する。

【0197】

実施例 13 ~ 16

【00213】幅出機フレームによるフィルム試料を市販の幅出機フレームで製造して、リサイクルプロセスとの適合性について A P R 試験手順を用いて評価するのに十分な材料を作成した。この市販の幅出機フレームプロセスで樹脂を乾燥し、ブレンドし、250ミクロン(10ミル)のフィルムに押し出し、その後幅出機フレームで直接、延伸した。これらのブレンドの製造に用いた樹脂組成物を表 6 に示す。これらの収縮性フィルムの製造に使用したブレンドの組み合わせを表 7 に示す。これらのブレンドのフィルム特性を表 8 に示す。

30

【0198】

【表 6】

表 6

樹脂番号	4	5	6	7	8	9	10
PTA 含有率(モル%)	100	100	100	100	100	100	100
EG 含有率(モル%)	70	88	93	67	63	65	82
NPG(モル%)	27	0	0	0	0	0	11
CHDM(モル%)	0	5	4	23	0	23	3
DEG 含有率(モル%)	3	7	3	10	37	12	4
合計非晶質モノマー含有率	30	12	7	33	37	35	18

40

【0199】

50

【表 7】

表 7

ブレンド成分	ブレンド 13	ブレンド 14	ブレンド 15	ブレンド 16	樹脂 10
9	15				
4	47	60	40		
8	15		4		
6	23		36	10	
5		40			
7			20		
10				90	100

10

【0200】

【表 8】

表 8

測定した収縮フィルム特性	ブレンド 13	ブレンド 14	ブレンド 15	ブレンド 16	樹脂 10
PTA 含有率(モル%)	100	100	100	100	100
EG 含有率(モル%)	75	78	79	82	80
NPG(モル%)	13	16	8	10	11
CHDM(モル%)	3	2	7	3	3
DEG 含有率(モル%)	9	4	6	5	5
TEG 含有率(モル%)	0	0.1	0	0.3	0.3
合計非晶質モノマー含有率	25	22	21	18	19
Tg(°C)	74	75	73	74	74
歪み誘起結晶の融点(°C)	233	222	234	210	203
%凝集率(210°C、410F、無負荷)	0.55	0.12	0.30	0.01	0.08
%凝集率(216°C、420F、無負荷)	測定せず	0.26	0.58	0.07	0.14
究極の収縮(%、95°C)	77	75	71	71	73
70°Cでの MD 収縮(%)	3	5	7	6	7
収縮力(MPa)	11.0	10.6	10.3	10.5	10.3

20

30

【0201】

【00214】これらのブレンドで製造したフィルムは、優れた収縮性フィルム特性および高い歪み誘起結晶の融点を有する。これらの組成物の歪み誘起結晶の融点は、全て200を超えていた。典型的には、PETの乾燥温度に耐えて自由流動性を維持するには、歪み誘起結晶の融点が200を超える必要がある。これらの樹脂ブレンドの歪み誘起結晶の融点は、同一の組成物で製造したリアクターグレードの材料で可能な融点よりも遙かに高い。この高い歪み誘起結晶の融点は、より高い融点が必要とされる用途で有利になる。例えば、PET薄片をAPR試験温度よりも高い温度（例えば、420Fすなわち210）で乾燥させた場合に、ラベルは粘着性にならず、依然PETと共にリサイクルが可能である。これらのフィルムのリサイクルプロセスに対する適合性について試験した（結果を表11に示す）。これらの組成物で製造したフィルムは、それより低い乾燥温度とより高い乾燥温度を通過したので、リサイクルプロセスに適合性があると考えられる（凝集率1%未満の目標が、リサイクルプロセスに適合すると考えられる。）。

40

【0202】

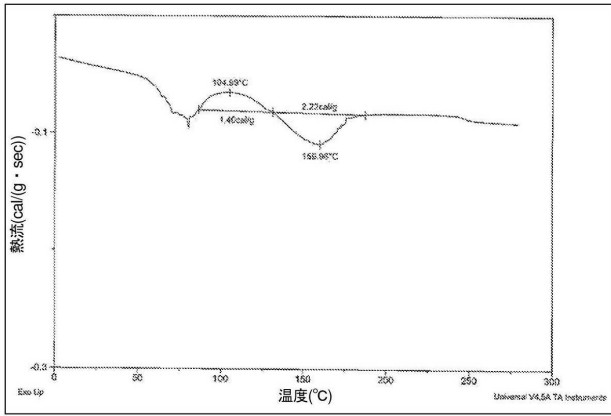
【00215】本開示を、その好ましい実施形態に特に言及して詳細に説明してきたが、本

50

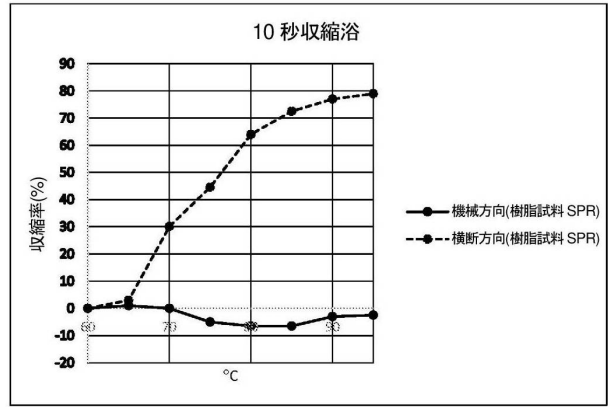
開示の趣旨および範囲内で複数の変更および修正を実施できることは理解されよう。

【 図面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2021/025865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G63/199 C08L67/02 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/110876 A1 (EASTMAN CHEM CO [US]) 30 September 2010 (2010-09-30) examples 1-6 paragraph [0002] claims -----	1-11
<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 application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 5 July 2021		Date of mailing of the international search report 19/07/2021
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schlicke, Benedikt

1

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

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2021/025865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010110876 A1	30-09-2010	CN 102449064 A	09-05-2012
		EP 2411471 A1	01-02-2012
		JP 5575872 B2	20-08-2014
		JP 2012522069 A	20-09-2012
		US 2010249293 A1	30-09-2010
		WO 2010110876 A1	30-09-2010

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1 . テフロン

2 . T R I T O N

ジョーンズボロー , ティモシー・サークル 5

(72)発明者 ナピエララ , ジェイコブ・イー

アメリカ合衆国テネシー州 3 7 6 1 5 , ジョンソン・シティ , ハッカー・マーティン・ドライブ
1 1 9

(72)発明者 リトル , ロンデル・ポール , ジュニア

アメリカ合衆国テネシー州 3 7 6 1 5 , ジョンソン・シティ , パート・グリーン・ドライブ 2 7 2

(72)発明者 ウィリアムズ , ジェームズ・カール

アメリカ合衆国テネシー州 3 7 6 1 7 , ブラウントビル , ハー・タウン・ロード 7 9 0

(72)発明者 ビアー , ジェームズ・ウェスリー

アメリカ合衆国テネシー州 3 7 6 6 3 , キンクスポート , チェルシー・コート 1 6 0 8

F ターム (参考) 4F071 AA45 AA84 AA86 AF11 AF21 AF61 AH03 AH04 AH05 AH06

AH07 AH11 AH12 AH16 AH17 BB06 BB07 BC01 BC12

4J002 CF03W CF03X CF05W CF05X FD010 FD020 FD090 FD130 FD160 FD200

GC00 GG01