

(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2006-528247

(P2006-528247A)

(43) 公表日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/183 (2006.01)	C08G 63/183	3E033
B29C 49/02 (2006.01)	B29C 49/02	4F208
B65D 1/00 (2006.01)	B65D 1/00 A	4J029
B29K 67/00 (2006.01)	B65D 1/00 C	
B29L 22/00 (2006.01)	B29K 67:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-517220 (P2006-517220)
 (86) (22) 出願日 平成16年6月10日 (2004.6.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年12月12日 (2005.12.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/018523
 (87) 国際公開番号 W02004/113414
 (87) 国際公開日 平成16年12月29日 (2004.12.29)
 (31) 優先権主張番号 60/479,314
 (32) 優先日 平成15年6月18日 (2003.6.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

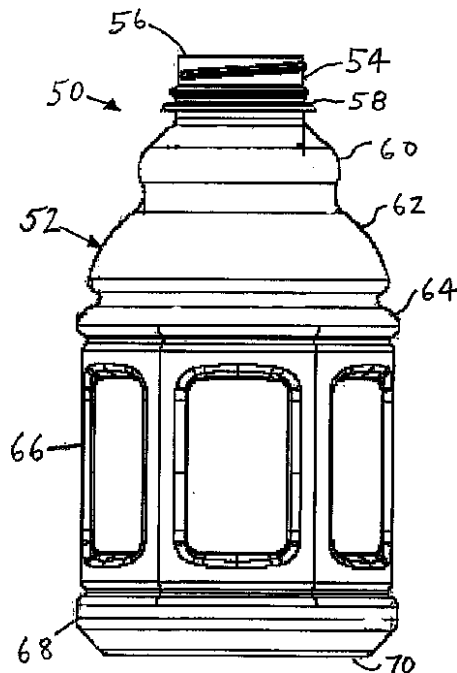
(71) 出願人 391026058
 ザ・コカークーラ・カンパニー
 THE COCA-COLA COMPAN
 NY
 アメリカ合衆国ジョージア州30313
 アトランタ・ノースウエスト・ワンコカ
 コーラプラザ
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 シー, ユー
 アメリカ合衆国ジョージア州30022ア
 ルファレッタ・ホルロードウェイ620
 Fターム(参考) 3E033 AA01 BA18 CA07 DA03 DA08
 DB01 DD02 FA03

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温充填用途用ポリエステル組成物、それを用いて作成した容器および方法

(57) 【要約】

ジエチレングリコールを通常の樹脂製造工程で副生成物として生じる量よりも低い量で含有しかつ結果として向上した機械的特性を示す容器がもたらされるようにナフタレンジカルボン酸を少量含有させたポリ(エチレンテレフタレート)共重合体を含んで成っていて再加熱延伸ブロー成形工程で作られた容器。また、前記容器を製造する方法および前記容器に高温充填を受けさせる方法も開示する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒートセット延伸ブロー成形方法で作られた容器であって、二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にしてテレフタル酸が約 95 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 5 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分とエチレングリコールが約 98.2 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.8 モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されていて約 0.6 から約 1.2 dL/g の固有粘度を示すポリ(エチレンテレフタレート)共重合体(PET共重合体)を含んで成る容器。

【請求項 2】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 97.5 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 2.5 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 1 記載の容器。

10

【請求項 3】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 99.0 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 1.0 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 1 記載の容器。

【請求項 4】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 99.25 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 0.75 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 1 記載の容器。

20

【請求項 5】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記ジオール成分がエチレングリコールが約 98.4 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.6 モルパーセント未満の繰り返し単位を有する請求項 1 記載の容器。

【請求項 6】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記ジオール成分がエチレングリコールが約 98.6 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.4 モルパーセント未満の繰り返し単位を有する請求項 1 記載の容器。

30

【請求項 7】

前記ナフタレンジカルボン酸が 2,6-ナフタレンジカルボン酸である請求項 1 記載の容器。

【請求項 8】

前記 PET 共重合体が約 0.7 から約 0.9 dL/g の固有粘度を示す請求項 1 記載の容器。

【請求項 9】

前記 PET 共重合体が約 0.76 から約 0.87 dL/g の固有粘度を示す請求項 1 記載の容器。

40

【請求項 10】

容器が予備成形体である請求項 1 記載の容器。

【請求項 11】

容器が閉じられた底形成部分と開放された末端口形成部分と前記底形成部分から前記開放された末端口形成部分に伸びる胴体形成部分を含んで成る予備成形体である請求項 1 記載の容器。

【請求項 12】

容器が閉じられた底と開放された末端口と前記底から前記開放された末端口に伸びる胴体を含んで成る請求項 1 記載の容器。

50

【請求項 13】

飲料が詰め込まれる容器である請求項 1 記載の容器。

【請求項 14】

容器を製造するためのヒートセット延伸ブロー成形方法であって、

(1) 二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にしてテレフタル酸が約 95 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 5 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分とエチレングリコールが約 98.2 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.8 モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されているポリ(エチレンテレフタレート)共重合体(PET共重合体)を含んで成る予備成形体を前記 PET 共重合体が示すガラス転移温度より高い温度から約 140 の温度に加熱し、

10

(2) 前記予備成形体を約 60 から 200 の温度に加熱しておいた鋳型に入れ、

(3) その熱せられた予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることで容器を生じさせ、そして

(4) 前記容器を冷却する、

段階を含んで成る方法。

【請求項 15】

前記予備成形体を加熱する段階が前記予備成形体を約 90 から約 140 の温度に加熱することを含んで成る請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

20

前記予備成形体を鋳型の中に入れる段階が前記予備成形体を約 90 から約 160 の温度に加熱しておいた鋳型の中に入れることを含んで成る請求項 14 記載の方法。

【請求項 17】

前記予備成形体を鋳型の中に入れる段階が前記予備成形体を約 100 から約 140 の温度に加熱しておいた鋳型の中に入れることを含んで成る請求項 14 記載の方法。

【請求項 18】

前記延伸と膨張を受けさせる段階が加圧ガスを前記熱せられた予備成形体の中に開放末端部を通して注入することでその熱せられた予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることを含んで成る請求項 14 記載の方法。

【請求項 19】

30

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 97.5 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 2.5 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 14 記載の方法。

【請求項 20】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 99.0 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 1.0 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 14 記載の方法。

【請求項 21】

40

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 99.25 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 0.75 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 14 記載の方法。

【請求項 22】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記ジオール成分がエチレングリコールが約 98.4 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.6 モルパーセント未満の繰り返し単位を有する請求項 14 記載の方法。

【請求項 23】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして

50

前記ジオール成分がエチレングリコールが約 98.6 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.4 モルパーセント未満の繰り返し単位を有する請求項 14 記載の方法。

【請求項 24】

前記ナフタレンジカルボン酸が 2,6-ナフタレンジカルボン酸である請求項 14 記載の方法。

【請求項 25】

前記 PET 共重合体が約 0.6 から約 1.2 dL/g の固有粘度を示す請求項 14 記載の方法。

【請求項 26】

前記 PET 共重合体が約 0.7 から約 0.9 dL/g の固有粘度を示す請求項 14 記載の方法。

10

【請求項 27】

前記 PET 共重合体が約 0.76 から約 0.87 dL/g の固有粘度を示す請求項 14 記載の方法。

【請求項 28】

前記予備成形体が閉じられた底形成部分と開放された末端口形成部分と前記底形成部分から前記開放された末端口形成部分に伸びる胴体形成部分を含んで成る請求項 14 記載の方法。

【請求項 29】

前記容器が閉じられた底と開放された末端口と前記底から前記開放された末端口に伸びる胴体を含んで成る請求項 14 記載の方法。

20

【請求項 30】

ヒートセット容器に高温充填を受けさせる方法であって、

(1) 二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にしてテレフタル酸が約 95 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 5 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分とエチレングリコールが約 98.2 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.8 モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されている PET 共重合体を含んで成る予備成形体を前記 PET 共重合体が示すガラス転移温度より高い温度から約 140 の温度に加熱し、

30

(2) 前記予備成形体を約 60 から 200 の温度に加熱しておいた鋳型に入れ、

(3) その熱せられた予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることで容器を生じさせ、

(4) 前記容器を冷却し、そして

(5) 75 以上に加熱されている液体を前記容器に充填する、
段階を含んで成る方法。

【請求項 31】

前記容器に充填を受けさせる段階が 85 以上に加熱されている液体を前記容器に充填することを含んで成る請求項 30 記載の方法。

【請求項 32】

前記容器に充填を受けさせる段階が 90 以上に加熱されている液体を前記容器に充填することを含んで成る請求項 30 記載の方法。

40

【請求項 33】

前記容器に充填を受けさせる段階が 93 以上に加熱されている液体を前記容器に充填することを含んで成る請求項 30 記載の方法。

【請求項 34】

前記予備成形体を加熱する段階が前記予備成形体を約 90 から約 140 の温度に加熱することを含んで成る請求項 30 記載の方法。

【請求項 35】

前記予備成形体を鋳型の中に入れる段階が前記予備成形体を約 90 から約 160 の

50

温度に加熱しておいた鋳型の中に入れることを含んで成る請求項 30 記載の方法。

【請求項 36】

前記予備成形体を鋳型の中に入れる段階が前記予備成形体を約 100 から約 140 の温度に加熱しておいた鋳型の中に入れることを含んで成る請求項 30 記載の方法。

【請求項 37】

前記延伸と膨張を受けさせる段階が加圧ガスを前記熱せられた予備成形体の中に開放末端部を通して注入することでその熱せられた予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることを含んで成る請求項 30 記載の方法。

【請求項 38】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 97.5 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 2.5 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 30 記載の方法。 10

【請求項 39】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 99.0 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 1.0 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 30 記載の方法。

【請求項 40】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 99.25 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 0.75 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 30 記載の方法。 20

【請求項 41】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記ジオール成分がエチレングリコールが約 98.4 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.6 モルパーセント未満の繰り返し単位を有する請求項 30 記載の方法。

【請求項 42】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記ジオール成分がエチレングリコールが約 98.6 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.4 モルパーセント未満の繰り返し単位を有する請求項 30 記載の方法。 30

【請求項 43】

前記ナフタレンジカルボン酸が 2,6-ナフタレンジカルボン酸である請求項 30 記載の方法。

【請求項 44】

前記 PET 共重合体が約 0.6 から約 1.2 dL/g の固有粘度を示す請求項 30 記載の方法。

【請求項 45】

前記 PET 共重合体が約 0.7 から約 0.9 dL/g の固有粘度を示す請求項 30 記載の方法。 40

【請求項 46】

前記 PET 共重合体が約 0.76 から約 0.87 dL/g の固有粘度を示す請求項 30 記載の方法。

【請求項 47】

前記予備成形体が閉じられた底形成部分と開放された末端口形成部分と前記底形成部分から前記開放された末端口形成部分に伸びる胴体形成部分を含んで成る請求項 30 記載の方法。

【請求項 48】

前記容器が閉じられた底と開放された末端口と前記底から前記開放された末端口に伸びる胴体を含んで成る請求項 30 記載の方法。 50

【請求項 49】

ヒートセット延伸ブロー成形容器に高温充填を 87 を超える温度で受けさせる方法であって、

(1) (a) ポリエステルを含んで成る予備成形体を前記ポリエステルが示すガラス転移温度より高い温度に加熱し、

(b) 容器用鋳型を約 60 から約 200 の温度に加熱し、

(c) 前記加熱した予備成形体を前記加熱した鋳型に入れ、

(d) その加熱された予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることで容器を生じさせ、そして

(e) 前記容器を冷却する、

段階を含んで成る一段延伸ブロー成形工程を実施することで予備成形体から容器を生じさせ、そして

(2) 87 以上の温度の液体を前記容器に充填する、

段階を含んで成る方法。

【請求項 50】

前記容器に充填を受けさせる段階が 90 以上に加熱されている液体を前記容器に充填することを含んで成る請求項 49 記載の方法。

【請求項 51】

前記容器に充填を受けさせる段階が 93 以上に加熱されている液体を前記容器に充填することを含んで成る請求項 49 記載の方法。

【請求項 52】

前記予備成形体を加熱する段階が前記予備成形体を約 95 から約 140 の温度に加熱することを含んで成る請求項 49 記載の方法。

【請求項 53】

前記予備成形体を鋳型の中に入れる段階が前記予備成形体を約 90 から約 160 の温度に加熱しておいた鋳型の中に入れることを含んで成る請求項 49 記載の方法。

【請求項 54】

前記予備成形体を鋳型の中に入れる段階が前記予備成形体を約 100 から約 140 の温度に加熱しておいた鋳型の中に入れることを含んで成る請求項 49 記載の方法。

【請求項 55】

前記延伸と膨張を受けさせる段階が加圧ガスを前記熱せられた予備成形体の中に開放末端部を通して注入することでその熱せられた予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることを含んで成る請求項 49 記載の方法。

【請求項 56】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 97.5 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 2.5 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 49 記載の方法。

【請求項 57】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 99.0 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 1.0 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 49 記載の方法。

【請求項 58】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記二酸成分がテレフタル酸が約 99.25 から約 99.75 モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約 0.75 から約 0.25 モルパーセントの繰り返し単位を有する請求項 49 記載の方法。

【請求項 59】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして

10

20

30

40

50

前記ジオール成分がエチレングリコールが約 98.4 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.6 モルパーセント未満の繰り返し単位を有する請求項 49 記載の方法。

【請求項 60】

二酸成分 100 モルパーセントおよびジオール成分 100 モルパーセントを基準にして前記ジオール成分がエチレングリコールが約 98.6 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.4 モルパーセント未満の繰り返し単位を有する請求項 49 記載の方法。

【請求項 61】

前記ナフタレンジカルボン酸が 2,6-ナフタレンジカルボン酸である請求項 49 記載の方法。

【請求項 62】

前記 PET 共重合体が約 0.6 から約 1.2 dL/g の固有粘度を示す請求項 49 記載の方法。

【請求項 63】

前記 PET 共重合体が約 0.7 から約 0.9 dL/g の固有粘度を示す請求項 49 記載の方法。

【請求項 64】

前記 PET 共重合体が約 0.76 から約 0.87 dL/g の固有粘度を示す請求項 49 記載の方法。

【請求項 65】

前記予備成形体が閉じられた底形成部分と開放された末端口形成部分と前記底形成部分から前記開放された末端口形成部分に伸びる胴体形成部分を含んで成る請求項 49 記載の方法。

【請求項 66】

前記容器が閉じられた底と開放された末端口と前記底から前記開放された末端口に伸びる胴体を含んで成る請求項 49 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は 2003 年 6 月 18 日付けで出願した米国仮特許出願連続番号 60/479,314 の優先権を 35 U.S.C. § 119 の下で主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本発明はヒートセット成形品 (heat-set formed articles)、例えば高温充填 (hot-fill) 用途で用いられる飲料用容器などの製造で用いるに特に適するポリエステル組成物に関する。より具体的には、本発明はポリ(エチレンテレフタレート)が基になった樹脂組成物に関し、ここで、本組成物が含有するジエチレングリコールの量は通常の樹脂製造工程で副生成物として生じるそれよりも少なくかつ結果として向上した機械的特性を示す容器がもたらされるように本組成物にナフタレンジカルボン酸を少量含有させる。

【背景技術】

【0003】

ポリ(エチレンテレフタレート)が基になった樹脂[追加的成分を少量含有している可能性がありかつしばしば含有してはいるが、通常は、本産業で単に「PET」と通常呼ばれる]は、軽量でありかつ機械的特性とガスバリア特性の優れた組み合わせを有することから、炭酸清涼飲料用および水用容器の製造で幅広く用いられている。そのような伝統的な用途の場合、その容器の内容物をその容器の中に導入する時の内容物の温度は周囲温度または低温である(「低温充填方法」)。近年、PET 容器はそのような用途を超えて用いられるようになってきておりかつ飲料、例えばジュース、フレーバースポーツドリンクおよびお茶などの用途で用いられるようになってきているが、そのような用途の場合、その容器の内容物を容器に導入する時の内容物の温度は高温である(「高温充填方法」)。

10

20

30

40

50

【0004】

そのような高温充填方法の場合には飲料を当該容器の中に入れる時に前記容器が高温にさらされる。低温充填容器の製造で用いられる通常の予備成形体 (p r e f o r m) 射出成形および容器延伸ブロー成形工程で製造された P E T 容器は、そのような高温処理を受けると、容認されない収縮または変形を起こす。P E T 容器を高温充填方法で用いた時に収縮も変形も起こらないようにする目的で、いくつかの解決法が開発された。そのような解決法には、ヒートセット延伸ブロー成形 (h e a t - s e t s t r e t c h b l o w m o l d i n g) (S B M) 方法を用いて予備成形体を容器に変換する方法、特殊な真空パネルを用いてボトルを設計する方法、特殊なグレードの P E T 樹脂を用いる方法、またはそれらの組み合わせが含まれる。予備成形体は、本技術分野で良く知られた技術を用いて P E T の射出成形を行うことで作られた試験管形状の製品である。

10

【0005】

ヒートセット S B M 方法では、予備成形体を約 90 から約 140 の温度 (これは当該重合体が見すガラス転移温度よりも高い) に加熱した後、約 60 から約 200 の温度に加熱しておいた鋳型の中に入れる。加圧ガスを前記熱せられた予備成形体の中に注入または吹き込むことで前記予備成形体に膨張と延伸をそれが鋳型の表面に押し付けられるように受けさせる (「延伸ブロー段階」)。ヒートセット S B M 方法と非ヒートセット S B M 方法の間の相違は、ヒートセット方法では周囲温度または約 10 の冷鋳型ではなく加熱しておいた鋳型を用い、当該予備成形体に延伸を受けさせる前に前記予備成形体を実質的に均一な温度に到達するに十分な時間加熱しておきそして延伸ブロー段階の速度が非ヒートセット S B M 容器の製造で用いられる典型的な速度よりも遅い点にある。そのように速度が遅いとブロー鋳型とその生じさせる容器の間の接触時間が長くなる。ヒートセット S B M 方法の方が非ヒートセット S B M 方法よりもエネルギーの使用量が多くかつ要する時間も長く、従って、ヒートセット容器の製造費用の方が高い。通常のヒートセット S B M 方法で作られた容器に高温充填を著しい収縮なしに約 85 の温度で受けさせることは可能である。

20

【0006】

しかしながら、高温充填の温度要求が高くなってきており、ある場合には、P E T の通常のガラス転移温度を超える。そのような高温充填の温度は容器側壁の結晶化度とポリエステルのガラス転移温度の両方に関係していることから、高温充填の温度を更により高くしようとしていくつかの方法が用いられた。1つの方法は特殊なヒートセット S B M 工程を使用する方法である。例えば、ダブルブロー (d o u b l e - b l o w) ヒートセット S B M 方法を用いると、側壁が見す結晶化度を密度測定値を基にして 35 パーセント以上高くすることができ、それによって、高温充填を 90 を超える温度で行うことが可能になる。しかしながら、そのような方法では、ダブル延伸ブロー段階が理由で生産速度が極めて遅く、その結果として、高温充填時の温度をより高くした容器を生産する時の費用が高くなってしまふ。

30

【0007】

別の方法は特殊に考案した樹脂を用い方法であり、そのような方法では、特性または共重合用単量体に変性を受けさせる。そのような特殊な P E T 樹脂はより高いガラス転移温度を示すか、ヒートセット S B M 工程中により高い結晶化度を達成し得るか或は両方の組み合わせである。一例として、P E T 樹脂の分子量を高くすると予備成形体が重力で変形する度合いが低くなりかつ P E T 樹脂が自然に示す延伸比が低くなる。しかしながら、P E T 樹脂の分子量を高くすると生産費用が高くなりかつしばしば材料の粘度が高くなることで射出温度を高くする必要のあることから予備成形体射出成形サイクル時間が長くなってしまふ。

40

【0008】

より高いガラス転移温度が得られるように P E T 樹脂に変性を受けさせる目的で数種の共重合用単量体が見られたが、それらにはナフタレンジカルボン酸 (N D A) の如き二酸、1,4-シクロヘキサジメタノール (C H D M) の如きジオール、または両方の組

50

み合わせが含まれる。NDAによる変性で所望の結果を得るに必要な量は典型的に全体で5モルパーセント以上である。しかしながら、そのように変性の度合いが高いと当該ポリエステル延伸挙動および結晶化挙動も変化し、その結果として、壁厚が非常に厚い予備成形体を設計する必要がありそして/または要求される高い度合いの結晶化度を達成するには工程速度を遅くする必要がある。別の特殊に考案された樹脂では、ジエチレングリコールが約2.8モルパーセントの量で必然的に存在する以外は重合体が本質的にホモ重合体であるようにPET樹脂の共重合用単量体含有量を低くしている。結晶化速度が劇的に向上して高い結晶化度を達成することができるが、そのように結晶化速度が非常に速い結果として予備成形体が曇る傾向があることで容器も曇ってしまう。また、そのように結晶化した予備成形体はブロー成形が困難なことから、そのような容器では所望の最適な材料分布が達成されず、その結果として望ましくない容器がもたらされてしまう。更に別の特殊に考案された樹脂では、PET樹脂のジオール成分のみに変性を受けさせてCHDMを1-4モルパーセントとジエチレングリコール(DEG)を1-4モルパーセント用いかつPET樹脂に再加熱用添加剤(reheat additives)、例えばカーボンブラック、酸化鉄、アンチモン金属などを含有させている。再加熱は、当該予備成形体に延伸ブロー段階を受けさせる前に加熱を受けさせることを指す。本産業では、その段階で既に重合体が予備成形体成形中に予め加熱されておりそして容器を成形する時点で再び加熱されることから用語「再加熱」が用いられる。

10

【0009】

高温に耐えかつ次の高温充填工程の真空条件に耐えるに必要な機械的特性を達成しようとして、PET容器の側壁を非常に厚くすることが考案されている。そのような厚壁ボトルは厚壁予備成形体からブロー成形される。射出成形中の冷却時間は予備成形体の側壁の厚みの平方に比例することから、ヒートセット容器を射出成形している時のサイクル時間の方が非ヒートセット容器のそれよりもずっと長い、即ち生産性がずっと低い傾向がある。また、そのような厚壁予備成形体をブロー成形工程中に再加熱する時間も長い。その上、ボトルの壁が厚いことは、また、そのボトルの製造に使用される材料の量が多いことを意味する。それによって、材料およびエネルギーの両方の利用による資源減少に関する環境上の注意が喚起される可能性がある。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0010】

このように、本技術分野では、85以上の充填温度で充填可能な高温充填用容器の製造で使用可能であり、変性の度合いがPETの延伸比も結晶化度も高くならずそしてそれに相応して予備成形体が透明であるほど低く、通常の高速度ヒートセットSBM加工で使用可能でありかつ軽量である結果としてサイクル時間が短いことでエネルギー使用量が低い高温充填用容器の製造で使用可能なPET樹脂が必要とされている。従って、本発明はそれを提供することに向けたものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

(発明の要約)

40

本発明は、85を超える温度に耐える高温充填用容器を製造しそして/またはヒートセットSBM工程で用いられる通常の予備成形体の壁より薄い壁の予備成形体からより軽量の容器を製造しようとする時に使用可能なPET樹脂を提供することでこの上に記述した必要性を取り扱うものである。本発明の態様では、85を超える充填温度で向上した堅さと低下した収縮率を示す高温充填用容器を提供する。要求される充填温度が低い用途の場合、本発明の態様に従って製造する容器に持たせる壁厚を通常のPET樹脂を用いて作られる容器のそれよりも5から20%薄くする。

【0012】

従って、本発明は、テレフタル酸が約95から約99.75モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約5から約0.25モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分と

50

エチレングリコールが約 98.2 モルパーセント以上でジエチレングリコールが約 1.8 モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されているポリ(エチレンテレフタレート)共重合体(PET共重合体)を含んで成っていてヒートセットSBM方法で作られた容器を包含する。前記モルパーセントは二酸成分100モルパーセントおよびジオール成分100モルパーセントを基準にしたパーセントである。この定義は本明細書の全体に渡ってモルパーセントに適用可能である。前記PET共重合体が表示固有粘度は約0.6から約1.2 dL/gである。

【0013】

本発明の別の態様において、容器を製造するためのヒートセットSBM方法は、

- (1) 二酸成分100モルパーセントおよびジオール成分100モルパーセントを基準にしてテレフタル酸が約95から約99.75モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約5から約0.25モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分とエチレングリコールが約98.2モルパーセント以上でジエチレングリコールが約1.8モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されているポリ(エチレンテレフタレート)共重合体(PET共重合体)を含んで成る予備成形体を前記PET共重合体が表示ガラス転移温度より高い温度から約140の範囲の温度に加熱し、
 - (2) 前記予備成形体を約60から200の温度に加熱しておいた鋳型に入れ、
 - (3) その熱せられた予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることで容器を生じさせ、そして
 - (4) 前記容器を冷却する、
- 段階を含んで成る。

【0014】

本発明の更に別の態様において、ヒートセット容器に高温充填を受けさせる方法は、

- (1) 二酸成分100モルパーセントおよびジオール成分100モルパーセントを基準にしてテレフタル酸が約95から約99.75モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約5から約0.25モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分と、エチレングリコールが約98.2モルパーセント以上でジエチレングリコールが約1.8モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されているPET共重合体を含んで成る予備成形体を前記PET共重合体が表示ガラス転移温度より高い温度から約140の範囲の温度に加熱し、
 - (2) 前記予備成形体を約60から200、好適には約90から約160の温度に加熱しておいた鋳型に入れ、
 - (3) その熱せられた予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることで容器を生じさせ、
 - (4) 前記容器を冷却し、そして
 - (5) 75以上に加熱されている液体を前記容器に充填する、
- 段階を含んで成る。

【0015】

本発明の更に別の態様において、ヒートセットSBM容器に高温充填を87を超える温度で受けさせる方法は、

- (1) (a) ポリエステルを含んで成る予備成形体を前記ポリエステルが表示ガラス転移温度より高い温度にまで加熱し、
 - (b) 容器用鋳型を約60から200、好適には約90から約160の温度に加熱し、
 - (c) 前記加熱した予備成形体を前記加熱した鋳型に入れ、
 - (d) その熱せられた予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることで容器を生じさせ、そして
 - (e) 前記容器を冷却する、
- 段階を含んで成る一段階延伸ブロー成形工程を実施することで予備成形体から容器を生じさせ、そして

(2) 87 以上の温度の液体を前記容器に充填する、
段階を含んで成る。

【0016】

以下の詳細な説明、図面および請求の範囲から本発明の他の目的、特徴および利点が明らかになるであろう。

(発明の詳細な説明)

本発明は、ジエチレングリコールの含有量が通常の樹脂製造工程で副生成物として生じるそれよりも低くかつ容器が示す機械的特性が向上するようにナフタレンジカルボン酸を少量含有させたPET共重合体を再加熱延伸ブロー成形することで製造した容器を包含する。本発明は、また、そのような容器を製造する方法およびそのような容器に高温充填を受けさせる方法も包含する。従って、本発明の好適な態様は特に高温充填用途で用いるに有用であるが、それらを低温充填方法で用いる場合には、その重量をより軽くして製造することができる。本発明の態様はいろいろな種類の容器の形態を取り得、そのような容器には、これらに限定するものでないが、ボトル、ドラム、水差し、クーラーなどが含まれる。

10

【0017】

本発明の態様に従い、ポリ(エチレンテレフタレート)共重合体(PET共重合体)を射出成形予備成形体に成形した後、ヒートセットSBM方法を用いて、それに延伸ブロー成形を受けさせることで高温充填用容器を生じさせる。1つの態様における本発明は、テレフタル酸が約95から約99.75モルパーセントでナフタレンジカルボン酸(NDAA)が約0.25から約5モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分とエチレングリコールが約98.2モルパーセント以上でジエチレングリコール(DEG)が約1.8モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されているポリ(エチレンテレフタレート)共重合体(PET共重合体)を含んで成っていてヒートセットSBM方法で作られた容器である。前記モルパーセントは二酸成分100モルパーセントおよびジオール成分100モルパーセントを基準にしたパーセントである。前記ヒートセットSBM方法は本技術分野で良く知られており、一般に、当該予備成形体を当該PET共重合体を示すガラス転移温度より高い温度から約140、好適には約90から約140の温度に加熱し、予備成形体を約60から約200、好適には約90から約160の温度に加熱しておいた鑄型の中に入れて、前記予備成形体の中に空気を注入することで、それにブロー成形を受けさせることで、結晶化度がより高くかつ非晶配向が弛緩している(*relaxed amorphous orientation*) [その結果として、次の高温充填工程で起こす収縮の度が低い]容器を生じさせる段階を含んで成る。

20

30

【0018】

好適な態様で用いるPET共重合体には、ナフタレンジカルボン酸に由来する繰り返し単位を約0.25モルパーセントより多い量から約2.5モルパーセント、より好適には約0.25モルパーセントより多い量から約1.0モルパーセント、更により好適には約0.25モルパーセントより多い量から約0.75モルパーセントの量で存在させる。そのナフタレンジカルボン酸の繰り返し単位は、PET共重合体製造工程に応じて、その二酸またはそのジエステルから誘導することができる。好適には、2,6-ナフタレンジカルボン酸を用いる。また、好適な態様では、本PET共重合体中に存在するジエチレングリコール由来の繰り返し単位の量は約1.6モルパーセント未満、より好適には約1.4モルパーセント未満である。PETの場合、ジエチレングリコールはポリエステル製造工程の副生成物であることから、ジエチレングリコールが0モルパーセントのPET樹脂を得るのは不可能であった。従って、本発明は、PET共重合体に存在するジエチレングリコールの量が0モルパーセントの低い範囲ではなく特定の量未満であるPET共重合体を意図する。

40

【0019】

本発明の好適な態様のPET共重合体を示す固有粘度(IV)は、好適には約0.6か

50

ら約 1.2 dL/g、より好適には約 0.7 から約 0.9 dL/g、更により好適には約 0.76 から約 0.87 dL/g である。IV は ASTM D 4603 - 96 に従って測定した IV であり、ここでは、予備成形体のサンプルを粉碎した後、フェノール/テトラクロロエタンが 60/40 の溶液を用いて濃度が 0.50% になるように溶解させた後、30C の温度で測定する。

【0020】

本発明の好適な態様の PET 共重合体は、歪みで誘発される結晶化度の度合いが高くかつ向上した機械的特性を示すと同時に予備成形体の透明度が保持される。本 PET 共重合体の樹脂組成物を成形して予備成形体を生じさせると、その結果として得られる高温充填用容器は、その予備成形体を受ける延伸比の方が通常の PET を用いて作られた予備成形体 10
が受ける延伸比よりも低い時でさえ、向上した収縮挙動を示しかつ結晶化度を維持するか或は結晶化度が高い。

【0021】

PET 製造技術分野の技術者は、一般に、ジエチレングリコール (DEG) は重合体製造の有害な副生成物であると認識しており、その結果として、高温充填用容器で用いられることが意図される PET に含まれる DEG の量を低くする方向の試みは殆ど成されず、特に、高温充填グレードの PET を提供しようとして PET に変性を受けさせる目的で共重合用単量体をより高い濃度で用いる方策が用いられた時にそのような試みは殆ど成され 20
なかった。通常の工程で生じる DEG の量は 2.5 から 4.0 モルパーセントのレベルである。DEG の量を制御しようとする試みがいくらか成されたが、それは、PET が示す熱安定性を向上させようとして成されたものであり、その結果としてガラス転移温度がより高くなったと考えている。透明で厚い予備成形体を射出成形工程で達成するには熱による結晶化速度が制御されるように別の変性剤 (通常は IPA) をより高い濃度で用いる必要がある。実際、PET の DEG 含有量を高くする方向の試みがいくらか成された、と言うのは、DEG 含有量を高くして 2.5 から 4.0 モルパーセントの範囲の濃度にすると結晶化速度が速くなり、それは時には重合体製造の見地から望ましいと考えられていたからである。そのような現象の理論的根拠は、DEG 含有量を高くする結果として重合体鎖の柔軟性が向上すると重合体鎖が重合体結晶の中に詰め込まれる速度および秩序化する速度がより速くなる点にある。

【0022】

本発明で見いだした如き期待とは対照的に、PET 共重合体中の DEG 含有量を約 1.8 モルパーセント未満にまで低下させると、結果として、DEG 含有量が 2.1 から 2.9 モルパーセントの範囲の PET に比べて結晶化速度が速くなる。その上、NDA を低濃度で添加すると PET 鎖の剛性が向上することを見だし、その結果として、重合体溶融物が示す粘度が悪影響を受けることなく、PET 共重合体から作られた容器の側壁の剛性が予想外に高くなる。射出成形工程で透明な厚い予備成形体をもたらされ得るように熱による結晶化速度を遅らせるには NDA の量を低くすることで充分である。

【0023】

この上に述べたように、通常の PET 製造方法では、DEG が 2.2 モルパーセントを超える量で生じてしまう。従って、本発明の好適な態様では、PET 共重合体中の DEG 20
の量が低くなるように PET 製造工程を変更する必要がある。ポリエステル中の DEG 含有量を低くするに適した如何なる方法も使用可能である。適切な方法には、エステル化またはエステル交換反応中におけるエチレングリコールに対する二酸もしくはジエステルのモル比を低くする方法、エステル化またはエステル交換反応の温度を低くする方法、DEG を抑制する添加剤 (テトラ-アルキルアンモニウム塩などを包含) を添加する方法、そしてエステル化またはエステル交換反応に再循環させて戻すエチレングリコールの DEG 含有量を低くする方法が含まれる。

【0024】

通常の容器製造方法では、ポリエステルの通常のエステル化/重縮合工程で得た PET ペレットを加熱した後に射出成形工程で予備成形体に成形することが行われている。その 50

予備成形体をオープンで加熱してガラス転移温度から結晶化温度の間の温度にした後、延伸ブロー成形工程で成形して容器を生じさせる。その延伸ブロー成形を受けさせる前の予備成形体を加熱することを本産業では一般に予備成形体の「再加熱」または「条件付け」と呼んでいる。透明な容器を製造しようとする時の重要な考慮は、PET予備成形体が熱によって起こす結晶化を最小限にすることにある。結晶化が熱で誘発されるとPET中に生じる結晶子が大きくなる傾向があり、それに付随して曇りが生じてしまう。それとは対照的に、ブロー成形中に歪みに誘発されて結晶化が起こった時に生じる結晶は非常に小さく、その結果として、その容器は透明なままである。伝統的なヒートセットPET容器では、本発明に比べて、変性剤の量があまりにも少ないことから熱による結晶化速度が高くなり、曇った予備成形体をもたらされるか、或は変性剤の量があまりにも多いことで結晶化速度が遅くかつ延伸比が高い。 10

【0025】

公知の射出成形および延伸ブロー成形方法を用いて、本発明の態様に従うPET共重合体組成物からヒートセット容器を製造することができる。そのような公知手順は、1) ポリエステル組成物を射出成形して予備成形体を生じさせそして2) 加熱しておいた予備成形体に延伸ブロー成形をそれが加熱しておいた鋳型の中に押し付けられるように受けさせることで容器を生じさせる段階を伴う。ブロー成形を受けさせる前の典型的な予備成形体の温度は約90 から約130 でありそして典型的なブロー鋳型温度は約60 から200 、好適には90 から160 である。それがブロー鋳型に接触している間に容器の側壁の結晶化度が高くなりかつブロー成形によって誘発された非晶配向が低下する。その使用する工程の具体的な種類は、特定の用途および機械のデザインおよび能力で望まれる生産量または生産速度で決まる。 20

【0026】

従って、本発明の別の態様において、容器を製造するためのヒートセットSBM方法は

(1) 二酸成分100モルパーセントおよびジオール成分100モルパーセントを基準にしてテレフタル酸が約95から約99.75モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約5から約0.25モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分とエチレングリコールが約98.2モルパーセント以上でジエチレングリコールが約1.8モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されているポリ(エチレンテレフタレート)共重合体(PET共重合体)を含んで成る予備成形体を前記PET共重合体が表示ガラス転移温度より高い温度から約140 の範囲の温度に加熱し、 30
 (2) 前記予備成形体を約60 から200 、好適には約90 から約160 、より好適には約100 から140 の範囲に加熱しておいた鋳型に入れ、
 (3) その熱せられた予備成形体に延伸と膨張を開口末端部から前記加熱しておいた鋳型の中に向かって受けさせることで容器を生じさせ、そして
 (4) 前記容器を冷却する、
 段階を含んで成る。

【0027】

本発明の更に別の態様において、ヒートセット容器に高温充填を受けさせる方法は、 40
 (1) 二酸成分100モルパーセントおよびジオール成分100モルパーセントを基準にしてテレフタル酸が約95から約99.75モルパーセントでナフタレンジカルボン酸が約5から約0.25モルパーセントの繰り返し単位を有する二酸成分とエチレングリコールが約98.2モルパーセント以上でジエチレングリコールが約1.8モルパーセント未満の繰り返し単位を有するジオール成分で本質的に構成されているPET共重合体を含んで成る予備成形体を前記PET共重合体が表示ガラス転移温度より高い温度から約140 の範囲の温度に加熱し、
 (2) 前記予備成形体を約60 から約200 、好適には約90 から約160 、より好適には約100 から約140 の温度に加熱しておいた鋳型に入れ、
 (3) 加圧ガスを開口末端部に通してその熱せられた予備成形体の中に注入することで前 50

記加熱された予備成形体に延伸と膨張を前記加熱しておいた鋳型の中で受けさせることで容器を生じさせ、

(4) 前記容器を冷却し、そして

(5) 75 以上に加熱されている液体を前記容器に充填する、
段階を含んで成る。

【0028】

この上に示した方法の両方において、好適には、前記予備成形体を前記鋳型の中に入れてそれに延伸を受けさせそして加圧ガスを注入して前記予備成形体に延伸を半径方向および縦方向に受けさせるに先立って、前記予備成形体の長さに沿ってかつ幅に渡って実質的に均一な温度になるように前記予備成形体を加熱しておく。延伸用ロッドを用いて縦方向の延伸を補助してもよい。用語「実質的に均一な温度」は、これに当該予備成形体の側壁に温度勾配が存在することを包含させることを意味する。望ましくは、前記予備成形体を約20秒から約2分間に及ぶ時間加熱し、好適には加熱する時間を1分未満にする。そのような加熱時間は、熱を実際にかける時間と熱が当該予備成形体全体に渡って「均一になる」時間を包含する。その上、本PET共重合体組成物は、この上に記述したように、NDAおよびDEGの繰り返し単位を好適な量で有する。

10

【0029】

別の態様では、好適には、前記容器に85 以上、好適には90 以上、更により好適には93 以上に加熱されている液体による高温充填を受けさせる。本分野の技術者が本発明の個々の態様を最大限に利用しようとする時、予備成形体および容器の壁厚が通常 20 厚みになるように本発明の態様に従って製造したヒートセット容器に90 以上のより高い温度の液体を充填するか或は予備成形体および容器の壁厚を本技術分野で以前から知られていた壁厚より薄くすることでヒートセット容器を軽量化しそしてより低い温度である約75 から85 の温度の液体を充填するかは任意選択である。軽量化は、また、通常 20 の速度を達成しようとして再加熱剤を用いる必要なくブロー工程をより速くすることができることにも相当する。本容器では壁厚を通常 20 の高温充填用容器のそれより約5 から約20 パーセント薄くすることができる。

20

【0030】

本PET共重合体中の共重合用単量体の量に関して、本明細書に示す実施例で、本発明のPET共重合体を他の樹脂組成物と比較する。具体的には、DEG量が1.8モルパーセント未満でNDA量がゼロのPET樹脂はあまりにも速く結晶化し、曇った予備成形体をもたらしかつボトルを生じない。DEGが必然的に2.2モルパーセント以上の量で存在しかつNDAの量がゼロのPET樹脂はあまりにも柔軟な重合体鎖を有する。DEG残基が必然的な量で存在しかつNDA残基の量が5モルパーセント以下のPET樹脂を用いると、そのようにして生じさせた予備成形体はDEGのみの通常 20 のPET樹脂のそれと同様である、と言うのは、DEGの量が通常 20 の量であるとそのような重合体鎖は柔軟でありかつNDAの量がそのような量では変性の効果が得られないからである。DEGの量が必然的に存在する量であることに加えてNDA残基の量が5モルパーセントを超える従来技術品には高温の高温充填を受けさせることができるが、冒頭で述べたように、NDAは相対的に高価な共重合用単量体であることから高価であることに加えて結晶化速度が遅くかつ延伸比も高い。

30

40

【0031】

本発明のPET共重合体との別の比較において、DEG量が約1.6モルパーセントでイソフタル酸(IPA)による変性が2モルパーセント以上である従来技術のPET樹脂は受け入れられる性能を示しはしたが、しかしながら、そのような樹脂は本発明のPET共重合体に比べて高い結晶化度を達成することができずかつそれに高温充填を受けさせることができるとしてもほんの約87 のみであった。従来技術のPET樹脂に90 を超える高温充填を受けさせるには、それにダブルブロー成形を受けさせる必要があるか、NDA含有量を8モルパーセント以上にすることが必要があるか、或は再加熱剤を含有させる必要がある。

50

【0032】

本発明の更に別の態様において、ヒートセットSBM容器に高温充填を87 を超える温度で受けさせる方法は、

(1) (a) ポリエステルを含んで成る予備成形体を前記ポリエステルが示すガラス転移温度より高い温度にまで加熱し、

(b) 容器用鋳型を約60 から約200 、好適には約90 から約160 、より好適には約100 から約140 の温度に加熱し、

(c) 前記加熱した予備成形体を前記加熱した鋳型に入れ、

(d) 加圧ガスを開口末端部に通してその熱せられた予備成形体の中に注入することで前記熱せられた予備成形体に延伸と拡張を熱せられた鋳型の中で受けさせて容器を単一段階で生じさせ、そして

(e) 前記容器を冷却する、
段階を含んで成る一段階延伸ブロー成形工程を実施することで予備成形体から容器を生じさせ、そして

(2) 87 以上の温度の液体を前記容器に充填する、
段階を含んで成る。

【0033】

段階(2)で好適には約90 以上、より好適には約93 以上の温度の液体を充填する。好適には再加熱用添加剤、例えば酸化鉄、改質炭素または本分野の技術者が利用できる他の再加熱用添加剤を前記予備成形体の組成物に添加する。そのような態様の場合、延伸ブロー成形工程を実施するのは従来技術のダブルブロー成形工程とは対照的に1回のみである(単一段階)。

【0034】

本発明の別の利点は、延伸ブロー成形工程を通常に実施されるブロー速度よりも高い速度で実施することができる点にある。従来技術における延伸ブロー成形工程は約600 から1000 ボトル/時/鋳型(BPHM)の速度で実施される。本発明では、再加熱剤、例えば酸化鉄などを用いると1200 BPHMの速度を達成することができる。

【0035】

従って、本発明の好適な態様では、壁厚が薄い結果としてPET予備成形体および容器の重量が低く、高い充填温度における収縮率が低く、容器の製造で用いる予備成形体の延伸比が高くなることなく高温充填用PET容器の側壁の結晶化度が維持または向上しかつ十分な側壁厚みと熱安定性と側壁変形特性を示す容器がもたらされることで明らかのように、高温充填用PET容器の性能の改善を提供する。

【0036】

本発明の態様に従って製造する容器は、この上で説明したように、適切な予備成形体のブロー成形を行うことで製造可能である。適切な予備成形体および容器構造物の例が米国特許第5,888,598号(これの開示は引用することによって全体が明らかに本明細書に組み入れられる)に開示されている。

【0037】

図1を参照して、ポリエステル製容器の予備成形体10を示す。この予備成形体10は、PETが基になった樹脂を射出成形することで成形したものであり、これはネジネックフィニッシュ(threaded neck finish)12を含有し、これは下方末端部のキャッピングフランジ(capping flange)14の所で終結している。前記キャッピングフランジの14の下方に一般に円筒形の部分16が存在し、これは壁厚が増すように外径が徐々に大きくなる部分18において終結している。部分18の下方に細長い胴体部分20が存在する。

【0038】

図1に示した予備成形体10にブロー成形を受けさせることで図2および3に示す容器22を生じさせることができる。容器22はシェル(shell)24を含んで成り、シェル24には、口28を限定しているネジネックフィニッシュ26、前記ネジネックフィ

10

20

30

40

50

ニッシュの下方に位置するキャッピングフランジ 30、前記キャッピングフランジから伸びる先細部分 32、前記先細部分の下方に伸びる胴体部分 34、そして容器の胴体の所の底 36 が含まれている。容器 22 は、図 3 に示すように、適切には、飲料 38 の詰め込みで用いられる。その詰め込まれる飲料 38 には、高温充填されるお茶、ジュースまたはスポーツドリンクなどの飲料が含まれ、それらを容器 22 の中に入れて、クロージャ (closure) 40 で容器の口 28 を密封する。

【0039】

予備成形体 10、容器 22 および詰め込まれる飲料 38 は本発明の用途の単なる例である。本発明の方法はいろいろな形態の予備成形体および容器を製造する目的で使用可能であると理解されるべきである。

10

【0040】

そのような 1 つの代替容器 50 を図 4 に示す。この容器 50 もまた予備成形体からブロー成形可能であり、これの説明は行なわないが、本分野の技術者は理解するであろう。容器 50 はシェル 52 を含んで成り、シェル 52 には、口 56 を限定しているネジネックフィニッシュ 54、前記ネジネックフィニッシュの下方に位置するキャッピングフランジ 58、前記キャッピングフランジから伸びる上方のベル (bell) 60、前記上方のベルから伸びる下方のベル 62、前記下方のベルから伸びる上方のバンパー (bumper)、前記上方のバンパーから伸びるパネル胴体部分 (paneled body section) 66、そして前記パネル胴体部分から底 70 にまで伸びる下方のバンパー 68 が含まれている。このような態様は特に当該容器に高温充填を受けさせた後に前記容器の収縮率を測定しようとする時に用いるに有用である。

20

【0041】

本発明をこの上に記述しそして以下に例として本発明を更に説明するが、それは決して本発明の範囲に対する制限を与えずとして解釈されるべきでない。それとは対照的に、本発明の精神および / または添付請求の範囲から逸脱することなしに、本明細書に示した説明を読んだ後の本分野の技術者が思い浮かぶであろう他のいろいろな態様、変更および均等物を用いてもよいことは明瞭に理解されるであろう。

[実施例]

(実施例 1 および比較実施例 1)

公知 PET 共重合体合成に従い、本発明の 1 つの態様に従う処方 of PET 共重合体樹脂 (E1) および DEG 量が少ない通常処方の対照樹脂 (C1) を製造した。E1 および C1 の処方 は下記の通りであった：

30

E1 組成

二酸繰り返し単位：

精製テレフタル酸 (PTA) が 99.5 モル%

2,6 ナフタレンジカルボン酸 (NDA) が 0.5 モル%

ジオール繰り返し単位：

エチレングリコール (EG) が 98.62 モル%

ジエチレングリコール (DEG) が 1.38 モル%

樹脂の IV : 0.85 dL / g

40

C1 組成

二酸繰り返し単位：

PTA が 100 モル%

ジオール繰り返し単位：

EG が 98.6 モル%

DEG が 1.4 モル%

樹脂の IV : 0.81 dL / g

前記 E1 および C1 樹脂を水分濃度が 50 ppm 未満になるまで 149 で 4 時間乾燥させた。Arburg 射出成形プレスを用い、49g の一般的ヒートセット SBM 予備成形体金型を用いて、その乾燥させた E1 および C1 樹脂を個別に射出成形することで樹脂

50

E 1 によるボトル予備成形体および樹脂 C 1 によるボトル予備成形体を製造した。Side 1 S B O 2 / 3 ブロー成形機を用い、1 L の一般的ヒートセット S B M ブロー鑄型金型を用いて、前記予備成形体にブロー成形を受けさせることで図 4 に示した形態のボトルを作成した。その予備成形体にブロー成形を受けさせるに先立って、それを 107 に加熱しておいた。1200 B P H (1 時間当たりのボトル数) にして、ブロー鑄型の表面を 121 に設定した。

【 0 0 4 2 】

樹脂 E 1 および C 1 の各々から作成した 5 個のボトルに充填を 85 、 88 、 91 および 93 で受けさせて、充填前と後に限界寸法における測定を行うことで、高温充填の結果として生じたボトル寸法の変化を測定した。下記の関係： $\text{体積収縮 \%} = (V_i - V_f) / V_i * 100\%$ [ここで、 V_i および V_f は、高温充填前および後のボトル体積である] を用いて、各ボトルが示した体積収縮率を計算した。5 個のボトルの平均体積収縮率を計算して、それを以下の表 1 に示す。収縮値が高ければ高いほど収縮率が高くかつボトル性能が劣る。収縮値が高ければ高いほどボトル容認度が低い。

10

【 0 0 4 3 】

【表 1】

表 1: 本発明の樹脂および比較樹脂がいろいろな充填温度で示した体積収縮率 % の比較:

充填温度(°C)	85	88	91	93
E1の体積収縮率	1.32%	1.93%	2.07%	3.36%
C1の体積収縮率	1.32%	2.32%	3.07%	3.62%

20

【 0 0 4 4 】

下記の関係： $\text{直径収縮率 \%} = (D_i - D_f) / D_i * 100\%$ [ここで、 D_i および D_f は、高温充填前および後の限界寸法におけるボトル直径である] を用いて、E 1 および C 1 樹脂から作成した 5 個のボトルの各々が示す直径収縮率を計算した。5 個のボトルの平均直径収縮率を計算して、それを以下の表 2 に示す。ボトルの上方ベル、下方ベルおよび上方バンパーの所の直径収縮率を測定した。収縮値が高ければ高いほど収縮率が高くかつボトル性能が劣ることを意味する。収縮値が高ければ高いほどボトル容認度が低い。

30

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 2: 本発明の樹脂および比較樹脂がいろいろな充填温度で示した上方ベル、下方ベルおよび上方バンパー直径収縮率 % の比較

充填温度(°C)	85	88	91	93
E1の上方ベル直径収縮率	1.01%	1.50%	1.93%	3.11%
C1の上方ベル直径収縮率	1.01%	2.79%	3.74%	6.12%
E1の下方ベル直径収縮率	1.01%	1.45%	1.76%	2.90%
C1の下方ベル直径収縮率	1.01%	1.93%	2.51%	4.24%
E1の上方バンパー直径収縮率	1.35%	1.90%	2.32%	3.65%
C1の上方バンパー直径収縮率	1.35%	1.61%	2.25%	3.67%

40

【 0 0 4 6 】

樹脂 E 1 および C 1 の各々を用いて作成した 5 個のボトルを用いて、それらに A S T M

50

D 1505-85を用いたボトル側壁結晶化度試験を受けさせた。樹脂の結晶化度が高ければ高いほど延伸ブロー工程中の結晶化速度が速くかつ高温充填安定性が高いことを意味する。その結果を以下の表3に示す。

【0047】

【表3】

表3: 結晶化度データ

サンプルの同定	平均結晶化度
E1	28.9%
C1	27.0%

10

【0048】

Hunter Labs Colorquest色度計を用いて6個のボトルの側壁を試験することで、E1およびC1樹脂を用いて作成したボトルの色および曇り特性を測定した。その結果を以下の表4に示す。E1樹脂はバッチ樹脂(batch resin)であることから出発樹脂自身の輝度が低いことが理由でC1樹脂の方が曇りの度合が若干低い。その結果は、E1樹脂を用いると曇りがほとんどない非常に明るい容器を製造することができかつそのボトルはC1対照樹脂を用いて作成したそれに匹敵していることを示していた。

20

【0049】

【表4】

表4: 色および曇り特性

樹脂の記述	L	A	b	曇り
E1	94	-0.15	2.1	7
C1	95	-0.09	1.3	6

30

【0050】

(実施例2および比較実施例2)

公知PET共重合体合成に従い、本発明の1つの態様に従うPET共重合体樹脂(E2)(この上に示したE1の処方と同じ処方)およびDEG含有量が低い通常の処方の比較PET共重合体樹脂(C2)を製造した。E2およびC2の処方は下記の通りであった:

E2組成

二酸繰り返し単位:

精製テレフタル酸(PTA)が99.5モル%

2,6ナフタレンジカルボン酸(NDAA)が0.5モル%

40

ジオール繰り返し単位:

エチレングリコール(EG)が98.62モル%

ジエチレングリコール(DEG)が1.38モル%

樹脂のIV: 0.85 dL/g

C2組成

二酸繰り返し単位:

PTAが100モル%

ジオール繰り返し単位:

EGが98.6モル%

DEGが1.4モル%

50

樹脂のIV：0.83 dL/g

前記E2およびC2樹脂を水分濃度が50ppm未満になるまで149で4時間乾燥させた。最初に、Arburg射出成形プレスを用い、49gの一般的ヒートセットSBM予備成形体金型を用いて、その乾燥させたE2およびC2樹脂を個別に射出成形することで樹脂E2によるボトル予備成形体および樹脂C2によるボトル予備成形体を製造した。C2樹脂に成形を受けさせて容認される透明度または曇り度を示す予備成形体を生じさせるのは不可能であった。その予備成形体はあまりにも厚くかつC2樹脂の結晶化速度があまりにも速いことから、その予備成形体は結晶化して曇りを生じた。41gの軽量予備成形体を用いる必要があった。E1およびC2樹脂は両方とも41gの予備成形体に成形され、その透明度は満足される透明度であった。

10

【0051】

Sidel SBO 2/3ブロー成形機を用い、1Lの一般的ヒートセットSBMブロー鑄型金型を用いて、前記41gの予備成形体にブロー成形を受けさせることで図4に示した形態のボトルを作成した。その予備成形体に射出成形を受けさせるに先立って、それらを107に加熱しておいた。1200BPHMにして、ブロー鑄型の表面温度を121に設定した。C2樹脂から作成した予備成形体にブロー成形を受けさせて容認される性能のボトルを生じさせるのは不可能であったが、樹脂E2を用いて作成した予備成形体は可能であった。C2樹脂を用いて作成した予備成形体からボトルをブロー成形するには950BPHMの低速を用いる必要があった。比較の目的で、両方の樹脂とも950BPHMの速度を用いた。

20

【0052】

樹脂E2およびC2の各々から作成した5個のボトルに充填を85、88および91で受けさせて、充填前と後の限界寸法における測定を行うことで、高温充填の結果として生じたボトル寸法の変化を測定した。

【0053】

下記の関係：体積収縮率 $\% = (V_i - V_f) / V_i * 100\%$ [ここで、 V_i および V_f は、高温充填前および後のボトル体積である]を用いて、各ボトルが示した体積収縮率を計算した。5個のボトルの平均体積収縮率を計算して、それを以下の表5に示す。数値が高ければ高いほど収縮率が高くかつボトル容認度が低いことを意味する。

【0054】

【表5】

表5：E2樹脂およびC2樹脂がいろいろな充填温度で示した体積収縮率%の比較

充填温度(°C)	85	88	91
E2の体積収縮率	0.80%	1.26%	1.97%
C2の体積収縮率	1.30%	1.98%	3.63%

30

40

【0055】

下記の関係：直径収縮率 $\% = (D_i - D_f) / D_i * 100\%$ [ここで、 D_i および D_f は、高温充填前および後の限界寸法におけるボトル直径である]を用いて、各ボトルが示す直径収縮率を計算した。5個のボトルの平均直径収縮率を計算して、それを以下の表6に示す。収縮値が高ければ高いほど収縮率が高くかつボトル性能が劣ることを意味する。収縮値が高ければ高いほどボトル容認度が低い。

【0056】

【表 6】

表6: E2樹脂およびC2樹脂がいろいろな充填温度で示した上方ベル、
下方ベルおよび上方バンパー直径収縮率%の比較

充填温度(°C)	85	88	91
E2の上方ベル直径収縮率	1.29%	1.67%	1.29%
C2の上方ベル直径収縮率	1.29%	1.47%	1.94% ⁵
E2の下方ベル直径収縮率	1.78%	2.49%	2.49%
C2の下方ベル直径収縮率	2.10%	2.80%	3.98%
E2の上方バンパー直径収縮率	1.73%	2.37%	2.86%
C2の上方バンパー直径収縮率	3.18%	4.17%	5.67%

10

【0057】

(実施例3および比較実施例3)

公知PET共重合体合成に従い、本発明の1つの態様に従うPET共重合体樹脂(E3)(この上に示したE1の処方と同じ処方)およびDEG含有量が低い通常の処方の比較PET共重合体樹脂(C3)(市場で最も良好な性能を示すヒートセット樹脂)を製造した。E3およびC3の処方は下記の通りであった：

20

E3組成

二酸繰り返し単位：

精製テレフタル酸(PTA)が99.5モル%

2,6ナフタレンジカルボン酸(NDAA)が0.5モル%

ジオール繰り返し単位：

エチレングリコール(EG)が98.62モル%

ジエチレングリコール(DEG)が1.38モル%

樹脂のIV: 0.85 dL/g

C3組成

二酸繰り返し単位：

PTAが97.2モル%

イソフタル酸(IPA)が2.8モル%

ジオール繰り返し単位：

EGが98.4モル%

DEGが1.6モル%

樹脂のIV: 0.81 dL/g

30

これらの実施例では、E3樹脂を用いて作成した41gで1Lのヒートセットボトルが示す性能は通常の商業的樹脂である比較樹脂C3を用いて作成した45gで1Lのヒートセットボトルのそれと同じか或は良好であることを立証した。

40

【0058】

前記E3およびC3樹脂を水分濃度が50ppm未満になるまで149で4時間乾燥させた。Arburg射出成形プレスを用い、45gの一般的ヒートセットSBM予備成形体金型を用いて、その乾燥させたC3樹脂を射出成形した。Arburg射出成形プレスを用い、41gの一般的ヒートセットSBM予備成形体金型を用いて、その乾燥させたE3樹脂を射出成形した。樹脂E3およびC3の両方とも満足される透明度で射出成形された。Sidell SBO 2/3ブロー成形機を用い、1Lの一般的ヒートセットSBM鑄型金型を用いて、前記E3およびC3予備成形体にブロー成形を受けさせることで図4に示した形態のボトルを作成した。その予備成形体にブロー成形を受けさせるに先立って、それを107に加熱しておいた。ブロー鑄型の表面温度を121に設定した。

50

【0059】

樹脂E3およびC3の各々から作成した5個のボトルに充填を85、88および91で受けさせて、充填前と後の限界寸法における測定を行うことで、高温充填の結果として生じたボトル寸法の変化を測定した。

【0060】

下記の関係：体積収縮率% = $(V_i - V_f) / V_i * 100\%$ [ここで、 V_i および V_f は、高温充填前および後のボトル体積である]を用いて、各ボトルが示した体積収縮率を計算した。5個のボトルの平均体積収縮率を計算して、それを以下の表7に示す。数値が高ければ高いほど収縮率が高くかつボトル容認度が低いことを意味する。

【0061】

【表7】

表7: E3樹脂およびC3樹脂がいろいろな充填温度で示した体積収縮率%の比較

充填温度(°C)	85	88	91
E3の体積収縮率	0.80%	1.26%	1.97%
C3の体積収縮率	1.31%	1.96%	2.95%

10

20

【0062】

下記の関係：直径収縮率% = $(D_i - D_f) / D_i * 100\%$ [ここで、 D_i および D_f は、高温充填前および後の限界寸法におけるボトル直径である]を用いて、各ボトルが示す直径収縮率を計算した。5個のボトルの平均直径収縮率を計算して、それを以下の表8に示す。ボトルの上方ベルおよび下方ベルおよび上方バンパーの所の直径収縮率を測定した。収縮値が高ければ高いほど収縮率が高くかつボトル性能が劣ることを意味する。収縮値が高ければ高いほどボトル容認度が低い。

【0063】

【表8】

表8: E3樹脂およびC3樹脂がいろいろな充填温度で示した上方ベル、下方ベルおよび上方バンパー直径収縮率%の比較

充填温度(°C)	85	88	91
E3の上方ベル直径収縮率	1.29%	1.67%	1.29%
C3の上方ベル直径収縮率	0.97%	1.21%	1.60%
E3の下方ベル直径収縮率	1.78%	2.49%	2.49%
C3の下方ベル直径収縮率	1.47%	2.14%	3.18%
E3の上方バンパー直径収縮率	1.73%	2.37%	2.86%
C3の上方バンパー直径収縮率	2.23%	3.28%	4.80%

30

40

【0064】

前記は本発明の個々の態様に関係しておりかつそれに関して本請求の範囲で限定する如き本発明の範囲から逸脱することなくいろいろな変更を成してもよいと理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】図1は、本発明の1つの態様に従って作成した成形容器予備成形体の横断立面図

50

である。

【図 2】図 2 は、本発明の 1 つの態様に従う図 2 に示した予備成形体から作成したブロー成形容器の横断立面図である。

【図 3】図 3 は、本発明の 1 つの態様に従って作成した飲料詰め込み容器の透視図である。

【図 4】図 4 は、本発明の別の態様に従って作成したブロー成形容器、特に高温充填時の容器の収縮率を測定する時に用いるに適した容器の立面図である。

【 図 1 】

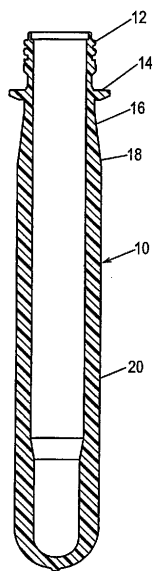


Fig. 1

【 図 2 】

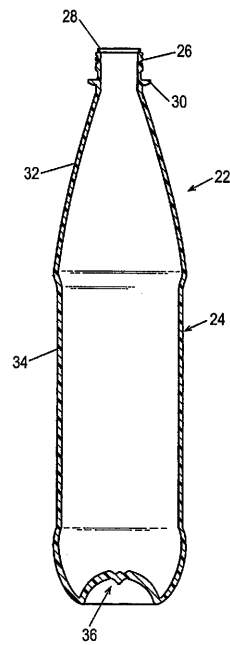


Fig. 2

【 図 3 】

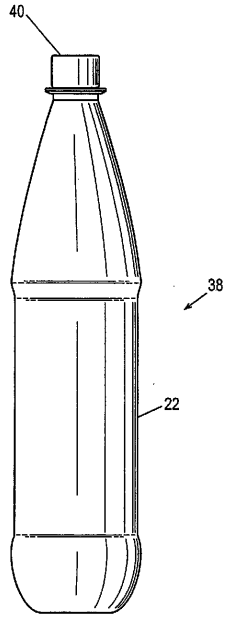


Fig. 3

【 図 4 】

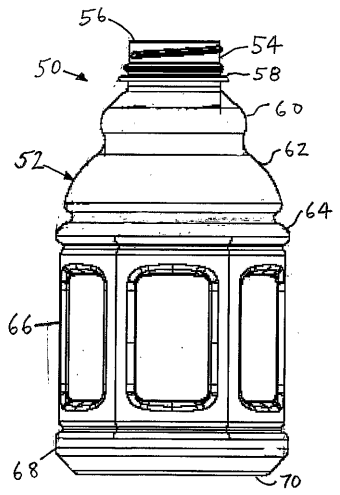


Fig. 4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/US2004/018523
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G63/183 C08G63/189 C08G63/672 B65D1/02 B67C3/00 B29C49/00		
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) IPC 7 C08G B65D B67C B29C		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 926 197 A (MITSUBISHI PLASTICS INC) 30 June 1999 (1999-06-30) page 3, line 27 - line 46 page 4, line 6 - line 22 page 5, line 36 - page 6, line 2 page 8, line 55 - page 9, line 22; claims	1-13 14-66
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199550 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1995-390350 XP002300791 -& JP 07 268085 A (KANEBO LTD) 17 October 1995 (1995-10-17) abstract examples comp,7; tables 2,3	1
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 *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 14 October 2004		Date of mailing of the international search report 27/10/2004
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 Masson, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 JP/US2004/018523

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199722 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-240420 XP002300792 -& JP 09 076336 A (MITSUBISHI PLASTICS IND LTD) 25 March 1997 (1997-03-25) abstract examples 3-5	1-20, 22-26, 28,29
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-392174 XP002300793 -& JP 05 293878 A (SHINETSU POLYMER CO) 9 November 1993 (1993-11-09) abstract	30-66
A	WO 94/01268 A (CONTINENTAL PET TECHNOLOGIES) 20 January 1994 (1994-01-20) page 5, paragraphs 1,2 page 7, paragraph 2	1-66
A	US 4 618 515 A (DEMANCHE DONALD R ET AL) 21 October 1986 (1986-10-21) column 1, line 12 - line 15 column 1, line 33 - line 46 column 3, line 51 - line 65	1-66
A	US 4 665 682 A (KRISHNAKUMAR SUPPAYAN ET AL) 19 May 1987 (1987-05-19) column 2, line 65 - column 3, line 3 column 4, line 30 - line 43	1-66
A	US 6 458 314 B1 (AL GHATTA HUSSAIN) 1 October 2002 (2002-10-01) column 1, line 10 - line 29	1-66
A	WO 03/008293 A (AL GHATTA HUSSAIN ; SINCO RICERCHE SPA (IT)) 30 January 2003 (2003-01-30) page 2, paragraph 3 - page 4, paragraph 6	1-66
A	US 2003/001317 A1 (BUEHRIG LAVONNA SUZANNE ET AL) 2 January 2003 (2003-01-02) paragraph '0022! paragraph '0034!	1-66
P,X	WO 2004/041496 A (COCA COLA CO) 21 May 2004 (2004-05-21) example 6; table 7	1-13
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/018523

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-348538 XP002300794 -& JP 05 255492 A (MITSUBISHI KASEI CORP) 5 October 1993 (1993-10-05) abstract -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/018523

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0926197	A	30-06-1999	JP 11021435 A	26-01-1999
			JP 11020009 A	26-01-1999
			JP 11043129 A	16-02-1999
			JP 11034153 A	09-02-1999
			JP 11043127 A	16-02-1999
			JP 11342530 A	14-12-1999
			JP 2000017162 A	18-01-2000
			US 2002198331 A1	26-12-2002
			AU 7937898 A	25-01-1999
			CA 2264857 A1	14-01-1999
			EP 0926197 A1	30-06-1999
			CN 1239490 T	22-12-1999
			ID 22125 A	09-09-1999
			WO 9901508 A1	14-01-1999
JP 7268085	A	17-10-1995	NONE	
JP 9076336	A	25-03-1997	NONE	
JP 5293878	A	09-11-1993	NONE	
WO 9401268	A	20-01-1994	AT 177049 T	15-03-1999
			AU 674528 B2	02-01-1997
			AU 4664293 A	31-01-1994
			CA 2139764 A1	20-01-1994
			CN 1092352 A	21-09-1994
			DE 69323751 D1	08-04-1999
			DE 69323751 T2	01-07-1999
			EP 0653981 A1	24-05-1995
			HU 71921 A2	28-02-1996
			SG 45429 A1	16-01-1998
			SK 1495 A3	09-08-1995
			US 6090460 A	18-07-2000
			WO 9401268 A1	20-01-1994
			US 5628957 A	13-05-1997
			US 5728347 A	17-03-1998
			US 5976653 A	02-11-1999
			US 5759656 A	02-06-1998
			MX 9304091 A1	31-05-1994
US 4618515	A	21-10-1986	AU 579720 B2	08-12-1988
			AU 5567986 A	09-10-1986
			CA 1266837 A1	20-03-1990
			DK 153686 A	06-10-1986
			EP 0197780 A2	15-10-1986
			FI 861459 A	06-10-1986
			JP 61293829 A	24-12-1986
			NO 861332 A	06-10-1986
US 4665682	A	19-05-1987	AT 163591 T	15-03-1998
			AU 575253 B2	21-07-1988
			AU 5709486 A	06-11-1986
			CA 1254010 A1	16-05-1989
			CN 86103073 A ,B	08-04-1987
			DE 3650667 D1	09-04-1998
			DE 3650667 T2	09-07-1998
			DK 202486 A	04-11-1986
			EP 0200564 A2	05-11-1986

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2004/018523

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4665682	A	EP 0511720 A1	04-11-1992	
		FI 861848 A	04-11-1986	
		FI 930091 A	11-01-1993	
		JP 62030021 A	09-02-1987	
		MX 165124 B	28-10-1992	
		NO 861754 A ,B,	04-11-1986	
		SG 50632 A1	20-07-1998	
US 6458314	B1	01-10-2002	IT MI962159 A1	20-04-1998
			AT 254638 T	15-12-2003
			DE 69726261 D1	24-12-2003
			DE 69726261 T2	22-04-2004
			EP 0877770 A1	18-11-1998
			JP 2000506799 T	06-06-2000
			CA 2240837 A1	30-04-1998
			CN 1210547 A	10-03-1999
			WO 9817706 A1	30-04-1998
			ES 2208956 T3	16-06-2004
TW 420696 B	01-02-2001			
WO 03008293	A	30-01-2003	IT MI20011510 A1	16-01-2003
			BR 0211233 A	10-08-2004
			WO 03008293 A1	30-01-2003
			EP 1417141 A1	12-05-2004
US 2003001317	A1	02-01-2003	NONE	
WO 2004041496	A	21-05-2004	WO 2004041496 A1	21-05-2004
			US 2004091651 A1	13-05-2004
JP 5255492	A	05-10-1993	JP 3146652 B2	19-03-2001

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 2 9 L 22:00

(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, IT, LU, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4F208 AA24A AA24C AA24E AG07 AH55 AR06 LA02 LA04 LB01 LG28
LN13
4J029 AA01 AB01 AB07 AC02 AD01 AE01 BA03 CB06 CC05