

(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2017-509759

(P2017-509759A)

(43) 公表日 平成29年4月6日(2017.4.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/183 (2006.01)	C08G 63/183	3E033
B65D 1/02 (2006.01)	B65D 1/02 100	4F208
B29C 49/08 (2006.01)	B29C 49/08	4J029
B65D 1/00 (2006.01)	B65D 1/00 120	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-559504 (P2016-559504)	(71) 出願人	516181033 イクイポリマース ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフツング
(86) (22) 出願日	平成25年12月19日 (2013.12.19)		ドイツ連邦共和国 06258 シュコオ ウ ベルタシュトラーセ 13
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月4日 (2016.8.4)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/077502	(72) 発明者	エッケルト ロルフ ドイツ連邦共和国 06116 ハレ ヴ ォルフエナー シュトラーセ 21
(87) 国際公開番号	W02015/090424	(72) 発明者	ナーゲル マリオン ドイツ連邦共和国 06217 メルゼブ ルク ゲリヒツライン 45
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐ストレスクラック性PETおよびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、ボトルの内面または外面がストレスクラックを生じさせる化学物質で処理をされたとき環境ストレスクラックに対して優れた耐性を有する延伸ブロー成形PETボトルの製造を可能とする特定のポリエチレンテレフタレート(PET)、ならびに、そのような特定のPETの製造方法に関する。本発明はまた、このようなPETで作られた延伸ブロー成形ボトル、およびこのようなボトルのプレフォームに関する。本発明はさらに、上記特定のPETの、環境ストレスクラックに対して上記の優れた耐性を有する延伸ブロー成形PETボトルの製造またはこのようなPETボトルのプレフォームの製造のための使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

PET であって、前記 PET の重量に基づいて 0 ~ 2.5 重量%の IPA、1 ~ 2 重量%の DEG、および 0.005 ~ 0.1 重量%の PeOH を含む前記 PET。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の PET であって、固有粘度 IV を 0.8 ~ 1.2 dl/g の範囲、好ましくは 0.9 ~ 1.1 dl/g の範囲に有する前記 PET。

【請求項 3】

請求項 1 ~ 2 に記載の PET であって、0.25 ~ 0.45、好ましくは 0.30 ~ 0.40 の範囲の値を有する前記 PET。

10

【請求項 4】

先行請求項の一項以上に記載の PET であって、前記 PET が重縮合反応で存在する長鎖分岐剤を 1 つ以上使用することにより製造され、前記長鎖分岐剤が三官能ポリオールおよび四官能ポリオールを含む群より選択される前記 PET。

【請求項 5】

環境ストレスクラックに対して改善された耐性を有する、処理された延伸ブロー成形 PET ボトルを製造する方法であって、

a) 延伸ブロー成形 PET ボトルを提供する工程、および

b) 前記延伸ブロー成形 PET ボトルの、その PET 材料がアモルファスであるか、または不十分な結晶化度である部分を、i) 有機溶媒もしくは ii) 前記有機溶媒の水溶液で、1 秒から 1 時間未満の範囲の時間、処理する工程を含み、

前記ボトルが請求項 1 ~ 4 の一項以上に記載の PET で作られている前記方法。

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法であって、

i) 前記有機溶媒がアセトン、酢酸エチル、メチルプロピルケトン、トルエン、2 - プロパノール、ペンタン、メタノール、およびそれらの混合物からなる群より選択され；または

ii) 前記有機溶媒を含む前記水溶液が、水と、アセトン、酢酸エチル、メチルプロピルケトン、トルエン、2 - プロパノール、ペンタン、メタノール、およびそれらの混合物からなる群より選択される有機溶媒との混合物である前記方法。

30

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の方法であって、a) および b) 工程が以下の工程で置換された前記方法：

a') PET ボトルのプレフォームを提供する工程

b') 前記プレフォームが処理されていなかったとすれば、その PET 材料がアモルファスとなるか、または不十分な結晶化度となる前記ボトルの部分を延伸ブロー成形後に生じる、前記プレフォームの部分を、少なくとも、i) 有機溶媒もしくは ii) 前記有機溶媒の水溶液により処理する工程、および

c') 前記処理されたプレフォームを延伸ブロー成形して延伸ブロー成形 PET ボトルを得る工程。

40

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 の一項以上に記載の PET で作られた、または請求項 5 ~ 7 の一項以上に記載の方法で製造された、PET ボトル。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のボトルであって、溶媒誘導結晶化 PET の完全な外層を少なくとも部分的に有し、前記溶媒誘導結晶化 PET の外層は、3 ~ 200 μm の範囲の厚みを有する前記ボトル。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載のボトルであって、1 bar より高い圧力で、少なくとも部分的に化学物質または前記化学物質を含む組成物で充填されており、前記化学物質は、アルコ

50

ール、ケトン、アルデヒド、エステル、天然香味エンハンサー。またはこれらの混合物からなる群より選択される前記ボトル。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 4 の一項以上に記載の P E T で作られた P E T プレフォームであって、前記プレフォームを延伸ブロー成形することによる P E T ボトルの製造に適した前記 P E T プレフォーム。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 4 の一項以上に記載の P E T の、延伸ブロー成形 P E T ボトルまたは P E T プレフォームであって前記プレフォームの延伸ブロー成形により延伸ブロー成形 P E T ボトルを製造するために使用されることが意図されたものの製造のための使用。

10

【請求項 1 3】

前記延伸ブロー成形 P E T ボトルが、環境ストレスクラックに対する前記ボトルの耐性を改善するために有機溶媒または有機溶媒の水溶液により処理されることが意図されている請求項 1 2 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ボトルの内面または外面がストレスクラックを生じさせる化学物質で処理をされたとき環境ストレスクラックに対して優れた耐性を有する延伸ブロー成形 P E T ボトルの製造を可能とする特定のポリエチレンテレフタレート (P E T)、ならびに、そのような特定の P E T の製造方法に関する。本発明はまた、このような P E T で作られた延伸ブロー成形ボトル、およびこのようなボトルのプレフォームに関する。本発明はさらに、上記特定の P E T の、環境ストレスクラックに対して上記の優れた耐性を有する延伸ブロー成形 P E T ボトルの製造またはこのような P E T ボトルのプレフォームの製造のための使用に関する。

20

【背景技術】

【0002】

P E T ボトルは、ミネラルウォーター、ジュース、ソフトドリンク、および炭酸または無炭酸のアルコール飲料またはノンアルコール飲料を充填するために用いられることが広く知られている。ボトルの材料としての P E T の利点は、そのガスバリア性、良好な透明性、耐熱性、および機械的強度である。P E T ボトルは、P E T で作られたプレフォームを延伸ブロー成形して P E T ボトルを得ることにより製造される。

30

【0003】

しかし、延伸ブロー成形した P E T ボトルの機械的強度に関し、いわゆる環境ストレスクラックについての問題が存在することが知られている。環境ストレスクラックは、P E T 材料が同時に張力の下にある場合、様々な化学物質により誘発されうる。環境ストレスクラックは、P E T 材料がアモルファスであるか、または非常に低い結晶化度である P E T ボトルの分野で起こる可能性がある。P E T ボトルの部分は、未延伸である場合または底部やネック部のように若干しか延伸していない場合にアモルファス、または低い結晶化度である。この現象の理由は、P E T の延伸が、いわゆる「ひずみ誘導結晶化」によって、かねてアモルファスであった P E T 材料の部分的結晶化の原因となることである。

40

【0004】

現在、および P E T ボトルの市場での大きな成功を理由として、これらの P E T ボトルを、ヘアスプレー、シェービングフォーム、および様々な化学物質を含むその他の製品のような消費者組成物の容器としても市場に導入しようという考えや試みがある。現在まで、これらの消費者製品は通常、例えばアルミニウム製の加圧ディスペンサーに充填されている。アルミニウムの加圧ディスペンサーは、環境影響が推定されているため、徐々に不人気となっており、消費者によりよい受容性のある代わりの容器への要請がある。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、コンシューマー組成物に含まれる多くの化学物質が、特にPETボトルの未延伸の部位や少しだけ延伸された部位で、上述の環境ストレスクラックを生じさせることが知られているため、上記のコンシューマー製品のための容器としてのPETボトルの使用には問題がある。このような部位はPETボトルの底部およびネック部に存在することが知られている。加圧されており化学物質を含んでいるコンシューマー製品が容器に充填されている場合、PETで作られていると、容器の破損や破壊の危険性が高い。

【0006】

本発明者らは、以前別の発明で、延伸ブロー成形PETボトルの製造の特定の方法を行うことにより、環境ストレスクラックに対し改善された耐性を有し、その結果、加圧されており化学物質を含んでいるコンシューマー製品をボトルに充填することにより生じうる破損や破壊への耐性も有するボトルを得ることができることを見出している。

10

【0007】

そのような改善されたPETボトルの製造方法は、

a) 延伸ブロー成形PETボトルを提供する工程、およびb) 上記延伸ブロー成形PETボトルの、そのPET材料がアモルファスであるか、または不十分な結晶化度である部分を少なくとも、有機溶媒もしくは上記有機溶媒の水溶液で前処理を行なう工程を含む。PETを有機溶媒もしくは上記有機溶媒の水溶液で前処理することによって、PETが溶媒誘導結晶化PETの外層を有して得られる。

20

【0008】

延伸ブロー成形PETボトルのPET材料の結晶性は、典型的には、ひずみ誘導結晶化によって生じる。しかし、PETボトルの結晶性はまた、もしくは加えて、いわゆる熱硬化のような他の方法によっても生じ得る。例えば、プレフォームが延伸ブロー成形であり、その成形品が所定の温度に加熱されると、得られるボトルはひずみ誘導結晶化により形成される結晶性とともに、熱誘導結晶化により形成される結晶性も含む。いずれの種類の結晶性も少なくとも部分的に互いに重なり合うか、干渉し合う。

【0009】

上記発明を検討する中で、本発明者らは、処理された延伸ブロー成形PETボトルの環境ストレスクラックへの耐性の改善程度はPETボトルの製造に用いられるPETの種類に依存しないか、またはほんの少ししか依存しないようであることに気がついた。それにもかかわらず、特定の種類のPETで作られたPETボトルは他の種類のPETで作られたボトルよりも環境ストレスクラックに対してさらに強い耐性を示し得る。いずれにしても、本発明の処理手順によって、このような処理を行なわなかった状況に比較して、処理したPETボトルの環境ストレスクラックに対する耐性が改善する結果となる。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明において、発明者らは、ボトルが上記の有機溶媒もしくはそのような有機溶媒の水溶液で前処理されているか否かに関わらず、特定のPETで作られたボトルの環境ストレスクラックに対する耐性に関して優れた性能を示す特定のPETを同定した。

40

【0011】

これらの特定のPETは、DEGおよびIPAの特定の組み合わせのコモノマー量および、さらなるコモノマーとしてのPeOH（ペンタエリスリトール）の存在によって特徴付けられる。ストレスクラック性能に対する改善の影響を有し得る追加の因子は、固有粘度（IV）、長鎖分岐剤（LCB）の存在、およびCOOH末端基の特定の量である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】増加する分子量を有するPETで作られた引張ボーンを示す図である。

【図2】異なる量のDEGおよびIPAを含むPETで作られた引張ボーンを示す図である。

50

【図3】PeOHを含まないPETで作られた、およびPeOH300重量ppmのPETで作られた引張ボーンを示す図である。

【図4】PeOHを含まないPET Iで作られた、および異なる量のPeOHを有するPET XおよびPET XIで作られた引張ボーンを示す図である。

【図5】高いPeOH量(300重量ppm)と組み合わせた、増加する分子量を有するPETで作られた引張ボーンを示す図である。

【図6】高いPeOH量(300重量ppm)と組み合わせた、増加する分子量を有するPETで作られた引張ボーンを示す図である。

【図7】前処理しアセトンを用いた後のPET IVで作られた引張ボーンを示す図である。

10

【図8a】アセトンの適用後の前処理を行なったか、または行なわなかった、顕微鏡下の図7の最初の3つのPET IVで作られた引張ボーンを示す図である。

【図8b】アセトンの適用後の前処理を行なったか、または行なわなかった、顕微鏡下の図7の最初の3つのPET IVで作られた引張ボーンを示す図である。

【図8c】アセトンの適用後の前処理を行なったか、または行なわなかった、顕微鏡下の図7の最初の3つのPET IVで作られた引張ボーンを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

このように、驚くべきことに本発明者らは、それぞれ最終のポリマーPETの重量に基づいて0~2.5重量%のIPA、1~2重量%のDEG、および、0.005~0.1重量%のPeOHのコモノマー量を含むPETが、これらの特定のPETで作られたボトルの環境ストレスクラックに対する耐性に関して優れた性能を示すことを見出した。

20

【0014】

上記PETが固有粘度IVを0.8~1.2dl/gの範囲、好ましくは0.9~1.1dl/gの範囲に有するとき、さらなる改善が達成できる。

【0015】

好ましくは、上記PETは、最終のポリマーPETの重量に基づいて、0.1~1.0重量%のIPAおよび/または1.3~1.8重量%のDEGおよび/または0.01~0.05重量%のPeOHを含む。

【0016】

上記PETが、0.25~0.45、好ましくは0.30~0.40の範囲の値で示されるCOOH末端基を特定の量有するとき、追加の改善が達成され得る。

30

【0017】

重縮合反応で存在する長鎖分岐剤が1つ以上用いられるときはさらなる改善が達成され得る。このような長鎖分岐剤の例は三官能ポリオールおよび四官能ポリオールである。

【0018】

本発明のPETは、最終のポリマー中の元素Sbに基づいて150~350重量ppmの量で、好ましくは、200~300重量ppmの量で、アンチモン触媒の使用により触媒される重縮合反応で、通常は製造される。

【0019】

本発明の別の態様は、環境ストレスクラックに対して改善された耐性を有する、処理された延伸ブロー成形PETボトルを製造する方法であって、

a) 延伸ブロー成形PETボトルを提供する工程、およびb) 上記延伸ブロー成形PETボトルの、そのPET材料がアモルファスであるか、または、不十分な結晶化度である部分を、i) 有機溶媒もしくはii) 上記有機溶媒の水溶液で1秒から1時間未満の範囲の時間、処理を行なう工程を含み、上記ボトルが本発明の、および上述のPETで製造される方法である。

40

【0020】

この方法で製造されるボトルは、処理前にはそのPET材料がアモルファスであるか、または、不十分な結晶化度であったような部分を含むその処理された部位において、環境

50

ストレスクラックに対して改善された耐性を有する。

【0021】

本発明の処理された延伸ブロー成形PETボトルを製造する方法はまた、上記有機溶媒もしくは上記有機溶媒の上記水溶液で延伸ブロー成形PETボトルを処理する工程の代わりとして、上記ボトルのPETプレフォームを処理する工程およびこのプレフォームを延伸ブロー成形して延伸ブロー成形PETボトルを得ることを含み、上記プレフォームの少なくとも一部は上述の有機溶媒もしくは上記有機溶媒の水溶液により処理される。上記一部は、すなわち、上記プレフォームが処理されていなかったとすれば、そのPET材料がアモルファスであるか、または不十分な結晶化度であるような上記ボトルの部分を延伸ブロー成形後に生じる部分である。

10

【0022】

明確化のため、先行する段落は、a)およびb)工程が以下の工程で置換された本発明の方法の他の態様を言及、および開示し：

a') PETボトルのプレフォームを処理する工程

b') 上記プレフォームが処理されていなかったとすれば、そのPET材料がアモルファスであるか、または不十分な結晶化度であるような上記ボトルの部分を延伸ブロー成形後に生じる上記プレフォームの部分を少なくとも、i)有機溶媒もしくはii)上記有機溶媒の水溶液で処理する工程、および

c') 上記の処理されたプレフォームを延伸ブロー成形して延伸ブロー成形PETボトルを得る工程、

20

上記処理は、1秒から1時間未満、好ましくは3秒から20分未満、より好ましくは5秒から10分未満、特に好ましくは10秒から5分未満の範囲の時間行なわれる。

【0023】

本発明の方法のこの代わりの態様により製造されるボトルもまた、上記ボトルの内面または外面が環境ストレスクラックを生じさせることが知られている化学物質の1つ以上で処理されたとき、その未延伸の部分または少し延伸された部分において環境ストレスクラックに対する改善された耐性を有する。

【0024】

上記プレフォームまたは上述のボトルを処理するために用いられる有機溶媒は、好ましくは、アセトン、酢酸エチル、メチルプロピルケトン、トルエン、2-プロパノール、ペンタン、メタノール、およびそれらの混合物からなる群より選択される。好ましくは、アセトン、酢酸エチル、またはそれらの混合物である。

30

【0025】

それに応じて、上記プレフォームまたは上述のボトルを処理するために用いられる有機溶媒を含む水溶液は、好ましくは、水と、アセトン、酢酸エチル、メチルプロピルケトン、トルエン、2-プロパノール、ペンタン、メタノール、およびそれらの混合物からなる群より選択される有機溶媒との混合物である。

【0026】

本発明の方法の好ましい態様において、有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液は、アセトン対水の体積比が40:60~100:0の範囲である。一般的に、希釈されていないアセトンを用いることが環境ストレスクラックへの耐性を改善することに最も効率的である。しかし、アセトンの可燃性および考えられる健康への負の影響のため、アセトンは可能な限り希釈することが好ましい。そのため、アセトン対水の体積比は好ましくは50:50~90:10の範囲であり、より好ましくは60:40~80:20の範囲であり、最も好ましくは60:40~70:30の範囲である。

40

【0027】

本発明の方法のさらに好ましい態様において、有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液は、それぞれ、上記有機溶媒または上記水溶液の全重量に基づいて、0.5~98.5重量%の量の酢酸エチルを含み、1.5~99.5重量%の量のアセトンを含み、0~98重量%の量の水を含む。

50

【 0 0 2 8 】

本発明の方法のさらにより好ましい態様において、有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液は、それぞれ、有機溶媒または上記水溶液の全重量に基づいて、5～85重量%の量の酢酸エチルを含み、15～95重量%の量のアセトンを含み、0～80重量%の量の水を含む。

【 0 0 2 9 】

一般的に、および純粋なアセトンの場合、希釈されていない酢酸エチルとアセトンとの混合物を用いることが環境ストレスクラックへの耐性を改善することに最も効率的である。しかし、アセトンおよび酢酸エチルの可燃性および考えられる健康への負の影響のため、酢酸エチルとアセトンとの混合物は可能な限り希釈することが好ましい。そのため、好ましい態様において、有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液は、それぞれ、有機溶媒または上記水溶液の全重量に基づいて、5～75重量%の量の酢酸エチルを含み、15～85重量%の量のアセトンを含み、10～80重量%の量の水を含む。

10

【 0 0 3 0 】

特に好ましい態様において、有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液は、それぞれ、有機溶媒または上記水溶液の全重量に基づいて、7.5～77.5重量%の量の酢酸エチルを含み、22.5～92.5重量%の量のアセトンを含み、0～70重量%の量の水を含む。別の好ましい態様において、希釈混合物について上述した理由により、有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液は、それぞれ、有機溶媒または上記水溶液の全重量に基づいて、7.5～57.5重量%の量の酢酸エチルを含み、22.5～72.5重量%の量のアセトンを含み、20～70重量%の量の水を含む。

20

【 0 0 3 1 】

最も好ましい態様において、有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液は、それぞれ、有機溶媒または上記水溶液の全重量に基づいて、10～70重量%の量の酢酸エチルを含み、30～90重量%の量のアセトンを含み、0～60重量%の量の水を含む。別の好ましい態様において、希釈混合物について上述した理由により、有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液は、それぞれ、有機溶媒または上記水溶液の全重量に基づいて、10～40重量%の量の酢酸エチルを含み、30～60重量%の量のアセトンを含み、30～60重量%の量の水を含む。

30

【 0 0 3 2 】

そのPET材料がアモルファスであるか、もしくは不十分な結晶化度であるような、延伸ブロー成形PETボトルの部分、または、上記プレフォームが処理されていなかったとすれば、そのPET材料がアモルファスであるか、もしくは不十分な結晶化度であるような上記ボトルの部分延伸ブロー成形後に生じる上記プレフォームの部分については、多くの異なる処理方法を行なうことができる。

【 0 0 3 3 】

1つの好ましい方法は、上記プレフォームの、上記ボトルのブロー成形の間、延伸されないか、または少ししか延伸されない部分を少なくとも、またはボトルの延伸されていないか少ししか延伸されない部分を少なくとも、すなわち、請求項で定義されている部分を、上記有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液の槽に沈めることである。沈めることは、1秒から1時間未満、または既に述べたように好ましい時間の範囲で行なわれる。沈める時間は、上記溶媒または上記溶媒の水溶液の蒸発前に上記プレフォームまたは上記ボトルの表面に残っている時間が、1秒から1時間未満、または既に述べたように好ましい時間の範囲であるとき、1秒未満であってもよい。

40

【 0 0 3 4 】

一般的に、上記溶媒または上記溶媒の水溶液の蒸発前に上記プレフォームまたは上記ボトルの表面に残っている時間は処理時間と定義される。

【 0 0 3 5 】

別の好ましい方法は、上記定義したような上記プレフォームまたは上記ボトルの部分、上記有機溶媒もしくは上記有機溶媒の水溶液に浸したスポンジまたは織物で湿らせるこ

50

とである。湿らせることは、1秒から1時間未満、または既に述べたように好ましい時間の範囲で行なわれる。沈める時間は、上記溶媒または上記溶媒の水溶液の蒸発前に上記プレフォームまたは上記ボトルの表面に残っている時間が、1秒から1時間未満、または既に述べたように好ましい時間の範囲であるとき、1秒未満であってもよい。

【0036】

さらに好ましい方法は、上記定義したような上記プレフォームまたは上記ボトルの部分に上記有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液を噴霧することである。噴霧の時間は、上記溶媒または上記溶媒の水溶液の蒸発前に上記プレフォームまたは上記ボトルの表面に残っている時間が、1秒から1時間未満、または既に述べたように好ましい時間の範囲であるとき、1秒未満であってもよい。

10

【0037】

上記プレフォームまたは上記ボトルを処理するために適用される上記有機溶媒または上記有機溶媒の水溶液の温度は広い範囲で異なってもよく、すなわち、それぞれの有機溶媒または有機溶媒の水溶液の、融点を超え、沸点未満であればよい。しかし、好ましい温度は5～40の範囲であり、より好ましくは10～30の範囲であり、最も好ましくは15～25の範囲である。また、上記プレフォームもしくは上記ボトルまたは上記プレフォームもしくは上記ボトルの処理される部分の温度は、処理の間広い範囲で異なってもよい。好ましくは、上記プレフォームもしくは上記ボトルまたは上記プレフォームもしくは上記ボトルの処理される部分の処理の間の温度は、5～40の範囲であり、より好ましくは10～30の範囲であり、最も好ましくは15～25の範囲である。

20

【0038】

本発明のさらなる態様は、上述の特定のPETで作られた、または上記の方法で製造されたPETボトルである。

【0039】

本発明のこの態様によれば、上記PETボトルは好ましくは溶媒誘導結晶化PETの完全な外層を有し、溶媒誘導結晶化PETの外層は、上記ボトル壁またはプレフォーム壁の断面を顕微鏡下、偏光で測定した値として、3～200 μ mの範囲、好ましくは5～160 μ mの範囲、さらに好ましくは10～120 μ mの範囲、最も好ましくは15～80 μ mの範囲の厚みを有する。上記PETボトルは好ましくは上述の方法で製造することができる。

30

【0040】

好ましくは、溶媒誘導結晶化PETの完全な外層は、少なくとも、上記PETボトルがアモルファスなPET材料を含むか、または上記PET材料が上記PET材料の厚み全体にわたって不十分な結晶化度である部分にある。

【0041】

本発明のよりさらなる態様は、上述の特定のPETで作られたPETプレフォームであって、上記プレフォームの延伸ブロー成形によってPETボトルを製造するために適したプレフォームである。

【0042】

本発明のこの態様によれば、PETプレフォームは好ましくは、少なくとも溶媒誘導結晶化PETの完全な外層を少なくとも部分的に有し、ここで溶媒誘導結晶化PETの外層は、上記プレフォームの処理部分の断面を顕微鏡下、偏光で測定した値として、3～200 μ mの範囲、好ましくは5～160 μ mの範囲、さらに好ましくは10～120 μ mの範囲、最も好ましくは15～80 μ mの範囲の厚みを有する。

40

【0043】

底部の断面を顕微鏡下、偏光で測定する方法については、実施例の項においてさらに詳細に記載されている。

【0044】

「完全な外層」は、本明細書においては、溶媒誘導結晶化PETにより完全に被覆された表面積を意味する。

50

【 0 0 4 5 】

P E T ボトルの場合、完全な外層は好ましくはアモルファス P E T 材料の部分または底部および/またはネック部のように、P E T 材料が不十分な結晶化度である部分の全ての位置である。

【 0 0 4 6 】

P E T プレフォームの場合、完全な外層は好ましくは、延伸ブロー成形によって延伸ブロー成形ボトルの部分に変換されるプレフォームの部分の全ての位置であり、上記部分は、P E T 材料が未延伸の部分または少ししか延伸されていない部分、すなわち、上記プレフォームが前処理されていなかったとすれば、その P E T 材料がアモルファスであるか、または不十分な結晶化度である部分である。

10

【 0 0 4 7 】

好ましい態様において、本発明のボトルは、1 b a r より高い圧力で、少なくとも部分的に化学物質または上記化学物質を含む組成物で充填されており、上記化学物質は、アルコール、ケトン、アルデヒド、エステル、天然香味エンハンサー。またはこれらの混合物からなる群より選択される。

【 0 0 4 8 】

本発明の文脈において、コンシューマー組成物のための容器に存在しうる典型的な物質の代表であるため、および/またはストレスクラックを生じさせることができることが知られているため、以下の物質が特に適切である：C 2 - C 1 2 の飽和または不飽和の脂肪族、環状および/または芳香族アルコール、アルコールエトキシレートのようなアルコール、特にエタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、ジメチルオクテノール、1 - フェニル - 2 - エタノール；C 3 - C 5 の脂肪族直鎖状および/または環状のケトンのようなケトン、特にアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン；C 7 - C 1 0 の脂肪族飽和または不飽和のアルデヒドのようなアルデヒド、特に、ヘプタナール、デカナール、オクテナール；C 1 - C 1 0 の飽和または不飽和の直鎖および/または環状アルコールと C 2 - C 4 の酸とに基づくエステル、特に、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ブチルシクロヘキシル、酢酸フェニルメチルエステル、酢酸ベンジル；モノテルペンアルコールのような天然香味エンハンサー、特に、オイゲノール、オイゲノールアセテート、ゲラニオール、ゲラニルエステル、シトロネロール、シトラール、酢酸リナリル、ジャスモン類、サリチル酸塩類、ならびにそれらの誘導体。

20

30

【 0 0 4 9 】

本発明の文脈において、1 0 ~ 1 5 0 0 m l の範囲、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 0 m l 、特に好ましくは 5 0 ~ 7 5 0 m l の範囲の充填容量を有する P E T ボトルが興味の対象であることが言及されるべきである。少なくとも、このようなサイズを有する P E T ボトルが少なくとも、ここに記載の発明の処理の利益を享受する。とはいえ、処理条件が適切に採用されれば、これより小さいサイズや大きいサイズの P E T ボトルも本発明の処理の利益を享受する。

【 0 0 5 0 】

本発明の好ましい態様において、上記ボトルは少なくとも部分的に、5 0 の温度で測定して 1 . 5 b a r 超、より好ましくは 3 ~ 2 0 b a r の範囲、最も好ましくは 5 ~ 1 5 b a r の圧力で、上述の化学物質または組成物で充填されている。

40

【 0 0 5 1 】

最後に、本発明のさらなる態様は、上述の特定の P E T の、延伸ブロー成形 P E T ボトルまたは P E T プレフォームであって上記プレフォームの延伸ブロー成形により延伸ブロー成形 P E T ボトルを製造するために使用されることが意図されたものの製造のための使用であり、好ましくは、ここで、延伸ブロー成形 P E T ボトルは、環境ストレスクラックに対するボトルの耐性を改善するために有機溶媒または有機溶媒の水溶液により処理されることが意図されている。

【 0 0 5 2 】

以下において、上記で開示され論じられた幾つかの議題を、仮にも必要であれば、明確

50

にするために、付記および定義が加えられる。

【0053】

本明細書において言及される「そのPET材料がアモルファスであるか、または不十分な結晶化度である、延伸ブロー成形PETボトルの部分」は、a) ボトルのいずれかの位置に存在する最大の結晶化度と比較した上記PET材料の結晶化度が20%未満、好ましくは30%未満、より好ましくは40%未満である上記ボトルの部分、または、b) 上記PET材料の、実施例に記載のような密度法に従って決定される絶対結晶化度が、6%未満、好ましくは9%未満、より好ましくは12%未満である上記ボトルの部分の意味する。

【0054】

本発明の文脈において、不十分な結晶化度は、通常、上記PET材料が未延伸であるか、または少ししか延伸されていない、すなわち、ひずみ誘導結晶化が環境ストレスクラックに対する十分な耐性をボトルに与える程度に達していない、ボトルの部分に現れる。不十分な結晶化度を有するPETボトルの典型的な部分は、PETボトルの底部およびネック部にある。これらの部分のみが上述の有機溶媒もしくは上記有機溶媒の水溶液により処理される必要があるため、これらの部分を上述のように定義した。このようなボトルのいずれかの部分に存在する典型的な最大絶対結晶化度は上記の密度法により測定できる約30%であるため、a) およびb) の両定義は、おおそボトルの同じ場所の特性を示している。そのため、PETボトルの、少なくともa) またはb) の定義の1つに当てはまる部分が処理されれば、本発明は行なわれている。

【0055】

a) に基づいて定義される相対結晶化度を決定するため、全ての方法のために同じ方法が用いられていれば、結晶化度を決定するためのいずれの適切な方法を用いてもよい。しかし、代替のb) のためにも、上述の密度法が好ましい。

【0056】

本明細書において言及される「延伸ブロー成形PETボトル」または単に「PETボトル」は、PETプレフォームを延伸ブロー成形してPETボトルを得る工程を含む方法により製造されたPETボトルを意味する。ボトルの取得において、プレフォームを延伸ブロー成形する製造プロセスは当業者に周知であり、ここで詳細に記載する必要はない。

【0057】

本明細書において言及される「ボトルの底部」は、そのPET材料がアモルファスであるか、または上記ボトルの作製のために使用される元プレフォームの射出ゲート近くにおいて不十分な結晶化度を有する延伸ブロー成形PETボトルの部分の意味する。

【0058】

本明細書において言及される「ボトルのネック部」は、そのPET材料がアモルファスであるか、または上記ボトルのねじ込み閉鎖部近くにおいて不十分な結晶化度を有する延伸ブロー成形PETボトルの部分の意味する。

【0059】

本明細書において言及される「プレフォーム」は、ボトルへと延伸ブロー成形されることが意図されている射出成形物品であって、上記プレフォームおよび上記ボトルの材料は好ましくはPETである。

【0060】

本明細書において言及される「環境ストレスクラックに対して改善された耐性」は、ストレスクラックを引き起こす化学物質の適用の前に有機溶媒もしくは有機溶媒の水溶液で処理されたPETボトルの未延伸の部分または少ししか延伸されていない部分において、有機溶媒もしくは有機溶媒の水溶液で処理されていない同等のPETボトルでのストレスクラックの数および/または識別性と比較して、顕微鏡および/または肉眼で識別できるストレスクラックが少ないおよび/または小さいことを意味する。

【0061】

本発明をさらに説明するために図1～8が提供される。

10

20

30

40

50

図 1 は、溶媒前処理をしていないが、曲げ加工およびストレスクラックを引き起こす化学物質としてのアセトンの適用の後である、増加する分子量（上から下に 1 ~ 3）を有する PET で作られた引張ボーンを 3 つ示す。（1 : PET I、2 : PET II、3 : PET III）。

【0062】

図 2 は、溶媒前処理をしていないが、曲げ加工およびストレスクラックを引き起こす化学物質としてのアセトンの適用の後である、異なる量の DEG および IPA（上から下に 1 ~ 4）を含む PET で作られた引張ボーンを 4 つ示す。（1 : PET V、2 : PET VI、3 : PET VII、4 : PET VIII）。

【0063】

図 3 は、溶媒前処理をしていないが、曲げ加工およびストレスクラックを引き起こす化学物質としてのアセトンの適用の後である、PeOH を含まない PET で作られた、および PeOH 300 重量 ppm の PET で作られた（上から下に 1 ~ 2）2 つの引張ボーンを示す。（1 : PET II、2 : PET IX）。

【0064】

図 4 は、溶媒前処理をしていないが、曲げ加工およびストレスクラックを引き起こす化学物質としてのアセトンの適用の後である、PeOH を含まない PET I で作られた、および異なる量の PeOH を有する PET X および PET XI で作られた（上から下に 1 ~ 3）の 3 つの引張ボーンを示す。（1 : PET I、2 : PET X、3 : PET XI）。

【0065】

図 5 は、溶媒前処理をしていないが、曲げ加工およびストレスクラックを引き起こす化学物質としてのアセトンの適用の後である、高い PeOH 量（300 重量 ppm）と組み合わせた、増加する分子量（上から下に 1 ~ 3）を有する PET で作られた引張ボーンを 3 つ示す。（1 : PET XI、2 : PET IX、3 : PET IV）。

【0066】

図 6 は、溶媒前処理をしていないが、曲げ加工およびストレスクラックを引き起こす化学物質としてのアセトンの適用の後である、高い PeOH 量（300 重量 ppm）と組み合わせた、増加する分子量（上から下に 1 ~ 3）を有する PET で作られた引張ボーンを 3 つ示す。（1 : PET II、2 : PET III、3 : PET IV）。

【0067】

図 7 は、5 秒間、アセトンと水との様々な混合物（上から下に 1 ~ 5）中で前処理し、曲げ加工およびストレスクラックを引き起こす化学物質としてのアセトンを適用した後の、PET IV で作られた引張ボーンを 5 つ示す。（1 : 処理なし；2 : アセトン / 水 50 : 50 体積%；3 : アセトン / 水 60 : 40 体積%；4 : アセトン / 水 70 : 30 体積%；5 : アセトン / 水 80 : 20 体積%）。

【0068】

図 8 a - c は、曲げ加工およびストレスクラックを引き起こす化学物質としてのアセトンの適用後の前処理を行なったか、または行なわなかった、顕微鏡下の、図 7 の最初の 3 つの PET IV で作られた引張ボーンを示す。（図 8 a : 処理なし；図 8 b : アセトン / 水 50 : 50 体積%；図 8 c : アセトン / 水 60 : 40 体積%）。

【実施例】

【0069】

実施例 1 : 様々な種類の PET の影響の比較

様々な種類の PET で作られた 3 つの引張ボーンのそれぞれを、まず、力学的クラックが生じない程度において顕著に曲げ、続いてストレスクラックを引き起こす化学物質として 1 ml のアセトンを注いだ。それぞれの引張ボーンを緩和してすぐ、図 1 に示す写真を撮影した。

様々な種類の PET は以下のとおりである :

引張ボーン 1 : PET I、

10

20

30

40

50

引張ボーン 2 : P E T I I、および

引張ボーン 3 : P E T I I I

実施例 1 は P E T の分子量を上げることによりストレスクラックを減らすことができることを示す。

【 0 0 7 0 】

実施例 2 : P E T 中の異なる量の D E G および I P A の影響の比較

異なる量の D E G および I P A を含む P E T で作られた 4 つの引張ボーンのそれぞれを、まず、力学的クラックが生じない程度において顕著に曲げ、続いてストレスクラックを引き起こす化学物質として 1 m l のアセトンに曲げた引張ボーンのそれぞれに注いだ。それぞれの引張ボーンを緩和してすぐ、図 2 に示す写真を撮影した。

10

異なる量の D E G および I P A を含む P E T は以下のとおりである :

引張ボーン 1 : 3 重量 % の D E G、2 重量 % の I P A (P E T V) ;

引張ボーン 2 : 2 重量 % の D E G、2 重量 % の I P A (P E T V I) ;

引張ボーン 3 : 2 重量 % の D E G、3 重量 % の I P A (P E T V I I) ; および

引張ボーン 4 : 2 重量 % の D E G、1 重量 % の I P A (P E T V I I I)

実施例 2 は P E T のモノマー量を下げることによりストレスクラックを減らすことができることを示す。

【 0 0 7 1 】

実施例 3 : P E T 中の P e O H の環境ストレスクラックへの影響の比較

P e O H を有していない P E T I I で作られた、および 3 0 0 p p m の P e O H を含む P E T I X で作られた、2 つの引張ボーンをそれぞれ、まず、力学的クラックが生じない程度において顕著に曲げ、続いてストレスクラックを引き起こす化学物質として 1 m l のアセトンに曲げた引張ボーンのそれぞれに注いだ。それぞれの引張ボーンを緩和してすぐ、図 3 に示す写真を撮影した。

20

異なる量の P e O H を含む P E T は以下のとおりである :

引張ボーン 1 : 0 重量 % の P e O H (P E T I I) ;

引張ボーン 2 : 3 0 0 重量 % の P e O H (P E T I X) ;

実施例 3 は P E T 中にモノマーとして P e O H が存在するとき、ストレスクラックを減らすことができることを示す。

【 0 0 7 2 】

実施例 4 : P E T 中の異なる量の P e O H の影響の比較

異なる量の P e O H を含む P E T で作られた 3 つの引張ボーンをそれぞれ、まず、力学的クラックが生じない程度において顕著に曲げ、続いてストレスクラックを引き起こす化学物質として 1 m l のアセトンに曲げた引張ボーンのそれぞれに注いだ。それぞれの引張ボーンを緩和してすぐ、図 4 に示す写真を撮影した。

30

異なる量の P e O H を含む P E T は以下のとおりである :

引張ボーン 1 : P e O H なしの P E T I、

引張ボーン 2 : 1 5 0 重量 p p m の P e O H の P E T X、

引張ボーン 3 : 3 0 0 重量 p p m の P e O H の P E T X I

実施例 4 は P E T 中にモノマーとしての P e O H の量を増やすと、ストレスクラックをさらに減らすことができることを示す。

40

【 0 0 7 3 】

実施例 5 : P e O H と組み合わせた、異なる分子量を有する様々な種類の P E T の影響の比較

様々な種類の P E T で作られた 3 つの引張ボーンをそれぞれ、まず、力学的クラックが生じない程度において顕著に曲げ、続いてストレスクラックを引き起こす化学物質として 1 m l のアセトンに曲げた引張ボーンのそれぞれに注いだ。それぞれの引張ボーンを緩和してすぐ、図 5 に示す写真を撮影した。

P E T は以下のとおりである :

引張ボーン 1 : P E T I、

50

引張ボーン 2 : P E T I I、

引張ボーン 3 : P E T I V

実施例 5 は、P E T が、高い I V を有するとともにコモノマーとして P e O H を高い含有量で有する場合、最良のストレスクラック性能が達成できることを示す。

【 0 0 7 4 】

実施例 6 : P E T 中の異なる量の P e O H、D E G および I P A、ならびに異なる I V の影響の比較

様々な種類の P E T で作られた 3 つの引張ボーンをそれぞれ、まず、力学的クラックが生じない程度において顕著に曲げ、続いてストレスクラックを引き起こす化学物質として 1 m l のアセトンに曲げた引張ボーンのそれぞれに注いだ。それぞれの引張ボーンを緩和してすぐ、図 6 に示す写真を撮影した。

P E T は以下のとおりである：

引張ボーン 1 : P E T I I、

引張ボーン 2 : P E T I I I、および

引張ボーン 3 : P E T I V

実施例 6 は、P E T が高い I V を有するとともに、コモノマーとして高い含有量の P e O H とより低い D E G および I P A とを有する場合、最良のストレスクラック性能が達成できることを示す。

【 0 0 7 5 】

実施例 7 : 引張ボーンを処理する際のストレスクラックを引き起こす化学物質の異なる混合物の影響の比較

5 つの P E T I V 製の引張ボーンをそれぞれ、5 秒間、アセトンと水との異なる混合物（上から下に 1 ~ 5 ）中に引張ボーンを沈めることにより前処理した。その後、引張ボーンをそれぞれ、力学的クラックが生じない程度において顕著に曲げ、続いてストレスクラックを引き起こす化学物質として 1 m l のアセトンに曲げた引張ボーンのそれぞれに注いだ。それぞれの引張ボーンを緩和してすぐ、図 7 に示す写真を撮影した。さらに、引張ボーン 1 ~ 3 から、顕微鏡下で写真を撮影した（図 8 a - c ）。

処理条件は以下のとおりである：

引張ボーン 1 : 処理なし；

引張ボーン 2 : アセトン / 水 5 0 : 5 0 体積 %、

引張ボーン 3 : アセトン / 水 6 0 : 4 0 体積 %、

引張ボーン 4 : アセトン / 水 7 0 : 3 0 体積 %、および

引張ボーン 5 : アセトン / 水 8 0 : 2 0 体積 %

実施例 7 は、前処理をしていない P E T であるが、高い I V を有するとともにコモノマーとして高い含有量の P e O H とより低い D E G および I P A とを有する P E T でさえ、曲げられ、かつストレスクラックを引き起こす化学物質としてアセトンで処理された後も肉眼のストレスクラック（顕微鏡無しで視認できるクラック）を示さないことを示す。少なくとも 5 0 体積 % のアセトン / 水での前処理の後、顕微鏡下のクラックも消失する。したがって、特定の種類の P E T の使用と組み合わせて前処理を適用すると、最善の結果が達成される。

【 0 0 7 6 】

実施例 8 : 本発明による典型的な P E T (P E T I V) の製造、特性、および性質

P E T I V を、P T A、M E G、I P A、D E G、および P e O H のアンチモン触媒重縮合反応で合成した（最終ポリマーにおいて元素 S b に基づき、2 6 0 重量 p p m の S b）。得られたポリマー中のコモノマーの量は、0 . 5 重量 % の I P A、1 . 5 重量 % の D E G、および 0 . 0 3 重量 % の P e O H であった。固有粘度 I V は 1 . 0 6 d l / g であり、酸価は 1 8 m m o l / k g であった。

【 0 0 7 7 】

実験結果

溶媒誘導結晶化 P E T の膜厚の測定

10

20

30

40

50

引張ボーンの断面の薄膜スライス（厚さ $20\mu\text{m}$ ）を、MicromのマイクロームHM355Sを用いて採取した。上記薄膜スライスを、顕微鏡スライドとカバーガラスとの間のカナダバルサムに埋め込んだ。溶媒誘導結晶化層の厚みの測定をキーエンス（Keyence）のデジタル顕微鏡システムVHX-1000および偏光のズームレンズVHZ250Rを用いて行った。

【0078】

絶対結晶化度の測定（密度法）

$1.331\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有する完全にアモルファスの材料および $1.445\text{g}/\text{cm}^3$ の密度を有する100%結晶化した材料から始めて、ボトルの各部位の結晶性を密度の測定値から内挿した。密度は、ISO1183-2:2004にしたがった密度勾配カラムを用いて決定した。

【0079】

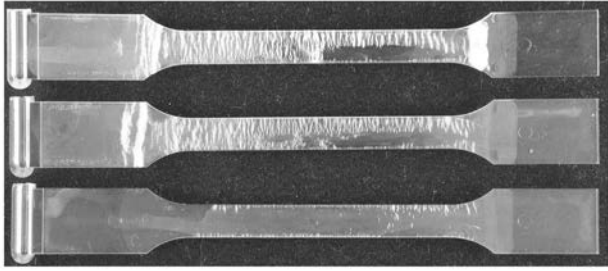
【表1】

実施例で用いた様々なPETの特性

PET	DEG [重量%]	IPA [重量%]	IV [dl/g]	PeOH [重量 ppm]
PET I	1.8	1.0	0.80	0
PET II	1.8	1.0	0.85	0
PET III	1.8	1.0	1.06	0
PET IV	1.5	0.5	1.06	300
PET V	3.0	2.0	0.80	0
PET VI	2.0	2.0	0.80	0
PET VII	2.0	3.0	0.80	0
PET VIII	2.0	1.0	0.80	0
PET IX	1.8	1.0	0.85	300
PET X	1.8	1.0	0.80	150
PET XI	1.8	1.0	0.80	300

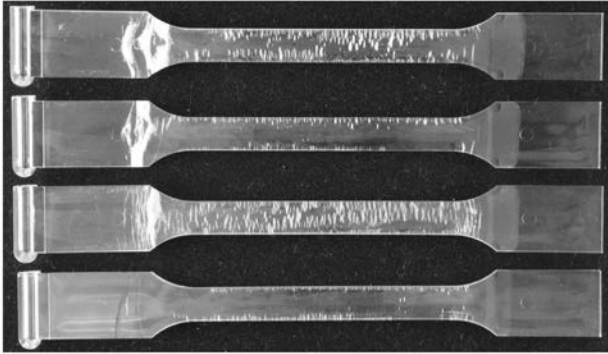
【 図 1 】

図1



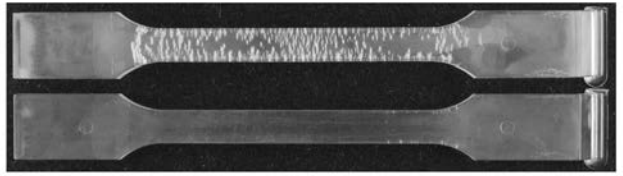
【 図 2 】

図2



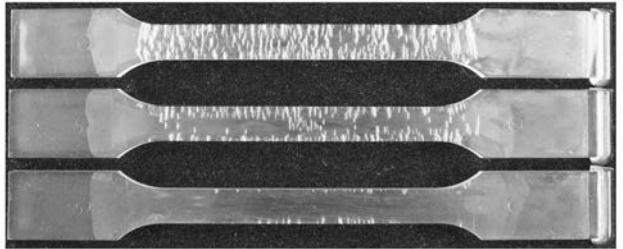
【 図 3 】

図3



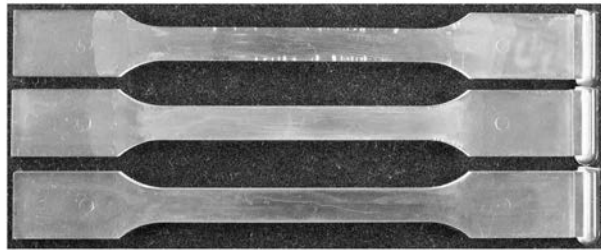
【 図 4 】

図4



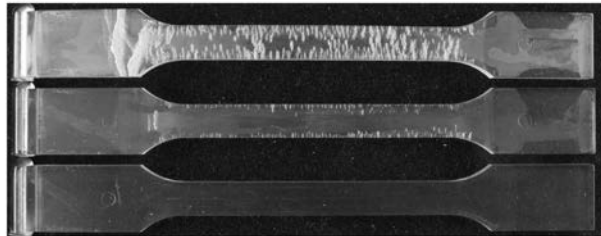
【 図 5 】

図5



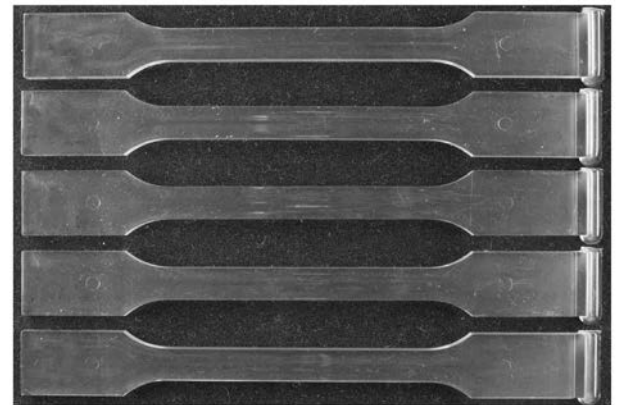
【 図 6 】

図6



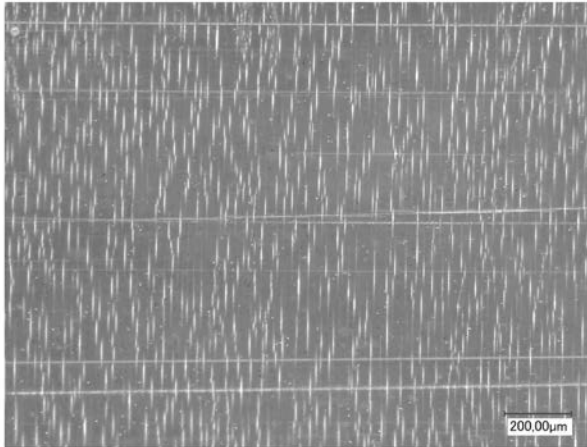
【 図 7 】

図7



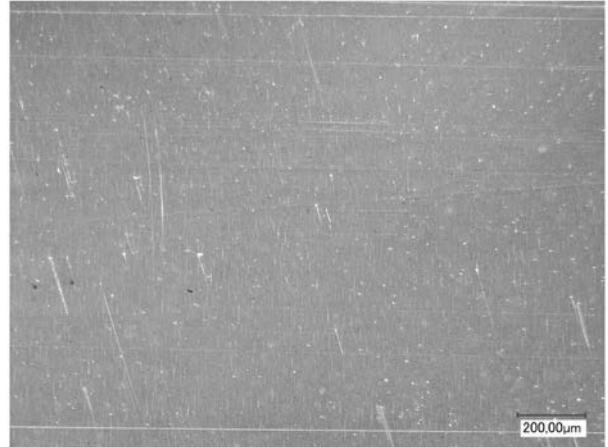
【 図 8 a 】

図8a



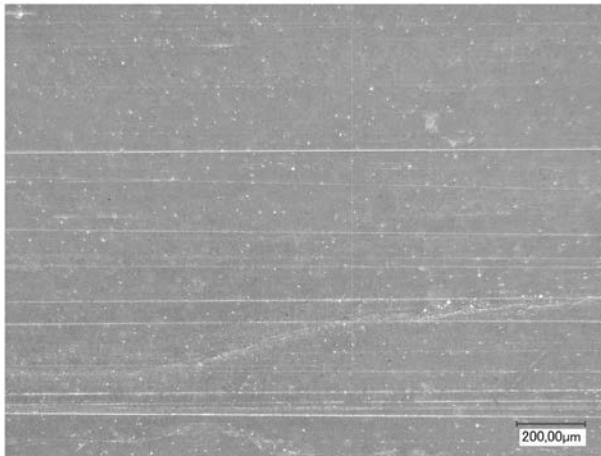
【 図 8 b 】

図8b



【 図 8 c 】

図8c



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G63/183 C08G63/20 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 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 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	EP 0 525 463 A2 (ZIMMER AG [DE]) 3 February 1993 (1993-02-03) claims 1,4	1-4,8, 11-13
X	US 2011/212282 A1 (THOMPSON DAVID EUGENE [US] ET AL) 1 September 2011 (2011-09-01) figures 1-10	1-4,8, 10-12
Y	paragraphs [0028] - [0033], [0100], [0223], [0241]	5-7,9,13
Y	JP H04 314520 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 5 November 1992 (1992-11-05) abstract	5-7,13
Y	GB 1 547 605 A (ICI LTD) 20 June 1979 (1979-06-20) claims 1,4	5-7,9,13
	----- -/-- -----	
<input checked="" 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		Date of mailing of the international search report
1 September 2014		08/09/2014
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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077502

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/26771 A1 (EASTMAN CHEM CO [US]) 3 June 1999 (1999-06-03) claims 1-3,16,17 -----	5-7,9,13

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077502

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0525463	A2	03-02-1993	DE 4125167 A1 04-02-1993
			EP 0525463 A2 03-02-1993
			ES 2079748 T3 16-01-1996
			US 5235027 A 10-08-1993

US 2011212282	A1	01-09-2011	US 2007059465 A1 15-03-2007
			US 2009176046 A1 09-07-2009
			US 2010221472 A1 02-09-2010
			US 2011212282 A1 01-09-2011

JP H04314520	A	05-11-1992	NONE

GB 1547605	A	20-06-1979	BE 853808 A1 21-10-1977
			GB 1547605 A 20-06-1979
			ZA 7702042 A 29-03-1978

WO 9926771	A1	03-06-1999	EP 1032491 A1 06-09-2000
			WO 9926771 A1 03-06-1999

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 シュトルプ マティアス

ドイツ連邦共和国 0 6 2 1 7 メルゼブルク ソルベンヴェーク 6

(72)発明者 フェルケル フォルクマー

ドイツ連邦共和国 0 6 2 1 7 メルゼブルク バーゼドーシュトラッセ 2 2

Fターム(参考) 3E033 AA01 BA18 BB02 CA03 CA07 CA16 CA18 CA20 FA03

4F208 AA24 AB08 AG07 AH55 LA04

4J029 AA03 AB01 AC01 AD01 AE01 AE18 BA03 CB06A FC08 HA01

HB01