

(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2008-523213

(P2008-523213A)

(43) 公表日 平成20年7月3日(2008.7.3)

(51) Int.Cl.

C08L 67/02 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08G 63/80 (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01)

F 1

C08L 67/02
C08K 3/08
C08J 3/22 CFD
C08G 63/80
B65D 1/00

テーマコード(参考)

3 E 03 3
4 F 07 0
4 J 00 2
4 J 02 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2007-545504 (P2007-545504)
(86) (22) 出願日 平成17年11月22日 (2005.11.22)
(85) 翻訳文提出日 平成19年8月2日 (2007.8.2)
(86) 國際出願番号 PCT/US2005/042471
(87) 國際公開番号 WO2006/062743
(87) 國際公開日 平成18年6月15日 (2006.6.15)
(31) 優先権主張番号 11/005,689
(32) 優先日 平成16年12月7日 (2004.12.7)
(33) 優先権主張国 米国(US)

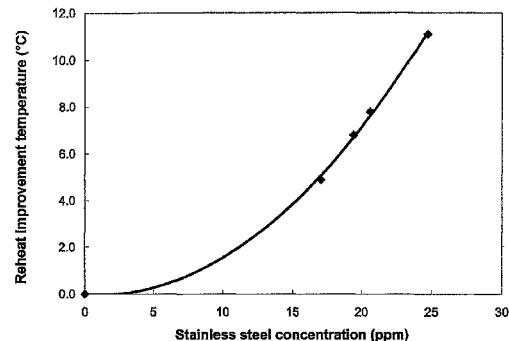
(71) 出願人 594055158
イーストマン ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国 37662 テネシー州
キングスポート ウイルコックス ドラ
イブ サウス 200
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鋼粒子を含むポリエステルポリマー及びコポリマー組成物

(57) 【要約】

ポリエステル組成物の再加熱特性を改善する鋼粒子が内部に組み込まれたポリエステルポリマー又はコポリマーを含む、成形に適したポリエステル組成物を開示する。また、かかる組成物の製造方法も開示する。鋼粒子はポリエステル中に溶融配合することによって組み込むこともできるし、又は重合の溶融相の間のような、重合の任意の段階で添加することもできる。一定範囲の粒度及び一定範囲の粒度分布を使用できる。これらのポリエステル組成物は、成形に、そして再加熱工程が望ましい方法によって製造されるパッケージングへの使用に適する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリエステルポリマー；及び

前記ポリエステルポリマー中に分散された、約0.005μm～約100μmのメジアン粒度を有する鋼粒子

を含んでなるポリエステル組成物。

【請求項 2】

前記鋼粒子のメジアン粒度が約0.05μm～約2μmである請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3】

前記鋼粒子が、ポリエステル組成物の総重量に対して、1ppm～300ppmの量で存在する請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 4】

前記鋼粒子が、ポリエステル組成物の総重量に対して、5ppm～50ppmの量で存在する請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 5】

前記鋼が鉄及び炭素を含み、炭素が0.02重量%～約2重量%の量で存在する請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 6】

前記鋼が鉄、炭素及びクロムを含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 7】

前記クロムが、前記鋼中に、鋼の総重量に対して、約5%～約30%の量で存在する請求項6に記載のポリエステル組成物。

【請求項 8】

前記鋼が鉄、炭素及びマンガン、リン、イオウ、珪素、水素、酸素又は窒素の1種又はそれ以上を含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 9】

前記鋼が鉄、炭素、クロム及びニッケルを含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 10】

前記鋼がステンレス鋼を含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 11】

前記鋼が鉄、炭素、ニッケル、クロム及びモリブデンを含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 12】

前記ポリエステルが、イソフタル酸又は1,4-シクロヘキサンジメタノールの1種又はそれ以上で改質されたポリエチレンテレファラートを含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 13】

前記ポリエステル組成物が飲料ボトルプレフォームの形態である請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 14】

前記ポリエステル組成物が飲料ボトルの形態である請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 15】

前記ポリエステル組成物が成形品の形態である請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 16】

前記ポリエステルポリマーが連続相を含み、且つ前記鋼粒子が連続相内部に分散されている請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項 17】

前記鋼粒子が0.05μm～45μmのメジアン粒度を有し、且つ70又はそれ以上の

10

20

30

40

50

20オンス・ボトルプレフォームL^{*}明度を保持しながら、少なくとも8の再加熱改善温度を有するポリエステル組成物を提供する請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項18】

前記鋼粒子が鋼で被覆された粒子を含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項19】

前記鋼粒子が鋼を含む中空球を含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項20】

前記鋼が、鋼粒子の総重量に対して、少なくとも約50重量%の量で存在する鉄を含む請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項21】

前記鋼粒子が、スパン(S)が0～約10である粒度分布を有する請求項1に記載のポリエステル組成物。

【請求項22】

ポリ(エチレンテレフタレート)残基がポリエステルポリマーの少なくとも90重量%を構成するポリエステルポリマー；並びに

ポリエステルポリマー中に約5～約50ppmの量でランダムに分散された、約0.05μm～約1.0μmのメジアン粒度を有する鋼粒子を含んでなり、

再加熱改善温度が8であり且つ8の再加熱改善温度における20オンス・ボトルプレフォームL^{*}値が70又はそれ以上であるポリエステル組成物。

【請求項23】

ジカルボン酸ジエステルをジオールとエステル交換するか、又はジカルボン酸をジオールで直接エステル化して、1種又はそれ以上のポリエステルモノマー又はポリエステルオリゴマーを得ることを含むエステル化工程；

前記の1種又はそれ以上のポリエステルモノマー又はポリエステルオリゴマーを重縮合触媒の存在下で重縮合反応において反応させて、約0.50dL/g～約1.1dL/gのIt.V.を有するポリエステルポリマーを生成させることを含む重縮合工程；

前記ポリエステルポリマーを粒子へと固化する粒状化工程；

前記固体ポリマーを約0.70dL/g～約1.2dL/gのIt.V.まで重合させる任意的な固相化工程；並びに

前記固相化ポリマーの約1ppm～約250重量ppmの量となるように、鋼粒子を添加し且つ分散させることを含む粒子添加工程(前記粒子添加工程は前記工程のいずれかの前、間又は後において行う)

を含んでなるポリエステル組成物の製造方法。

【請求項24】

前記方法が、前記固相化工程の後に成形工程を更に含み、前記成形工程が、得られた固体ポリマーを溶融及び押出して、鋼粒子が内部に分散された成形品を得ることを含む請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記粒子添加工程を、前記任意的な固相化工程の間又は後であって且つ前記成形工程の前に行う請求項24に記載の方法。

【請求項26】

前記粒子添加工程が、前記二次成形工程の前又は間に、鋼粒子を熱可塑性コンセントレートとして添加することを含み、前記熱可塑性コンセントレートが、鋼粒子を前記熱可塑性コンセントレートの重量に対して、約50ppm～約5,000ppmの量で含む請求項23に記載の方法。

【請求項27】

前記鋼粒子が約0.005μm～約10μmのメジアン粒度を有する請求項23に記載の方法。

【請求項28】

前記粒子添加工程を、前記重縮合工程の前又は間に、実施する請求項23に記載の方法

10

20

30

40

50

。 【請求項 29】 前記粒子添加工程を、前記粒状化工程の前又は間に、実施する請求項 23 に記載の方法。

。 【請求項 30】 前記粒子添加工程を、前記の任意的な固相化工程の前又は間に、実施する請求項 23 に記載の方法。

【請求項 31】 前記粒子添加工程を、前記成形工程の前又は間に、実施する請求項 23 に記載の方法。

【請求項 32】
前記ジカルボン酸がテレフタル酸を含む請求項 23 に記載の方法。
10

【請求項 33】 前記ジカルボン酸ジエステルがテレフタル酸ジメチルを含む請求項 23 に記載の方法。

【請求項 34】 前記ジオールがエチレングリコールを含む請求項 23 に記載の方法。

【請求項 35】 前記ジカルボン酸が芳香族ジカルボン酸を含む請求項 23 に記載の方法。

【請求項 36】
前記熱可塑性コンセントレートが、熱可塑性コンセントレートの重量に基づき、0 . 1
5 重量 % から約 3 5 重量 % までの範囲の量の鋼粒子；及び
20

熱可塑性コンセントレートの重量に基づき、少なくとも 6 5 重量 % の量の熱可塑性ポリマーを含む請求項 26 に記載の方法。

【請求項 37】 前記熱可塑性ポリマーがポリエステル、ポリオレフィン又はポリカーボネートの 1 種又はそれ以上を含む請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】
溶融又は固体バルクポリエステル及び約 0 . 0 0 5 μm ~ 約 1 0 0 μm のメジアン粒度を有する鋼粒子を含む液体、溶融又は固体ポリエステルコンセントレート組成物を、プレフォーム製造機に供給して、ポリエステルプレフォームの重量に基づき約 5 p p m ~ 約 2
5 0 p p m の鋼粒子を有するプレフォームを得ることを含んでなるポリエステルプレフォームの製造方法。
30

【請求項 39】
約 0 . 0 0 5 μm ~ 約 1 0 0 μm のメジアン粒度を有する鋼粒子を含むコンセントレートポリエステル組成物を、未使用ポリエステルポリマーを製造するための溶融相プロセスに添加して、ポリエステル組成物の重量に基づき、約 5 p p m ~ 約 2 5 0 p p m の鋼粒子を有するポリエステル組成物を得ることを含んでなるポリエステル組成物の製造方法。

【請求項 40】
前記ポリエステルコンセントレートを、溶融相がポリエステルコンセントレートの I t . V . の + / - 0 . 2 I t . V . 単位以内である I t . V . を有する場合に、溶融相に添加する請求項 39 に記載の方法。
40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、再加熱ブロー成形 (reheat blow molding) による飲料容器の製造におけるような包装において有用な、又はポリエステルを再加熱する他の熱成形法において有用な、成形に適したポリエステル組成物に関する。この組成物は、透明度又は色のような許容され得る外観を保ちながら、改善された再加熱特性を示す。

【背景技術】

【0002】

多くのプラスチック包装材料、例えばポリ(エチレンテレフタレート)(PET)から
50

製造された、飲料容器に使用される包装材料は、ポリマーの再加熱ブロー成形又はポリマーの熱軟化を必要とする他の操作によって形成される。

【0003】

再加熱ブロー成形においては、試験管形の押出成形品であるボトルプレフォームを、ポリマーのガラス転移温度より高温で加熱し、次いでその開口端を通して加圧空気を受けるようにボトル金型中に配置する。この技術は、例えば、特許文献1に示されるように公知である。この特許文献1を引用することによって本明細書中に組み入れる。典型的なブロー成形操作においては、プレフォームの再加熱には、石英赤外線ヒーターからの放射エネルギーが一般に用いられる。

【0004】

ポリマーの熱軟化を必要とする操作を用いた包装容器の製造において、再加熱時間(heat time)、又はプレフォームが延伸ブロー成形(stretch blow molding)に適した温度に到達するのに必要な時間(ヒートアップ時間ともいう)は、生産性とエネルギー必要量の両方に影響を及ぼす。加工装置が改善されるにつれて、単位時間当たりより多くの単位を製造できるようになった。従って、従来のポリエステル組成物に比較して、より速く再加熱することによって(再加熱速度の増加)若しくはより少ない再加熱エネルギーを用いることによって(再加熱効率の増加)、又はその両者によって、改善された再加熱特性を示すポリエステル組成物を提供するのが望ましい。

【0005】

前記再加熱特性は、ポリマー自体の吸収特性によって異なる。ポリマープレフォームの再加熱に使用される加熱ランプは典型的には、約500nmから1,500nm超までの波長範囲の幅広い発光スペクトルを有する赤外線ヒーター、例えば石英赤外線ランプである。しかし、ポリエステル、特にPETは、500~1,500nmの範囲において吸収が悪い。従って、ランプからのエネルギー吸収を最大にしつつプレフォームの再加熱を増大させるために、赤外線エネルギー吸収を増加させる材料をPETに添加することがある。残念ながら、これらの材料は、PET容器の外観に悪影響を与える、例えばハイズレベルを増加させ且つ又は製品を濃色化する傾向がある。更に、400~700nmの範囲に吸光度を有する化合物は人間の目には着色されているように見えるので、この波長範囲に吸収を示す材料はポリマーを着色する。

【0006】

再加熱ランプ下におけるポリエステルプレフォームの再加熱特性を改善するための再加熱剤として、種々の黒体及び灰色体吸収性化合物が使用されてきた。このような再加熱添加剤には、カーボンブラック、グラファイト、アンチモン金属、黒色酸化鉄、赤色酸化鉄、鉄化合物、例えばリン化鉄及び珪化鉄、スピネル顔料並びに赤外線吸収染料がある。ポリマーに添加できる吸収性化合物の量は、ポリマーの視覚特性、例えばL*値で表すことができる明度(ライトネス)並びにa*値及びb*値として測定して表す色度に対する影響によって制限される(以下に詳述する)。プレフォーム及び得られるブロー成形品において許容され得るレベルの明度及び色度を保持するために、再加熱添加剤の量を減少させる場合があるが、その場合には結果として再加熱速度が低下する。従って、ポリエステル樹脂に添加する再加熱添加剤の種類及び量は、再加熱速度の増加と許容され得る明度及び色度レベルの保持とを望ましく両立させるように調整される。再加熱速度を増加させると同時に、熱可塑性組成物中の再加熱添加剤の濃度の増加につれて色度及び明度が低下する速度を減少させることができれば理想的である。

【0007】

【特許文献1】米国特許第3,733,309号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

明度、透明度及び色度の許容され得ない低下のような、既知の再加熱添加剤に付随する問題を生じることなく、再加熱を改善する再加熱添加剤を含む、成形に適したポリエス

10

20

30

40

50

ル組成物が当業界において依然として必要とされている。また、ポリマー中において安定であり且つ耐酸化性である再加熱添加剤を提供できれば有益である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、ポリエステル組成物の再加熱特性を改善する1種又はそれ以上の鋼の粒子が内部に組み込まれたポリエステルポリマー又はコポリマー、特に熱可塑性ポリエステルポリマー又はコポリマーを含む、成形に適したポリエステル組成物に関する。鋼粒子は、溶融配合することによってポリエステル中に組み込むこともできるし、或いは重合の溶融相の間のような、重合の任意の段階において添加することもできる。一定範囲の粒度及び一定範囲の粒度分布 (particle size distribution) を使用できる。10

【0010】

本発明に係るポリエステル組成物は成形、特にブロー成形に適し、詳細には、再加熱工程が望ましいか又は必要な包装への使用に適しており、再加熱効率の改善のために鋼粒子が加えられている。これらの組成物は、メルトとして、固体の形態で、ブロー成形用プレフォームのようなプレフォームとして、熱成形に適当なシートとして、コンセントレートとして及びボトルとして提供できる。これらの組成物はポリエステルポリマーを含み、ポリエステル中に鋼粒子が分散されている。適当なポリエステルとしては、ポリアルキレンテレフタレート及びポリアルキレンナフタレートが挙げられる。20

【0011】

本発明はまた、ポリエステル重合プロセスの任意の段階に、例えばポリエステルポリマー製造のための溶融相の間に、鋼粒子を添加できるポリエステル組成物の製造方法に関する。鋼粒子は固相化ペレットの形態のポリエステルポリマーに、又はポリエステルポリマーからプレフォームを製造するための射出成形機に添加することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

図1はステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度 (RIT)との相関関係を図示する。

【0013】

図2は20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度 (RIT)とプレフォーム L^* 値との相関関係を図示する。30

【0014】

図3はステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム L^* 値との相関関係を図示する。

【0015】

図4はステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム a^* 値との相関関係を図示する。

【0016】

図5はステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム b^* 値との相関関係を図示する。40

【0017】

図6は種々のレベルのステンレス鋼粒子を含む系に関する半結晶化時間 (crystallization half time) ($t_{1/2}$) の結果を図示する。

【0018】

図7は半結晶化時間 ($t_{1/2}$) 対ステンレス鋼粒子濃度レベルを図示する。

【0019】

本発明は、添付図を含む以下の発明の詳細な説明及び実施例を参照することによってより理解し易くなるであろう。プラスチック製品の加工のための具体的な方法及びプロセス条件は変化し得るので、本発明は、記載した具体的な方法及び条件には限定されないことを理解されたい。更に、使用した用語は、個々の実施態様を説明することのみを目的とし、50

限定的な意味合いを持たないことを理解されたい。

【0020】

本明細書及び「特許請求の範囲」で使用する単数形の用語は、前後関係からそうでないことが明白に示されない限り、複数の指示対象を含む。例えば、1つの熱可塑性「プレフォーム」、「容器」又は「ボトル」の加工への言及は、複数の熱可塑性プレフォーム、物品、容器又はボトルの加工を含むものとする。

【0021】

「含んでなる」又は「含む」は、少なくとも名前を挙げた化合物、要素、粒子などはその組成物又は物品中に存在しなければならないが、他の化合物、材料、粒子などが、名前を挙げたものと同じ機能を持っていたとしても、このような他の化合物、材料、粒子などの存在を除外しないことを意味する。

10

【0022】

本明細書中で使用する「 d_{50} 粒度 (d_{50} particle size) 」は、体積の 50 % が表示 d_{50} 値よりも大きい粒子からなり且つ体積の 50 % が表示 d_{50} 値よりも小さい粒子からなるメジアン径 (median diameter) である。本明細書中で使用するメジアン粒度は d_{50} 粒度と同じである。

【0023】

特に断らない限り、本明細書中に示したパーセント値 (%) は重量 % である。

【0024】

本発明によれば、組成物の再加熱特性を改善する1種又はそれ以上の鋼の粒子が内部に組み込まれたポリエステルポリマー又はコポリマー、特に熱可塑性ポリエステルポリマー又はコポリマーを含む組成物が提供される。

20

【0025】

本発明による使用に適した鋼粒子は、冶金業界で知られたような、約 2 重量 % 程度までの量で存在する炭素を含む鉄を含む従来の炭素鋼粒子を含む。種々の態様において、このような鋼類中の炭素の量は、約 0.02 ~ 約 2.1 重量 %、又は約 0.05 ~ 約 2.0 重量 %、又は約 0.1 ~ 約 2.0 重量 % であることができる。このような鋼類は、典型的には、少なくとも少量 (minor amount) のマンガン、リン、イオウ及び珪素を含むこともでき、少量の水素、酸素及び窒素を含むこともできる。本発明によって有用な鋼粒子は約 2 重量 % を超える量の炭素を含む鉄も含むことができるが、このような合金は好ましくはない場合がある。

30

【0026】

本発明によって有用な鋼類としては、非合金鋼及び合金鋼、例えば ISO 4948 - 1 : 1982 : " Steels - Classification - Part 1 : Classification of steels into unalloyed and alloy steels based on chemical composition " 及び ISO 4948 - 2 : 1981 : " Steels - Classification - Part 2 : Classification of unalloyed and alloy steels according to main quality classes and main property or application characteristics " に記載されたものが挙げられ、これらを引用することによって本明細書中に組み入れる。

40

【0027】

従って、本発明の鋼粒子は、合金が実質的に金属的な特性、例えば導電率及び剛性を保持するならば、鋼が1種又はそれ以上の金属、半金属 (semi-metals) 及び / 又は非金属で合金化された合金を含む。

【0028】

本発明において有用な合金は、単相合金又は多相合金の形態ができる。更に、本発明の鋼粒子中に存在する1つ又は複数の相は、非晶相、固溶相又は金属間相の形態であることができる。しかし、本発明者らは、明瞭化のために、用語「鋼」は、重量 % に

50

換算して、非金属鉄化合物（即ち、鉄と非金属元素、例えば窒素、イオウ又は酸素との間で形成された化合物）又は鉄と以下の半金属：珪素及びリンとの間で形成された化合物を主に含む材料を含まないものとし、具体的に排除する。有意な量の遷移金属炭化物を内部に有する鋼及びステンレス鋼のような鋼類は実質的に金属的な特性を保持し、いかなる場合にも、合金中の遷移金属化物炭化物の存在にもかかわらず、鉄が主に元素の状態で提供されるので、本発明者らはこのような鋼類及びこのよう合金を排除することを意味しないことは言うまでもない。

【0029】

このような鋼類は、酸化鉄、珪化鉄及びリン化鉄のような鉄化合物並びに顔料中に使用されるようなスピネルを含む、鉄が比較的高い酸化状態を有するような鉄化合物から主に構成される組成物とは区別すべきである。非金属鉄化合物については、更に、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 14, 4th ed., (1995) 873~902頁に記載されており、これを引用することによって本明細書中に組み入れる。鉄及び鋼類については更に、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 14, 4th ed., (1995) 829~855頁に記載されており、これを引用することによって本明細書中に組み入れる。

10

【0030】

「特許請求の範囲」に記載された本発明に係る鋼粒子は、種々の合金を含み、用語「合金」は、いくつかの他の任意の金属又は非金属で合金化された鋼を含む。用語「合金」とは、既に記載したような鉄及び炭素を含む物質、更に、融合し且つ互いに溶解し合う（例えば、固溶体を形成する）ように溶融時に鋼と均質混合ができる1種又はそれ以上の金属又は非金属を含む物質を意味するが、鉄が1種又はそれ以上の他の元素と共有結合した形態、例えば酸化物、ケイ化物及びリン化物の形態で主に存在する物質は排除する。有意な量の炭化鉄を有する鋼類は実質的に金属的な特性を保持するので、本発明者らはこのような鋼類を排除することを意味しないことは言うまでもない。

20

【0031】

本発明によって有用な鋼類は、更に、鉄及び炭素を合金化するいくつかのその他の金属又は非金属のいずれか又は全てを含むもの、例えば約30%以下若しくは約50%以下又はそれ以上の総量でアルミニウム、ホウ素、カルシウム、クロム、銅、ニオブ、マンガン、モリブデン、窒素、リン、セレン、珪素、タンタル、錫、チタン、タングステン、バナジウム及びジルコニアを含むものを含む。このような合金は均一であることができるし、或いは合金組成が他の部分の組成と異なる種々の相又は部分を含むこともできる。本発明によって有用な鋼合金の一例は、鋼類に共通して存在する鉄及び炭素の他に、クロム及びモリブデン並びに、場合によっては、ニッケルを含むものである。本発明によって有用な鋼類についての更なる情報は、例えばthe Steel entry of Kirk-Othmer Encyclopedia, Vol 22, 4th ed., (1997) 765~832頁（これを引用することによって本明細書中に組み入れる）を参照されたい。

30

【0032】

ステンレス鋼粒子も本発明によって有用であり、既述の量の鉄及び炭素と、耐蝕性を与えるための少なくとも約5%の量のクロムとを含むが、これより少ない量のクロムを含む鋼も本発明にとって有用である（既述の通り）。他の実施態様において、クロムは約5~約30%、又は約10~約25%、又は約11~約20%の量で存在することができる。ステンレス鋼中に使用できる別の元素としては、マンガン、珪素、ニッケル、モリブデン、銅、セレン、チタン及びリンが挙げられる。マンガンが存在する場合には、マンガンは例えば約1~約20%又は約2~約18%の量であることができる。珪素が存在する場合には、珪素は例えば約0.5~約3%の量であることができる。ニッケルが存在する場合には、ニッケルは例えば約0.5~約25%の量であることができる。本発明によって使用できるステンレス鋼に関する更なる情報は、特に、the Stainless St

40

50

eeel portion of the Steel entry of Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 22, 4th ed., (1997) 765~832頁(これを引用することによって本明細書中に組み入れる)を参照されたい。

【0033】

鋼によって合金化できる、例えば50重量%以下又はそれ以上の量の他の金属又は非金属としては、ゲルマニウム、タングステン、クロム、ニッケル、モリブデン、チタン、バナジウム、炭素及びタンタルが挙げられる。少量で、例えば約10重量%以下の量で存在できる金属としては、金、銀、銅、アルミニウム、マンガン及び珪素が挙げられる。従って、このような合金が少なくとも20重量%の、又は少なくとも30重量%の、又は少なくとも60重量%の、又は少なくとも75重量%の、又は少なくとも90重量%の鋼を含むならば、鋼類は本発明による使用に適している。理論によって拘束するつもりはないが、本発明者らは、再加熱添加剤としての鋼類の有効性は鋼類の吸収特性と相関関係がある可能性があるため、このような鋼類が有意な量の鋼、例えば既述の最小量の鉄及び炭素を有するならば本発明による使用に適すると考える。

【0034】

本発明に従って有用な粒子は中空球(hollow sphere)であることもできるし、或いは被覆球であることもでき、被覆球である場合には、コアは鋼又は鋼を実質的に含まない他の材料で構成される。鋼粒子も、鋼粒子がポリマー組成物の再加熱特性を増大する能力に酸化被膜が実質的な影響を与えないならば、酸化物の薄層で被覆することができる。この場合もまた、理論によって拘束するつもりはないが、本発明者らは、再加熱添加剤としての鋼類の有効性がその鋼の吸収特性に関連する可能性があるので、被膜厚さが妥当な再加熱特性を提供するのに充分であるならば、鋼被覆粒子は本発明による使用に適する可能性が高いと考える。従って、種々の実施態様において、被膜の厚さは約0.05~約10μm、又は0.01~5μm、又は0.10~0.5μmであることができる。

【0035】

ポリエスチル組成物の再加熱及び色の改善に本発明によって有用な鋼粒子は、一定範囲の粒度及び粒度分布を有するものを含むが、本発明者らは、特定の用途には特定の粒度及び比較的狭い粒度分布が特に適することを見出した。例えば、いくつかの実施態様において、ポリエスチルがPETを含む実施態様においては、特に約0.1マイクロメーター(μm)のメジアン粒度及び比較的狭い粒度分布を有する鋼粒子が有利である。

【0036】

本発明に係るポリエスチル組成物中に存在する鋼粒子の量は、広範囲に変化することができ、例えば約0.5~約1000ppm、又は1~500ppm、又は5~500ppm、又は5~300ppm、又は5~250ppm、又は5~50ppmであることができる。本発明によって有用な熱可塑性コンセントレートは、これらより多い量を有することができ、これについては本明細書中の他の場所で詳述する。

【0037】

本発明者らは、ステンレス鋼粒子を含む鋼粒子が多数の方法によって製造できることを確認している。これらの方法のいくつかは、Powder Metallurgy entry in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 16, 4th ed., (1995) 353~392頁(引用することによって本明細書中に組み入れる)に記載されている。例えば、粒子は、噴霧(atomization)、還元、分解、電着、沈澱、電極回転(electrode spinning)、高エネルギー衝撃、機械的粉碎、縮合(condensation)、金属水素化物の分解又は急冷凝固技術によって形成できる。

【0038】

本発明において使用できる鋼粒子の形状としては、以下のものが挙げられるが、これに限定するものではない：針状粉、角状粉、樹枝状粉、等軸状粉(equal-axised

10

20

30

40

50

powder)、片状粉、粉碎粉、粒状粉、不規則形粉、ノード状粉(nodular powder)、小板状粉、多孔質粉、円形粉(roundered powder)及び球形粉。粒子はフィラメント状構造であることもでき、その場合には、個々の粒子は、結合してビーズ状又は鎖状構造を形成する、より小さい粒子のゆるい集合体であることができる。粒子の外形寸法は、鎖長及び分岐度の違いによって変化し得る可能性がある。

【0039】

鋼粒子の粒度は、製造方法に応じて幅広い範囲内で変化する可能性があり、粒度に関する数値は、粒子の形状及び測定方法によって異なり得る。本発明によって有用な粒度は約0.005～約100μm、又は0.05～45μm、又は0.05～1.0μmであることができる。ポリエステル組成物がPETを含む場合には、本発明者らは、0.05～10μmの粒度が特に適当であることを見出した。10

【0040】

本発明に適當な平均粒度を有する鋼粒子は、異形を有すること及び鎖状構造を形成することもできるが、ほぼ球状の粒子が好ましい可能性がある。粒度及び粒度分布は、the Size Measurement of Particles entry of Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 22, 4th ed., (1997) 256～278頁(引用することによって本明細書中に組み入れる)に記載されたような方法によって測定できる。例えば、粒度及び粒度分布は、Leeds and Northrop Company製のMicrotrac Particle-Size Analyzer若しくはFisher Subsieve Sizerを用いて、又は走査型電子顕微鏡法若しくは透過電子顕微鏡法のような顕微鏡法によって測定できる。20

【0041】

一定範囲の粒度分布が、本発明によって有用であることができる。本明細書中で使用する粒度分布は、「スパン(S)」で表すことができ、Sは下記式：

【0042】

【数1】

$$S = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

【0043】

[式中、 d_{90} は体積の90%が表示 d_{90} より小さい粒子からなる粒度を表し； d_{10} は体積の10%が表示 d_{10} より小さい粒子からなる粒度を表し； d_{50} は体積の50%が表示 d_{50} より大きい粒子からなり且つ体積の50%が表示 d_{50} より小さい粒子からなる粒度を表す]30

によって計算する。

【0044】

従って、スパン(S)が0～10、又は0～5、又は0.01～2である粒度分布を、本発明に従って使用できる。40

【0045】

ポリエステル組成物中の鋼粒子の良好な分散を得るために、例えば約500ppm又はそれ以上の鋼粒子を含むコンセントレートを、商用銘柄のPETのようなポリエステルを用いて製造することができる。コンセントレートは、次に、既述のような所望の濃度でポリエステル中にレットダウンすることができる。

【0046】

ポリエステル中に使用する鋼粒子の量は、個々の用途、再加熱時間の望ましい短縮、及び100から離れるL*明度の変動と、ゼロから離れるa*及びb*の低下の許容レベルに50

よって異なる。従つて、種々の実施態様において、鋼粒子の量は、少なくとも1 ppm、又は少なくとも5 ppm、又は少なくとも50 ppmであることができる。多くの用途において、鋼粒子の量は少なくとも50 ppm、場合によっては少なくとも60 ppm、更には少なくとも100 ppmであることができる。鋼粒子の最大量は、所望の再加熱速度、又はL*、a*及びb*及びヘイズの維持（これらは、用途又は顧客の要求によって異なる可能性がある）のうち、1つ又はそれ以上によって限定される可能性がある。いくつかの実施態様においては、この量は1,000 ppm未満、又は500 ppm未満、又は450 ppm若しくはそれ以下、又は400 ppm若しくはそれ以下、又は300 ppm以下であることができる。しかし、色度、ヘイズ及び明度が重要な特徴ではない用途においては、鋼粒子の使用量は1,000 ppm以下、又は5,000 ppm以下、又は更には10,000 ppm以下であることができる。本明細書中で後述するように、鋼粒子を含むコンセントレートを配合する場合には、この量は10,000 ppmを超えることさえできる。

【0047】

鋼粒子をポリエステル組成物中に組み込む方法は限定しない。鋼粒子は、ポリマー反応体系に、重合の間又は後に、ポリマーメルトに、或いはボトルプレフォームを製造する射出成形機中の成形用粉末若しくはペレット又は溶融ポリエステルに添加することができる。これらは、エステル化反応器の入口近傍、エステル化反応器の出口近傍、エステル化反応器の入口と出口の間の点、再循環ループの任意の点、プレポリマー反応器の入口近傍、プレポリマー反応器の出口近傍、プレポリマー反応器の入口と出口との間の点、重縮合反応器の入口近傍、又は重縮合反応器の入口と出口との間の点を含む（これらに限定しない）位置で添加できる。

【0048】

鋼粒子は、任意の方法によってPETのようなポリエステルポリマーに添加し且つ射出成形機に供給することができる。例えば射出成形機中の溶融ポリマーに鋼粒子を供給するか、又は鋼粒子と射出成形機へのPET供給材料とを、溶融ブレンド若しくはペレットのドライブレンドのいずれかによって合することができる。

【0049】

別法として、鋼粒子は、場合によってはリン酸と混ぜ合わされたエチレングリコール供給材料を用い且つそれを通すなどしてエステル化反応器へ、プレポリマー反応器へ、重縮合反応器へ、又固相化用(solid stateing)反応器中の固体ペレットへ、或いはこれらの段階のいずれかの間の任意の点で添加できる。これらの場合はいずれも、鋼粒子は、PET又はその前駆体と稀釈せずに、PETを含むコンセントレートとして又はキャリヤーで稀釈された形で合することができる。キャリヤーはPETに対して反応性であることもできるし、又は非反応性であることもできる。鋼粒子（稀釈しないまま、コンセントレート中又はキャリヤー中のいずれであっても）とバルクポリエステルは、混合前に乾燥させることができる。これらは、乾燥空気又は窒素のような他の不活性ガスの雰囲気中で且つ所望ならば減圧下で乾燥させることができる。

【0050】

ポリマーの色に対する再加熱添加剤の影響は、三刺激カラースケール、例えばCIE L*a*b*スケールを用いて判定できる。L*値は0~100の範囲であり、光に対する暗さを判定できる。a*値は、赤色~緑色を判定でき、正の値は赤色であり、負の値は緑色である。b*値は、黄色~青色を判定でき、黄色は正の値を有し、青色は負の値を有する。

【0051】

測色の理論及び実施は、Fred W. Billmeyer, Jr. によってPrinciples of Color Technology, 25~66頁(1981)(John Wiley & Sons, New York)により詳細に解説されており、これを引用することによって本明細書中に組み入れる。

【0052】

本明細書中で解説した、20オンスのボトルプレフォームについて測定されるポリエス

テル組成物に関する L^* 値は、一般的に 60 超、又は少なくとも 65、又は少なくとも 70 でなければならない。特定の L^* 明度の指定は、特定の側壁断面厚を有するプレフォームを実際に使用することを意味するのではなく、 L^* を測定する場合には、その組成物の L^* の試験及び評価のみを目的として、実際に使用するポリエステル組成物を射出成形して 0.154 インチの厚さを有するプレフォームを作ることを意味する。

【0053】

公称側壁断面厚が 0.154 インチである 20 オンスのボトルプレフォームにおいて測定される、望ましいポリエステル組成物の色度は、好ましくは約 -2.0 ~ 約 +1.0、又は約 -1.5 ~ 約 +0.5 の範囲の a^* 座標値によって一般に示される。 b^* 座標値に関しては、-3.0 から +5.0 未満又は +4.0 未満又は +3.8 未満の正の値までの範囲の b^* 座標値を有するプレフォームを作るのが一般に望ましい。

10

【0054】

L^* 、 a^* 及び b^* カラー値の測定は、以下の方法に従って実施する。 b^* 色度の測定に用いる計測器は、CIE Lab Scale (L^* , a^* , b^*)、D65 (ASTM) 光源、観測者 10° 及び積分球の形状を用いる Hunter Lab UltraScan XE、モデル U3350 の性能を有する必要がある。透明なブラック、フィルム、プレフォーム、ボトルを、ASTM-D1746 の "Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheetings" に基づいて透過モードで試験する。測色用計測器は、ASTM E1164 の "Standard Practice for Obtaining Spectrophotometric Data for Object-Color Evaluation" に基づいてセットアップする。

20

【0055】

より詳細には、サンプルがプレフォーム又はボトルのいずれかであるかに応じて、以下の試験方法を用いることができる。測色は、拡散 / 8° (照明 / 視野角) 球光学的形状を用いる Hunter Lab UltraScan XE (Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA)、又はこれらの同一の基本性能を有する同等の装置を用いて実施しなければならない。使用するカラースケールは、CIE $L^* a^* b^*$ スケールであり、D65 光源及び観測者 10° を指定する。

30

【0056】

0.846 インチの平均外径及び 0.154 インチの公称側壁断面厚を有する 20 オンスのボトルプレフォームを、ASTM D1746 の "Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheetings" を用いて正透過モードで測定する。プレフォームを、プレフォームホルダーを用いて計測器 (Hunter Lab から入手可能) 中の所定の位置に固定し、三重反復試験測定値を平均する。サンプルは各試験間においてその中心軸の回りに 90° 回転させる。

30

【0057】

本明細書の全体に記載した極限粘度数 (intrinsic viscosity) (It.V.) 値は、25において 60 / 40 (重量 / 重量) フェノール / テトラクロロエタン中で測定したインヘレント粘度 (Ih.V.) から計算されたものを dL/g 単位で示してある。インヘレント粘度 (inherent viscosity) は、測定された溶液粘度から計算する。下記式は、これらの溶液粘度測定値と、Ih.V. までの及び Ih.V. から It.V. までのその後の計算値を記載する。

40

【0058】

$$_{inh} = [\ln (t_s / t_0)] / C$$

[式中、 $_{inh} = 0.50 g / 100 mL$ (フェノール 60 % 及び 1,1,2,2-テトラクロロエタン 40 %) のポリマー濃度における 25 でのインヘレント粘度]

\ln = 自然対数

t_s = 毛細管を通るサンプルの流下時間

t_0 = 毛細管を通る溶媒プランクの流下時間

50

$C =$ 溶媒 100 mL当たりのポリマー (g) の濃度 (0.50%)]。

【0059】

極限粘度数 (intrinsic viscosity) は、ポリマーの比粘度 (η_{sp}/C) の無限稀釈における極限値である。これは以下の式によって定義される。

【0060】

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln(\eta_r/C)$$

[式中、 η_{int} = 極限粘度数]

$$\eta_r = \text{相対粘度} (\text{relative viscosity}) = t_s / t_0$$

$$\eta_{sp} = \text{比粘度} = \eta_r - 1].$$

【0061】

計測器の較正は、標準対照材料を反復試験し、次いで適当な数式を適用して「許容」 I.V. 値を得ることを含む。

【0062】

較正係数 = 対照材料の許容 I.V. / 反復測定値の平均

修正 I.h.V. = 計算 I.h.V. × 較正係数

極限粘度数 (I.t.V. 又は η_{int}) は、Billeleyer 式を用いて以下のようにして概算できる。

【0063】

$$\eta_{int} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{修正 I.h.V.}} - 1] + (0.75 \times \text{修正 I.h.V.}).$$

【0064】

従って、鋼粒子を含むポリエステル組成物によって提供される有益な特徴は、これらの組成物及びこれらの組成物から製造されるプレフォームにおいて、20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度 (Reheat Improvement Temperature) (R.I.T.) として表される再加熱速度が、再加熱添加剤を含まない対照サンプルに比較して改善されていることである。

【0065】

本明細書中に記載し且つ「特許請求の範囲」に記載した組成物の再加熱速度又は R.I.T. を測定するために、ここでは R.I.T. に関する以下の試験を用いる。20オンスのプレフォーム (外径 0.846 インチ及び壁厚 0.154 インチを有する) を、Side1 SB02/3 プロー成形ユニットのオープンバンクに通す。Side1 プロー成形ユニットのランプ設定を表 I に示す。ヒーター中におけるプレフォーム加熱時間は 38 秒とし、石英赤外線ヒーターへの出力は 64 % に設定する。

【0066】

10

20

30

【表1】

表I-Side I SB02/3ランプの設定

加熱ゾーン	ランプ： オン=1； オフ=0			
	ランプ出力 設定 (%)	ヒーター 1	ヒーター 2	ヒーター 3
ゾーン8				
ゾーン7				
ゾーン6				
ゾーン5	90	1	0	1
ゾーン4	90	1	0	1
ゾーン3	90	1	0	1
ゾーン2	90	1	0	1
ゾーン1	90	1	1	1

【0067】

ゾーン6～8のランプは点灯しなかったことに留意されたい。

10

20

【0068】

前記試験において、5個1組の20オンスのボトルプレフォームを、石英赤外線ヒーターの前に通し、プレフォームの表面温度を測定する。全てのプレフォームを、一貫した方法で試験する。次いで、再加熱添加剤を含む目標サンプルのプレフォーム表面温度の差を、再加熱添加剤を含まない同じポリマーの場合と比較することによって、プレフォーム再加熱改善温度（RIT）を計算する。RIT値が高いほど、組成物の再加熱速度は速い。

【0069】

従って、種々の実施態様において、鋼粒子を含むポリエステル組成物のプレフォーム再加熱改善温度（又はRIT、再加熱速度の基準）は約4～約6、又は6～11であることができる。

30

【0070】

いくつかの実施態様において、鋼粒子を含むポリエステル組成物及びこれらの組成物から製造されたプレフォームは、5.0未満、又は3.8未満、又は3.7未満であって且ついかななる場合でも-3.0より大きいb*色度を有することができる。同様に、本発明に係るポリエステル組成物からのプレフォームは、少なくとも60、又は少なくとも65のL*明度を有することができる。

【0071】

種々の実施態様において、本発明に係る組成物は、例えばWO 02/031840 A1に記載されたような、有意な熱伝導率又は導電率を有する組成物とは区別でき、本発明に係る好ましい実施態様とこの組成物を区別するためにこの特許文献を引用することによって本明細書中に組み入れる。本発明のこれらの実施態様においては特に、金属粒子は、有意な熱伝導率又は導電率を提供するのに充分な量では存在せず、また、有意な熱伝導率又は導電率を提供するのに充分な局所濃度では組成物のいずれのセクションにも存在しない。本発明のこれらの実施態様は、有意な量の有機安定剤、例えばN-N-M-フェニレンジマレイミドを含まず、これらの実施態様のポリマーは特に、結晶性をそれほど有さない。

40

【0072】

本発明によれば、種々の実施態様において、少なくとも0.05重量%又は少なくとも2重量%で且つ約20重量%以下又は35重量%以下の量（コンセントレート組成物の重量に基づく）の鋼粒子と、少なくとも65重量%又は少なくとも80重量%又は99重量

50

%以下若しくはそれ以上の量（コンセントレート組成物の重量に基づく）の、ポリエステル、ポリオレフィン又はポリカーボネートのような、25、1気圧において通常は固体の熱可塑性ポリマーを含むコンセントレート組成物が提供される。このコンセントレートは、液体、溶融状態又は固体の形態であることができる。プレフォームへのポリマーの加工業者は、射出成形段階において鋼粒子をバルクポリエステルに、液体の溶融形態で又は固体ブレンドとして連続的又は断続的に添加し、且つ更に、最終用途及び顧客の要求に適合するようにコンセントレートの量を計量供給することによって、プレフォーム中に含まれる鋼粒子の量を調整するという柔軟性を有する。

【0073】

コンセントレート（concentrate）は、一軸又は二軸スクリュー押出機中で鋼粒子をポリカーボネート、ポリエステル、ポリオレフィン又はこれらの混合物のようなポリマーと混合し、そして場合によってはこれに他の再加熱添加剤を配合することによって製造できる。適当なポリカーボネートはビスフェノールAポリカーボネートである。適当なポリオレフィンとしては、ポリエチレン及びポリプロピレン並びにそれらのコポリマーが挙げられるが、これらに限定するものではない。溶融温度は、少なくともポリマーの融点の温度でなければならない。P E Tのようなポリエステルに関しては、溶融温度は典型的には250～310の範囲である。好ましくは、溶融配合温度は可能な限り低く保つ。押出物は、ストランドの形態のような任意の形態で引き出し、切斷のような通常の方法に従って回収できる。

10

【0074】

コンセントレートは最終製品に使用するのと同様なポリエステル中で製造できる。しかし、場合によっては、コンセントレート中にポリオレフィンのような別のポリマーを使用するのが有利なこともある。ポリオレフィン／鋼粒子コンセントレートをポリエステルとブレンドする場合には、ポリオレフィンはバルクポリエステルのための成核剤として組み込むことができる。

20

【0075】

コンセントレートは、バルクポリエステルに又はP E T 製造の異なる段階の任意の時点で、コンセントレートがバルクポリエステル又はその前駆体と相溶性になるような方法で添加できる。例えば添加点又はコンセントレートのI t . V . は、ポリエチレンテレフタレートのI t . V . とコンセントレートのI t . V . が同様である、例えば、25において60/40wt/wtフェノール／テトラクロロエタン溶液中で測定した場合に、+/-0.2 I t . V . であるように選ぶことができる。コンセントレートは、重縮合段階における製造中のポリエチレンテレフタレートの典型的なI t . V . に適合するよう、0.3～1.1dL/gの範囲のI t . V . で製造できる。別法として、コンセントレートは、射出成形段階で使用する固相化ペレットのI t . V . と同様なI t . V . （例えば0.6～1.1dL/gのI t . V . ）で製造できる。

30

【0076】

ポリエステル組成物の性能特性を向上させるために、本発明のポリマー組成物に他の成分を添加することができる。例えば結晶化助剤、耐衝撃性改良剤、表面潤滑剤、嵌め外し剤（denesting agent）、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、触媒失活剤、着色剤、成核剤、アセトアルデヒド低下化合物、他の再加熱向上用助剤（reheat enhancing aid）、充填剤、耐摩耗添加剤などを含ませることができる。樹脂は、少量の分岐剤、例えば三官能価又は四官能価コモノマー、例えばトリメリット酸無水物、トリメチロールプロパン、ピロメリット酸二無水物、ペンタエリスリトル及び当業界で一般的に知られた他のポリエステル形成性多酸若しくはポリオールを含ませることもできる。全てのこれらの添加剤及び多くの他の添加剤並びにそれらの利用法は、当業界でよく知られている。これらの化合物はいずれも本発明において使用できる。

40

【0077】

本発明のポリエステル組成物は成形に適し、包装容器の製造に使用するプレフォームの形成に使用できる。プレフォームは、典型的には、プレフォームを石英赤外線加熱ランプ

50

の列に通し、プレフォームをボトル金型中に配置し、次いで金型の開口端を通して加圧空気を吹き込むによって、ポリマー組成物のガラス転移温度より高温に加熱する。

【0078】

本発明のポリエステル組成物からは種々の他の物品を製造できる。物品としては、シート、フィルム、ボトル、トレイ、他のパッケージング、ロッド、チューブ、リッド、及び射出成形品が挙げられる。本発明のポリエステル組成物からは、任意の型のボトルを製造できる。従って、一実施態様において、水の収容に適した、PET製の飲料ボトルが提供される。別の実施態様において、ボトル中に熱間充填される飲料を収容するのに適した熱硬化飲料ボトルが提供される。更に別の実施態様において、ボトルは炭酸清涼飲料の収容に適する。

10

【0079】

本発明において使用する鋼粒子再加熱添加剤は、プレフォームの再加熱速度、明度及び色度並びにボトルのヘイズ値に影響を与える。これらの性能特性の任意の1つ又はそれ以上は、使用する再加熱添加剤の量を変えることによって、又は粒度若しくは粒度分布を変化させることによって調節できる。

【0080】

本発明は液体又は固体バルクポリエステル及び液体、溶融又は固体ポリエステルコンセントレート組成物をプレフォーム製造用の機械に供給することを含む、ポリエステルプレフォームの製造方法も提供する。このコンセントレートについては、本明細書中の他の場所に記載してある。本発明によれば、コンセントレートを、プレフォームを製造するための段階において添加できるだけでなく、他の実施態様においては、コンセントレートポリエステル組成物を未使用ポリエステルポリマーの製造のための溶融相に添加することを含むポリエステル組成物の製造方法も提供される。このコンセントレートは、鋼粒子及び少なくとも65重量%のポリエステルポリマーを含む。別法として、鋼粒子を再生PETに添加することもできる。

20

【0081】

本発明に係るポリエステル組成物は、改善された再加熱速度を有する。得られるポリマーは優れた固相化安定性を有することもできる。

【0082】

前記の各実施態様においては、鋼粒子を含むそれらの組成物だけでなく、それぞれの製造方法、並びにプレフォーム及び物品、詳細にはプレフォームからプロー成形されたボトルを包含する追加の実施態様も更に提供される。

30

【0083】

本発明のポリエステル組成物は、ポリマーのポリエステル成分が、ポリマーの重量に基づき、少なくとも30重量%又は少なくとも50重量%又は少なくとも80重量%又は更には90重量%若しくはそれ以上の量で存在するならば、場合によっては任意の数の成分を任意の量で含む任意の熱可塑性ポリマーであることができ、ポリマーの主鎖は典型的には、テレフタレート又はナフタレン反復単位を含む。

【0084】

適当なポリエステルポリマーの例としては、以下の1種又はそれ以上が挙げられる：PET、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリ(1,4-シクロ-ヘキシレンジメチレン)テレフタレート(PCT)、ポリ(エチレン-コ-1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)(PETG)、コポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレン/エチレンテレフタレート)(PCTG)及びそれらのブレンド又はそれらのコポリマー。ポリエステル組成物の形態は限定しないが、製造プロセスにおけるメルト又は射出成形機中に見られるような重合後の溶融状態並びに液体、ペレット、プレフォーム及び/又はボトルの形態が挙げられる。輸送及び加工を容易にするために、ポリエステルペレットは、25、1 atmにおいて固体として単離できる。ポリエステルペレットの形状は限定せず、典型的には規則的な又は不規則な形状の離散粒子であり、シート、フィルム又は繊維とは区別されることができる。

40

50

【0085】

更に、本明細書で使用する用語「ポリエステル」は、ポリエーテルエステル、ポリエスチルアミド及びポリエーテルエスチルアミドを含む（これらに限定するものではない）ポリエスチル誘導体を含むものであることを理解すべきである。従って、簡単にするために、本明細書及び「特許請求の範囲」の全体において、用語「ポリエスチル」、「ポリエーテルエスチル」、「ポリエスチルアミド」及び「ポリエーテルエスチルアミド」は同義で使用でき、典型的には「ポリエスチル」と称するが、個々のポリエスチル種は出発原料、即ち、ポリエスチル前駆体反応体及び／又は成分によって異なることがわかる。

【0086】

ポリエスチル組成物内部の鋼粒子の位置は限定しない。鋼粒子はポリエスチルポリマー、ペレット、プレフォーム又はボトルの上又は内部の任意の位置に配置することができる。好ましくは、ペレットの形態のポリエスチルポリマーは、連続相を形成する。連続相の「内部」への分布とは、鋼粒子が少なくとも、ペレットの横断切片の一部の内部に見られることを意味する。鋼粒子はポリエスチルポリマーの内部にランダムに分布させることもできるし、不連続な領域内に分布させることもできるし、又はポリマーの一部の内部にのみ分布させることもできる。好ましい実施態様において、鋼粒子は、鋼粒子をメルトに添加することによる、又は鋼粒子を固体ポリエスチル組成物と混合してから溶融及び混合を行うことによるようにして、ポリエスチルポリマー組成物全体にランダムに配置する。

【0087】

鋼粒子は、許容され得る色特性を保持しながら、少なくとも4又は少なくとも6又は少なくとも8の20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度(RIT)を達成する量で添加することができる。

【0088】

従って、ポリエスチル組成物（本明細書中の他の場所で解説したポリエスチルコンセントレート組成物以外）、プレフォーム及び容器中の鋼粒子の適当な量は、ポリエスチル組成物中のポリマーの重量に基づき、約0.5～約500ppmの範囲、又は既述の通りであることができる。使用する鋼粒子の量は、鋼粒子の型及び量、粒子の粒度、表面積及び形態並びに目標とする再加熱速度改善レベルによって異なり得る。

【0089】

粒度は、レーザー回折式粒度分布計、又は走査型若しくは透過電子顕微鏡法で測定することができる。別法として、粒度は、メッシュを通して篩い分けされた粒子の百分率と相關させることができる。少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%の粒子がASTM-E11 140の篩を通って落下する粒度分布を有する鋼粒子が、再加熱剤としての使用に適する。少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%の粒子がASTM-E11 325の篩を通って落下する粒度分布を有する鋼粒子も再加熱剤としての使用に適する。

【0090】

本発明において使用する鋼粒子は、プレフォームの再加熱速度を増加させるだけでなく、プレフォームL*を許容レベル未満に低下させないことによってプレフォームの明度に対する影響がごくわずかである。プレフォーム又はボトルの許容され得るL*値は60又はそれ以上であると考えられる。

【0091】

種々の他の実施態様において、メルト、ペレット、シート、プレフォーム及び／又はボトルの形態のいずれであっても、50μm未満若しくは20μm未満若しくは10μm未満又はそれ以下のd₅₀粒度を有する鋼粒子を少なくとも0.5ppm又は少なくとも1ppm又は少なくとも5ppm含むポリエスチル組成物が提供され、前記ポリエスチル組成物は、5のRITにおいて測定した場合に、65若しくはそれ以上、又は68若しくはそれ以上、又は更には70若しくはそれ以上のプレフォームL*値を有する。

【0092】

本発明の種々の実施態様によれば、鋼粒子は、重合過程の任意の点で、例えばエステル

10

20

30

40

50

化ゾーンに、プレポリマーゾーン及び仕上げゾーンからなる重縮合ゾーンに、ペレット化ゾーンに又はその前に、並びにこれらのゾーンの間の任意の点で添加することができる。鋼粒子は固相化反応器から出つつある固相化ペレットに添加することもできる。更に、鋼粒子は、射出成形機への他の供給材料と一緒に P E T ペレットに添加することもできるし、又は射出成形機に別々に供給することもできる。明確にすると、鋼粒子は、ポリエスチル組成物をペレットへと固化及び分離することなく、溶融相において又は射出成形機に添加することができる。従って、鋼粒子は、プレフォームの製造プロセスの任意の点でメルト - 金型プロセスにおいて添加することができる。いずれの場合にも、添加点において、鋼粒子は、稀釈されていない粉末として、又は液体で、又はポリマー・コンセントレートとして添加することができ、且つ未使用又は再生 P E T に添加することができ、或いは P E T ポリマー・キャリヤーとして未使用又は再生 P E T を用いてポリマー・コンセントレートとして添加することができる。

10

【0093】

他の実施態様において、本発明は、ジアルキルテレフタレート若しくはジアルキルナフタレートをエステル交換することによって、又はテレフタル酸若しくはナフタレンジカルボン酸を直接エステル化することによって、製造されたポリアルキレンテレフタレート又はナフタレートポリマーのような、鋼粒子を含むポリエスチル組成物の製造方法に関する。

【0094】

従って、ジアルキルテレフタレート若しくはナフタレートをジオールとエステル交換するか又はテレフタル酸若しくはナフタレンジカルボン酸をジオールで直接エステル化し、プレポリマーゾーン後のポリアルキレンテレフタレート若しくはナフタレートの製造のための溶融相に、又はポリアルキレンテレフタレート若しくはナフタレート固体に、又はボトルプレフォーム製造用の射出成形機に鋼粒子を添加することによる、ポリアルキレンテレフタレート若しくはナフタレートポリマー組成物の製造方法が提供される。

20

【0095】

これらの方法の実施態様のそれぞれを、ポリエスチルポリマーの説明と共に、これから更に詳細に説明する。

【0096】

ポリエスチルポリマーは、P E T 、P E N 又はそれらのコポリマー若しくは混合物であることができる。好ましいポリエスチルポリマーは、ポリエチレンテレフタレートである。本明細書中で使用する「ポリアルキレンテレフタレートポリマー」又は「ポリアルキレンナフタレートポリマー」は、ポリアルキレンテレフタレート単位又はポリアルキレンナフタレート単位を、それぞれ、ポリマー中の単位の総モルに基づき、少なくとも 60 モル % の量で有するポリマーを意味する。従って、これらの実施態様において、ポリマーは、反応混合物に添加された成分のモル % によって測定した場合に、エチレンテレフタレート又はナフタレート単位を少なくとも 85 モル % 又は少なくとも 90 モル % 又は少なくとも 92 モル % 又は少なくとも 96 モル % の量で含むことができる。従って、ポリエチレンテレフタレートポリマーは、エチレンテレフタレート単位及びアルキレングリコール又はアリールグリコールと脂肪族又はアリールジカルボン酸に由来する他の単位のコポリエスチルを含むことができる。

30

【0097】

いくつかの例においてポリエチレンテレフタレートに言及しているが、ポリマーはポリアルキレンナフタレートポリマーであることもできることを理解されたい。

【0098】

ポリエチレンテレフタレートは、少なくとも 60 モル % 又は少なくとも 70 % 又は少なくとも 85 モル % 又は少なくとも 90 モル % 、多くの用途では少なくとも 95 モル % のテレフタル酸又は C₁ ~ C₄ ジアルキルテレフタレートを含む二酸又はジエスチル成分と、少なくとも 60 モル % 又は少なくとも 70 モル % 又は少なくとも 85 モル % 又は少なくとも 90 モル % 、多くの用途では少なくとも 95 モル % のエチレングリコールを含むジオール

40

50

成分とを反応させることによって製造できる。二酸成分がテレフタル酸であり且つジオール成分がエチレングリコールであるのが好ましい。全二酸成分のモル百分率は合計で100モル%となり、全ジオール成分のモル百分率も合計で100モル%となる。

【0099】

ポリエステルペレット組成物は、ポリアルキレンテレフタレート、PEN又はそれらの混合物と、ポリカーボネート(PC)及びポリアミドのような他の熱可塑性ポリマーとの混合物を含むことができる。多くの場合において、ポリエステル組成物は、ポリアルキレンテレフタレートポリマー若しくはPENポリマーを大部分、又はポリマー(充填剤、コンパウンド、無機化合物若しくは粒子、繊維、耐衝撃性改良剤、又は不連続相を形成する可能性のある他のポリマーを除く)の重量に基づき、少なくとも80重量%若しくは少なくとも95重量%の量で含むのが好ましい。テレフタル酸に由来する単位の他に、本発明のポリエステルの酸成分は、1種又はそれ以上の他のジカルボン酸、例えば炭素数が好ましくは8~14の芳香族ジカルボン酸、炭素数が好ましくは4~12の脂肪族ジカルボン酸又は炭素数が好ましくは8~12の脂環式ジカルボン酸に由来する単位で改質するか、或いはそれと置き換えることができる。10

【0100】

酸成分に有用なジカルボン酸単位の例は、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などからの単位であり、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸及びシクロヘキサンジカルボン酸が好ましい。20

【0101】

これらの酸の対応する酸無水物、エステル及び酸塩化物の使用を用語「ジカルボン酸」に含めることを理解されたい。

【0102】

エチレングリコールに由来する単位の他に、本発明のポリエステルのジオール成分は、炭素数が好ましくは6~20の脂環式ジオール及び炭素数が好ましくは2~20の脂肪族ジオールを含むその他のジオールからの単位で改質するか、又はそれと置き換えることができる。このようなジオールの例としては以下のものが挙げられる：ジエチレングリコール(DEG)；トリエチレングリコール；1,4-シクロヘキサンジメタノール；プロパン-1,3-ジオール；ブタン-1,4-ジオール；ペンタン-1,5-ジオール；ヘキサン-1,6-ジオール；3-メチルペンタンジオール-(2,4)；2-メチルペンタンジオール-(1,4)；2,2,4-トリメチルペンタン-ジオール-(1,3)；2,5-エチルヘキサンジオール-(1,3)；2,2-ジエチルプロパン-ジオール-(1,3)；ヘキサンジオール-(1,3)；1,4-ジ-(ヒドロキシエトキシ)-ベンゼン；2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン；2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチル-シクロブタン；2,2-ビス-(3-ヒドロキシエトキシフェニル)-プロパン；及び2,2-ビス-(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-プロパン。30

【0103】

本発明のポリエステル組成物は、エステル化及び重縮合を行うのに充分な、当業界でよく知られた従来の重合法によって製造できる。ポリエステルの溶融相製造方法は、エステル化ゾーンにおける、場合によってはエステル化触媒の存在下での、ジカルボン酸とジオールとの直接縮合と、それに続くプレポリマーゾーン及び仕上げゾーンにおける重縮合触媒の存在下での重縮合；又はエステル化ゾーンにおける、通常はエステル交換触媒の存在下でのエステル交換と、それに続く重縮合触媒の存在下での予備重合及び仕上げを含み、いずれも場合によってはその後に公知方法に従って固相化を行うことができる。溶融相及び/又は固相重縮合の後では、ポリエステルポリマー組成物は典型的には、前駆体ペレットとしては0.55~約0.70dL/gの範囲の極限粘度数(I_t.V.)を、固相化ペレットとしては約0.70~約1.1dL/gの範囲のI_t.V.を有する。4050

【0104】

更に説明すると、1種若しくはそれ以上のジカルボン酸、好ましくは芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と1種又はそれ以上のジオールとの混合物を、約200～300、典型的には240～290の温度において、約1～約70psigの圧力で運転されるエステル化反応器に連続供給する。反応体の滞留時間は、典型的には、約1～5時間の範囲である。通常、ジカルボン酸は高圧で約240～約270の温度において1種又は複数のジオールで直接エステル化する。エステル化反応は、少なくとも60%のエステル化度に達するまで続けるが、より典型的には少なくとも85%のエステル化度に達して所望のモノマーを生成するまで続ける。エステル化モノマー反応は、典型的には、直接エステル化法においては触媒せず、エステル交換法においては触媒する。場合によっては、重縮合触媒をエステル化／エステル交換触媒と共にエステル化ゾーンにおいて添加することができる。

10

【0105】

使用できる典型的なエステル化／エステル交換触媒としては、亜鉛、マンガン若しくはマグネシウムの酢酸塩若しくは安息香酸塩と及び／又は当業者によく知られた他のこのような触媒材料と別々に又は場合によっては組合せて使用されるチタンアルコキシド、ジブチル錫ジラウレートが挙げられる。リン含有化合物及びコバルト化合物もエステル化ゾーンに存在できる。エステル化ゾーンにおいて形成される、得られる生成物は、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)モノマー、低分子量オリゴマー、DEG及び縮合副生成物としての水、それと共に、触媒と着色剤又はリン含有化合物のような他の化合物との反応によって形成される他の微量の不純物を含む。BHET及びオリゴマー種の相対量は、その方法が直接エステル化法(その場合には、オリゴマー種の量が多く、主な種として存在することさえある)であるか又はエステル交換法(その場合には、BHETの相対量がオリゴマー種よりも多い)であるかによって異なるであろう。水は、エステル化反応の進行につれて除去し、過剰のエチレングリコールは除去して、良好な平衡条件をもたらす。エステル化ゾーンは、典型的には、モノマーとオリゴマーの混合物を、もしあれば、一連の1つ又はそれ以上の反応器中で連続的に生成する。別法として、モノマーとオリゴマーの混合物を、1つ又はそれ以上の回分式反応器中で生成し得るであろう。

20

【0106】

しかし、PENの製造方法においては、反応混合物はビス(2-ヒドロキシエチル)ナフタレートのようなモノマー種及びその対応するオリゴマーを含むであろうことがわかっている。エステルモノマーが所望のエステル化度に達したら、それをエステル化ゾーンのエステル化反応器から、プレポリマーゾーン及び仕上げゾーンからなる重縮合ゾーンに移す。

30

【0107】

重縮合反応は、予備重合ゾーンの溶融相で開始して、継続し、そして仕上げゾーンの溶融相で仕上げる。その後にメルトをチップ、ペレット又は任意の他の形状の形態の前駆体固体へと固化させることができる。便宜上、固体をペレットと称するが、ペレットは任意の形状を有することができる。所望ならば、重縮合反応は、固相化ゾーン中で前駆体ペレットを固相化することによって継続することができる。

40

【0108】

プレポリマーゾーン及び仕上げゾーンについて言及したが、いずれのゾーンも、異なる条件で動作する一連の1つ若しくはそれ以上の異なった反応器を含むこともできるし、又はそれらのゾーンは、単一の反応器中で異なる条件で行われる1つ若しくはそれ以上のサブ段階を用いて1つの反応器中に合することもできることを理解されたい。即ち、プレポリマ一段階は、連続して運転される1つ若しくはそれ以上の反応器、1つ若しくはそれ以上の回分式反応器、又は更には単一反応器中で行われる1つ若しくはそれ以上の反応工程若しくはサブ段階の使用を含むことができる。いくつかの反応器の設計においては、反応時間の点から見て、予備重合ゾーンは重縮合の前半に相当し、仕上げゾーンは重縮合の後半に相当する。他の反応器の設計は滞留時間を、予備重合ゾーンと仕上げゾーンの間で約

50

2 : 1 の比に調節することができるが、予備重合ゾーンと仕上げゾーンとの、全ての設計における共通の違いは、仕上げゾーンが予備重合ゾーン中の運転条件よりも高い温度、低い圧力及び速い表面更新速度で運転されることである。一般に、予備重合ゾーン及び仕上げゾーンは1つの又は一連の1つより多い反応器を含み、予備重合反応器及び仕上げ反応器は、ポリエステルポリマーの製造のための連続プロセスの一部として直列に配列する。

【0109】

当業界において低重合器としても知られる予備重合ゾーンにおいては、低分子量のモノマー及び少量のオリゴマーを、触媒の存在下で重縮合によって重合させて、ポリエチレンテレフタレートポリエステル（又はPENポリエステル）を生成する。触媒をモノマー-エステル化段階で添加しなかった場合には、触媒はこの段階で添加して、モノマーと低分子量オリゴマーとの反応を触媒して、プレポリマーを形成すると共に、ジオールを副生成物として分離する。重縮合触媒がエステル化ゾーンに添加された場合には、典型的にはジオールとブレンドし、ジオール供給材料としてエステル化反応器中に供給する。リン含有化合物、コバルト化合物及び着色剤のような他の化合物も、予備重合ゾーンにおいて添加できる。しかし、これらの化合物は、予備重合ゾーンの代わりに又は予備重合ゾーンに加えて仕上げゾーンにおいても添加することができる。

10

【0110】

典型的なDMTに基づく方法において、当業者ならば、他の触媒材料並びに触媒材料及び他の成分の添加点が、典型的な直接エステル化方法とは異なることがわかる。

20

【0111】

典型的な重縮合触媒としては、得られるポリエステルポリマーの重量に基づき、0.1～1,000 ppmの範囲の量のアンチモン、チタン、ゲルマニウム、亜鉛及び錫の化合物が挙げられる。予備重合ゾーンに添加する通常の重合触媒は、アンチモン系重合触媒である。適当なアンチモン系触媒としては、当業界で認められているアンチモン（III）及びアンチモン（V）化合物、特にジオール可溶性アンチモン（III）及びアンチモン（V）化合物が挙げられ、アンチモン（III）が最も一般的に使用される。他の適当な化合物としては、ジオールと反応するがジオール中に必ずしも溶解しないそれらのアンチモン化合物が挙げられ、このような化合物の例には酸化アンチモン（III）がある。適当なアンチモン触媒の具体例としては、酸化アンチモン（III）及び酢酸アンチモン（III）、グリコール酸アンチモン（III）、アンチモン（III）エチレングリコシド及びそれらの混合物が挙げられ、酸化アンチモン（III）が好ましい。アンチモン触媒の好ましい添加量は、得られるポリエステルの重量に基づき、約75～約400 ppmのアンチモンレベルを生じるのに有効な量である。

30

【0112】

このプレポリマー重縮合段階は一般に一連の2つ又はそれ以上の容器を使用し、約250～305の温度で約1～4時間行う。この段階の間に、モノマー及びオリゴマーのIt.V.は、典型的には、せいぜい約0.35までしか上昇しない。反応を完了に向かわせるために、ジオール副生成物は、15～70トルの範囲の適用真空を用いてプレポリマーメルトから除去する。この際、ポリマーメルトは典型的には、ポリマーメルトからのジオールの逃散を促進するために及び高粘性ポリマーメルトが重合容器を通って移動するのを助けるために、攪拌する。ポリマーメルトが逐次反応器中に供給されるにつれて、ポリマーメルトの分子量、従って、極限粘度数は増加する。各逐次反応器中の重合度をより大きくできるように、一般に、各反応器の温度を上昇させ、圧力を低下させる。しかし、グリコール類、水、アルコール類、アルデヒド及び他の反応生成物の除去を促進するために、反応器は典型的には真空下で運転するか、又は不活性ガスでバージする。不活性ガスは、反応条件において望ましくない反応又は生成物特性を生じない任意の気体である。適当な気体としては、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム及び窒素が挙げられるが、これらに限定しない。

40

【0113】

典型的には、せいぜい0.35 dL/gのIt.V.が得られたら、プレポリマーはプ

50

レポリマーゾーンから仕上げゾーンに供給する。仕上げゾーンにおいて、メルトの I t . V . が予備重合ゾーン中のメルトの I t . V . (典型的には 0 . 3 0 d L / g であるが通常は 0 . 3 5 d L / g 以下) から約 0 . 5 0 ~ 約 0 . 7 0 d L / g の範囲の I t . V . に増加されるまで、予備重合ゾーンに存在するよりも高温の、 2 8 0 ~ 3 0 5 の範囲内の値まで昇温された 1 つ又はそれ以上の仕上げ容器内で重縮合の後半を続ける。当業界においては一般的に「高重合器」、「仕上げ機」又は「重縮合器」として知られる最終反応器を、予備重合ゾーン中で使用するよりも低い圧力、典型的には約 0 . 8 ~ 4 . 0 トルの範囲内の圧力で運転する。仕上げゾーンは典型的にはプレポリマーゾーンと同じ基本的な化学反応を伴うが、分子のサイズ、従って、粘度が異なるという事実は、反応条件も異なることを意味する。しかし、プレポリマー反応器と同様に、1 つ又は複数の仕上げ反応器のそれぞれをフラッシュ容器に接続し、エチレングリコールの除去を促進するために、典型的にはそれを攪拌する。

10

【 0 1 1 4 】

連続法における、重縮合反応器中の滞留時間並びにエステル化ゾーン中へのエチレングリコール及びテレフタル酸の供給速度は、ある程度はポリエチレンテレフタレートポリエステルの目標分子量に基づいて決定する。分子量はポリマーメルトの I t . V . に基づいて容易に測定できるので、一般に、ポリマーメルトの I t . V . を用いて、重合条件、例えば温度、圧力、反応体の供給速度及び重縮合容器内の滞留時間を決定する。

20

【 0 1 1 5 】

仕上げ機中に所望の I t . V . が得られたら、メルトをペレット化ゾーンに供給し、そこで濾過し、所望の形態に押出する。本発明のポリエステルポリマーは、指定寸法より大きい粒子を除去するために濾過し、その後に溶融相で押出を行って、ポリマーシート、フィラメント又はペレットを形成する。このゾーンを「ペレット化ゾーン」と称するが、このゾーンは、メルトをペレットの形状に固化することに限定せず、任意の望ましい形状への固化を含むことがわかる。ポリマーメルトは、重縮合の直後に押出するのが好ましい。押出後、ポリマーを、好ましくは水を噴霧するか又は水桶に浸漬することによって急冷して、固化を促進する。固化された縮合ポリマーを、ペレットを含む任意の所望の形状に切断する。

30

【 0 1 1 6 】

当業者に知られるように、縮合ポリマーから形成されたペレットは場合によっては固相化ゾーンに供することができ、そこで、固体を最初に結晶化し、続いて固相重合 (S S P) を行い、溶融相から出ていく I t . V . から目的とする最終用途に有用な、所望の I t . V . までポリエステル組成物固体の I t . V . を更に増加させる。典型的には、固相化ポリエステル固体の I t . V . は、 0 . 7 0 ~ 1 . 1 5 d L / g の範囲である。典型的な S S P プロセスにおいては、結晶化ペレットは、 1 8 0 ~ 2 2 0 に加熱された窒素ガス対向流に、 I t . V . を所望の目標値まで増加させるのに必要な時間にわたって供する。

30

【 0 1 1 7 】

その後、ポリエステルポリマー固体（固相化されたものでもされていないものでも）を再溶融させ且つ再押出して、容器（例えば飲料ボトル）、フィラメント、フィルム又は他の用途のような製品を形成する。この段階において、ペレットは典型的には、ボトルに延伸ブロー成形されるプレフォームの製造に適当な射出成形機に供給する。

40

【 0 1 1 8 】

前述のように、鋼粒子は、溶融相又はその後の任意の点で、例えばエステル化ゾーンに、予備重合ゾーンに、仕上げゾーンに若しくはペレット化ゾーンに、又はこれらのゾーンのそれぞれの間の任意の点で、例えば計量供給装置、パイプ及びミキサーに添加することができる。鋼粒子は固相化ゾーン内部において固相化ゾーン中のペレットに又は固相化反応器から出る際のペレットにも添加できる。更に、鋼粒子は、射出成形機への他の供給材料と組合せてペレットに添加することもできるし、又は別々に射出成形機に供給することもできる。

【 0 1 1 9 】

50

鋼粒子を溶融相に添加する場合には、溶融相において、特にペレット化ゾーンにおいてフィルターを通過できる充分に小さい d_{50} 粒度を有する粒子を用いるのが望ましい。このようにして、フィルターにメルトを押し通すのに必要なギアポンプ圧の増加によってわかるようなフィルターの目詰まりを、これらの粒子は起こさないであろう。しかし、所望ならば、鋼粒子は、ペレット化ゾーンのフィルターの後で、押出機の前又は押出機に添加することもできる。

【0120】

従って、本発明によれば、広範囲の d_{50} 粒度を有する鋼粒子を、リン含有化合物と共にエステル化ゾーンに、プレポリマーゾーンに、若しくはそれらの間の任意の点で、又はエステル化ゾーンにリン化合物を添加した後であってエステル化反応を所望のエステル化度まで完了させる前に、又は任意のゾーンへのリン化合物の添加後に活性リン化合物を含む反応混合物に添加することができる。鋼粒子は再加熱速度を向上させる働きをするので、鋼粒子を添加する点又はこのような他の活性化合物のメルト中における存在若しくは不存在は限定しない。再加熱向上添加剤としての鋼粒子の働きは、広い操作ウインドウを可能にすると共に、溶融相中に活性リン含有化合物が存在する場合であっても任意の都合のよい点で鋼粒子を添加する柔軟性を可能にする。

10

【0121】

従って、鋼粒子はリン化合物と共に、供給原料流中の混合物としてエステル化ゾーン若しくはプレポリマーゾーンに、又はゾーン内の反応混合物に別々の供給材料としてであるが同時に添加することができる。別法として、鋼粒子はエステル化ゾーン内の反応混合物に、リン化合物を同じゾーンに添加し終わった後で且つエステル化反応の完了前に添加できる。

20

【0122】

溶融相に添加する典型的なリン含有化合物は、当業界で認められている酸性リン含有化合物を含む。このような添加剤の適当な例としては、リン酸、亜リン酸、ポリリン酸、カルボキシホスホン酸、これらの各誘導体、例えば酸性リン酸エステル、例えばリン酸モノエステル及びジエステル並びに非酸性リン酸エステル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリトリル、エチレンジコールホスフェート、ホスホノ酢酸トリエチル、ホスホン酸メチルジメチル、メチレンジホスホン酸テトライソプロピル、リン酸のモノエステル、ジエステル及びトリエステルとエチレンジコール、ジエチレンジコール及び2-エチルヘキサノールとの混合物、又はそれぞれの混合物が挙げられる。

30

【0123】

鋼粒子を未使用ポリマーに添加する他に、コンセントレートを作るためであっても、予備重合反応器後の溶融相に又は射出成形ゾーンに稀釈せずに添加する場合であっても、鋼粒子は使用済みの再生(P C R)ポリマーに添加することもできる。鋼粒子を含むP C Rは未使用バルクポリマーに、固固ブレンドによって又は両固体を押出機に供給することによって添加する。別法として、鋼粒子を含むP C Rポリマーは、予備重合ゾーンと仕上げゾーンとの間の、未使用ポリマーを製造するための溶融相に添加するのが有利である。予備重合ゾーン後の未使用溶融相のI t . V . は、P C Rを未使用メルトと溶融ブレンドできる点において充分に高い。別法として、P C Rは仕上げ機に添加することができる。いずれの場合にも、未使用溶融相に添加されるP C Rは、鋼粒子を含むことができる。鋼粒子はP C Rと前述の方法のいずれかによって合することもできるし、又は別々に加熱容器に供給し且つその中で溶融ブレンドしてから、これらの添加点で未使用溶融相に鋼粒子含有P C Rメルトを添加することもできる。

40

【0124】

ポリエステルポリマーの性能特性を向上させるために、他の成分を本発明の組成物に添加することもできる。例えば結晶化助剤、耐衝撃性改良剤、表面潤滑剤、嵌め外し剤(d enesting agent)、コンパウンド、酸化防止剤、紫外線吸収剤、触媒失活

50

剤、着色剤、成核剤、アセトアルデヒド低下化合物、他の再加熱速度向上用助剤、粘着性ボトル用添加剤、例えば、タルク、及び充填剤などを含ませることができる。ポリマーはまた、少量の分岐剤、例えば、三官能価又は四官能価コモノマー、例えば、トリメリット酸無水物、トリメチロールプロパン、ピロメリット酸二無水物、ペンタエリスリトール及び当業界で一般的に知られた他のポリエステル形成性多酸又はポリオールを含むことができる。全てのこれらの添加剤及び多くの他の添加剤並びにそれらの利用法は、当業界でよく知られており、これ以上の解説は必要ない。これらの化合物はいずれも、本発明の組成物において使用できる。本発明の組成物は、熱可塑性ポリマーと鋼粒子とのブレンドから本質的になり、他の成分は改質量でのみ存在するのが好ましい。

【0125】

10

鋼粒子と組合せて使用できる他の再加熱速度向上用添加剤の例としては、カーボンブラック、アンチモン金属、錫、銅、銀、金、パラジウム、白金、黒色酸化鉄など並びに近赤外線吸収染料、例えば米国特許第6,197,851号（引用することによって本明細書中に組み入れる）に開示されたもの（これらに限定されない）が挙げられる。

【0126】

本発明の組成物は、場合によっては、更に1種又はそれ以上の紫外線吸収化合物を含むことができる。一例としては、ポリエステル分子にコモノマーとして、側基として又は末端基として共有結合される紫外線吸収性化合物が挙げられる。適当な紫外線吸収性化合物は、ポリエステル加工温度において熱的に安定性であり、約320～約380nmの範囲において吸収を示し、ポリマーからは耐抽出性である。紫外線吸収化合物は、厚さ305μmのボトル壁を通る波長370nmの紫外線の透過率を、好ましくは約20%未満、より好ましくは約10%未満にする。適当な化学反応性紫外線吸収性化合物としては、例えば置換メチン化合物を挙げができる。

20

【0127】

適当な化合物、それらの製造方法及びそれらのポリエステル中への組み込み方法については、米国特許第4,617,374号に詳細に開示されており、この特許文献の開示を引用することによって本明細書中に組み入れる。1種又は複数の紫外線吸収性化合物は、約1～約5,000重量ppm、好ましくは約2～約1,500重量ppm、より好ましくは約10～約500重量ppmの量で存在することができる。紫外線吸収性化合物の二量体も使用できる。2種又はそれ以上の紫外線吸収性化合物の混合物も使用できる。更に、紫外線吸収性化合物はポリマー主鎖と反応するか又はポリマー主鎖中に共重合されるので、得られるポリマーは、プレートアウト及び／又は揮発などによる紫外線吸収性化合物の損失の低下を含む改善された加工性を示す。

30

【0128】

成形に適した本発明のポリエステル組成物は、種々の造形品、例えばフィルム、シート、チュープ、プレフォーム、成形品、容器などを形成できる。造形品の適当な形成方法は周知であり、例えば押出、押出ブロー成形、溶融流延、射出成形、延伸ブロー成形、熱成形などである。

【0129】

40

本発明のポリエステルは、更に、場合によっては、色相安定剤、例えばある種のコバルト化合物を含むことができる。これらのコバルト化合物は、コバルト酢酸塩又はコバルタルコラート（高級アルコールのコバルト塩）として添加できる。これらは、エチレングリコール溶液として添加できる。押出機への添加用のマスター・バッチとして、多量のコバルト添加剤を含むポリエステル樹脂を製造できる。カラートナーとしてのコバルト添加剤の添加は、樹脂の黄色、 b^* を最小限に抑えるか又は排除するのに使用される方法である。アルミニン酸コバルト、安息香酸コバルト、塩化コバルトなどのような他のコバルト化合物も色相安定剤として使用できる。また、最終樹脂生成物中のジエチレングリコール（DEG）の形成を減少させるか又は防ぐためにある種のDEG阻害剤を添加することも可能である。好ましくは、特定の型のDEG阻害剤は、適用できるジオールの、ジカルボン酸又はヒドロキシアルキル若しくはヒドロキシアルコキシ置換カルボン酸によるエステル

50

化及びそれとの重縮合の間におけるD E Gの形成を減少させるために、酢酸ナトリウム含有組成物を含むであろう。また、この樹脂から製造されるボトル又はシート材料の耐応力亀裂性を改善するために応力亀裂抑制剤を添加することが可能である。

【0130】

使用できるポリエステルの型に関しては、樹脂の再加熱時間又は昇温時間の改善が望まれる、樹脂、粉末、シートなどの形態の、任意の高透明度でニュートラルな色相のポリエステル、コポリエステルなどを使用できる。従って、テレフタル酸ジメチル若しくはテレフタル酸ルートから又は当業者によく知られたそれらの種々の同族体から、従来の量の従来の触媒と一緒に用いて常法で製造されたポリエステルを、本発明に従って使用できる。更に、この型のポリエステルは、溶融重合、固相重合などによって製造できる。更に、本発明は、高透明度、低ヘイズの粉体被覆の製造に使用できる。特定量のアンチモン触媒、低量の燐及び青味剤（コバルト化合物であることができる）を用いて製造される、好ましい型の高透明度ポリエステル樹脂の一例について以下に示す。

10

【0131】

前述のように、ポリエステルは炭素数2～40のジカルボン酸と炭素数2～約20のグリコール類又はジオールのような多価アルコールとの反応からのように常法で生成する。ジカルボン酸は、炭素数2～20のアルキル、又はアリール若しくは炭素数8～16のアルキル置換アリールであることができる。炭素数4～20のアルキルジエステル又は炭素数10～20のアルキル置換アリールジエステルも使用できる。望ましくは、ジオールは2～8個の炭素原子を含むことができ、好ましくはエチレングリコールである。更に、炭素数4～12のグリコールエーテルも使用できる。一般に、通常製造されるポリエステルのほとんどは、テレフタル酸ジメチル又はテレフタル酸とエチレングリコールとから製造される。粉体樹脂被覆を製造する場合には、ネオペンチルグリコールをかなりの量で使用することが多い。

20

【0132】

本発明のポリエステルの具体的な使用領域としては、例えば飲料ボトルなどのようにボトルを形成するためにブロー成形されるプレフォームの使用の場合により、最終製品の形成のために次に加熱されるプレフォームが存在する状況が挙げられる。別の用途は、最終製品を形成するために加熱及び圧伸される予備成形トレイ、予備成形カップなどである。更に、本発明は、目的透明フィルムなどが望ましい、透明度が高く、明澄で且つ低ヘイズの粉体被覆に適用できる。

30

【実施例】

【0133】

本発明は更に、好ましい実施態様に関する以下の実施例によって更に説明できるが、これらの実施例は単に説明のために記載するのであって、特に断らない限り、本発明の範囲を限定するものではないことはいうまでもない。

【0134】

実施例中で使用したグレード316Lステンレス鋼（ここでは、ステンレス鋼又は316Lとも称する）金属粒子は、粒度の作用を調べるために2つの供給源から購入した。サブミクロンサイズ又はナノサイズの316Lサンプルは、Argonide Nanomaterial Technologiesから購入した。これらの粒子は、 d_{50} が100nmで、極めて狭い粒度分布を有していた。ミクロンサイズの316Lサンプルは、Alfa-Aesarから購入し、325メッシュ未満の表示粒度を有していた。両サンプルとも、Fe:67.5%；Ni:13%；Cr:17%；Mo:2.5%の組成式を有していた。

40

【0135】

実施例中において使用したベースポリマーは、再加熱添加剤を含まないPETコポリマーであるVoridian（登録商標）CM01ポリマーであった。両316L粒子を、溶融配合の間にCM01中に添加した。最初に、500ppm（目標値）のステンレス鋼粒子を含むコンセントレートを、サクストン（saxton）及びパイナップル混合ヘッ

50

ドを有する1インチ一軸スクリュー押出機を用いて生成した。押出機には、ペレット化機能も装着した。次いで、コンセントレートを、170において1時間、タンブル晶析装置を用いて結晶化させた。次に、結晶化させたコンセントレートを2~30ppmの範囲のCM01中ステンレス鋼最終濃度を有する未使用CM01ポリマー中にレットダウンした。配合プロセスの間において、異なるバッチ間における公差汚染の発生を確実になくするために、CM01未使用ポリマーを用いて押出機バレルを数回バージした。最後に、異なるレベルのステンレス鋼粒子を有するCM01ポリマーを、標準成形条件下で運転されるBOY(22D)射出成形機を用いて20オンス・ボトルプレフォームに射出成形した。

【0136】

実施例中において、所定のポリエステル組成物の再加熱は、20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度(RIT)によって測定した。各組成物のRITを測定するために、プレフォームは全て、一貫した方法でSlide1 SBO2/3ブロー成形ユニットのオープンパンクに通した。Slide1ブロー成形機のランプ設定を表Iに示す。再加熱時間は38秒とし、石英赤外線ヒーターへの出力は64%に設定した。5個1組のプレフォームを、石英赤外線ヒーターの前に通し、プレフォームの表面温度を測定した。前に記載したように、実施例中において、所定の組成物の再加熱速度を、プレフォーム再加熱改善温度(RIT)によって測定した。プレフォーム再加熱改善温度は、目標サンプルのプレフォーム表面温度の差を未使用CM01の場合とを比較することによって計算した。RIT値が高いほど、組成物の再加熱速度は速かった。

【0137】

CM01中の鋼粒子の濃度は、Perkin-Elmer Optima 2000計測器を用いて誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-OES)によって測定した。半結晶化時間($t_{1/2}$)の測定に関しては、示差走査熱量測定法(DSC)を用いた。等温結晶化反応速度の実験は、Perkin-Elmer Pyris 1を用いてバージガスとしてヘリウムを使用して行う。熱量計は、インジウム及び錫標準を用いて較正する。10mgのサンプルを室温から290まで500/分で加熱し、同温度に2分間保持する。次いで、サンプルを試験温度まで500/分で制御冷却する。発熱結晶化事象を時間の関数として追跡し、ピーク発熱活性の時間を半結晶化時間($t_{1/2}$)と見なす。同一サンプルを用いて、所望の全ての温度について、200と140との間で高い方から順に10のインクレメントで半結晶化時間を発生させる。

【0138】

測色は、拡散/8°(照明/視野角)球光学的形状を使用するHunter Lab UltraScanXE(Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston VA)を用いて行った。使用したカラースケールは、D65光源及び観測者10°が指定されたCIELABスケールである。平均外径0.846インチ及び壁厚0.154インチのプレフォームを、ASTM D1746の"Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting"を用いて正透過モードで測定した。プレフォームを、プレフォームホルダーを用いて計測器(Hunter Labから入手可能)中の所定の位置に固定し、三重反復試験測定値を平均した。サンプルは、各測定間においてその中心軸の回りに90°回転させた。

【0139】

任意の厚さにおける透過色(color in transmission)を以下のように従って再計算できる:

【0140】

10

20

30

40

【数2】

$$T_h = T_0 10^{-\beta h}$$

$$\beta = \frac{\log_{10} \left(\frac{T_0}{T_d} \right)}{d}$$

【0141】

10

[式中、

 T_h = 目標厚さにおける透過率 T_0 = 吸収のない透過率

= 吸光係数

 T_d = サンプルに関して測定された透過率 h = 目標厚さ d = サンプルの厚さ]。

【0142】

20

表II及び図1は、CM01中のステンレス鋼濃度とプレフォーム再加熱改善温度(RIT)との相関関係を示す。ステンレス鋼粒子の増加につれてRITが増加することは明白である。24.7 ppmの濃度においては、11.1 のRITが達成された。これらの結果から、ステンレス鋼が有効な再加熱添加剤であることがわかった。

【0143】

【表2】

表II-(ナノサイズのステンレス鋼粒子濃度)対
(20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度(RIT))

サンプル No.	系	測定316L濃度 (ppm)	RIT (°C)
1	CM01	0	0.0
2	316L(Argonide)+CM01	17.1	4.9
3	316L(Argonide)+CM01	19.4	6.8
4	316L(Argonide)+CM01	20.6	7.8
5	316L(Argonide)+CM01	24.7	11.1

30

【0144】

図1は、ステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度(RIT)との相関関係を図示する。

40

【0145】

表III及び図2～5は、プレフォーム再加熱改善温度(RIT)とプレフォームの色の結果との相関関係を図示し、これらから、ステンレス鋼粒子によって、良好な再加熱速度を保持しながら、妥当な色特性を達成できることがわかる。

【0146】

【表3】

表III—(ナノサイズのステンレス鋼粒子濃度) 対
(20オンスのボトルプレフォームの色の結果)

サンプル No.	系	測定316L 濃度 (ppm)	L*	a*	b*
6	CM01	0	84.0	-0.6	2.5
7	316L (Argonide) +CM01	17.1	75.9	-0.1	3.1
8	316L (Argonide) +CM01	19.4	72.4	0.0	3.2
9	316L (Argonide) +CM01	20.6	72.2	0.0	3.3
10	316L (Argonide) +CM01	24.7	66.6	0.2	3.8

10

【0147】

図2は20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度(RIT)とプレフォームL*値との相関関係を図示する。

【0148】

図3はステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォームL*値との相関関係を図示する。

【0149】

図4はステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォームa*値との相関関係を図示する。

【0150】

図5はステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォームb*値との相関関係を図示する。

【0151】

結晶化反応速度に対するステンレス鋼粒子の影響を、表IV並びに図6及び7に示す。これらの結果に基づき、これらの粒子の添加は未使用PETの結晶化反応速度をごくわずかしか変化させなかつたことがわかる。この結果は、鋼粒子の添加が再加熱プロセス時にプレフォームの結晶化反応速度をほとんど増加させず、このため、結晶ヘイズレベルが低いボトルをブロー成形できることを示す。

【0152】

【表4】

20

30

30

表IV—ナノサイズのステンレス鋼粒子濃度と半結晶化時間(t_{1/2})との相関関係

サンプル No	系	測定316L 濃度 (ppm)	メルトから冷却されたt _{1/2} (分)				
			180	170	160	150	t _{1/2} (min)
11	CM01	0	2.08	1.83	1.80	2.28	1.76
12	316L (Argonide) +CM01	17.1	1.71	1.45	1.60	2.45	1.41
13	316L (Argonide) +CM01	19.4	1.59	1.46	1.52	2.16	1.4
14	316L (Argonide) +CM01	20.6	1.62	1.38	1.53	2.11	1.37
15	316L (Argonide) +CM01	24.7	1.61	1.28	1.39	1.77	1.28

40

【0153】

50

図6は、種々のレベルのステンレス鋼粒子を含む系に関する半結晶化時間($t_{1/2}$)の結果を図示する。

【0154】

図7は、半結晶化時間($t_{1/2}$)対ステンレス鋼粒子濃度レベルを図示する。

【0155】

プレフォームのI t Vに対するステンレス鋼粒子の影響を表Vに示す。これから、ステンレス鋼粒子の添加によってプレフォームのI t Vに有意な変化が見られなかつたことがわかる。

【0156】

【表5】

10

表V-ナノサイズのステンレス鋼粒子濃度と
20オンスのボトルプレフォーム I t Vとの相関関係

サンプル No.	系	測定316L 濃度(ppm)	プレフォーム I t V
16	CM01	0	0.759
17	316L(Argonide) + CM01	17.1	0.757
18	316L(Argonide) + CM01	19.4	0.756
19	316L(Argonide) + CM01	20.6	0.752
20	316L(Argonide) + CM01	24.7	0.753

20

【0157】

最後に、再加熱に対する粒度の作用を調べるために、ミクロンサイズのステンレス鋼粒子についても検討した。結果を表VIに示す。表VIから、59.4ppmにおいては、再加熱改善温度は、ミクロンサイズのステンレス鋼の添加によってはわずか0.1であることがわかる。更に、445.9ppmレベルでさえ、これらのミクロンサイズの粒子の添加によっては2.9の再加熱改善しか達成されなかつた。すなわち、目的とする再加熱改善を達成するためには、これらの比較的大きいミクロンサイズのステンレス鋼粒子ははるかに高レベルの配合量で用いる必要があるであろう。粒度の増加につれて一般に散乱能が低下するので、これらの大きいサイズの316L粒子を用いて製造されたサンプルはベースポリマーに比較して優れた色特性を示したことは注目に値する。

30

【0158】

【表6】

30

表VI-ミクロンサイズのステンレス鋼粒子と20オンスの
ボトルプレフォーム再加熱改善温度(RIT)及び色に対する作用

40

サンプル No.	系	測定316L濃度 (ppm)	RIT (°C)	L*	a*	b*
21	CM01	0	0	84.0	-0.6	2.5
22	316L(Alfa) + CM01	59.4	0.1	83.8	-0.5	2.6
23	316L(Alfa) + CM01	445.9	2.9	80.1	-0.6	3.3

【図面の簡単な説明】

【0159】

50

【図1】ステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度(RICT)との相関関係を図示する。

【図2】20オンスのボトルプレフォーム再加熱改善温度(RICT)とプレフォーム L^* 値との相関関係を図示する。

【図3】ステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム L^* 値との相関関係を図示する。

【図4】ステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム a^* 値との相関関係を図示する。

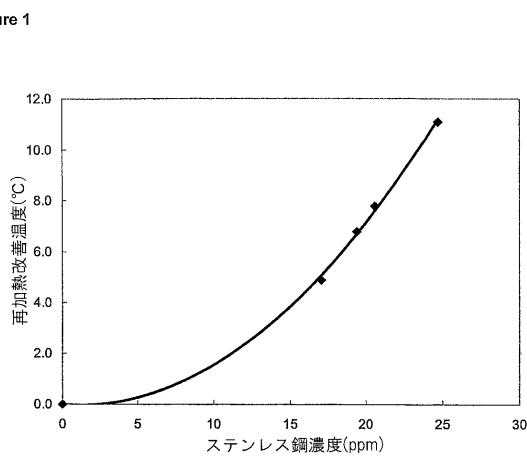
【図5】ステンレス鋼粒子濃度と20オンスのボトルプレフォーム b^* 値との相関関係を図示する。

【図6】種々のレベルのステンレス鋼粒子を含む系に関する半結晶化時間($t_{1/2}$)の結果を図示する。

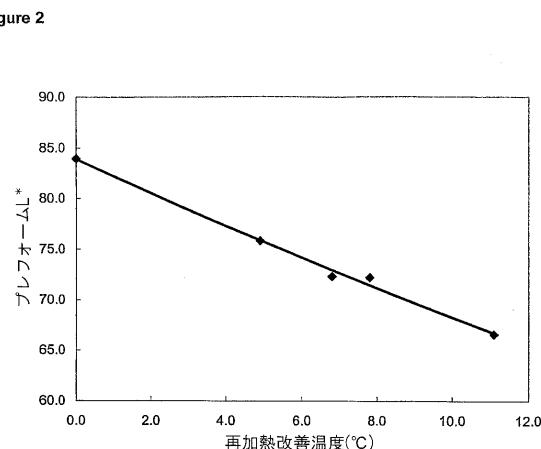
【図7】半結晶化時間($t_{1/2}$)対ステンレス鋼粒子濃度レベルを図示する。

10

【図1】

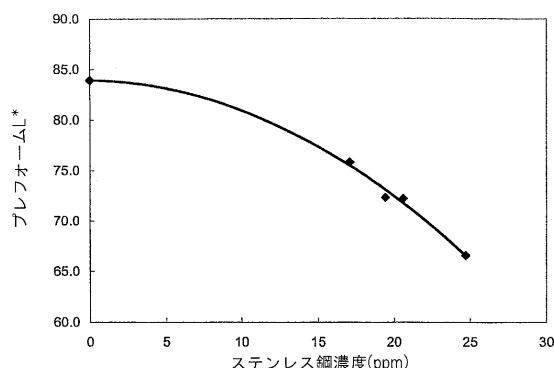


【図2】



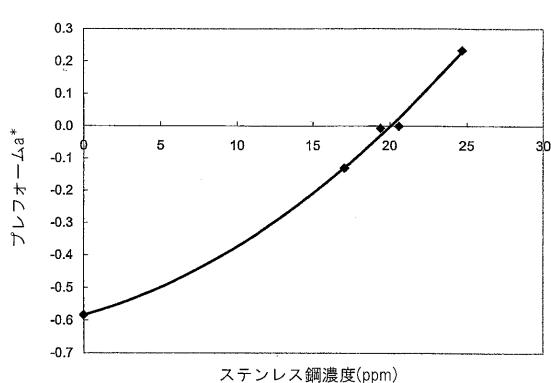
【図3】

Figure 3



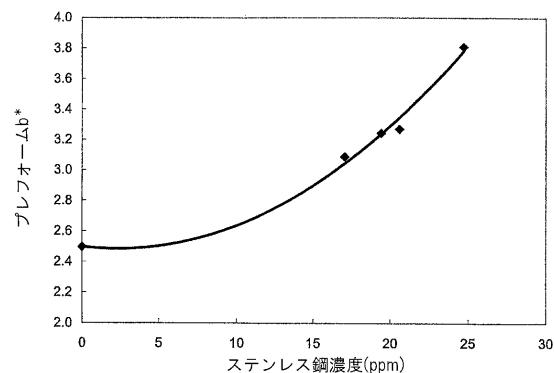
【図4】

Figure 4



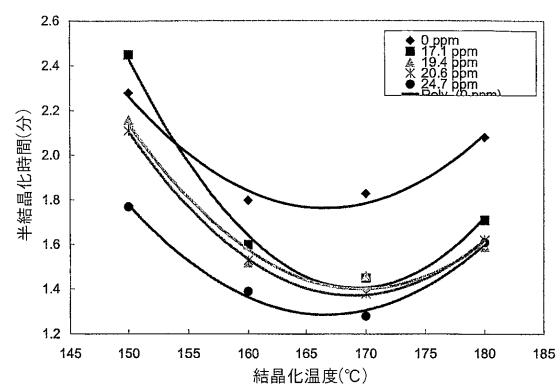
【図5】

Figure 5



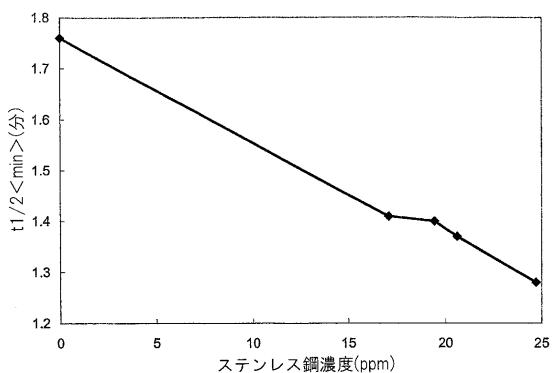
【図6】

Figure 6



【図7】

Figure 7



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/042471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08K3/08 C08K7/06 C08L67/00		
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) C08K 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 practical, 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	US 4 097 445 A (MARTINS ET AL) 27 June 1978 (1978-06-27) claim 1	1-40
A	WO 01/46306 A (M & G POLYMERS USA, LLC) 28 June 2001 (2001-06-28) the whole document	1-40
A	WO 2004/083294 A (INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L; NEAL, MICHAEL, ANTHONY; HARRISON, DAVID,) 30 September 2004 (2004-09-30) the whole document	1-40
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
7 March 2006	14/03/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentkant 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-2016	Authorized officer Zeslawski, W	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/042471

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4097445	A	27-06-1978	BE	850976 A1		01-08-1977
WO 0146306	A	28-06-2001	AU CA EP JP MX	2910701 A 2395252 A1 1280851 A1 2003518182 T PA02006345 A		03-07-2001 28-06-2001 05-02-2003 03-06-2003 14-05-2004
WO 2004083294	A	30-09-2004	CA EP US	2517818 A1 1601716 A1 2004180159 A1		30-09-2004 07-12-2005 16-09-2004

フロントページの続き

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

(72)発明者 シャ , チヨン

アメリカ合衆国 , テネシー 37660 , キングスポート , ノース ジョン ビー デニス ハイ
ウェイ 2601 , アパートメント 2318

F ターム(参考) 3E033 AA20 BA08 BA17 BB01 CA08 DD02 FA03

4F070 AA47 AB24 AC06 AC07 AD04 AD06 AE30 FA03 FA15 FB03
4J002 CF061 CF081 DA086 DC006 FA086 FA106 FB076 FD206 GG01
4J029 AA03 AB05 AC01 AC02 AD01 AE01 BA02 BA03 BA04 BA05
BA07 BD02 BD07A BD10 BF09 BF12 BF14A BF18 CA02 CA04
CA05 CA06 CB04A CB05A CB06A CC06A CC09 CD03 CD04 HA01
HB01 HB02 JA013 JA091 JF471 JF563 KB04 KB17 KC02 KE02
KE03 KE12 KF04