

(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2006-517003

(P2006-517003A)

(43) 公表日 平成18年7月13日(2006.7.13)

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

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-503194 (P2006-503194)	(71) 出願人	594055158
(86) (22) 出願日	平成16年1月30日 (2004.1.30)		イーストマン ケミカル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成17年8月2日 (2005.8.2)		アメリカ合衆国, テネシー 37660,
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/002692		キングSPORT, ノース イーストマン
(87) 国際公開番号	W02004/069521		ロード 100
(87) 国際公開日	平成16年8月19日 (2004.8.19)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	10/357,119		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成15年2月3日 (2003.2.3)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出吹込み成型物

(57) 【要約】

(1) ダイを通してコポリエステルを押し出して溶融コポリエステルのチューブを形成し、
 (2) 溶融コポリエステルのチューブの周りに所望の最終形状を有する型を配置し、そして
 (3) 溶融コポリエステルのチューブの中に気体を導入して、その押出物を延伸、膨張
 させて型に充填させる各工程を含む押出吹込み成型による成形物の製造方法において、コ
 ポリエステルが、対称テトラクロロエタン：フェノールの重量比が2：3の対称テトラク
 ロロエタン及びフェノールの溶媒混合物中、濃度0.25g/dL、温度25で測定し
 たインヘレント粘度(IV)が少なくとも0.7dL/gの線状のコポリエステルであり
 、且つ、(1)テレフタル酸残基90～100モル%及び、イソフタル酸残基、ナフタレ
 ンジカルボン酸残基、ピフェニルジカルボン酸残基、又はイソフタル酸、ナフタレンジカ
 ルボン酸もしくはピフェニルジカルボン酸の残基の2種もしくはそれ以上の組合せ0～1
 0モル%から本質的になる二酸成分並びに(2)1,4-シクロヘキサジメタノール残
 基70～90モル%及び、ネオペンチルグリコール残基30～10モル%から本質的になる
 ジオール成分(ここで、コポリエステルは二酸成分100モル%及びジオール成分10
 0モル%からなる)を含む方法を開示する。この方法は、内容量2～50リットルのボト
 ル又はカーボイの製造に特に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) ダイを通してコポリエステルを押出して熔融コポリエステルのチューブを形成し、
(2) 熔融コポリエステルのチューブの周りに所望の最終形状を有する型を配置し、そして

(3) 熔融コポリエステルのチューブの中に気体を導入して、その押出物を延伸、膨張させて型に充填させる

各工程を含んでなる押出吹込み成型による成形物の製造方法であって、前記コポリエステルが、対称テトラクロロエタン：フェノールの重量比が 2：3 の対称テトラクロロエタン及びフェノールの溶媒混合物中、濃度 0.25 g/dL、温度 25 で測定したインヘレント粘度 (IV) が少なくとも 0.7 dL/g の線状コポリエステルであり、且つ、

(1) テレフタル酸残基 90～100 モル% 及び、イソフタル酸残基、ナフタレンジカルボン酸残基、ピフェニルジカルボン酸残基、又はイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸もしくはピフェニルジカルボン酸の残基の 2 種もしくはそれ以上の組合せ 0～10 モル% から本質的になる二酸成分並びに

(2) 1,4-シクロヘキサジメタノール残基 70～90 モル% 及びネオペンチルグリコール残基 30～10 モル% から本質的になるジオール成分

(ここで、コポリエステルは二酸成分 100 モル% 及びジオール成分 100 モル% からなる) を含んでなる製造方法。

【請求項 2】

前記コポリエステルがテレフタル酸残基少なくとも 95 モル% から本質的になる二酸成分を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記コポリエステルがテレフタル酸残基 100 モル% から本質的になる二酸成分を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記コポリエステルがインヘレント粘度 (IV) 0.9～1.2 dL/g を有する請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記コポリエステルが固相重合法により製造される請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記成形物が容積 2～50 L を有する容器であり、工程 (2) の型が所望の容器の最終形状を有し、コポリエステルがインヘレント粘度 (IV) 0.9～1.2 dL/g を有し、且つ二酸成分がテレフタル酸残基から本質的になる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記熔融コポリエステルが温度 250～300 を有する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

線状コポリエステルから製造される押出吹込み成型物であって、そのコポリエステルが、対称テトラクロロエタン：フェノールの重量比が 2：3 の対称テトラクロロエタン及びフェノールの溶媒混合物中、濃度 0.25 g/dL、温度 25 で測定したインヘレント粘度 (IV) が少なくとも 0.7 dL/g であり、且つ、

(1) テレフタル酸残基 90～100 モル% 及び、イソフタル酸残基、ナフタレンジカルボン酸残基、ピフェニルジカルボン酸残基、又はイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸もしくはピフェニルジカルボン酸の残基の 2 種もしくはそれ以上の組合せ 0～10 モル% から本質的になる二酸成分、並びに

(2) 1,4-シクロヘキサジメタノール残基 70～90 モル% 及びネオペンチルグリコール残基 30～10 モル% から本質的になるジオール成分

(ここで、コポリエステルは二酸成分 100 モル% 及びジオール成分 100 モル% からなる)

を含んでなる押出吹込み成型物。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

前記コポリエステルがテレフタル酸残基少なくとも 95 モル% から本質的になる二酸成分を含む請求項 8 に記載の押出吹込み成型物。

【請求項 10】

前記コポリエステルがテレフタル酸残基 100 モル% から本質的になる二酸成分を含む請求項 8 に記載の押出吹込み成型物。

【請求項 11】

前記コポリエステルがインヘレント粘度 (IV) 0.9 ~ 1.2 dL/g を有する請求項 10 に記載の押出吹込み成型物。

【請求項 12】

前記コポリエステルがテレフタル酸残基 100 モル% から本質的になる二酸成分を含み、そのコポリエステルがインヘレント粘度 (IV) 0.9 ~ 1.2 dL/g を有し、且つ成形物が容量 2 ~ 50 L のボトルである請求項 8 に記載の押出吹込み成型物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1,4-シクロヘキサジメタノール残基及びネオペンチルグリコール残基を含む線状コポリエステルを、押出吹込み成型することにより製造する成形物に関する。より詳しくは、本発明は、1,4-シクロヘキサジメタノール残基及びネオペンチルグリコール残基を含む、改良された剪断減粘性挙動 (shear thinning behavior) を示す結晶性コポリエステルを、押出吹込み成型することにより製造される容器などの成形物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

押出吹込み成型は、高分子材料から中空の物品を造りだすための汎用の方法である。典型的な押出吹込み成型の製造工程には、1) 押出機中で樹脂を溶融し、2) ダイを通して溶融樹脂を押出して、均一な側壁厚を有する溶融ポリマーのチューブ (即ちパリソン) を形成し、3) 所望の最終形状を有する型をそのパリソンの周りに押し付け、4) そのパリソンの中に空気を導入して、その押出物を延伸、膨張させて型に充填させ、5) 成型物を冷却し、そして 6) その物品を型から突き出すことを含む。

30

【0003】

均一な側壁厚を有する良品の容器を形成し、膨張 (即ち吹込み) の間にパリソンの断裂を防止するためには、ポリマーの押出物は、溶融強度としても知られる良好な溶融寸法安定性を有しなければならない。良好な溶融寸法安定性 (即ち高溶融強度) を有する材料は、軟化又は溶融状態のとき、重力の結果としての伸びや流れに抵抗する傾向を有している。押出物パリソンの過剰な伸びは、壁を薄くしすぎる原因となる。このことが壁厚の均一性の欠落を導く。また、薄い壁は型の壁の中に押出物を膨張させるために用いる空気圧の影響で裂ける傾向をより大きくする。

【0004】

押出吹込み成型において、ポリマーの溶融物は、通常、ダイから垂直に押出されてパリソンになるり、それによって、押出物の伸び、即ち「垂れ (sag)」の程度を測定するため、所定時間後の押出物の垂直長さを測定することにより、溶融強度を決定することができる。垂れを測定するとき、押出機の押出量及びダイの間隙は固定し、それによって材料の所定の体積及び重量が固定された時間で押出される。これらの条件によれば、低溶融強度のポリマーの押出物は、長く且つ薄くなる。反対に、高溶融強度のポリマーの押出物は、短く且つ厚くなる。更に、押出されたパリソンの垂れは、パリソンの重量に正比例し、それによってパリソンが大きければ大きいほど、重ければ重いほど、それだけ大きく垂れる傾向を有することになる。従って、例えばより大きなボトルを作製するのに、より大きくより重いパリソンを可能にし、その形状を維持するためには、それだけ高い溶融強度が必要になる。溶融強度が高ければ高いほど製造されうるボトルもそれだけ大きくなる。

40

50

【0005】

溶融強度は、第一に重力により引き起こされる低速の流れに関係するので、低剪断速度、例えば1ラジアン/秒などで測定されるポリマーの粘度と関連しうる。粘度は典型的な粘度計、例えば平行板粘度計などにより測定することができる。典型的には、粘度はポリマーの典型的な加工温度で測定し、また一連の剪断速度、しばしば1ラジアン/秒～100ラジアン/秒の間で測定する。押出吹込み成型において、加工温度での1ラジアン/秒の粘度は、ボトルを吹くためには30,000ポイズより高いことが必要である。パリソンが大きければ大きいほどそれだけ高い粘度が必要となる。

【0006】

しかしながら、溶融強度は押出吹込み成型では重要な加工特性の1つを規定するに過ぎない。第二の重要な特性は高剪断速度における流れやすさである。ポリマーはダイ/押出機中で約 10 s^{-1} ～ 1000 s^{-1} のいずれかの範囲の剪断速度で「溶融加工」する。押出吹込み成型又は異形押出(profile extrusion)の間、バレル又はダイで遭遇する典型的な剪断速度は100ラジアン/秒である。これらの高剪断速度は、ポリマーが押出機のスクリーを流れ下るとき又はそれがダイを通るときに遭遇する。これらの高剪断速度は無理なく高速製造速度を維持するために必要である。あいにく、高剪断速度での高溶融粘度は、工程中で剪断発熱(shear heating)と呼ばれる熱による粘度の喪失につながるおそれがある。剪断発熱はポリマーの温度を高め、温度上昇の割合はその剪断速度における粘度に正比例する。粘度は温度上昇に従って低下するので、剪断発熱はポリマーの低剪断速度の粘度を低下させ、従ってその溶融強度も低下する。

10

20

【0007】

更に、高剪断速度での高粘度(例えばダイで見られるが)は、押出された部品又は物品の表面に、溶融割れ、即ち「サメ肌(sharkskin)」として知られる状態を作り出すおそれがある。溶融割れは、成形加工表面/ポリマー溶融物の境で生じる流動不安定な現象である。溶融割れの発生は、押出物がオリフィスを出るとき、酷い表面不規則性を作り出す。肉眼でも、きれいに見える溶融割れのない押出物とは対照的に、溶融割れの試料のこの表面粗さを霜降り外観又は艶消し仕上げとして検知される。溶融割れは、ダイでの壁剪断応力が、ある値、典型的には0.1～0.2MPaを超える時にはいつでも発生する。壁剪断応力は押出体積量又はライン速度(それが剪断速度を支配する)及びポリマー溶融物の粘度に直接関連する。ライン速度か又は高剪断速度での粘度のいずれかを低くすることにより、壁剪断応力は低下して溶融割れが発生するおそれを少なくする。ダイの壁面における実際の剪断速度は、押出機の押出量並びに成形用具の形状寸法及び仕上げの関数ではあるが、溶融割れの始まり(the onset of melt fracture)と結び付いた典型的な剪断速度は100ラジアン/秒である。同様に、この剪断速度での粘度は、典型的には30,000ポイズより低い必要がある。

30

【0008】

これらの望ましい特性を組み合わせるために、加工性の立場から、理想的な押出吹込み成型用ポリマーは、高剪断速度で低粘度を有すると共に、低剪断速度で高粘度を有することになる。これらの特質はその他の溶融工程にも有用である。射出成形にとっては、高剪断速度で低粘度であることは、ポリマーが型へ容易に流入することを可能にする。しかしながら、ひとたび流動が停止し、剪断力が除かれれば、ポリマーは速やかに高粘度になり、その結果その部品は速やかに型から取り出すことができる。異形押出にとっては、低剪断速度での高粘度が溶融強度を最大にし、一方、高剪断速度での低粘度がスクリーモーターの負荷、圧送圧力、剪断発熱及び溶融割れを最小にする。

40

【0009】

幸い、ほとんどのポリマーが、「剪断減粘性」として知られる低剪断速度と高剪断速度の間での少なくともある程度の粘度低減を示し、それがそれらポリマーの加工性を助長している。剪断減粘性がなかったら、押出機が高溶融粘度ポリマーを操作するには、極めて高いモーターの負荷及び/又は非常に高い溶融温度を必要とすることになり、それらの両方がポリマーの分解及び過度のエネルギー消費につながるおそれがある。上記の理想的な

50

ポリマーは、高度の剪断減粘性を有するものである。前述の論議に基づけば、本発明において論じられる方法にとって重要な剪断減粘性の1つの定義は100ラジアン/秒で測定された粘度に対する1ラジアン/秒で測定された粘度の比である。これらの粘度は、両方とも、実際の加工条件を代表する同じ温度で測定する。この定義は、本発明のための剪断減粘性を表記するために用いる。

【0010】

残念ながら、ポリカーボネートやポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)及びポリ(エチレン-コ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)(PETG)などのある種のポリマーは、PVC、ポリスチレン、アクリル系及びポリオレフィンのようなポリマーに比べて、剪断減粘性の度合が非常に小さい。これら他のポリマーは、それら自身の1つ又はそれ以上の不都合(例えばコスト、臭気、透明性、強靭さ、耐薬品性)を欠点としているので、ポリエステルの加工の困難性を克服できれば、ポリエステルは理想的な代替材料となるであろう。

10

【0011】

溶融温度を低下させることによりポリマーの溶融強度を向上させることは可能であるが、高剪断速度での粘度もまた上昇するので、結局、その温度は溶融割れが現れる点まで低下することになる。この温度を低下させることは、また、剪断減粘性の度合を大きくし、ある程度の大きさまでの物品を加工することを可能にするが、剪断減粘性の改善度合は、通常、大きな物品の製造を可能にするには不十分である。

【0012】

固相重合(solid state polymerization)によりポリエステルの分子量及び分子量分布を向上させることによって、溶融強度及び剪断減粘性の度合を向上させることは可能である。しかしながら、これもまた、この方法により得られる剪断減粘性の改良は、通常、大きな物品の製造を可能にするには不十分である。更に、固相重合し得るポリエステルはいずれも結晶性であり、それによってその融点より低い温度では加工することができない。ある種の固相重合されたポリマーはまた、「非溶融」(“unmelt”)と称する現象を示し、そこでは、固相重合されたペレットの一部が非常に高い融点を有するか、又は非常に高い粘度を有しており、そのことによってそれらは溶融物プール中に分散しない。その結果として、ペレットサイズの粒子がパリソン及び得られるボトルで容易に観察されることになる。これら非溶融は受け入れがたい外観の欠陥である。非溶融を避けるために、材料は高温で加工しなければならず、そのことがしばしば受け入れがたい溶融強度の低下をもたらす。

20

30

【0013】

線状ポリエステルは、A-A及びB-BモノマーもしくはA-Bモノマー、又は適当な化学量論的平衡を有する、それらの組合せから製造されるポリエステルとして定義される。A-Aモノマーはテレフタル酸、イソフタル酸などの二塩基酸を表すことができ、またB-Bモノマーはエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどのジオールを表すことができる。A-Bモノマーは、p-ヒドロキシ安息香酸などを表すことができる。これらの重合系の化学量論が妥当であるときに、線状高分子ポリエステルが容易に製造される。ジカルボン酸のジエステルがジカルボン酸の代わりに使用されることができ、エステル交換法により高分子ポリエステルが製造することができる。

40

【0014】

反応器に分岐剤を加えることも可能であるが、その結果得られるポリマー鎖はもはや線状ではない。分岐剤は、通常、付随する官能基の数により定義され、 A_3 又は B_3 分子の形体をとることができ、 A_3 はトリカルボン酸又はトリカルボン酸エステルであり、 B_3 はトリオールである。分岐作用を引き起こすために、 A_2B 及び AB_2 モノマーも採用することができ、 A_2B は2つの酸官能基と1つのアルコールを有するモノマーを表し、 AB_2 は1つの酸官能性と2つのアルコール基を有する分子を表す。この目的のためには、例えばペンタエリスリトール及び二無水フロメリット酸(phromellitic dianhydride)などからの4官能基を含む、より高い官能性分岐基も採用することができる。ポリエステルの分岐に

50

関する科学はポリエステル技術分野では周知である。鎖分岐は、ポリマー、特にポリエステルの熔融強度を改良するための最も一般的な方法の1つである。しかしながら、特にもし分岐剤を固相重合したら、分岐剤の使用は溶融物に容認できないゲルを生成させるようになる。ゲルは、配置された分岐が多すぎて、容易には溶融されえない堅く交絡した鎖のネットワークを効果的に創り出しているポリエステル中の点に他ならない。このゲルは、最終の成型/押出部品に許容しがたい外観上の欠陥として存在する。ゲルを最少にするためには、分岐剤は低レベルで反応器全体に均一に分散させて添加する。従って、分岐ポリエステルは製造が難しく、熔融強度の向上は、ゲルを形成することなく添加することができる最大の分岐剤の量に制限される。

【0015】

テレフタル酸(T)残基と、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)残基及びエチレングリコール(EG)残基の異なる比率とからなる非晶質のポリエステルは、プラスチックの市場では周知である。本明細書で用いる、PETGなる略号は、二酸成分がテレフタル酸残基を含み又はテレフタル酸残基を含み、且つジオール成分が50モル%までのCHDM残基と残りのジオール成分がエチレングリコール残基である組成に用いる。PC TGは、本明細書では、二酸成分がテレフタル酸残基を含み、且つジオール成分が50モル%より多いCHDM残基と、残りがエチレングリコールであるコポリエステルを指すのに用いる。

10

【0016】

ネオペンチルグリコール(NPG、2,2-ジメチル-プロパン-1,3-ジオール)は、ポリエステルの製造に用いる別の一般的なジオールである。CHDMと同様に、NPGはEG及びテレフタル酸と組み合わせて、有用な非晶質ポリエステルを生成させるために使用してきた。しかしながら、NPGとCHDMとの、コポリエステルの独特のグリコール成分としての組合せは、小さな注目しか受けてこなかった。

20

【0017】

いくつかの先行文献には、CHDMとNPGの残基の両方を、二酸成分としてのテレフタル酸残基と共に、含むコポリエステルが開示されている。特許文献1(例46)には、CHDMとNPGの残基から製造された、IVが1.06まで固相重合されたポリエステルが記載されている。CHDMは「75%がトランス」であると記載された。そのコポリエステルは、融点289~297の結晶を有すると報告された。このポリエステルの正確な組成は開示されなかったが、このポリマーの融点は、純粋なポリ(1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)(PCT、 $T_m = 293$)の融点とそれほど異なっていない。

30

【0018】

特許文献2には、NPG及びCHDMの残基の両方を含み、分岐のために存在する追加のポリオールを伴ったポリエステルの組成が開示されている。特許文献3には、EG、CHDM及びNPGの残基をいずれも含み、NPG残基のレベルが10モル%までに限定されたポリエステルの組成が開示されている。特許文献4には、低分子量のポリエステル類が開示され、そのうちのいくつかはCHDM及びNPGの残基を含んでいるが、多官能の分岐剤をも含んでいる。特許文献5には、脂肪族及び芳香族の二酸残基の混合物を含み、NPG及びCHDMの残基が両方とも存在する新規な低分子量コポリエステルが記載されている。

40

【0019】

特許文献6には、80~70モル%の間のエチレングリコール及び20~30モル%の間のネオペンチルグリコールを含み、更に多官能変性物質、即ち分岐剤をも含む組成が記載されている。テレフタル酸がこの組成に用いられた唯一の酸である。CHDMには言及されていない。特許文献7及び8には、押出吹込み成型に適した分岐コポリエステルが記載されている。そのコポリエステルは、CHDM残基0.5~10モル%及びジエチレングリコール(DEG)残基3~10モル%に加えて、エチレングリコール(EG)残基を含んでいる。二酸成分は、テレフタル酸残基と、40モル%までのイソフタル酸(IPA

50

)又は2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDA)の残基を含む。分岐剤は、好ましくはトリメリット酸又はその無水物を含む。NPGは言及されていない。

【0020】

特許文献9には、EG及びCHDMの残基から構成され、0.05~1モル%の三官能性分岐剤、好ましくはトリメリット酸又はその無水物からなる分岐コポリエステルが記載されている。分岐剤の好ましいレベルは0.1~0.25モル%である。特許文献9は、CHDM残基のレベルが25~75モル%であることを開示しており、押出吹込み成型の用途に関するものである。溶融割れの防止には言及されていない。NPGについては論じられていない。特許文献10には、押出吹込み成型の用途に用いられる、3モル%までのIPA残基で変性された分岐ポリエチレンテレフタレートについて記載されている。TMAを含む多くの分岐剤について言及されている。

10

【0021】

特許文献11には、押出吹込み成型用の分岐コポリエチレンテレフタレートが記載されている。そのPETには、IPA残基0.5~5重量%、DEG残基0.7~20重量%、トリ-又はテトラ-ヒドロキシアルカン残基300~2500ppm、Sb80~150ppm、Sb量の少なくとも25重量%のリン、赤色及び青色トナー(5ppmを超えない)及び種々の分岐剤(ペンタエリスリトールが好ましい)が含まれる。NPGについては論じられていない。

【0022】

特許文献12~14には、分岐され、末端が封止された押出吹込み成型用の変性PETポリエステルについて記載されている。反応条件を制御しゲル生成を防止するために、種々の鎖分岐剤(0.025~1.5モル%)及び0.25~10当量の非イオン性連鎖停止剤が記載されている。NPGについては論じられていない。特許文献15には、CHDM残基を含むジオール残基と共に、テレフタル酸及び1,12-ドデカン二酸の残基からなる、高溶融強度のコポリエステルについて記載されている。分岐剤は使用されなかった。特許文献16には、鋼板用の被覆組成物の配合に有用であるという非晶質ポリエステルが開示されている。開示されたコポリエステルには、脂肪族及び芳香族の酸残基の混合物からなる二酸成分と、NPG及びCHDMの残基からなるジオール成分が含まれる。

20

【0023】

【特許文献1】米国特許第2,901,466号明細書

30

【特許文献2】米国特許第3,592,875号明細書

【特許文献3】米国特許第3,592,876号明細書

【特許文献4】米国特許第4,471,108号明細書

【特許文献5】米国特許第4,520,188号明細書

【特許文献6】米国特許第4,182,841号明細書

【特許文献7】米国特許第5,523,382号明細書

【特許文献8】米国特許第5,442,036号明細書

【特許文献9】米国特許第4,983,711号明細書

【特許文献10】米国特許第5,376,735号明細書

【特許文献11】米国特許第5,235,027号明細書

40

【特許文献12】米国特許第4,234,708号明細書

【特許文献13】米国特許第4,219,527号明細書

【特許文献14】米国特許第4,161,579号明細書

【特許文献15】米国特許第4,398,022号明細書

【特許文献16】日本特許第3225982号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

この技術分野の前記特許文献に照らして、ゲルを形成することのない高めの溶融強度と剪断減粘性の向上とを同時に有することによって、押出吹込み成型のための改良された加

50

工性を有する線状ポリエステルを使用した成形物及びそのような成形物を製造する押出吹込み成型方法についてのニーズは存在する。従って、本発明が第一に志向することは、そのような物品、方法及びポリエステルの提供である。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明の1つの態様は、

(1) ダイを通してコポリエステルを押し出して熔融コポリエステルのチューブを形成し、
(2) 熔融コポリエステルのチューブの周りに所望の最終形状を有する型を配置し、そして

(3) 熔融コポリエステルのチューブの中に気体を導入して、その押出物を延伸、膨張させて型に充填させる

各工程を含んでなる押出吹込み成型による成形物の製造方法であって、前記コポリエステルが、対称テトラクロロエタン：フェノールの重量比が2：3の対称テトラクロロエタン及びフェノールの溶媒混合物中、濃度0.25 g/dL、温度25 で測定したインヘレント粘度(IV)が少なくとも0.7 dL/gの線状コポリエステルであり、且つ、

(i) テレフタル酸残基90～100モル%及び、イソフタル酸残基、ナフタレンジカルボン酸残基、ピフェニルジカルボン酸残基、又はイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸もしくはピフェニルジカルボン酸の残基の2種もしくはそれ以上の組合せ0～10モル%から本質的になる二酸成分並びに

(ii) 1,4-シクロヘキサジメタノール残基70～90モル%及びネオペンチルグリコール残基30～10モル%から本質的になるジオール成分

(ここで、コポリエステルは二酸成分100モル%及びジオール成分100モル%からなる)を含んでなる製造方法である。この線状ポリエステル鎖は、そのポリエステルが、分岐鎖ポリエステル中には典型的に存在する、3つもしくはそれ以上の官能基を持つモノマーもしくは反応体から誘導された残基を有さないか、又は本質的に有さないことを意味する、上記で定義された二酸及びジオール成分から本質的に構成されている。これらのコポリエステルは、線状ポリエステルにとっては並外れて高い度合の、熔融強度及び剪断減粘性を有していることを見出した。これらコポリエステルの有意の剪断減粘性によって、それらは押出吹込み成型に特に適したものとなっている。

【0026】

本発明者らは、上で定義した線状コポリエステルが結晶性であることを見出した。本明細書で用いる、「結晶性」なる用語は、示差走査型熱量計(DSC)により20 /分の速度で走査したとき、実質的に結晶融点を示すコポリエステルであることを意味する。これら結晶性の組成は、固相重合することができる非晶質の組成とは識別される。固相重合とは、標準の熔融相重合により容易に製造されるものを超えて、ポリエステルのIVを上昇させる方法である。これらの固相重合されたNPG含有コポリエステルが、NPGを含まない同様の固相重合された線状ポリエステルより、遥かに大きな度合で剪断により粘度低下することが見出された。これら固相重合されたNPG含有コポリエステルは、大型の物品の押出吹込み成型に特に適した流動学上の特性を有している。

【0027】

本発明の別の態様は、線状コポリエステルから製造された押出吹込み成型物であって、そのコポリエステルが、対称テトラクロロエタン：フェノールの重量比が2：3である対称テトラクロロエタン及びフェノールの溶媒混合物中、濃度0.25 g/dL、温度25 で測定したインヘレント粘度(IV)が少なくとも0.7 dL/gであり、且つ、

(i) テレフタル酸残基90～100モル%及び、イソフタル酸残基、ナフタレンジカルボン酸残基、ピフェニルジカルボン酸残基、又はイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸もしくはピフェニルジカルボン酸の残基の2種もしくはそれ以上の組合せ0～10モル%から本質的になる二酸成分；並びに、

(ii) 1,4-シクロヘキサジメタノール残基70～90モル%及びネオペンチルグリコール残基30～10モル%から本質的になるジオール成分；

10

20

30

40

50

(ここで、コポリエステルは二酸成分100モル%及びジオール成分100モル%からなる)を含んでなる押出吹込み成型物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の押出吹込み成型法の第一の工程において、コポリエステルは、ダイを通して押出し、溶融コポリエステルのチューブが形成する。この工程は慣用の押出機を用いて実施し、コポリエステルは温度250~300に加熱してそのコポリエステルの溶融物を形成する。溶融物は、次いで、ダイを通して、典型的には下方に押出され、溶融コポリエステルのチューブが形成される。チューブの幅は典型的には50~200mmの範囲である。

【0029】

押出吹込み成型法の第二の工程において、所望の最終形状を有する型は、そのダイから吊り下げられ、即ち垂れ下がっている溶融コポリエステルのチューブの周りに取り付け、即ち配置する。本発明方法の第三工程においては、空気又は窒素などの気体を溶融コポリエステルのチューブの中に供給し、その押出物を引き伸ばし、膨張させて型に充填する。その型とそこの成形物は、例えば温度20~50まで冷却し、次いでその物品を型から取り出さず。本発明の押出吹込み成型法は、大型の容器、例えば水などの液体をいれるための大きなボトル又はカーボイの製造に特に有用である。本発明で採用するコポリエステルが保持する望ましい特性の組合せのために、大型の容器、例えば容量2~50リットルの容器が、本発明の新規な方法により製造することができる。

【0030】

本発明で使用される線状コポリエステルは、例えば米国特許第4,093,603号明細書及び第5,681,918号明細書(これらの開示は引用によりここに組込)に開示されたような、この技術分野では公知の、慣用の重合方法によって製造することができる。本発明の新規なコポリエステルを製造するのに有用な重縮合法の実例には、窒素などの不活性の気体を導入しながら遂行し、平衡を移動して高分子にする溶融相法、又は商業的に実施されているより慣用的な、240~300もしくはそれ以上の温度での減圧溶融相重縮合法が含まれる。コポリエステルの二酸残基は、ジカルボン酸か、又はそのエステル生成性相当物、例えばジメチルテレフタル酸及びジメチルイソフタル酸などのエステル、もしくは酸クロリドなどの酸ハライドのいずれかから誘導されることができ、必要

【0031】

というわけではないが、慣用の添加剤を本発明のコポリエステルに、典型的な量で添加することができる。そのような添加剤には、顔料、着色料、安定剤、酸化防止剤、押出助剤、滑剤、カーボンブラック、難燃剤及びそれらの混合物が含まれる。

重合反応は1種又はそれ以上の慣用の重合触媒の存在下で実施することができる。ポリエステル縮合反応のための典型的な触媒又は触媒系は、本発明の技術分野で周知である。適当な触媒は、例えば米国特許第4,025,492号明細書、同第4,136,089号明細書、同第4,176,224号明細書、同第4,238,593号明細書及び同第4,208,527号明細書に開示されている。ポリエステル生成工程で有用な典型的な触媒はまた、R. E. Wilfongの“Journal of Polymer Science”、54巻、p. 385(1961)にも記載されている。好ましい触媒系には、Ti、Ti/P、Mn/Ti/Co/P、Mn/Ti/P、Zn/Ti/Co/P、Zn/Alが含まれる。コバルトを重縮合に使用しないときは、これらのコポリエステルの色調を製造するために重合性トナーの使用が必要となる可能性があり、その結果それらは色調が重要な特性であるように意図された用途に適している。触媒やトナーに加えて、その他の添加剤、例えば酸化防止剤、染料などをコポリエステル反応に使用してもよい。

【0032】

固相重合は、例えば米国特許第4,064,112号明細書に記載されているように、この技術分野では周知の方法である。この方法においては、溶融相重合で製造された非晶質の先駆体ペレットを、先ずそれらの溶融温度より10~100低い温度で結晶化し、

10

20

30

40

50

次いで更に、減圧又は乾燥窒素のいずれかの流通下で、それらの熔融温度よりも少なくとも10は低い温度に十分に長時間、例えば2~40時間保持して、それらのIVを高める。これら的高温は、重合が比較的高速で、且つ商業的な速度で進行することを可能にするため必要である。これら的高温では、非晶質のペレットは軟化し熔融して一緒に高度に粘稠な塊になる。反対に、結晶ペレットはこれらの温度では一緒にくっ付き合うことはない。従って固相重合は結晶化ペレットでのみ遂行されることができ。一般に、成型品グレードのペレットを製造するときは、回分法か又は連続法を用いる。回分法では、ペレットは上記の二段階工程に従って大きな容器に添加し加熱する。その容器は連続的に回転してペレットに均一な加熱を与え、始めの結晶化の間に容器の壁にペレットが付着することを防止する。連続法では、ペレットは先ず結晶化装置に重力により落とされ、次いでIVを増進する大きな加熱容器中を重力により流れる。連続法は、経済的な理由で商業的な操業には好ましい。通常、固相重合のペレットには、規則的な又は不規則な形状の粒子を使用することができる。その粒子は、例えば球状、立方体状、米国特許第5,145,742号明細書などに記載の不規則形、円筒形又は米国特許第4,064,112号明細書に記載されたようなものなど、種々の形状及び大きさであってよい。「粒子」には概して平板な形状も含む。

10

【0033】

固相重合は、通常、コポリエステル粒子をその融点より140低い温度からそのポリエステル融点より2低い温度まで、好ましくはその融点より180低い温度からそのポリエステルの融点より10低い温度までにするることによって達成される。固相重合の時間は、所望のIVを得るための温度に従い広範囲(1~100時間)にわたって変わりうるが、高めの温度では、通常、10~60時間であれば所望のIV即ち分子量を得るのに十分である。この固相重合の間、ペレットの間を通して不活性な気体の流れを流して、ポリエステルペレットの温度制御を助け、エチレングリコールやアセトアルデヒドなどの反応気体を運び出すことが慣例である。工程の全体としての経済に寄与するので、不活性な気体としての使用には窒素が特に適している。好ましくは、不活性な気体は経済的な理由から再循環する。使用しうるその他の不活性な気体にはヘリウム、アルゴン、水素及びそれらの混合物が含まれる。不活性な気体には、いくらかの空気又は酸素除去空気が含まれうることは理解されるべきである。

20

【0034】

IV上昇速度が時間につれて可成り遅くなりうるものが固相重合工程ではしばしば観察される。従って、得られうる最大のIVは、先駆コポリエステル物質の最初のIVにより制限されるようである。この理由から、コポリエステル先駆体ペレットのIVは、固相重合工程に導入する前に、典型的には0.4と0.9の間であり、好ましくは0.6と0.85の間であり、最も好ましくは0.65と0.8の間である。

30

【0035】

本発明で採用されるコポリエステルの二酸成分は、好ましくはテレフタル酸残基が少なくとも95モル%、より好ましくは100モル%から本質的になる。好ましい態様においては、コポリエステルの二酸成分が本質的にテレフタル酸残基からなるものであるが、固相重合されたコポリエステルのIVは0.9~1.2dL/gの範囲である。

40

【0036】

我々の発明の第二の態様は、上記のコポリエステルから製造された成形物である。成形物の典型的な実例には、容器、水冷却キャビネット、玩具、家具、医療器具及び家庭電気器具部品が含まれる。本発明により提供される成形物は、好ましくはボトル、特に容量2~50リットルのボトルであり、ここに記載されている押出吹込み成型により製造される。

【実施例】

【0037】

本発明により提供されるコポリエステル及びその製造を、以下の実施例により更に詳細に説明する。インヘレント粘度は、対称テトラクロロエタン：フェノールの重量比2：3

50

を有する対称テトラクロロエタン及びフェノールの溶媒混合物中、濃度 0.25 g/dL、温度 25 で測定した。第一サイクルの溶融温度 (T_m1) は、DSCにより加熱速度 20 /分で 280 ~ 300 まで加熱して測定した。第2サイクルのガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度 (T_{ch}) 及び溶融温度 (T_m2) は、DSCにより加熱速度 20 /分で 280 ~ 300 まで加熱し、液体窒素で 0 まで冷却し、次いでその試料を再試験して測定した。最終のコポリエステルの組成は、600 MHz の JEOL 装置でプロトン NMR 分析により測定した。溶融粘度は、“Rheometrics Dynamic Analyzer” (RDA II) により、直径 25 mm の平行板、間隙 1 mm 及び記載温度において、10% 歪で測定した。試料は、繰り返し走査試験 (the frequency sweep test) の前に減圧炉中で 60、24 時間乾燥した。ボトルは、“Maddock” 混合領域を含む遮断型スクリー付の 80 mm “Bekum H-121” 連続押出吹込み成型機を用いて製造した。その材料は押出前に 121 (250 °F) で 12 時間乾燥した。押出機は 16 回転/分 (RPM) で運転した。材料は、100 mm のダイを用いて、3.785 L (1 U.S. gal.) の水のボトルに押出成型した。ボトルの重さは 145 g と 160 g の間であった。溶融強度はまた、パリソンがダイから出たときからそれがヘッドから 20 in 下の点に達するときまでの間に経過した時間を記録することにより測定した。パリソンはその時点で切断し、秤量した。「溶融強度」はその時間と垂れ下ったパリソンの重量の積として、単位 g・秒で記録した。

10

【0038】

実施例 1

20

テレフタル酸残基 100 モル% からなる二酸成分と、CHDM 残基 83 モル% 及び NPG 残基 17 モル% からなるジオール成分とを含むコポリエステル (以下、100T/83CHDM/17NPG という) とを、噛み合い螺旋撹拌機付きの 65 gal. (245 L) ステンレス鋼製回分式反応器中で溶融相重合した。この反応器に、テレフタル酸ジメチル 39.64 kg (87.39 lb.、204.5 モル)、ネオペンチルグリコール (NPG) 11.48 kg (25.30 lb.、110.4 モル)、1,4-シクロヘキサンジメタノール (CHDM) 28.25 kg (62.27 lb.、196.3 モル) 及びチタン触媒を含むブタノール溶液 112.56 g を添加した。反応器は 200 に加熱し、25 RPM で撹拌しながら 2 時間保持した。温度は 260 に昇温し、30 分保持した。温度は 270 に昇温し、圧力は 13 トル/分の割合で最大減圧まで減圧した。減圧が 4000 μ mHg (4 トル) よりも低くなった後、これらの条件を 25 RPM で 1 時間 15 分保持した。RPM を 15 RPM まで下げ、この条件を電力計のピークまで維持した。圧力は窒素により大気圧まで昇圧し、コポリマーをペレット化した。このコポリマーは、溶融相インヘレント粘度 (IV) 0.758、明度 $L^* = 68.50$ 、 $a^* = -0.30$ 、 $b^* = 6.47$ 、及び核磁気共鳴 (NMR) による組成 100T/83CHDM/17NPG を有していた。このポリマーは、次ぎに 150 で 2 時間結晶化し、次いで窒素パージしながら静止床反応器中、230 で 24 時間固相重合した。固相重合した物質の IV は 1.11 dL/g であった。このポリマーは第二サイクル DSC ガラス転移温度 92.5、加熱結晶化 (T_{ch}) 191.7 (2.59 cal/g) 及び融点 251.0 (3.08 cal/g) を有していた。第一サイクル融点は 262.3 (10.01 cal/g) であった。温度 270 で測定したとき、このコポリエステルは、1 rad/秒での溶融粘度 134880 ps 及び 100 rad/秒での溶融粘度 21162 ポイズを有していた。1 rad/秒での溶融粘度: 100 rad/秒での溶融粘度の比率は 6.37 である。驚くべきことには、実施例 1 のコポリエステルは、その他のいずれの固相重合されたコポリエステルよりも優れた剪断減粘性挙動を示した。実際に、実施例 1 の剪断減粘性挙動は、比較例 2 に記載した分枝状コポリエステルに対してさえも優れている。実施例 1 のコポリエステルの溶融強度は、100 rad/秒での粘度約 23,000 ポイズとなる時 (溶融割れの始点) でさえも、その他のいずれの試料よりも遥かに高かった。バレル及びヘッドの設定温度 260 (500 °F) でボトルを製造した。溶融温度は 282 (539 °F) と測定された。これらの条件で、その材料は卓越した溶融強度を有してお

30

40

50

り、得られたボトルには、非溶融部分即ちゲルは含まれていなかった。この温度で測定した「溶融強度」は4775 g・秒であった。

【0039】

以下の比較例は本発明の範囲内ではない多くのコポリエステル溶融粘度のデータを提供する。これらの試料は、実施例1に記載したと同様の、一般的な手順を用いて製造した。

【0040】

比較例 1

テレフタル酸残基からなる二酸成分と、EG残基69モル%及びCHDM残基31モル%からなるジオール成分とを含み、0.74 dL/gのIVを有するコポリエステルを溶融相重合により製造した。これは固相重合しなかった。そのポリマーは、210において、1 rad/秒では56396ポイズ、100 rad/秒では21728ポイズの溶融粘度を有している。1 rad/秒での溶融粘度：100 rad/秒での溶融粘度の比率は2.60である。この温度では、1 rad/秒での溶融粘度は材料の限界溶融強度を与えるのに十分な高さである。しかしながら、このコポリエステルは、100 rad/秒でのその粘度が限界値まで上昇してしまっただので、より低い温度では加工できない。1つの特定のものではあるが、一連の典型的なものであるよう経験では、もしその粘度が100 rad/秒で約23,000ポイズよりも高くなれば、その材料は押出吹込み成型の間に溶融割れを経験することを示してきた。この材料の、この温度での溶融強度は、小さなボトルを吹くには十分であるが、大きなボトルを製造するには不十分である。

10

【0041】

比較例 2

テレフタル酸残基からなる二酸成分、EG残基69モル%及びCHDM残基31モル%からなるジオール成分並びにトリメリット酸残基0.18モル%を含み、0.74 dL/gのIVを有するコポリエステルを溶融相重合により製造した。これは固相重合しなかった。このポリマーは、217において、1 rad/秒では99377ポイズ、100 rad/秒では23232ポイズの溶融粘度を有している。1 rad/秒での溶融粘度：100 rad/秒での溶融粘度の比率は4.28である。この低めの温度が、溶融割れの始点(100 rad/秒での粘度に関して)を表している。しかしながら、この温度では、この材料の溶融強度は比較例2のコポリエステルの溶融強度のほとんど2倍である。従って、この材料で製造することができるボトルの大きさは、比較例2のコポリエステルから製造することができるものより遥かに大きい。しかしながら、この試料は分枝状のものである。

20

30

【0042】

比較例 3

テレフタル酸残基からなる二酸成分と、EG残基97モル%及びCHDM残基3モル%からなるジオール成分とを含むコポリエステルを製造し、IV0.98 dL/gまで固相重合した。そのコポリエステルは、265で測定して、1 rad/秒では72000ポイズ、100 rad/秒では23000ポイズの溶融粘度を有している。1 rad/秒での溶融粘度：100 rad/秒での溶融粘度の比率は3.11である。

【0043】

比較例 4

テレフタル酸残基からなる二酸成分と、EG残基19モル%及びCHDM残基81モル%からなるジオール成分とを含み、0.75 dL/gのIVを有するコポリエステルを溶融相重合により製造した。このポリマーは融点250を有し、270で測定したとき、1 rad/秒では9166ポイズ、100 rad/秒では6842ポイズの溶融粘度を有している。1 rad/秒での溶融粘度：100 rad/秒での溶融粘度の比率は1.34である。このポリマーは、大型のボトルに加工するためには十分な溶融強度を有してはならず、押出機中で結晶化するので低めの温度では加工できない。

40

【0044】

比較例 5

50

テレフタル酸残基 74 モル% 及びイソフタル酸残基 26 モル% からなる二酸成分と、C
HDM 残基 100 モル% からなるジオール成分とを含み、0.72 dL/g のIVを有す
るコポリエステルが溶融相重合により製造した。このポリマーは融点 245 を有し、2
70 で測定したとき、1 rad/秒では 5042 ポイズ、100 rad/秒では 427
4 ポイズの溶融粘度を有している。1 rad/秒での溶融粘度：100 rad/秒での溶
融粘度の比率は 1.18 である。このポリマーは、大型のボトルに加工するためには十分
な溶融強度を有してはならず、押出機中で結晶化するので低めの温度では加工できない。

【0045】

比較例 6

比較例 4 で製造されたコポリエステルを、IV 1.03 dL/g まで固相重合した。こ
のポリマーは、270 で測定したとき、1 rad/秒では 50482 ポイズ、100 r
ad/秒では 21434 ポイズの溶融粘度を有している。1 rad/秒での溶融粘度：1
00 rad/秒での溶融粘度の比率は 2.36 である。バレル及びヘッドの設定温度 26
0 (500 °F) でボトルを製造した。溶融温度は 283 (541 °F) と測定され
た。これらの条件で、その材料は限界溶融強度を有しており、得られたボトルには、多く
の非溶融部分が含まれていた。この温度で測定された「溶融強度」は 1830 g・秒であ
った。温度を上げると非溶融部分はなくなったが、パリソンはボトルを作製するには十分
な溶融粘度を有してはいなかった。

10

【0046】

比較例 7

比較例 5 で製造されたコポリエステルを、IV 1.07 dL/g まで固相重合した。こ
のポリマーは、270 で測定したとき、1 rad/秒では 49321 ポイズ、100 r
ad/秒では 23091 ポイズの溶融粘度を有している。1 rad/秒での溶融粘度：1
00 rad/秒での溶融粘度の比率は 2.14 である。バレル及びヘッドの設定温度 26
0 (500 °F) でボトルを製造した。溶融温度は 283 (542 °F) と測定され
た。これらの条件で、その材料は限界溶融強度を有しており、得られたボトルには、多く
の非溶融部分が含まれていた。この温度で測定した「溶融強度」は 2000 g・秒であ
った。温度を上げると非溶融部分はなくなったが、パリソンはボトルを作製するには十分な
溶融粘度を有してはいなかった。この溶融強度は大型のボトルを作製するためには不十分
である。

20

30

【0047】

本発明を、その好適な態様について特に引用して詳細に記載してきたが、本発明の精神
及び範囲の中で変更や修正がもたらされうることを理解されたい。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/002692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7: B29C49/00 C08G63/60		
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 B29C C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/004578 A1 (LONG TIMOTHY EDWARD ET AL) 10 January 2002 (2002-01-10) paragraphs '0033!', '0049!', '0055!', '0061! -----	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
^o 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 17 June 2004		Date of mailing of the international search report 25/06/2004
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 Attalia, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/002692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002004578 A1	10-01-2002	BR 0108667 A	06-05-2003
		CN 1422294 T	04-06-2003
		EP 1276788 A2	22-01-2003
		JP 2003531229 T	21-10-2003
		WO 0179326 A2	25-10-2001

 フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, 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, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ベコリーニ, トーマス ジョセフ
 アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングSPORT, レミングトン コート 208

(72) 発明者 ターナー, サム リチャード
 アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングSPORT, サセックス ドライブ 1037

(72) 発明者 コンネル, ゲイリー ウェイン
 アメリカ合衆国, テネシー 37642, チャーチ ヒル, ギルダ アベニュー 212

Fターム(参考) 4F208 AA24A AA24C AA24E AG07 LA01 LA02 LA04 LB01 LG04
 4J029 AA03 AB07 AC02 AD01 AE01 BA10 BD07A CB05A CB06A CB10A
 CC05A HA01 HB01 KB02 KE05 KE12