

(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2008-510056

(P2008-510056A)

(43) 公表日 平成20年4月3日(2008.4.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 23/10 (2006.01)	C08L 23/10	3E033
B29C 49/02 (2006.01)	B29C 49/02	4F071
C08J 5/00 (2006.01)	C08J 5/00 C E S	4F208
C08F 4/76 (2006.01)	C08F 4/76	4J002
B65D 1/00 (2006.01)	B65D 1/00 A	4J015
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-526683 (P2007-526683)	(71) 出願人	506126071
(86) (22) 出願日	平成17年8月16日 (2005.8.16)		バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ
(85) 翻訳文提出日	平成19年3月29日 (2007.3.29)		チエタ・ア・レスポンサビタ・リミター
(86) 国際出願番号	PCT/IB2005/052704		タ
(87) 国際公開番号	W02006/018813		イタリア国 20124 ミラノ、ヴィア
(87) 国際公開日	平成18年2月23日 (2006.2.23)		・ペルゴレシ 25
(31) 優先権主張番号	60/602,554	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成16年8月18日 (2004.8.18)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 チーグラ―ナッタプロピレンポリマー組成物からの延伸ブロー成形容器

(57) 【要約】

チーグラ―ナッタ触媒を用いて製造され、

(A) 約80%を超えるアイソタクチックインデックスを有する、プロピレンのホモポリマー又はエチレン及びC₄~C₁₀- -オレフィンの少なくとも1種を1.0重量%以下含むミニランダムコポリマー25.0重量%~65.0重量%;及び

(B) プロピレンと、エチレン及びC₄~C₁₀- -オレフィンから選択される少なくとも1種のオレフィンとのランダムコポリマーであって、該オレフィン約0.3~約30重量%を含み、60.0%を超えるアイソタクチックインデックスを有するランダムコポリマー35.0重量%~75.0重量%;

を含み、1~25のメルトフローレート及び3.5を超える分子量分布を有するプロピレンポリマー組成物を含む延伸ブロー成形容器に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チーグラ-ナッタ触媒を用いて製造され、

(i) 約 80% を超えるアイソタクチックインデックスを有する、プロピレンのホモポリマー又はエチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンの少なくとも 1 種を 1.0 重量% 以下含むミニランダムコポリマー 25.0 重量% ~ 65.0 重量%; 及び

(ii) プロピレンと、エチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンから選択される少なくとも 1 種のオレフィンとのランダムコポリマーであって、該オレフィン約 0.3 ~ 約 30 重量% を含み、60.0% を超えるアイソタクチックインデックスを有するランダムコポリマー 35.0 重量% ~ 75.0 重量%;

を含み、1 ~ 25 のメルトフローレート及び 3.5 を超える分子量分布を有するプロピレンポリマー組成物を含む延伸ブロー成形容器。

【請求項 2】

成分 (i) が 45.0 ~ 63.0 重量% の量存在し、成分 (ii) が 37.0 ~ 55.0 重量% の量存在する請求項 1 に記載の容器。

【請求項 3】

メルトフローレートが 2.0 ~ 20.0 である請求項 1 に記載の容器。

【請求項 4】

プロピレンポリマー組成物が更に (iii) 5 重量% 以下の成核剤を含む請求項 1 に記載の容器。

【請求項 5】

成核剤がジベンジリデンソルビトール又はその $C_1 \sim C_8$ アルキル置換誘導体から選択される請求項 4 に記載の容器。

【請求項 6】

成核剤がジメチルジベンジリデンソルビトールである請求項 5 に記載の容器。

【請求項 7】

(I) チーグラ-ナッタ触媒を用いて製造され、

(A) 約 80% を超えるアイソタクチックインデックスを有する、プロピレンのホモポリマー又はエチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンの少なくとも 1 種を 1.0 重量% 以下含むミニランダムコポリマー 25.0 重量% ~ 65.0 重量%; 及び

(B) プロピレンと、エチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンから選択される少なくとも 1 種のオレフィンとのランダムコポリマーであって、該オレフィン約 0.3 ~ 約 30 重量% を含み、60.0% を超えるアイソタクチックインデックスを有するランダムコポリマー 35.0 重量% ~ 75.0 重量%;

を含み、1 ~ 25 のメルトフローレート及び 3.5 を超える分子量分布を有するプロピレンポリマー組成物を成形して、それによってプリフォームを形成し;

(II) プリフォームを延伸ブロー成形する;

工程を含む、延伸ブロー成形容器を製造する方法。

【請求項 8】

成形工程 I を約 200 ~ 約 280 の温度で行う請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

延伸ブロー成形工程 II を約 100 ~ 約 160 の温度で行う請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チーグラ-ナッタ触媒系を用いて製造されるプロピレンポリマー組成物からの延伸ブロー成形容器に関する。

【背景技術】

【0002】

射出延伸ブロー成形のような延伸ブロー成形法は、商業的な透明性の要求を満足する容

10

20

30

40

50

器を製造するために広く用いられている。ポリエチレンテレフタレート（PET）は、その望ましい透明性のために、しばしば射出延伸ブロー成形法において用いられている。しかしながら、PETは比較的高価であり、飲食材料を含む用途に関して要求される可能性のある、容器をレトルトしなければならない用途やホットフィル用途には、通常は好適ではない。

【0003】

ポリプロピレンをベースとする容器は、PETをベースとする材料よりも費用効率が良く、食品及び液体用途においてレトルトすることができる。WO 99 / 4 1 2 9 3 においては、メタロセン触媒を用いたプロピレンポリマーから射出延伸ブロー成形容器を製造する方法が記載されている。米国特許 4 , 3 5 7 , 2 8 8 においては、まず、明澄な溶融体が得られる最も低い温度よりも僅かに高い温度で結晶質ポリプロピレンからパリソンを射出成形し、次にパリソンを硬化するまで冷却する方法が教示されている。次に、パリソンを、アモルファス流動温度のすぐ下の温度に再び加熱し、延伸ブロー成形する。EP - A - 1 5 1 7 4 1 には、1 ~ 6 重量%のコモノマー含量及び 4 ~ 5 0 g / 1 0 分のメルトフローレートを有するプロピレンポリマーから製造される容器が記載されている。EP - A - 3 0 9 1 3 8 は、0 . 5 ~ 8 重量%のエチレン含量を有し、5 0 g / 分を超えるメルトフローレートを有するプロピレン - エチレンコポリマーから容器を製造する方法に関する。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

しかしながら、改良された加工特性並びに曇り度と機械特性との改良されたバランスを有する延伸ブロー成形容器に関する必要性が未だなお存在する。予期しなかったことに、本明細書に記載されるプロピレンポリマー組成物から製造される延伸ブロー成形容器が要求される特性を与えることが分かった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

一態様においては、本発明は、チーグラ - ナッタ触媒を用いて製造され、

(A) 約 8 0 % を超え、好ましくは約 9 0 % ~ 約 9 9 . 5 % のアイソタクチックインデックスを有する、プロピレンのホモポリマー又はエチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンの少なくとも 1 種を 1 . 0 重量% 以下含むミニランダムコポリマー 2 5 . 0 重量% ~ 6 5 . 0 重量% ; 及び

30

(B) プロピレンと、エチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンから選択される少なくとも 1 種のオレフィンとのランダムコポリマーであって、該オレフィン約 0 . 3 ~ 約 3 0 重量%、好ましくは約 0 . 3 ~ 約 2 0 重量% を含み、6 0 . 0 % を超え、好ましくは 7 0 . 0 % を超えるアイソタクチックインデックスを有するランダムコポリマー 3 5 . 0 重量% ~ 7 5 . 0 重量% ;

を含み、1 ~ 2 5 のメルトフローレート及び 3 . 5 を超える分子量分布を有するプロピレンポリマー組成物を含む延伸ブロー成形容器に関する。

【0006】

40

他の態様においては、本発明は、

(I) チーグラ - ナッタ触媒を用いて製造され、

(A) 約 8 0 % を超え、好ましくは約 9 0 % ~ 約 9 9 . 5 % のアイソタクチックインデックスを有する、プロピレンのホモポリマー又はエチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンの少なくとも 1 種を 1 . 0 重量% 以下含むミニランダムコポリマー 2 5 . 0 重量% ~ 6 5 . 0 重量% ; 及び

(B) プロピレンと、エチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ - オレフィンから選択される少なくとも 1 種のオレフィンとのランダムコポリマーであって、該オレフィン約 0 . 3 ~ 約 3 0 重量%、好ましくは約 0 . 3 ~ 約 2 0 重量% を含み、6 0 . 0 % を超え、好ましくは 7 0 . 0 % を超えるアイソタクチックインデックスを有するランダムコポリマー 3 5 . 0 重量

50

% ~ 75.0 重量% ;

を含み、1 ~ 25 のメルトフローレート及び3.5を超える分子量分布を有するプロピレンポリマー組成物を、好ましくは約200 ~ 約280 の温度で成形して、それによってプリフォームを形成し ;

(II) プリフォームを、好ましくは約100 ~ 約160 の温度で延伸ブロー成形する ;

工程を含む、延伸ブロー成形容器を製造する方法に関する。

【0007】

延伸ブロー成形容器において用いるプロピレンポリマーは、

(A) 約80%を超え、好ましくは約90% ~ 約99.5%のアイソタクチックインデックスを有する、プロピレンのホモポリマー又はエチレン及びC₄ ~ C₁₀ - オレフィンの少なくとも1種を1.0重量%以下含むミニランダムコポリマー25.0重量% ~ 65.0重量%、好ましくは45.0重量% ~ 63.0重量% ; 及び

(B) プロピレンと、エチレン及びC₄ ~ C₁₀ - オレフィンから選択される少なくとも1種のオレフィンとのランダムコポリマーであって、該オレフィン約0.3 ~ 約30重量%、好ましくは約0.3 ~ 約20重量%を含み、60%を超え、好ましくは70%を超えるアイソタクチックインデックスを有するランダムコポリマー35.0重量% ~ 75.0重量%、好ましくは37.0重量% ~ 55.0重量% ;

を含み、該プロピレンポリマー組成物は、1 ~ 25、好ましくは2 ~ 20のメルトフローレート及び3.5を超える分子量分布を有する。

【0008】

本発明の延伸ブロー成形容器は、良好な加工特性、透明性と機械特性との改良されたバランスを有し、ホットフィル及びレトルト用途に好適である。特に、容器を製造するのに用いる組成物は、より広い融点分布のためにより広い加工手段を与える。

【0009】

ホットフィル法においては、シロップ、茶及びフルーツジュースのような材料を加熱し、次に容器内に配置する。通常のホットフィル温度は約70 ~ 約104 である。容器は、また、充填された容器を、通常は100 を超え、好ましくは約104 ~ 約135 の温度で加熱して内容物を滅菌するレトルト用途に好適である。

【0010】

好ましくは、本発明の容器において用いるプロピレンポリマー材料は、通常の重合法で製造する。例えば、ポリマー材料は、モノマーを1以上の逐次段階又は並列段階で重合することによって調製することができる。重合は、任意の公知の方法で、バルクで、懸濁液中で、気相中で又は超臨界媒体中で行うことができる。重合は、バッチ式で或いは好ましくは連続的に行うことができる。溶液法、懸濁法、攪拌気相法又は気相流動床法が可能である。溶媒又は懸濁媒体としては、不活性化水素、例えばイソブタン、又はモノマーそれ自体を用いることが可能である。また、2以上の反応器中で重合を行うことも可能である。

【0011】

好ましくは、第1工程でのプロピレンホモポリマーA並びに第2工程でのプロピレンコポリマーBの重合は、バルクで、即ち懸濁媒体として液体プロピレン中で、或いは気相から行う。全ての重合が気相から起こる場合には、重合工程は、好ましくは、直列に接続され、粉体状反応床が垂直攪拌器によって流動状態に保持される攪拌気相反応器を含むカスケード中に行なう。反応床は、一般に、それぞれの反応器内で重合されるポリマーからなる。プロピレンホモポリマーAの初期重合をバルクで行う場合には、1以上のループ反応器及び1以上の気相流動床反応器で構成されるカスケードを用いることが好ましい。調製はまた、マルチゾーン反応器内で行うこともできる。

【0012】

本発明のプロピレンポリマーは、また、少なくとも二つの相互に接続された重合領域内で行う気相重合法によって製造することもできる。かかる重合法は、ヨーロッパ特許EP

10

20

30

40

50

782, 587及び国際特許出願W000/02929に記載されている。この方法は、第1及び第2の相互に接続された重合領域内で行われ、ここに、触媒系の存在下でプロピレンとエチレン又はプロピレンと α -オレフィンを供給し、ここから生成したポリマーを取り出す。成長するポリマー粒子が、速い流動化条件下で該第1の重合領域(昇流管)を通して流れ、該第1の重合領域から排出されて、該第2の重合領域(降水管)に入り、それを通して重力の作用下で緻密化した形態で流れ、該第2の重合領域から排出されて、該第1の重合領域に再び導入され、このようにして二つの重合領域の間のポリマーの循環が行われる。概して、第1の重合領域での速い流動化条件は、モノマーガス混合物を、成長ポリマーの再導入点よりも下の位置で該第1の重合領域中に供給することによって達成される。第1の重合領域中への輸送ガスの速度は、運転条件下での輸送速度よりも高く、通常2~15 m/sである。第2の重合領域においては、ポリマーが重力の作用下で緻密化した形態で流れ、ポリマーのバルク密度に近接する固体の高い密度値が得られ、このようにして圧力における正の利得が流れの方向に沿って得られ、これによって機械的手段で補助することなしにポリマーを第1の反応領域に再導入することが可能になる。このようにして、二つの重合領域の間の圧力のバランス及び系中へ導入されるヘッドロスによって画定される「ループ」循環が形成される。場合によっては、窒素又は脂肪族炭化水素のような1以上の不活性ガスを、不活性ガスの分圧の合計がガスの全圧の好ましくは5~80%となるような量で重合領域内に保持する。例えば、温度のような操作パラメーターは、気相オレフィン重合法において通常のもの、例えば、50~120、好ましくは70~90である。プロセスは、0.5~10 MPa、好ましくは1.5~6 MPaの操作圧力で行うことができる。好ましくは、種々の触媒成分を、第1の重合領域に、該第1の重合領域の任意の位置で供給する。しかしながら、これらは、また、第2の重合領域の任意の位置に供給することもできる。重合プロセスにおいては、昇流管中に存在する気体及び/又は液体混合物が降水管に入るのを完全に又は部分的に阻止し、昇流管中に存在する気体混合物とは異なる組成を有する気体及び/又は液体混合物が降水管中に導入されるようにすることのできる手段を与える。好ましい態様によれば、昇流管中に存在する気体混合物とは異なる組成を有するかかる気体及び/又は液体混合物を、1以上の導入ラインを通して降水管中に導入することは、昇流管中の混合物が降水管に入ることを抑制するのに効果的である。降水管に供給する異なる組成の気体及び/又は液体混合物は、場合によって、部分的に又は完全に液化した形態で供給することができる。成長ポリマーの分子量分布は、国際特許出願W000/02929の図4において図式的に示される反応器内で重合プロセスを行うこと、及び、コモノマーおよび通常分子量調整剤、特に水素を、少なくとも一つの重合領域、好ましくは昇流管中に異なる割合で独立して計量することによって、好都合に調整することができる。

10

20

30

【0013】

本発明の容器において用いるプロピレンポリマーは、アルミニウムアルキルと、 $MgCl_2$ 上に担持された遷移金属を含む固体成分との反応の生成物を含むチーグラ-ナッタ触媒の存在下で調製される。特に、

(i) ハロゲン化マグネシウム上に担持されたTi-結合を有しないチタン化合物および電子ドナー化合物(内部ドナー)を含む固体成分；と

(ii) Al-アルキル化合物、及び適当な場合には電子ドナー化合物(外部ドナー)；との反応生成物を含む触媒を用いると最良の結果が得られる。

40

【0014】

外部電子ドナー化合物の使用は、概して、80を超えるアイソタクチシティ(m m)を有するプロピレンポリマーを得るのに必要である。しかしながら、特許EP-A-361,493に記載されているタイプの化合物を内部電子ドナー化合物として用いると、触媒の立体特異性がそれ自体で十分に高く、外部電子ドナー化合物を用いる必要がない。

【0015】

チーグラ-ナッタ触媒のための担体として用いられる、好ましくは活性形態の塩化マグネシウムは、特許文献から広く知られている。米国特許4,298,718及び4,4

50

95, 338には、チーグラー - ナッタ触媒においてこれらの化合物を使用することが初めて記載された。これらの特許から、オレフィンの重合のための触媒成分において担体又は共担体として活性形態で用いられるハロゲン化マグネシウムは、不活性ハロゲン化物のスペクトルにおいて出現する最も強度の大きい回折線が、強度低下して、その最大強度が最も強度の高い線に対してより小さな角度に向かって偏位しているハロによって置換されているX線スペクトルによって特徴づけられる。

【0016】

チタン化合物は、好ましくは、ハロゲン化物及びハロゲノアルコレートから選択される。好ましいチタン化合物は、 $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 及び式 $Ti(OR^1)_mX_n$ （式中、 R^1 は1～12個の炭素原子を有する炭化水素基又は基 COR^1 であり、 X はハロゲンであり、 $m+n$ はチタンの価数である）のハロゲノアルコレートである。

10

【0017】

有利には、触媒成分(i)は、約10～150 μm の平均直径を有する球形粒子の形態で用いる。球形形態の該成分を調製する好適な方法は、例えば、特許EP-A-395,083、EP-A-553,805及びEP-A-553,806に記載されている。生成物の調製法及び特性に関するこれらの特許の記載は参照として本明細書に包含する。

【0018】

好適な内部電子ドナー化合物としては、エーテル、エステル及び特にポリカルボン酸のエステル；アミン、ケトン、及び特許EP-A-361,493、EP-A-361,494、EP-A-362,705及びEP-A-451,645に記載されているタイプの1,3-ジエーテルが挙げられる。

20

【0019】

Al-アルキル化合物(ii)は、好ましくは、例えばAl-トリエチル、Al-トリイソブチル、Al-トリ-n-ブチル、Al-トリ-n-ヘキシル及びAl-トリ-n-オクチルのようなアルミニウムトリアルキルから選択される。Al-トリアルキルと、Al-アルキルハライド、Al-アルキルヒドريد又はAl-アルキルセスキクロリド、例えば $AlEt_2Cl$ 及び $Al_2Et_3Cl_3$ との混合物もまた使用することができる。

【0020】

外部ドナーは、内部ドナーと同じタイプのものであってよく、或いは異なるものであってもよい。内部ドナーがポリカルボン酸のエステル、特にフタレートである場合には、外部ドナーは、好ましくは、式 $R_1R_2Si(OR)_2$ （式中、 R_1 及び R_2 は、1～18個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル又はアリール基である）のケイ素化合物から選択される。かかるシランの例は、メチル-シクロヘキシル-ジメトキシ-シラン、ジフェニル-ジメトキシ-シラン、メチル-t-ブチル-ジメトキシ-シラン及びジシクロペンチル-ジメトキシ-シランである。

30

【0021】

通常の成核剤を、本発明のボトルを形成するのに用いるプロピレンポリマー組成物に加えることができる。好適な成核剤の例は、タルク、シリカ又はカオリンのような無機添加剤、モノカルボン酸又はポリカルボン酸の塩、例えば安息香酸ナトリウム又はtert-ブチル安息香酸アルミニウム、ジベンジリデンソルビトール又はその $C_1 \sim C_8$ アルキル置換誘導体、例えばメチルジベンジリデンソルビトール、エチルジベンジリデンソルビトール又はジメチルジベンジリデンソルビトール、或いはリン酸のジエステルの塩、例えばナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート及びナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートである。プロピレンポリマー組成物は、5重量%以下の成核剤を含んでいてよい。存在する場合には、成核剤は、好ましくは0.1～1重量%、より好ましくは0.15～0.25重量%の量で存在する。好ましくは、成核剤は、ジベンジリデンソルビトール又はジベンジリデンソルビトール誘導体である。より好ましくは、成核剤はジメチルジベンジリデンソルビトールである。

40

【0022】

50

プロピレンポリマー組成物において用いる他の添加剤としては、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系添加剤、帯電防止剤及びステアリン酸カルシウムを挙げることができるが、これらに限定されない。テトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-t-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン及びn-オクタデシニル-3-(4'-ヒドロキシニル)プロピオネートが、フェノール系帯電防止剤として特に好ましい。存在する場合には、フェノール系帯電防止剤の量は、約0.001~約2重量部、好ましくは約0.002~約1.8重量部、より好ましくは約0.005~約1.5重量部の範囲であってよい。トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトがホスファイト添加剤として好ましい。存在する場合には、ホスファイトの量は、約0.001~約1.5重量部、好ましくは約0.005~約1.5重量部、より好ましくは約0.01~約1.0重量部の範囲であってよい。存在する場合には、ステアリン酸カルシウムの量は、約0.01~約2重量部、好ましくは約0.02~約1.5重量部、より好ましくは約0.03~約1.5重量部の範囲であってよい。

10

20

30

40

【0023】

本発明の容器は、好ましくは約200~約280の温度でプロピレンポリマー組成物を成形してプリフォームを形成する第1の工程を好ましくは含む方法によって製造される。温度は、用いる特定のポリマー組成物に応じて当業者によって選択される。第1の成形工程は、射出成形、圧縮成形又はブロー成形を含むことができる。射出成形が好ましい。本発明方法の第2の工程は、好ましくは約100~約160の温度で、第1工程において形成されたプリフォームを延伸ブロー成形することを含む。ここでも、延伸ブロー成形の温度は、成形するポリマー組成物に応じて当業者によって選択される。本発明の方法の両方の工程は、同じ機械中で、いわゆる単一段階プロセスとして行うことができる。或いは、いわゆる二段階プロセスとして、装置の第1の部分内でプリフォームを製造し、その後延伸ブロー成形のための装置の第2の部分に送ることができる。

【0024】

延伸ブロー成形工程の前に必要な場合には、プリフォームを好ましくは加熱オープン中で加熱する。赤外加熱ユニットを通常用いるが、当業者は、ポリマーをベースとするボトルの材料特性に適合する任意の熱源を用いることができることを認識するであろう。二段階プロセスにおいて延伸ブロー成形工程の前にプリフォームを加熱する場合には、通常、プリフォームを、均一に熱を分配するために回転させながら、加熱ユニットの側壁に沿って搬送する。ボトルは、また、加熱中及び加熱後に冷却空気と接触させて、プリフォーム表面の過熱を最小にすることができる。加熱されたプリフォームを加熱オープンから排出したら、プリフォームをブロー成形型に移す。延伸ロッドをプリフォーム中に挿入して、プリフォームを軸方向に延伸する。約10~約30atm、好ましくは約18~約22atmの加圧空気を導入して、仕上がったボトルのブロー成形を完了させる。場合によっては、加圧空気を二段階で導入し、約4~約12atm、好ましくは6.5~8.5atmの加圧空気を導入することによって予備ブローを行い、続いてこれよりも高い圧力で最終ブロー成形を行うことができる。

【0025】

他に示さない限り、以下の実施例において示すオレフィンポリマー材料及び組成物の特性は、下表1に示す試験法によって測定した。

【0026】

【表 1】

メルトフローレート(MFR)	ASTM D1238, (230℃, 2.16kg), 単位 dg/min
アイソタクチックインデックス(I.I)	キシレン中に不溶のポリフィンポリマーのパーセントとして定義する。室温においてキシレン中に可溶のポリフィンポリマーの重量%は、スクレーパーを具備した容器中に室温でキシレン 250ml 中のポリマー 2.5g を加え、攪拌しながら 135℃に 20 分間加熱してポリマーを溶解することによって測定した。攪拌を継続しながら溶液を 25℃に冷却し、次に、固形分が沈降できるように攪拌しないで 30 分間静置した。固形分を濾紙によって濾過し、残りの溶液を窒素流で処理することによって蒸発させ、固体残渣を 80℃で恒量に到達するまで減圧乾燥した。これらの値は、定義上ポリプロピレンのアイソタクチックインデックスを構成する沸騰 n-ヘプタンで抽出することによって測定されるアイソタクチックインデックスに実質的に合致する。
ポトリップロード@降伏点	ASTM D2659
曇り度	ASTM D1003
ポトリ落下衝撃性	ASTM D2463 手順 B
引張りヤング弾性率	ASTM D637
分子量分布(Mw/Mn)	Mw 及び Mn はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した。測定は、Waters ステークル HMW6E Toluene、長さ 300mm の混合床カラムを備えた Waters GPCV2000 Alliance機を用いて行った。測定温度は 150℃であった。1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として用いた。70mg/72g(0.097 重量%)の濃度の試料を、測定のために 209.5µl の量で供給した。Mw 及び Mn の値は、ポリスチレン標準試料を用いて得られる校正曲線を用いて誘導した。

10

20

30

【0027】

他に示さない限り、本明細書における部、パーセント及び比は、全て重量%を指す。

以下の実施例は、本発明の容器に関する改良された物理特性を示す。

実施例 1

実施例 1 は、まず、Basell USA Inc. から市販されているチーグラ-ナッタ触媒である Avant ZN127-1L をプロピレンと共に予備重合することによって行い、予備重合された触媒の収率は約 40 g / g - 触媒であった。次に、予備重合された触媒及びプロピレンを、第 1 のループ反応器中に連続的に供給した。第 1 のループ反応器内で形成されたホモポリマー及びエチレンを第 2 の反応器に供給した。両方のループ反応器の温度は 72 °C であった。ポリマーを第 2 の反応器から取り出し、未反応のモノマーから分離し、乾燥した。

40

【0028】

得られたポリマーは、98.6 重量%の I . I 及び 6.8 の MFR を有するプロピレンホモポリマー 60 重量%、及び 3.0 重量%のエチレン含量及び 94.0 重量%の I . I を有するプロピレンランダムコポリマー 40 重量%を含んでいた。全組成物は、10 dg / min の MFR 及び 5.1 の分子量分布を有していた。

50

【 0 0 2 9 】

比較例 2

比較例 2 は、チーグラ- ナッタ触媒である A v a n t Z N 1 1 8 を用いて製造された、3 . 4 重量 % のエチレン含量、1 1 d g / m i n の M F R 、9 3 . 7 重量 % の I . I 、及び 5 . 0 の分子量分布を有するプロピレンランダムコポリマーであった（ポリマー及び触媒の両方は、B a s e l l U S A I n c . より市販されている）。

【 0 0 3 0 】

実施例 1 及び比較例 2 のポリマーを、一軸押出器で混合して、ステアリン酸カルシウム 5 0 0 p p m 、K y o w a C h e m i c a l I n d . C o . L t d から市販されている D H T - 4 A 5 0 0 p p m 、C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o n から市販されている I r g a n o x B 2 2 5 1 2 0 0 p p m 、及び C l a r i a n t I n t e r n a t i o n a l L t d . から市販されている G M S 5 2 8 0 0 p p m を含むペレットを形成した。次に、往復スクリー射出成型機を用いて 2 3 5 の設定温度で、得られたペレットをプリフォームに射出成形した。二つの異なるプリフォーム及びボトルの成形型、A 及び B を用いた。次に、得られたプリフォームを、射出成形した 2 ~ 4 日後の間に、シングルキャビティの延伸ブロー成形機中に導入した。プリフォームを移動ベルト上に配置し、プリフォームを回転させた。回転するプリフォームを、赤外ランプの正面を通過させ、プリフォーム温度をオブンの出口で測定した。加熱 / 調整領域から排出されたら、プリフォームをブローステーションに移動させた。ブローノズルをプリフォーム内に挿入し、延伸ロッドを誘導して、プリフォームを軸方向に延伸した。1 0 a t m の加圧予備ブローを行い、プリフォームを予備延伸して、延伸ロッドを除去できるようにした。次に、2 0 a t m の高圧ブローを行って、ボトル壁部における材料の厚さの最適の分布を得た。ボトルは、6 0 0 ボトル / 時の一定の製造速度で製造された。オブンの設定を調節して、それぞれの樹脂タイプに関して最適の透明度を有するボトルを製造した。

【 0 0 3 1 】

表 2 に、プリフォーム及びボトルの成形型 A を用いた実施例 1 及び比較例 2 のボトルの特性を要約する。

【 0 0 3 2 】

【表 2】

	実施例 1	比較例 2
平均ボトル重量 (g)	24.5	24.3
平均側壁厚 (cm)	0.0475	0.0522
最小側壁厚 (cm)	0.0328	0.0333
最大側壁厚 (cm)	0.0879	0.0737
曇り度 %	1.46	1.52
トップロード@降伏点, N	478	187
ボトル落下衝撃性@4℃, m	2.13	>3.05
引張りヤング弾性率, MPa	2634	1682

【 0 0 3 3 】

表 2 の結果は、実施例 1 のボトルが、比較例 2 のボトルと比較して、改良された曇り度、トップロード降伏点及び引張りヤング弾性率を有していたことを示す。

表 3 に、プリフォーム及びボトルの成形型 B を用いた実施例 1 及び比較例 2 のボトルの特性を要約する。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

	実施例 1	比較例 2
ボトル重量 (g)	28.9	28.9
平均側壁厚 (μm)	725.7	699.8
最小側壁厚 (μm)	256.5	243.8
最大側壁厚 (μm)	1635.8	1724.7
曇り度 %	2.38	3.43
トップロード@降伏点、N	142	135
引張りヤング弾性率、MPa	2244	1584

10

【0035】

表 3 の結果は、実施例 1 のボトルが、比較例の 2 のボトルと比較して、改良された特性を有していたことを示す。

本明細書に開示した本発明の他の特徴、有利性及び態様は、上記の開示を参照することによって当業者には容易に明らかとなる。この点に関連して、本発明の特定の態様をかなり詳細に記載したが、これらの態様の変更及び修正は、本明細書に記載し特許請求する本発明の精神及び範囲を逸脱することなく行うことができる。

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: lonal Application No
PL 1 / IB2005/052704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L23/10

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)
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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 890 612 A (BOREALIS AG; PCD POLYMERE AG; BOREALIS GMBH) 13 January 1999 (1999-01-13)	1-3,7-9
Y	the whole document	4-6
A	WO 99/41293 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; MARCZINKE, BERND, LOTHAR; JONES, PETER, JOHN,) 19 August 1999 (1999-08-19)	1-3,7-9
Y	cited in the application page 18, line 31 - page 18, line 43	4-6
A	WO 2004/033509 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC; PIERINI, PETER, E; HARE, MARIE, L; BOSYNA) 22 April 2004 (2004-04-22)	1-9
	the whole document	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2005

Date of mailing of the international search report

14/12/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Golde, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2005/052704

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/IB2005 /052704

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: -

The unclear expression "minirandom copolymer" used in Claims 1 and 7 is ignored in the search.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB2005/052704

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0890612	A	13-01-1999	AT 294837 T CZ 9802157 A3 US 6077907 A	15-05-2005 15-12-1999 20-06-2000
WO 9941293	A	19-08-1999	DE 19805329 A1 EP 1053265 A1 JP 2002503735 T US 6733717 B1	12-08-1999 22-11-2000 05-02-2002 11-05-2004
WO 2004033509	A	22-04-2004	AU 2003277288 A1 EP 1554319 A1	04-05-2004 20-07-2005

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 2 9 K 23/00	(2006.01)	B 2 9 K 23:00	
B 2 9 L 22/00	(2006.01)	B 2 9 L 22:00	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 ブラゼル, ティモシー・シー

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 1 1 , ニューアーク, ブリドル・ブルック・レイン 5 2

(72)発明者 ロベソン, レロイ・ヴィ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 , ホッケシン, ファラデイ・ロード 5 1 2

F ターム(参考) 3E033 AA01 BA15 BA16 BB01 CA18 FA03 GA02

4F071 AA20 AA20X AA81 AA88 AF14 AF20 AF30 AH05 BB06 BC04

4F208 AA11C AA11H AA11K AB08 AG07 AR06 LA02 LA04 LB01 LG28

LH06 LN12 LN29

4J002 BB11W BB11X BB14W BB14X BB15W BB15X BB17W BB17X GG01

4J015 DA05 DA07