

(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2004-524409

(P2004-524409A)

(43) 公表日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 23/00

C08K 5/156

F I

C08L 23/00

C08K 5/156

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2002-572992 (P2002-572992)
 (86) (22) 出願日 平成14年1月22日 (2002.1.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年8月18日 (2003.8.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/001713
 (87) 国際公開番号 W02002/074284
 (87) 国際公開日 平成14年9月26日 (2002.9.26)
 (31) 優先権主張番号 09/785,824
 (32) 優先日 平成13年2月16日 (2001.2.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500524682
 ミリケン・アンド・カンパニー
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州
 29303 スパータンバーグ、ミリケン
 ・ロード 920
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100122345
 弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3, 4-ジメチルジベンジリデンソルビトールおよびp-メチルジベンジリデンソルビトールを
 含んでなるポリオレフィン添加剤組成物

(57) 【要約】

2種の異なるポリオレフィン透明および核剤、すなわちビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの特定の組み合わせが提供される。このような組み合わせは、驚くべきことに、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール単独よりも優れ、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールと同等若しくは優れた、改良された透明および結晶化温度をポリプロピレン物品または組成物に与える。これら化合物のこのような組み合わせは、ポリオレフィンの性質、例えばポリプロピレンの透明化および核形成を改良するための新しい添加剤の使用を可能にする。本発明の組み合わせは、あらゆるポリオレフィン組成物、好ましくはポリプロピレンに導入され得、ポリオレフィン組成物はあらゆる形状または形態に成形される。本発明の化合物の組み合わせを用いたポリオレフィンプラスチックの製造方法も提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール両者の組み合わせを含んでなるポリオレフィン添加剤組成物。

【請求項 2】

該組み合わせは、組み合わせ全体に基づいて5~95質量%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよび95~5質量%のビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールからなる請求項1に記載のポリオレフィン添加剤組成物。

【請求項 3】

該組み合わせは、組み合わせ全体に基づいて10~90質量%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよび90~10質量%のビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールからなる請求項2に記載のポリオレフィン添加剤組成物。 10

【請求項 4】

該組み合わせは、組み合わせ全体に基づいて10~80質量%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよび90~20質量%のビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールからなる請求項3に記載のポリオレフィン添加剤組成物。

【請求項 5】

該組み合わせは、組み合わせ全体に基づいて10~75質量%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよび90~25質量%のビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールからなる請求項3に記載のポリオレフィン添加剤組成物。 20

【請求項 6】

該組み合わせは、組み合わせ全体に基づいて20~50質量%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよび80~50質量%のビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールからなる請求項3に記載のポリオレフィン添加剤組成物。

【請求項 7】

さらに、少なくとも1種の感覚受容性改良添加剤を含む請求項1に記載のポリオレフィン添加剤組成物。

【請求項 8】

さらに、少なくとも1種の感覚受容性改良添加剤を含む請求項2に記載のポリオレフィン添加剤組成物。 30

【請求項 9】

さらに、少なくとも1種の感覚受容性改良添加剤を含む請求項3に記載のポリオレフィン添加剤組成物。

【請求項 10】

さらに、少なくとも1種の感覚受容性改良添加剤を含む請求項4に記載のポリオレフィン添加剤組成物。

【請求項 11】

さらに、少なくとも1種の感覚受容性改良添加剤を含む請求項5に記載のポリオレフィン添加剤組成物。

【請求項 12】

さらに、少なくとも1種の感覚受容性改良添加剤を含む請求項6に記載のポリオレフィン添加剤組成物。 40

【請求項 13】

請求項1に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 14】

請求項2に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 15】

請求項3に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 16】

請求項4に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。 50

【請求項 17】

請求項 5 に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 18】

請求項 6 に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 19】

請求項 7 に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 20】

請求項 8 に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 21】

請求項 9 に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

10

【請求項 22】

請求項 10 に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 23】

請求項 11 に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 24】

請求項 12 に記載の添加剤組成物を含んでなる固体ポリオレフィン物品。

【請求項 25】

該ポリオレフィン is 少なくとも 1 種のポリプロピレンを含んでなる請求項 13 に記載の固体ポリオレフィン物品。

【請求項 26】

20

該ポリプロピレンはポリプロピレンのランダムコポリマーを含んでなる請求項 25 に記載の固体ポリオレフィン物品。

【請求項 27】

該ランダムコポリマーは少なくともいくらかのエチレン含量を示す請求項 26 に記載の固体ポリオレフィン物品。

【請求項 28】

該ポリオレフィン is 少なくとも 1 種のポリプロピレンを含んでなる請求項 19 に記載の固体ポリオレフィン物品。

【請求項 29】

該ポリプロピレンはポリプロピレンのランダムコポリマーを含んでなる請求項 28 に記載の固体ポリオレフィン物品。

30

【請求項 30】

該ランダムコポリマーは少なくともいくらかのエチレン含量を示す請求項 29 に記載の固体ポリオレフィン物品。

【請求項 31】

ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物を少なくとも 1000 ppm 含んでなるポリオレフィン核剤組成物であって、該核剤組成物は、比較ポリオレフィン物品における結晶化開始温度よりも高い結晶化開始温度を対象ポリオレフィン物品に与える(但し、比較ポリオレフィン物品は、同じポリオレフィン組成を有するが唯一のポリオレフィン核剤成分としてビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールを含み、該唯一のポリオレフィン核剤成分の濃度は、対象ポリオレフィン物品内のポリオレフィン核剤混合物の合計濃度と等しい)核剤組成物。

40

【請求項 32】

ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物を少なくとも 1000 ppm 含んでなるポリオレフィン核剤組成物であって、該核剤組成物は、比較ポリオレフィン物品における結晶化ピーク温度よりも高い結晶化ピーク温度を対象ポリオレフィン物品に与える(但し、比較ポリオレフィン物品は、同じポリオレフィン組成を有するが唯一のポリオレフィン核剤成分としてビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールを含み、該唯一のポリオレフィン核剤成分の濃度は、対象ポリオレフィン物品内のポリオレフィン核剤混合物の合計濃度と等しい)核剤組成

50

物。

【請求項 3 3】

ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物を少なくとも1000ppm含んでなるポリオレフィン透明剤組成物であって、該透明剤組成物は、ASTMスタンダード・テスト・メソッドD1003-61により測定して、比較ポリオレフィン物品におけるヘイズ値よりも低いヘイズ値を対象ポリオレフィン物品に与える(但し、比較ポリオレフィン物品は、同じポリオレフィン組成を有するが唯一のポリオレフィン透明剤成分としてビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールを含み、該唯一のポリオレフィン透明剤成分の濃度は、対象ポリオレフィン物品内のポリオレフィン透明剤混合物の合計濃度と等しい)透明剤組成物。

10

【請求項 3 4】

ポリオレフィンに核を形成する方法であって、

(a)ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの組み合わせを少なくとも1000ppm含んでなる核剤組成物を供給し、

(b)ポリオレフィンを供給し、

(c)工程(a)の該組成物と工程(b)のポリオレフィンを混合し、

(d)工程(c)で得た混合物を溶融し、

(e)工程(d)で得た溶融混合物を冷却する

工程からなる方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2種の異なるポリオレフィン透明および核剤、すなわちビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの特定の組み合わせに関する。このような組み合わせは、驚くべきことに、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール単独よりも優れ、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール単独と同等若しくは優れた、改良された透明および結晶化温度をポリプロピレン物品または組成物に与える。これら化合物のこのような組み合わせは、ポリオレフィンの性質、例えばポリプロピレンの透明化および核形成を改良するための新しい添加剤の使用を可能にする。本発明の組み合わせは、あらゆるポリオレフィン組成物、好ましくはポリプロピレンに導入され得、ポリオレフィン組成物はあらゆる形状または形態に成形される。本発明の化合物の組み合わせを用いたポリオレフィンプラスチックの製造方法も提供される。

30

【背景技術】

【0002】

ジベンジリデンソルビトールアセタール(DBS)、アルキル置換芳香族アルデヒドから合成されるような置換DBS、および関連するアセタールは、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、脱臭剤および制汗剤組成物；炭化水素燃料：廃液、特に有機不純物を含む廃液；並びにペイントにおける核剤、透明剤、ゲル化剤、加工助剤および強度改良剤として有用であることが見出されている。

40

【0003】

これらの化合物は、溶融物を冷却する際にポリオレフィン結晶成長のための核を提供する。特定の科学理論に拘束されるものではないが、DBS化合物は、溶融ポリオレフィン(例えばポリプロピレン)中で、ポリオレフィンの結晶形成に必要とされるより十分に高い温度で、繊維状ネットワークを形成すると考えられる。繊維状ネットワークは、冷却中にポリオレフィンのより秩序だったより早い結晶化を生じさせるサイトとして機能する。結晶化過程において、ポリマー結晶は、球晶と称されるより大きい上位構造を形成する。球晶寸法がより均一で、好ましくはより小さいほど、光が散乱される可能性が小さくなる。そのようにして、ポリオレフィン物品自体の光透過性を制御することができる。すなわち、

50

DBS化合物は、所望の核形成特性および透明化特性を与えるためにポリオレフィン産業にとって非常に重要である。

【0004】

DBS誘導体化合物は、典型的には、2分子の芳香族アルデヒドと1分子の多価アルコール、例えばキシリトールまたはソルビトールとの縮合反応により調製される。適当な製法の例は、米国特許第3,721,682号明細書 (Murai et al)、米国特許第4,429,140号明細書 (Murai et al)、米国特許第4,562,265号明細書 (Machell)、米国特許第4,902,807号明細書 (Kobayashi et al) および米国特許第5,731,474号明細書 (Scrivensら) に記載されている。これら全ての特許の内容を、参照してここに組み込む。

【0005】

ポリプロピレン用の特定の透明および核剤は、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール(3,4-DMDBS)およびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール(MDBS)を含む。これらの特定化合物およびそれらを含むポリオレフィン、それぞれ米国特許第4,371,645号明細書 (Mahaffey) および同第5,049,605号明細書 (Rekers) に既に記載されている。従って、これら化合物は単独ではポリオレフィン添加剤としてよく知られており、ポリオレフィンにおいて非常に低いヘイズ値(透明剤2000ppmを添加したランダムポリプロピレンコポリマーの射出成型による厚さ50milのブラックにおいて、3,4-DMDBSは約8.0%、MDBSは約10%の低いヘイズ値)を示す。

【0006】

しかしながら、MDBSを透明剤として使用する場合、この化合物はベンズアルデヒドとソルビタール成分に分解して、ベンズアルデヒドが対象とするポリオレフィンから移行するという問題が生じる。そのような場合、悪い臭いおよび味が発生して、対象ポリオレフィンの最終用途が、非食品接触用途に限定されることになる。この問題を解決するために、Milliken & Company は3,4-DMDBSを開発した。この化合物も同様の分解可能性を有しているが、生成するベンズアルデヒドは3,4-ジメチル置換されているので、p-メチルベンズアルデヒドと同じようには官能的特性上の問題を生じない。その結果、3,4-DMDBSは、ポリオレフィン市場における主要な透明剤となったのである。

【0007】

しかしながら、3,4-DMDBSは、製造にコストがかかる。3,4-DMDBSを製造するのに必要なコストは、MDBSの場合より高い。その結果、2つの化合物のいずれかを単独で使用するのと同等のヘイズを示し、よりコストがかからず、しかも許容できるポリオレフィン用透明剤または組成物を開発することが強く望まれている。これまで、3,4-DMDBSを単独で含むそのような組成物のコストを透明化能を犠牲にすることなく下げる為に、3,4-DMDBSの量を少なくするという改良の教示または提案はなかった。3,4-DMDBSとビス(p-クロロベンジリデン)ソルビトールの組み合わせが、特開平8-199003号公報に記載されている。しかしながら、この組み合わせは、官能的特性の点で有害な結果をもたらす。特開平8-32415号公報は、ポリオレフィン添加剤として、MDBSとビス-p-クロロジベンジリデンソルビトールの組み合わせを教示している。やはり、そのような組成物は官能的に問題である。いずれの公報も、3,4-DMDBSとMDBSの組み合わせを記載も示唆もしていない。そのようなポリオレフィン透明化化合物に関連する唯一の別の教示は、ポリオレフィン組成物および物品において独立に使用される化合物として記載していた。従って、よりコストがかからずしかも同等の機能を発揮する、優れた透明剤である3,4-DMDBSを含む透明剤に対する需要が存在している。

【特許文献1】

米国特許第3,721,682号明細書

【特許文献2】

米国特許第4,429,140号明細書

【特許文献3】

米国特許第4,562,265号明細書

【特許文献4】

10

20

30

40

50

米国特許第4,902,807号明細書

【特許文献5】

米国特許第5,731,474号明細書

【特許文献6】

米国特許第4,371,645号明細書

【特許文献7】

米国特許第5,049,605号明細書

【特許文献8】

特開平8 199003号公報

【特許文献9】

特開平8 32415号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明の目的は、単独で優れた透明化能をポリオレフィン物品および組成物について発揮する3,4-DMDBSを含むポリオレフィン透明剤に替わるコストのかからない代替品を提供することである。本発明の別の目的は、3,4-DMDBSおよびMDBSの透明剤組み合わせを含み、10%未満のヘイズ測定値を示すポリオレフィン組成物または物品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

従って、本発明は、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール両者の組み合わせを含んでなるポリオレフィン添加剤組成物を包含する。とりわけ、本発明は、該組み合わせは、組み合わせ全体に基づいて5~95質量%のビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよび95~5質量%のビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールからなるポリオレフィン添加剤組成物を包含する。本発明は、そのような添加剤組成物を含むポリオレフィン、好ましくはポリプロピレンの固体物品も包含する。

【0010】

更に、本発明は、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物を少なくとも1000ppm含んでなるポリオレフィン核剤組成物であって、該核剤組成物は、比較ポリオレフィン物品における結晶化開始温度よりも高い結晶化開始温度を対象ポリオレフィン物品に与える(但し、比較ポリオレフィン物品は、同じポリオレフィン組成を有するが唯一のポリオレフィン核剤成分としてビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールを含み、該唯一のポリオレフィン核剤成分の濃度は、対象ポリオレフィン物品内のポリオレフィン核剤混合物の合計濃度と等しい)核剤組成物をも包含する。

【0011】

また、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物を少なくとも1000ppm含んでなるポリオレフィン核剤組成物であって、該核剤組成物は、比較ポリオレフィン物品における結晶化ピーク温度よりも高い結晶化ピーク温度を対象ポリオレフィン物品に与える(但し、比較ポリオレフィン物品は、同じポリオレフィン組成を有するが唯一のポリオレフィン核剤成分としてビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールを含み、該唯一のポリオレフィン核剤成分の濃度は、対象ポリオレフィン物品内のポリオレフィン核剤混合物の合計濃度と等しい)核剤組成物も包含される。

【0012】

加えて、ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールおよびビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトールの混合物を少なくとも1000ppm含んでなるポリオレフィン透明剤組成物であって、該透明剤組成物は、ASTMスタンダード・テスト・メソッドD1003-

10

20

30

40

50

61により測定して、比較ポリオレフィン物品におけるヘイズ値よりも低いヘイズ値を対象ポリオレフィン物品に与える（但し、比較ポリオレフィン物品は、同じポリオレフィン組成を有するが唯一のポリオレフィン透明剤成分としてビス（p - メチルベンジリデン）ソルビトールを含み、該唯一のポリオレフィン透明剤成分の濃度は、対象ポリオレフィン物品内のポリオレフィン透明剤混合物の合計濃度と等しい）透明剤組成物も包含される。

最後に、本発明は、ポリオレフィンに核を形成する方法であって、（a）ビス（3,4 - ジメチルベンジリデン）ソルビトールおよびビス（p - メチルベンジリデン）ソルビトールの組み合わせを少なくとも1000 ppm含んでなる核剤組成物を供給し、（b）ポリオレフィンを供給し、（c）工程（a）の該組成物と工程（b）のポリオレフィンを混合し、（d）工程（c）で得た混合物を溶融し、（e）工程（d）で得た溶融混合物を冷却する工程からなる方法を包含する。

10

該当する従来技術には、そのような組み合わせ、ポリオレフィン添加剤組成物、そのような組み合わせまたは添加剤組成物を含んでなるポリオレフィン物品、またはそのようなポリオレフィン物品を製造する方法は、記載も示唆もされていない。

【発明の効果】

【0013】

本発明では、基本的に、3,4-DMDBSおよびMDBSを特定の割合で含ませる。両化合物の組み合わせは、上述のようにMDBSを広い範囲の応用および最終用途において使用するのが困難であったので、従来は避けられてきた。そのような化合物を含む受容される透明剤組成物を提供する明らかな能力なしに、最終ユーザーの限られた市場にのみ供給することは、異なる透明剤処方にそのような化合物を配合する広い試みを妨害するものである。ポリオレフィン透明処方ににおけるそのような新規な化合物の組み合わせの効果を研究する要求または必要性なしに、そのような潜在的な混合物を製造し、分析することは、重要視されていなかった。

20

【0014】

しかしながら、3,4-DMDBSの単独使用に替わる低コストの代替品を供給することに対する要求、さらに対象ポリオレフィン中で、MDBSの分解を防止し、分解酸または他の酸化体を中和するある種の化合物および/または分解により生じた遊離ベンズアルデヒドを掃去する化合物の入手可能性に伴い、官能的特性の問題に伴う上記の困難さを回避する可能性によって、より広い最終用途市場、特に非食品接触用途におけるMDBSのより広範な使用が可能になり得る。しかしながら、MDBS含有ポリオレフィンにおける官能的特性の可能な改良は、かなり制限される。なぜなら、分解による生じた大量のベンズアルデヒドを掃去するには、相当量の余分の固体を対象ポリオレフィン中に存在させなければならないからである。そのような添加は、対象ポリオレフィン中での固体を増加させると対象組成物の透明性およびコストに必ず影響を与えるので、問題である。従って、あらゆるMDBSを含むポリオレフィンは、この透明用化合物を用いてヘイズと官能的特性問題を同時に低下させることが困難であるという広く知られた理由から、今なお問題を有する。そこで、相乗的に活性な透明剤として本発明の3,4-DMDBSとMDBSの組み合わせを開発することは、透明化されたポリオレフィン産業において非常に重要である。

30

【0015】

上記のように、意外なことに、そのような透明剤の混合物はポリオレフィンにおいて相乗的に透明化効果を発揮することが見出されたのである。後記表2に示すように、ランダムコポリマー（RCP）について、例えば、約2000 ppmの3,4-DMDBSは、約8%のヘイズ測定値を与え、MDBSは2000 ppmにおいて約10%のヘイズ値を与える（いずれも、射出成型されたRCPの50 milブラックについての例）。2種の化合物を、例えば約1500 ppmの3,4-DMDBSと約500 ppmのMDBSとを混合することにより、得られるヘイズ値は約8.4%になる（MDBS単独よりもかなり低い）。さらに、約1600 ppmのMDBSと約400 ppmの3,4-DMDBSの混合物では、約7.9%のヘイズ値が得られる。従って、MDBSは3,4-DMDBSに比べてかなり高いヘイズ値を示すものの、2種の異なる化合物を組み合わせると、驚くべきことに、3,4-DMDBSについての値に匹敵するヘイズ値が得られる。

40

50

【 0 0 1 6 】

このような結果は、これまで通常認識されてきた経験とは異なる。例えば、上述のように、ただし特定の科学理論に拘束されることを意図しないが、ポリオレフィン中のDBS化合物は、溶融ポリマーを冷却する際に、ポリオレフィン結晶成長のための核サイトの繊維状ネットワークを形成すると思われる。3,4-DMDBSのみにより形成されたネットワークは、低ヘイズ値を与える標準的な小さい球晶サイズであるように見えることに一致する。MDBSにより形成されたネットワークは、より大きい平均球晶サイズを生じ、従って高いヘイズ値を生じる。本明細書に記載の全てのヘイズ値は、 ± 0.25 ヘイズ単位の標準偏差を有することに注意されたい。

【 0 0 1 7 】

ヘイズ値はある透明剤の有効性を決定するのに重要な測定値であるが、そのような剤により発揮され、ポリオレフィンの最終製品に移行される他の特性も、重要である。例えば、結晶化は、溶融したポリオレフィン/DBS組成物から固体を形成するのに必要な時間を決定するために重要である。結晶化速度は、一般的に、結晶化過程の開始を決定する結晶化開始温度、および結晶化速度が最大である温度を規定する結晶化ピーク温度を記録することにより定量化される。結晶化開始温度および結晶化ピーク温度の両方が、ポリマー試料中で生じている結晶化過程の指標である。最終製品を形成するのに必要な時間を短縮するために、また、ポリオレフィンに最も有効な核形成を生じさせるために、添加される最良のDBS化合物類は、必ずしもそうではないが、最も高い結晶化ピーク温度および最も高い結晶化開始温度を与えるであろう。

【 0 0 1 8 】

例えば、RCP中の3,4-DMDBSが示す結晶化温度は、RCP中のMDBSが示す結晶化温度（114.1から112.9）より完全に高い。すなわち、特定の科学理論に拘束されることを意図しないが、3,4-DMDBSを用いると、それが示すより高い結晶化温度の故に、ポリプロピレン結晶がより容易にかつ速く形成されるように見える。しかしながら、（混合系では）3,4-DMDBSの添加が、MDBS単独から生じるヘイズを低減するのみならず、結晶化ピーク温度および開始温度の両方を高くする。初期の3,4-DMDBSにより形成される繊維状ネットワークは、MDBSのネットワークとは異なるポリオレフィンの球晶サイズ結晶を見掛け上形成するようであるから、混合透明剤系によれば、ポリオレフィン結晶の配列はより無秩序になるであろうことが予測される。3,4-DMDBS単独使用により生じるヘイズと同様であることは、ポリオレフィンの結晶成長が実質的に均一のままであることを示唆している。このような結果は、核形成され透明化されたポリオレフィンについての一般的な理解からは予測することが非常に困難である。

【 0 0 1 9 】

上記の結晶化開始温度についても同様の現象が生じる。RCP中で、MDBSは2000ppmの量で約117.1の結晶化開始温度を示し、3,4-DMDBSは、やはりRCP中2000ppmの量で約118.6の結晶化開始温度を示す。これら2種の化合物の組み合わせを用いると、結晶化開始温度は、驚くべきことに、ほぼ119の高温レベルに上昇する。本明細書に記載の結晶化開始温度は、 ± 0.1 の標準誤差を含む。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 0 】

すなわち、5～95質量%のMDBSと95～5質量%の3,4-DMDBS（両者合計で100%）の組成物は、特に対象のポリオレフィン、好ましくはポリプロピレンに配合した場合、上記のような非常に予測困難な利点を与えることが見出された。好ましくは、このような組み合わせは、好ましくは10～90質量%のMDBSと90～10質量%の3,4-DMDBS、より好ましくは20～90質量%のMDBSと80～10質量%の3,4-DMDBS、更に好ましくは25～90質量%のMDBSと75～10質量%の3,4-DMDBS、最も好ましくは約50～80質量%のMDBSと50～20質量%の3,4-DMDBSからなる。このような組み合わせは、他の成分、例えば基礎ポリオレフィン、並びに下記で詳細に説明する他の化合物または配合物を含む添加剤パッケージ組成物に配合され得る。このような本発明の組み合わせ、および本

10

20

30

40

50

発明の組み合わせを含む組成物は、標準的なポリオレフィン添加剤形状のいかなる種類（例えば粉末、小球、凝集体、液状分散体など）でも存在し得る。基本的に、このような形状は、ブレンダー、凝塊形成、圧縮および／または押出しにより、そのような組み合わせおよび組み合わせを含む組成物から形成することができる。

【0021】

対象ポリオレフィン中の核剤化合物の組み合わせの合計濃度は、約1000～4000ppm、好ましくは約1000～3500ppm、より好ましくは1200～3000ppm、更に好ましくは1500～3000ppm、最も好ましくは1500～2200ppmである。

【0022】

本発明の混合物を含む基本組成物中に所望により使用される添加剤は、可塑剤、帯電防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、および他の同様に標準的なポリオレフィン熱可塑性添加物を包含し得る。他の添加剤もこの組成物中に存在してよく、とりわけ注目されるのは、酸化防止剤、帯電防止化合物、香料、酸中和剤などである。特に、本発明の組み合わせ、それを含む組成物およびそれを含んでなるポリオレフィン最終製品に配合されるMDBSの量を増すので、ある種の官能的特性改良添加剤を添加することが考えられる。「官能的特性改良添加剤」という用語は、（ポリオレフィン、並びに可能ならMDBS及び／又は3,4-DMDBSの両方の分解を防止するための）酸化防止剤、（認め得る量の残留酸がDBS化合物を攻撃する能力を抑制するための）酸中和剤、（悪い味または臭いのベンズアルデヒドが対象ポリオレフィンの表面へ移行するのを防止するための、例えばヒドラジド、ヒドラジンなどの）ベンズアルデヒド掃去剤を包含することを意図している。このような化合物および処方 10 20 は、そのような必要とされる官能的特性改良を達成するために、いかなる量でも添加することができる。しかしながら、その量は、対象ポリオレフィン自体のヘイズに認め得るほどの影響を与えてはならない。従って、全ポリオレフィン成分の約20～2000ppm程度のより少ない量が望ましい。

【0023】

ポリオレフィンまたはポリオレフィン樹脂は、少なくとも1種のポリオレフィン化合物を含むあらゆる物質を包含することを意図している。好ましい例には、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブチレン、およびこれらのブレンドまたはコポリマーが包含され、密度は高くても低くてもよい。熱可塑性樹脂は、この技術分野において周知であり、十分に加熱した場合に溶融するが、（金型を用いずに）十分に冷却した場合に先の形状ではない固体状態を維持するポリマー物質を意味する。 30

【0024】

核化ポリオレフィンには、例えば、医療機器（例えば、注射器、静脈点滴用容器、採血用器具）；パイプおよびチューブ；標準的な貯蔵容器；食品包装材；液体容器（例えば、飲料、医薬品、シャンプーなどの容器）；衣料ケース；マイクロ波照射可能物品；棚；キャビネットドア；機械部品；自動車部品；並びに核化の効果が有利であるあらゆる物品として使用することが意図されるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

本発明の核剤および／または透明剤組成物は、上記ポリオレフィン物品処方において使用した場合、結晶化開始温度、結晶化ピーク温度およびヘイズ値を改良する能力に関して、ビス（p-メチルベンジリデン）ソルビトールを単独で核剤および／または透明剤として（本発明の核剤および／または透明剤組成物合計と）同じ濃度で同じポリオレフィン物品処方に用いた場合よりも優れているということによっても、定義することができる。本明細書において「同じポリオレフィン物品処方」という用語は、本発明の組成物と比較するポリオレフィン物品を製造するのに使用されるのと同じ基礎ポリオレフィン含有物を意味し、同じプロセスパラメータ（例えば、溶融温度、成型機バレル温度、冷却速度および温度など）により調製される。この用語が全く同一のポリオレフィン物品自体を意味するものではないことは、当業者なら容易に理解できるであろう。すなわち、同じベースポリオレフィン含有物であるが唯一の核剤／透明剤添加剤としてビス（p-メチルベンジリデン）ソルビトールを用いた標準的ポリオレフィン物品処方に比べ（但し、比較ポリオレフィ 40 50

ン物品中の唯一のポリオレフィン核剤成分の濃度は、本発明のポリオレフィン物品内のポリオレフィン透明剤混合物の合計濃度と等しい)、本発明の組成物は、上昇した結晶化開始温度および結晶化ピーク温度並びに低下したヘイズ値を与える

【実施例】

【0026】

以下に、3,4-DMDBSおよびMDBSの混合物を含む特に好ましい添加剤組成物、並びにそのような混合物を含むポリオレフィン物品の実施例を示す。

【0027】

本発明のDBS混合物の製造

各DBS混合物は、以下に示す割合で粉末状で物理的に混合されたDBS化合物の粉末からなっていた。DBSはジベンジリデンソルビトールを、EDBSはビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトールを、TDBSは1,3;2,4-ビス(5',6',7',8'-テトラヒドロ-2-ナフチリデン)ソルビトールを示す。

【0028】

【表1】

実施例	3,4-DMDBS (ppm)	MDBS (ppm)	DBS (ppm)	EDBS (ppm)	TDBS (ppm)
1	1750	250	0	0	0
2	1500	500	0	0	0
3	1250	750	0	0	0
4	1000	1000	0	0	0
5	750	1250	0	0	0
6	600	1400	0	0	0
7	500	1500	0	0	0
8	400	1600	0	0	0
9	300	1700	0	0	0
10	250	1750	0	0	0
11	200	1800	0	0	0
12	100	1900	0	0	0
13	1250	1250	0	0	0
14(比較)	2000	0	0	0	0
15(比較)	0	2000	0	0	0
16(比較)	1000	0	1000	0	0
17(比較)	500	0	1500	0	0
18(比較)	0	0	2000	0	0
19(比較)	1000	0	0	1000	0
20(比較)	400	0	0	1600	0
21(比較)	0	0	0	2000	0
22(比較)	0	1250	0	0	1250
23(比較)	0	0	0	0	2500
24(比較)	2500	0	0	0	0
25(比較)	0	2500	0	0	0

【0029】

本発明のDBS混合物を含む透明化ポリプロピレンの製造

対象ポリプロピレンの1kgバッチを下記配合に従って製造した：

成分	量
ポリプロピレンランダムコポリマーフレーク（3%エチレン）	1 0 0 0 g
Irganox(登録商標)1010（主酸化防止剤）（Ciba製）	5 0 0 ppm
Irgafos(登録商標)168（副酸化防止剤）（Ciba製）	1 0 0 0 ppm
ステアリン酸カルシウム(酸掃去剤)	8 0 0 ppm
透明剤または組成物	(上記量)

【0030】

ベース樹脂（ランダムコポリマー、以下「RCP」と記す。）および全添加剤を秤量し、次いで、Welex 強力ミキサーにより1600 rpmで1分間ブレンドした。全てのサンプルを、Killion 単軸押出機により約204 から232 の温度勾配の4つの加熱ゾーンを通して熔融混練した。押出機ダイの出口での熔融温度は約246 であった。スクリューは2.54 cmの直径および24:1のL/D比を有していた。熔融ポリマーを60メッシュ（250 μm）スクリーンにより濾過した。次いで、Arburg 25トン射出成型機により対象ポリプロピレンのブラックを作成した。成型機バレルは220 の温度にセットした。ブラックは、鏡面仕上金型（SPI1）から得られる約51 mm×76 mm×1.27 mmの寸法を有していた。金型冷却循環水は25 に制御した。ブラックを室温で24時間熟成した後、ヘイズ値を、BYK Gardner Hazegard Plus を用い、ASTM Standard Test Method D1003-6 "Standard Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics" に従って測定した。

10

20

30

【0031】

インジウムで校正したPerkin-Elmer DSC7 を用いてポリマーの結晶化ピーク温度および結晶化開始温度を測定した。各ポリオレフィン/DBS混合組成物を、20 /分の速度で60 から220に加熱して、熔融組成物を調製し、ピーク温度で2分間保持した。そこから、20 /分の速度で、開始温度である60 に達するまで温度を下げた。ポリマーの結晶化ピーク温度は、発熱結晶化におけるピーク温度として測定した。結晶化過程が始まる温度を示すポリマーの結晶化開始温度は、Perkin-Elmer Pyris 3.81 ソフトウェアのデフォルトセッティングを用いて計算した。以下の表に、表1の混合物を用いて調製したブラックについてのヘイズ値および結晶化温度を記載する（アスタリスクは、当該サンプルでは測定しなかったことを示す）。

【0032】

【表2】

実施例	ヘイズ値	結晶化ピーク温度	結晶化開始温度
1	8.0	113.6℃	118.1℃
2	8.4	113.6℃	117.9℃
3	8.3	113.7℃	118.1℃
4	7.9	113.7℃	118.2℃
5	8.0	114.2℃	118.8℃
6	8.0	114.0℃	118.9℃
7	8.1	113.9℃	118.9℃
8	7.9	113.9℃	118.8℃
9	8.2	113.7℃	118.5℃
10	8.3	113.6℃	118.3℃
11	8.4	113.6℃	118.1℃
12	8.7	113.1℃	117.3℃
13	7.0	*	*
14(比較)	8.0	114.1℃	118.6℃
15(比較)	10.1	112.9℃	117.1℃
16(比較)	12.2	112.6℃	116.8℃
17(比較)	13.8	111.4℃	115.3℃
18(比較)	21.5	109.2℃	112.5℃
19(比較)	11.1	113.3℃	117.7℃
20(比較)	12.0	112.6℃	117.2℃
21(比較)	12.7	113.5℃	118.2℃
22(比較)	9.1	*	*
23(比較)	6.9	*	*
24(比較)	6.9	*	*
25(比較)	8.3	*	*

10

20

【0033】

個々のDBS化合物ではなく本発明のDBS混合物を用いて製造したブラックは、最終物品中に安価なMDBSを添加したことにより低コストで、同等のヘイズ値および結晶化温度を示した。

30

【0034】

本発明を具体的に説明したが、当業者なら、本発明の範囲から逸脱することなく本発明の変更または改変を加えることができる。従って、本発明の範囲は、特許請求の範囲によってのみ決められるべきである。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
26 September 2002 (26.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/074284 A1

- (51) International Patent Classification: A61K 9/14
- (21) International Application Number: PCT/US02/01713
- (22) International Filing Date: 22 January 2002 (22.01.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/785,824 16 February 2001 (16.02.2001) US
- (71) Applicant: MILLIKEN & COMPANY [US/US]; 920 Milliken Road, Spartanburg, SC 29303 (US).
- (72) Inventors: LAKE, David, K., Jr.; 144 Henson Street, Spartanburg, SC 29307 (US). MEHL, Nathan A.; 253 Preston Drive, Moore, SC 29369 (US). KOCHANOWICZ, Christopher Thomas; 1395 Flatwood Rd., Spartanburg, SC 29303 (US).
- (74) Agent: PARKS, William S.; Milliken & Company, Legal Department (M-495), 920 Milliken Road, Spartanburg, SC 29303 (US).
- (81) Designated States (*national*): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/074284 A1

(54) Title: POLYOLEFIN ADDITIVE COMPOSITION COMPRISING 3,4-DIMETHYL DIBENZYLIDENE SORBITOL AND P-METHYL DIBENZYLIDENE SORBITOL

(57) Abstract: A specific combination of two different polyolefin clarifying and nucleating agents, namely 3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol and p-methyldibenzylidene sorbitol is provided. Such a combination surprisingly provides improved clarification and crystallization temperatures to polypropylene articles and formulations, better than bis-p-methyldibenzylidene sorbitol alone and equivalent or better than 3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol. Such a combination of compounds thus permits the utilization of a new additive for the purpose of modifying polyolefin properties, such as polypropylene clarification and nucleation. The inventive combination may be introduced within any polyolefin composition, again preferably polypropylene, which may then be molded into any shape or form. A method of producing a polyolefin plastic utilizing the inventive combination of compounds is also provided.

WO 02/074284

PCT/US02/01713

1

**POLYOLEFIN ADDITIVE COMPOSITION COMPRISING 3,4-DIMETHYL
DIBENZYLIDENE SORBITOL AND *p*-METHYL DIBENZYLIDENE SORBITOL**

Field of the Invention

This invention relates to a specific combination of two different polyolefin clarifying and nucleating agents, namely bis-3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol and bis-*p*-methyldibenzylidene sorbitol. Such a combination surprisingly provides improved clarification and crystallization temperatures to polypropylene articles and formulations, better than bis-*p*-methyldibenzylidene sorbitol alone and equivalent or better than 3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol alone. Such a combination of compounds thus permits the utilization of a new additive for the purpose of modifying polyolefin properties, such as polypropylene clarification and nucleation. The inventive combination may be introduced within any polyolefin composition, again preferably polypropylene, which may then be molded into any shape or form. A method of producing a polyolefin plastic utilizing the inventive combination of compounds is also provided.

Background of the Prior Art

Dibenzylidene sorbitol acetals ("DBS"), substituted DBS, such as can be made with alkyl substituted aromatic aldehydes, and related acetals have found utility as nucleating agents, clarifying agents, gelling agents, processing aids, and strength modifiers in polyolefin resins, polyester resins, deodorant, and antiperspirant compositions; hydrocarbon fuels; waste liquids, especially those containing organic impurities; and paint.

Such compounds are utilized to provide nucleation sites for polyolefin crystal growth during cooling of a molten formulation. Without being limited to one specific scientific theory, it is believed that DBS compounds form fibrous networks within the molten polyolefin (such as polypropylene) at a temperature well above that required for polyolefin crystal formation. The fibrous networks appear to act as sites for more ordered and faster polyolefin crystallization during cooling. During the process of crystallization, polymer

WO 02/074284

PCT/US02/01713

2

crystals organize into larger superstructures which are referred to as spherulites. The more uniform, and preferably smaller, the spherulite size, the reduced possibility for light to be scattered. In such a manner, optical opacity of the polyolefin article itself can be controlled. Thus, DBS compounds are very important to the polyolefin industry in order to provide such desired nucleation and clarification properties.

DBS derivative compounds are typically prepared by the condensation reaction of two moles of an aromatic aldehyde with one mole of a polyhydric alcohol, such as xylitol or sorbitol. Examples of suitable processes may be found in Murai et al., U.S. 3,721,682; Murai et al., U.S. 4,429,140; Machell, U.S. 4,562,265; Kobayashi et al., U.S. 4,902,807; and Scrivens et al., U.S. Patent 5,731,474. All of these references are hereby incorporated by reference in their entirety.

Specific clarifying and nucleating agents for polyolefins include bis-3,4-dimethyldibenzylidene sorbitol (3,4-DMDBS) and bis-p-methyldibenzylidene sorbitol (MDBS). These specific compounds and polyolefins containing such compounds have been taught previously in U.S. Pat. Nos. 4,371,645 to Mahaffey and 5,049,605 to Rekers, respectively. Such compounds are thus individually well known as polyolefin additives and exhibit excellent low haze measurements within polyolefins (as low as about 8.0% for 3,4-DMDBS and about 10% for MDBS in random polypropylene copolymer injection molded 50 mil thick plaques having 2000 ppm of clarifier added).

However, there are drawbacks from utilizing MDBS as a clarifying agent since degradation of such a compound into the benzaldehyde and sorbitol components creates a problem with migration of such benzaldehydes from the target polyolefin. In such a situation, foul odors and tastes are generated such that the target polyolefin is limited in its end-use function to non-food contact applications. To combat this, Milliken & Company developed 3,4-DMDBS. Such a compound appears to suffer from the same type of degradation possibilities; however, the resultant benzaldehyde, being 3,4-dimethyl substituted, does not create the same organoleptic problems as its p-methylbenzaldehyde counterpart. As a result, 3,4-DMDBS has become the primary clarifying agent throughout the polyolefin market.

Unfortunately, though, 3,4-DMDBS is relatively expensive to manufacture. The manufacturing costs required to produce 3,4-DMDBS are above those for MDBS. As a result, there remains a great desire to develop a more cost-effective, yet acceptable clarifying agent or composition for polyolefins which exhibits similar haze results as either of the two

WO 02/074284

PCT/US02/01713

3

compounds individually. To date, there has been no teaching or fair suggestion for any such improvements to lower the amount of 3,4-DMDBS in order to reduce the costs of such a composition solely comprising such a polyolefin clarifying agent without sacrificing clarification ability. There does exist a combination of 3,4-DMDBS with bis(*p*-chlorobenzylidene) sorbitol in Japanese Application Hei 8[1996]-199003 to Kobayashi; however, such a composition provides deleterious results from an organoleptic perspective. Japanese Application Hei 8[1996]-32415, also to Kobayashi, teaches a combination of MDDBS with bis-*p*-chlorodibenzylidene sorbitol as a polyolefin additive as well. Again, organoleptics are problematic with such a composition. Neither teaching shows or fairly suggests the combination of 3,4-DMDBS and MDDBS. The only other teachings concerning such polyolefin clarifying compounds have been as individually utilized compounds within polyolefin compositions and articles, as noted above. Thus, there remains a desire to provide a more cost-effective but similarly performing clarifying agent comprising the excellent clarifier 3,4-DMDBS.

Objects of the Invention

Therefore, an object of the invention is to provide a lower cost alternative to a polyolefin clarifier containing 3,4-DMDBS alone exhibiting excellent clarifying capabilities for the same polyolefin articles and compositions. Another object of the invention is to provide a polyolefin composition or article exhibiting a haze measurement of below 10% comprising a clarifying combination of 3,4-DMDBS and MDDBS.

Accordingly, this invention encompasses a polyolefin additive composition comprising a combination of both bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(4-methylbenzylidene) sorbitol. More specifically, this invention encompasses such a combination consisting of from 5 to 95% by weight of the total combination of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and from 5 to 95% by weight of the total combination of bis(4-methylbenzylidene) sorbitol. Finished solid articles of polyolefins, such as, preferably, though not necessarily, polypropylene, comprising such an additive composition are also contemplated within this invention. Furthermore, such an invention is also defined and thus encompasses a polyolefin nucleator composition comprising at least 1000 ppm of a mixture of compounds, wherein said compounds are bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(*p*-

WO 02/074284

PCT/US02/01713

4

methylbenzylidene) sorbitol, wherein said polyolefin nucleator composition provides a crystallization onset temperature within a target polyolefin article formulation above the crystallization onset temperature provided for a comparative polyolefin article comprising the same polyolefin formulation but comprising bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol as its sole polyolefin nucleator component, wherein the concentration of said sole polyolefin nucleator component within said comparative polyolefin article is equivalent to the total concentration of the polyolefin nucleator mixture within said target polyolefin article. Also contemplated is a polyolefin nucleator composition comprising at least 1000 ppm of a combination of compounds, wherein said compounds are bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol, wherein said polyolefin nucleator composition provides a peak crystallization temperature within a target polyolefin article formulation above the peak crystallization temperature provided for a comparative polyolefin article comprising the same polyolefin formulation but comprising bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol as its sole polyolefin nucleator component, wherein the concentration of said sole polyolefin nucleator component within said comparative polyolefin article is equivalent to the total concentration of the polyolefin nucleator mixture within said target polyolefin article. Further contemplated is a polyolefin clarifier composition comprising at least 1000 ppm of a combination of nucleator compounds, wherein said compounds are bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol, wherein said polyolefin clarifier composition provides a haze measurement within a target polyolefin article formulation below the haze measurement provided for a comparative polyolefin article comprising the same polyolefin formulation but comprising bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol as its sole polyolefin clarifier component, wherein such haze measurements are made in accordance with ASTM Standard Test Method D1003-61, and wherein the concentration of said sole polyolefin nucleator component within said comparative polyolefin article is equivalent to the total concentration of the polyolefin nucleator mixture within said target polyolefin article. The importance of and definitions of such crystallization onset temperatures, peak crystallization temperatures, and haze measurements are discussed in greater detail below. Lastly, the invention encompasses a method of nucleating a polyolefin comprising the steps of (a) providing a nucleator composition comprising at least 1000 ppm of a combination of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(4-methylbenzylidene) sorbitol; (b) providing a polyolefin formulation; (c) mixing said composition of step "a" with the polyolefin of step "b"; (d) melting said resultant

WO 02/074284

PCT/US02/01713

5

mixture of step "c"; and allowing said molten mixture of step "d" to cool. Nowhere within the pertinent prior art is such a combination, polyolefin additive composition, polyolefin articles comprising such combinations and additives compositions, or methods of producing polyolefin articles taught or fairly suggested.

Detailed Description of the Invention

The invention thus comprises basically both 3,4-DMDBS and MDBS in specific proportions. The combination of both compounds has been avoided in the past, as noted above, due to the difficulties in utilizing MDBS in a large range of applications and end-uses. Without the apparent ability to provide an acceptable clarifier composition including such a compound, the possibility of servicing only a limited market of end-users has thwarted widespread attempts of incorporating such a compound within different clarifying formulations. Without the desire or need to investigate the effects of such an inventive combination of compounds within a polyolefin clarifying formulation, production and analyses of such potential mixtures have been deemphasized.

However, with the need to provide lower cost alternatives to 3,4-DMDBS alone, as well as the availability of certain types of compounds to prevent MDBS degradation, neutralize degrading acids and other oxidants, and/or compounds which scavenge free degraded benzaldehyde, all within the target polyolefin, the potential for avoiding the aforementioned difficulties with organoleptic issues may potentially permit more widespread use of MDBS within a broader market of end-uses, particularly non-food contact applications. Such potential organoleptic improvements for MDBS containing polyolefins is rather limited, however, since the necessity of scavenging large amounts of degraded benzaldehydes requires the presence of an appreciable amount of extra solids within the target polyolefin itself. Such an addition is problematic since the increase in solids within the target polyolefin invariably affects the clarity and cost of the target formulation. Thus, polyolefins comprising all MDBS are still problematic on a widespread basis due to the difficulties in reducing haze and organoleptic problems simultaneously with such clarifying compounds. Hence, the development of the inventive combination of 3,4-DMDBS and MDBS as a synergistically active clarifying agent is of great importance within the clarified polyolefin industry.

As noted above, surprisingly, it has now been found that such a mixture of clarifiers exhibits a synergistic clarifying effect in polyolefin. As noted in TABLE 2, below, for

WO 02/074284

PCT/US02/01713

6

random copolymer (RCP), for example, about 2000 ppm of 3,4-DMDBS provides a haze measurement of about 8% and MDBS at 2000 ppm of about 10% (all within, as one example, 50 mil plaques of injection molded RCP). By mixing the two compounds, for example, to about 1500 ppm 3,4-DMDBS and about 500 ppm MDBS, the resultant haze measurement is about 8.4% (much lower than for MDBS alone). Furthermore, a mixture of about 1600 ppm MDBS with about 400 ppm 3,4-DMDBS provides a haze measurement of about 7.9%. Thus, even though MDBS exhibits an appreciably higher haze measurement than 3,4-DMDBS, surprisingly the combination of the two different compounds provides a comparable haze result for 3,4-DMDBS alone.

Such a result is against commonly accepted practice. For example, as noted above, and without intending to be bound to any specific scientific theory, it appears that the DBS compound within a polyolefin appears to provide a fibrous network of nucleation sites for polyolefin crystal growth during cooling of the molten polymer. The network formed by 3,4-DMDBS alone accords what appears to be standard small spherulite sizes for low haze measurements. The network formed by MDBS produces larger average spherulite sizes, thereby producing high haze measurements. It is noted that all haze measurements noted herein include a standard deviation of ± 0.25 haze units.

Although haze is an important measurement to determine the effectiveness of certain clarifying agents, other characteristics exhibited by such agents, and transferred to the final polyolefin product are of great interest as well. For instance, crystallization is important in order to determine the time needed to form a solid from the molten polyolefin/DBS composition. The rate of crystallization is typically quantified by reporting the onset crystallization temperature, which defines the beginning of the crystallization process, and the peak crystallization temperature, which defines the temperature where the crystallization rate is highest. Both the onset crystallization temperature and the peak crystallization temperature are indicative of the crystallization process occurring in a polymer sample. In order to reduce the amount of time needed to form the final product, as well as to provide the most effective nucleation for the polyolefin, the best DBS compounds added will most likely, though not necessarily, also provide the highest peak crystallization temperature and the highest onset crystallization temperature.

The crystallization temperature exhibited by 3,4-DMDBS in RCP, for example, is greater than an entire degree above that for MDBS in RCP (114.1°C to 112.9°C). Thus,

WO 02/074284

PCT/US02/01713

7

without intending to be bound to any specific scientific theory, it appears that the polypropylene crystals form more readily and quickly with 3,4-DMDBS due to the higher crystallization temperature exhibited thereby. However, (in the mixed systems) the addition of amounts of 3,4-DMDBS appear not only not to reduce the haze results from MDBS alone, but also increase both the peak crystallization and onset crystallization temperatures. It would be expected that the arrangement of polyolefin crystals would be more haphazard with a mixed clarifier system since the fibrous networks formed by the initial 3,4-DMDBS would seemingly produce different spherulite size crystals of polyolefin than would the MDBS network. Again, this appears not to be the case in this instance. The similarity in haze results to 3,4-DMDBS alone suggests that the polyolefin crystal growth remains uniform in effect. Such results are, again, highly unexpected in view of common understandings of nucleated and clarified polyolefins.

A similar phenomenon occurs with regard to the aforementioned crystallization onset temperatures. MDBS exhibits, in RCP, a crystallization onset temperature of about 117.1°C at 2000 ppm, and 3,4-DMDBS exhibits, also in RCP at 2000 ppm, a crystallization onset temperature of about 118.6°C. With a combination of these two additives, the crystallization onset temperature is increased, surprisingly, to a level as high as almost 119°C. All crystallization and onset temperatures listed herein include a statistical error of $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Thus, it has been found that a composition of from 5-95% by weight of MDBS and from 5-95% by weight of 3,4-DMDBS, with a total of 100% for both components, provides the highly unexpected benefits as noted above, particularly when incorporated within a target polyolefin, preferably polypropylene. Preferably, such a mixture is from about 10-90% by weight MDBS and from about 10-90% by weight of 3,4-DMDBS; more preferably, about 20-90% by weight of MDBS and from about 10-80% by weight of 3,4-DMDBS; still more preferably, 25-90% MDBS, and 10-75% 3,4-DMDBS, and most preferably about 50-80% MDBS and about 20-50% 3,4-DMDBS. Such a combination may be incorporated within an additives package composition including other components, including, base polyolefin, and other compounds and formulations noted below in greater detail. Such an inventive combination, and compositions comprising such an inventive combination, may be present in any type of standard polyolefin additive form, including, without limitation, powder, prill, agglomerate, liquid suspension, and the like. Basically, any form may be exhibited by such a combination or composition including such combination made from blending, agglomeration,

WO 02/074284

PCT/US02/01713

8

compaction, and/or extrusion. The total concentration of the inventive combination of nucleator compounds within the target polyolefin may be anywhere from about 1000 ppm to about 4000 ppm; preferably such a concentration is from about 1000 ppm to about 3500 ppm; more preferably is from about 1200 ppm to about 3000 ppm; still more preferably is from about 1500 ppm to about 3000 ppm; and most preferably from about 1500 ppm to about 2200 ppm.

Optional additives within the base composition comprising this inventive mixture may include plasticizers, antistatic agents, stabilizers, ultraviolet absorbers, and other similar standard polyolefin thermoplastic additives. Other additives may also be present within this composition, most notably antioxidants, antistatic compounds, perfumes, acid neutralizers, and the like. In particular, it is contemplated that certain organoleptic improvement additives be added for the purpose of permitting increased amounts of MDDBS to be incorporated within the inventive combination, compositions thereof, and end-product polyolefin comprising such. The term "organoleptic improvement additive" is intended to encompass such compounds and formulations as antioxidants (to prevent degradation of both the polyolefin and possibly the target MDDBS and/or 3,4-DMDBS), acid neutralizers (to prevent the ability of appreciable amounts of residual acids from attacking the DBS compounds), and benzaldehyde scavengers (such as hydrazides, hydrazines, and the like, to prevent the migration of foul tasting and smelling benzaldehydes to the target polyolefin surface). Such compounds and formulations can be added in any amounts in order to provide such organoleptic improvements as needed. However, the amounts should not appreciably affect the haze results for the target polyolefin itself. Thus, lower amounts on the order of from about 20 ppm to about 2,000 ppm of the total polyolefin component are desired.

The term polyolefin or polyolefin resin is intended to encompass any materials comprised of at least one polyolefin compound. Preferred examples include polypropylene, polyethylene, polybutylene, and any blends or copolymers thereof, whether high or low density in composition. The term thermoplastic is well known in the art to mean a polymeric material which will melt upon exposure to sufficient heat but will retain its solidified state, but not prior shape (without use of a mold), upon sufficient cooling. The nucleated polyolefin is intended to be utilized as, for instance and not by limitation, medical devices, such as

WO 02/074284

PCT/US02/01713

9

syringes, intravenous supply containers, and blood collection apparati; pipes and tubes; standard storage containers; food packages; liquid containers, such as for drinks, medicines, shampoos, and the like; apparel cases; microwaveable articles; shelves; cabinet doors; mechanical parts; automobile parts; and any article where the effects of nucleation may be advantageous.

The inventive nucleator and/or clarifier compositions are also defined in terms of their ability to provide improved crystallization onset temperatures, peak crystallization temperatures, and haze measurements within polyolefin article formulations above such quantifiable properties available through the sole utilization of bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol as a nucleator and/or clarifier within the same polyolefin article formulation and at the same total concentration as the inventive nucleator combination, as noted above. The term "same polyolefin article formulation" in this context intended to define the same base polyolefin content as used to produce the comparable polyolefin articles with the inventive compositions incorporated therein, including the same manufacturing process parameters (e.g., melting temperatures, molder barrel temperatures, cooling rates and temperatures, and the like). It would be well appreciated by the ordinarily skilled artisan that such a term does not connote the same exact polyolefin article itself. Thus, in comparison with standard polyolefin article formulations of the same base polyolefin content but with bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol as the sole nucleating/clarifying additive, the inventive compositions provide increased crystallization onset temperatures and peak crystallization temperatures and decreased haze measurements where the concentration of the sole polyolefin nucleator component a comparative polyolefin article is equivalent to the total concentration of the polyolefin nucleator mixture within the inventive target polyolefin article.

Preferred Embodiments of the Invention

Examples of particularly preferred additive compositions comprising mixtures of 3,4-DMDBS and MDBS as well as polyolefin articles comprising such mixtures are presented below.

Production of Inventive DBS Mixtures

The specific DBS mixtures were comprised of powders of the individual DBS compounds which were then mixed together physically in powder form in the proportions

WO 02/074284

PCT/US02/01713

10

listed below. DBS, itself, indicates dibenzylidene sorbitol; EDBS indicates bis(*p*-ethylbenzylidene) sorbitol; and TDBS indicates 1,3,2,4-bis(5', 6', 7', 8'-tetrahydro-2-naphthylidene) sorbitol.

TABLE 1
Proportions Of Inventive DBS Mixtures

<u>Ex.</u>	<u>3,4-DMDBS (ppm)</u>	<u>MDBS (ppm)</u>	<u>DBS (ppm)</u>	<u>EDBS (ppm)</u>	<u>TDBS (ppm)</u>
1	1750	250	0	0	0
2	1500	500	0	0	0
3	1250	750	0	0	0
4	1000	1000	0	0	0
5	750	1250	0	0	0
6	600	1400	0	0	0
7	500	1500	0	0	0
8	400	1600	0	0	0
9	300	1700	0	0	0
10	250	1750	0	0	0
11	200	1800	0	0	0
12	100	1900	0	0	0
13	1250	1250	0	0	0
(Comparatives)					
14	2000	0	0	0	0
15	0	2000	0	0	0
16	1000	0	1000	0	0
17	500	0	1500	0	0
18	0	0	2000	0	0
19	1000	0	0	1000	0
20	400	0	0	1600	0
21	0	0	0	2000	0
22	0	1250	0	0	1250
23	0	0	0	0	2500
24	2500	0	0	0	0
25	0	2500	0	0	0

Production of Clarified Polypropylene with the Inventive DBS Mixtures

One kilogram batches of target polypropylene were produced in accordance with the following table:

WO 02/074284

PCT/US02/01713

11

POLYPROPYLENE COMPOSITION TABLE

<u>Component</u>	<u>Amount</u>
Polypropylene random copolymer flake (3% ethylene)	1,000 g
Irganox® 1010, Primary Antioxidant (from Ciba)	500 ppm
Irgafos® 168, Secondary Antioxidant (from Ciba)	1000 ppm
Calcium Stearate, Acid Scavenger	800 ppm
Clarifying compounds or compositions	as noted

The base resin (random copolymer, hereinafter "RCP") and all additives were weighed and then blended in a Welex high-intensity mixer for 1 minute at about 1600 rpm. All samples were then melt compounded on a Killion single screw extruder at a ramped temperature from about 204° to 232°C through four heating zones. The melt temperature upon exit of the extruder die was about 246°C. The screw had a diameter of 2.54 cm and a length/diameter ratio of 24:1. Upon melting the molten polymer was filtered through a 60 mesh (250 micron) screen. Plaques of the target polypropylene were then made on an Arburg 25 ton injection molder. The molder barrel was set at a temperature of 220°C. The plaques had dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm made from a mirror-polished mold (SPI 1). The mold cooling circulating water was controlled at a temperature of 25°C. After allowing the plaques to age for 24 hours at room temperature, haze values were measured according to ASTM Standard Test Method D1003-61 "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics" using a BYK Gardner Hazegard Plus.

A Perkin-Elmer DSC7 calibrated with indium was used to measure the peak crystallization temperature and the onset crystallization temperature of the polymer. The specific polyolefin/DBS mixture composition was heated from 60°C to 220°C at a rate of 20°C per minute to produce a molten formulation and held at the peak temperature for 2 minutes. At that time, the temperature was then lowered at a rate of 20°C per minute until it reached the starting temperature of 60°C. The peak crystallization temperature of the polymer was thus measured as the peak maximum during the crystallization exotherm. The onset crystallization temperature of the polymer, which indicates the temperature at the beginning of the crystallization process, was calculated using the default settings of Perkin Elmer's Pyris 3.81 software.

WO 02/074284

PCT/US02/01713

12

The following Table lists the haze values and crystallization temperatures for the plaques prepared with the mixtures of TABLE 1 (an asterisk indicates no measurements were taken for those samples):

TABLE 2

Haze Values and Crystallization and Onset Temperatures for Inventive Plaques

Plaque # (TABLE 1)	Haze Value	Peak Crystallization Temp.	Onset Crystallization Temp.
1	8.0	113.6°C	118.1°C
2	8.4	113.6°C	117.9°C
3	8.3	113.7°C	118.1°C
4	7.9	113.7°C	118.2°C
5	8.0	114.2°C	118.8°C
6	8.0	114.0°C	118.9°C
7	8.1	113.9°C	118.9°C
8	7.9	113.9°C	118.8°C
9	8.2	113.7°C	118.5°C
10	8.3	113.6°C	118.3°C
11	8.4	113.6°C	118.1°C
12	8.7	113.1°C	117.3°C
13	7.0	*	*
(Comparatives)			
14	8.0	114.1°C	118.6°C
15	10.1	112.9°C	117.1°C
16	12.2	112.6°C	116.8°C
17	13.8	111.4°C	115.3°C
18	21.5	109.2°C	112.5°C
19	11.1	113.3°C	117.7°C
20	12.0	112.6°C	117.2°C
21	12.7	113.5°C	118.2°C
22	9.1	*	*
23	6.9	*	*
24	6.9	*	*
25	8.3	*	*

The plaques produced with the inventive DBS mixtures, rather than the individual DBS compounds themselves, thus exhibited comparable haze measurements and crystallization temperatures, all at a lower cost due to the added amount of less expensive MDDBS within the final article.

WO 02/074284

PCT/US02/01713

13

Having described the invention in detail it is obvious that one skilled in the art will be able to make variations and modifications thereto without departing from the scope of the present invention. Accordingly, the scope of the present invention should be determined only by the claims appended hereto.

WO 02/074284

PCT/US02/01713

14
Claims

That which is claimed is:

1. A polyolefin additive composition comprising a combination of both bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol.
2. The polyolefin additive composition of Claim 1 wherein said combination consists of from 5 to 95% by weight of the total combination of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and from 5 to 95% by weight of the total combination of bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol.
3. The polyolefin additive composition of Claim 2 wherein said combination consists of from 10 to 90% of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and from 10 to 90% of bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol by weight of the total combination.
4. The polyolefin additive composition of Claim 3 wherein said combination consists of from 10 to 80% of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and from 20 to 90% of bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol by weight of the total combination.
5. The polyolefin additive composition of Claim 2 wherein said combination consists of from 10 to 75% of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and from 25 to 90% of bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol by weight of the total combination.
6. The polyolefin additive composition of Claim 2 wherein said combination consists of from 20 to 50% of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and from 50 to 80% of bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol by weight of the total combination.
7. The polyolefin additive composition of Claim 1 further comprising at least one organoleptic improvement additive.
8. The polyolefin additive composition of Claim 2 further comprising at least one organoleptic improvement additive.

WO 02/074284

PCT/US02/01713

15

9. The polyolefin additive composition of Claim 3 further comprising at least one organoleptic improvement additive.
10. The polyolefin additive composition of Claim 4 further comprising at least one organoleptic improvement additive.
11. The polyolefin additive composition of Claim 5 further comprising at least one organoleptic improvement additive.
12. The polyolefin additive composition of Claim 6 further comprising at least one organoleptic improvement additive.
13. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 1.
14. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 2.
15. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 3.
16. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 4.
17. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 5.
18. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 6.
19. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 7.
20. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 8.
21. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 9.
22. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 10.

WO 02/074284

PCT/US02/01713

16

23. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 11.
24. A solid polyolefin article comprising the additive composition of Claim 12.
25. The solid polyolefin article of Claim 13 wherein said polyolefin comprises at least polypropylene.
26. The solid polyolefin article of Claim 25 wherein said polypropylene is a random copolymer of polypropylene.
27. The solid polyolefin article of Claim 26 wherein said random copolymer exhibits at least some ethylene content.
28. The solid polyolefin article of Claim 19 wherein said polyolefin comprises at least polypropylene.
29. The solid polyolefin article of Claim 28 wherein said polypropylene is a random copolymer of polypropylene.
30. The solid polyolefin article of Claim 29 wherein said random copolymer exhibits at least some ethylene content.
31. A polyolefin nucleator composition comprising at least 1000 ppm of a mixture of compounds, wherein said compounds are bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol, wherein said polyolefin nucleator composition provides a crystallization onset temperature within a target polyolefin article formulation above the crystallization onset temperature provided for a comparative polyolefin article comprising the same polyolefin formulation but comprising bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol as its sole polyolefin nucleator component, wherein the concentration of said sole polyolefin nucleator component within said comparative polyolefin article is equivalent to the total concentration of the polyolefin nucleator mixture within said target polyolefin article.

WO 02/074284

PCT/US02/01713

17

32. A polyolefin nucleator composition comprising at least 1000 ppm of a combination of compounds, wherein said compounds are bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol, wherein said polyolefin nucleator composition provides a peak crystallization temperature within a target polyolefin article formulation above the peak crystallization temperature provided for a comparative polyolefin article formulation comprising the same polyolefin article formulation but comprising bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol as its sole polyolefin nucleator component, wherein the concentration of said sole polyolefin nucleator component within said comparative polyolefin article is equivalent to the total concentration of the polyolefin nucleator mixture within said target polyolefin article.

33. A polyolefin clarifier composition comprising at least 1000 ppm of a combination of nucleator compounds, wherein said compounds are at least bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol, wherein said polyolefin clarifier composition provides a haze measurement within a target polyolefin article formulation below the haze measurement provided for a comparative polyolefin article comprising the same polyolefin formulation but comprising bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol as its sole polyolefin clarifier component, wherein such haze measurements are made in accordance with ASTM Standard Test Method D1003-61, and wherein the concentration of said sole polyolefin nucleator component within said comparative polyolefin article is equivalent to the total concentration of the polyolefin nucleator mixture within said target polyolefin article.

34. A method of nucleating a polyolefin comprising the steps of:

- (a) providing a nucleator composition comprising at least 1000 ppm of a combination of bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol and bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol;
- (b) providing a polyolefin formulation;
- (c) mixing said composition of step "a" with the polyolefin of step "b";
- (d) melting said resultant mixture of step "c"; and
- (e) allowing said molten mixture of step "d" to cool.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/01713																					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : A61K 9/14 US CL : 424/486 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) U.S. : 424/486 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5,856,385 A (MEHRER et al) 05 January 1999 (05.01.99), abstract, column 2, lines 1-8 and 22-27, column 3, lines 15-42 and claims 5 and 9.</td> <td>1, 7-25 and 28</td> </tr> <tr> <td>---</td> <td></td> <td>1-26, 28, 29 and 34</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 911 365 A1 (MCCULLOUGH) 28 April 1999 (28.04.99), claims 1, 7 and 9, page 3, lines 25-27, page 4, lines 22-27, page 3 line 30 to page 4 and line 18.</td> <td>1 and 7-25</td> </tr> <tr> <td>---</td> <td></td> <td>1-34</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,856,385 A (MEHRER et al) 05 January 1999 (05.01.99), abstract, column 2, lines 1-8 and 22-27, column 3, lines 15-42 and claims 5 and 9.	1, 7-25 and 28	---		1-26, 28, 29 and 34	Y			X	EP 0 911 365 A1 (MCCULLOUGH) 28 April 1999 (28.04.99), claims 1, 7 and 9, page 3, lines 25-27, page 4, lines 22-27, page 3 line 30 to page 4 and line 18.	1 and 7-25	---		1-34	Y		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	US 5,856,385 A (MEHRER et al) 05 January 1999 (05.01.99), abstract, column 2, lines 1-8 and 22-27, column 3, lines 15-42 and claims 5 and 9.	1, 7-25 and 28																					
---		1-26, 28, 29 and 34																					
Y																							
X	EP 0 911 365 A1 (MCCULLOUGH) 28 April 1999 (28.04.99), claims 1, 7 and 9, page 3, lines 25-27, page 4, lines 22-27, page 3 line 30 to page 4 and line 18.	1 and 7-25																					
---		1-34																					
Y																							
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																							
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"P" 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</td> </tr> <tr> <td>"B" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"G" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"P" 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	"B" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"G" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"P" 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																						
"B" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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																						
"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)	"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																						
"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"G" document member of the same patent family																						
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																							
Date of the actual completion of the international search 23 April 2002 (23.04.2002)		Date of mailing of the international search report 07 JUN 2002																					
Name and mailing address of the ISA/US Comptroller of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20531 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Blessing Fubara Telephone No. 703-308-0196																					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,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,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 デイビッド・ケイ・レイク・ジュニア

アメリカ合衆国 2 9 3 0 7 サウス・カロライナ州スパータンバーグ、ヘンソン・ストリート 1 4 4 番

(72)発明者 ネイサン・エイ・メール

アメリカ合衆国 2 9 3 6 9 サウス・カロライナ州ムーア、プレストン・ドライブ 2 5 3 番

(72)発明者 クリストファー・トーマス・コチャノウィッツ

アメリカ合衆国 2 9 3 0 3 サウス・カロライナ州スパータンバーグ、フラットウッド・ロード 1 3 9 5 番

F ターム(参考) 4J002 BB001 BB121 BB141 EL106 EL107 FD206 FD207 GB01 GC00 GG01
GG02 GM00