(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2006-507145
(P2006-507145A)
(43)公表日　平成18年3月2日(2006.3.2)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B32B 27/32	(2006.01)	B32B	27/32	E	3E033
B29C 41/04	(2006.01)	B29C	41/04		4F100
B29C 41/22	(2006.01)	B29C	41/22		4F205
B32B 1/02	(2006.01)	B32B	1/02		4J002
C08L 23/00	(2006.01)	C08L	23/00		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 23 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-552692 (P2004-552692)
(86)(22)出願日　平成15年11月20日 (2003.11.20)
(85)翻訳文提出日　平成17年5月18日 (2005.5.18)
(86)国際出願番号　PCT/EP2003/013049
(87)国際公開番号　WO2004/045849
(87)国際公開日　平成16年6月3日 (2004.6.3)
(31)優先権主張番号　02079876.5
(32)優先日　平成14年11月21日 (2002.11.21)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　504469606
トータル・ペトロケミカルズ・リサーチ・フエリユイ
ベルギー・ビー－７１８１セネフ（フエリユイ）・ゾーヌアンデユストリエルシー
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　マツイール，エリク
ベルギー・ビー－７１８０セネフ・アベニユードラモトバラフ５２
(72)発明者　オブライエン，グレゴリー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１９３３５ダウニングタウン・ブルツクホロードライブ１０２

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層回転成形

(57)【要約】
本発明は回転成形で製造した多層品を開示し、これは、ａ）ポリオレフィン（ＰＯ）またはこれの混合物を４０から１００重量％および官能化ポリオレフィン（ＦＰＯ）またはポリオレフィン以外の物（ＮＰＯ）にグラフト化したブロック共重合体形態のＰＯ（ＰＯ－ｇ－ＮＰＯ）を６０から０重量％含んで成る組成物から作られたポリオレフィン（ＰＯ）が基になった層である層Ａ、ｂ）層ＡのＰＯとは異なるＰＯまたはＮＰＯまたはこれらの混合物、場合によりＦＰＯまたは（ＰＯ－ｇ－ＮＰＯ）を含んで成る層Ｂ、ｃ）場合により、層Ａの重合体とは異なりかつ層Ｂの重合体と同様または異なる重合体から作られていて層Ａおよび／または層Ｂに隣接して位置しそしてこれが存在する時には層Ａおよび／または層Ｂに対して良好な接着性を示しかつ層Ａと層Ｂの混合物ではないことを特徴とする層Ｃを含んで成る。本発明は、また、そのような製品を製造する方法も開示する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
回転成形で作られた多層品であって、
ａ）－ポリオレフィン（ＰＯ）またはこれの混合物を４０から１００重量％、および
－官能化ポリオレフィン（ＦＰＯ）またはポリオレフィン以外の物（ＮＰＯ）にグラフト化したブロック共重合体形態のＰＯ（ＰＯ－ｇ－ＮＰＯ）を６０から０重量％、
含んで成る組成物から作られたポリオレフィン（ＰＯ）が基になった層である層Ａ、
ｂ）－層ＡのＰＯとは異なるＰＯまたはＮＰＯまたはこれらの混合物、
－場合によりＦＰＯまたは（ＰＯ－ｇ－ＮＰＯ）、
を含んで成る層Ｂ、
ｃ）場合により、層Ａの重合体とは異なりかつ層Ｂの重合体と同様または異なる重合体から作られていて層Ａおよび／または層Ｂに隣接して位置しそしてこれが存在する時には層Ａおよび／または層Ｂに対して良好な接着性を示しかつ層Ａと層Ｂの混合物ではないことを特徴とする層Ｃ、
を含んで成る多層品。
【請求項２】
層Ａがチーグラー・ナッタまたはメタロセンが基になった触媒系を用いて作られたポリエチレンまたはポリプロピレンである請求項１記載の多層品。
【請求項３】
層Ａがメタロセン製造ポリエチレンを７５から１００重量％と官能化ポリエチレンを２５から０重量％含んで成る請求項１または請求項２記載の多層品。
【請求項４】
前記メタロセン触媒の成分がビス（テトラヒドロインデニル）またはビス（ｎ－ブチル－シクロペンタジエニル）である請求項３記載の多層品。
【請求項５】
層Ａがプロピレンのアイソタクティックもしくはシンジオタクテックホモ重合体または共重合体を７５から１００重量％と官能化ポリプロピレンを２５から０重量％含んで成る請求項１または請求項２記載の多層品。
【請求項６】
層Ｂが１種以上のアミノ酸および／または１種以上のジアミンの塩または混合物の縮合の結果としてもたらされたポリアミド、またはジアミンポリアミド、またはコポリアミド、またはポリオレフィンとポリアミドの混合物、または発泡したポリアミド、または衝撃改質ポリアミドから選択されるポリアミドを７５から１００重量％と官能化ポリオレフィン（ＦＰＯ）またはポリオレフィン－グラフト－ポリアミドブロック共重合体を２５から０重量％含んで成る請求項１記載の多層品。
【請求項７】
前記官能化ポリオレフィンが酸もしくは無水物またはエポキシ官能を反応性単位として有しかつ前記ポリオレフィンが２種以上の共重合用単量体を用いて作られた共重合体であってもよい請求項１～６のいずれか１項記載の多層品。
【請求項８】
層Ａがポリエチレンもしくはポリプロピレンと官能化ポリオレフィンを含んで成る組成物でありそして層Ｂがポリアミドまたは例えば酸、無水物、アルコール、アミンまたはエポキシなどから選択される官能基を含有するフルオロポリマーを含んで成る請求項１～７のいずれか１項記載の多層品。
【請求項９】
層Ｂが熱可塑性ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレートなど、または液晶重合体、またはフルオロポリマーもしくは官能基含有フルオロポリマー、またはポリカーボネート、またはアクリル系、またはポリアミド、または芳香族もしくは脂肪族ポリケトン、またはポリエーテルケトン、またはポリエチレンビニルアルコール、またはポリフェニレンスルフィド、およびそれら自身もしくはそれらと他の

重合体とのアロイであり、前記ＮＰＯが反応性種または結合を形成し得る末端基を有することを特徴とする請求項１～８のいずれか１項記載の多層品。
【請求項１０】
各層の厚みが少なくとも０．５ｍｍである請求項１～９のいずれか１項記載の多層品。
【請求項１１】
請求項１から１０のいずれか１項記載の回転成形多層品を製造する方法であって、層Ａが層Ａと層Ｂの間およびそれと任意の３番目の層との接着力を与えるように各層に必要な材料をワンショットで供給することによる方法。
【請求項１２】
層Ａが外側層でポリエチレン組成物でありそして層Ｂが内側層でポリアミドまたはポリフッ化ビニリデンまたは官能基含有フルオロポリマーである回転成形２層品を製造する請求項１１記載の方法であって、
ａ）ポリエチレンを７０から９８重量％と官能化ポリエチレンを３０から２重量％含んで成っていて１４５℃未満の融点を示すポリエチレン組成物を準備し、
ｂ）少なくとも１４５℃の融点を示すポリアミドもしくはポリフッ化ビニリデンもしくは官能性フルオロポリマーを準備し、
ｃ）前記２種類の樹脂を物理的に混合し、
ｄ）段階ｃ）の混合物を回転成形機に供給して回転下に保持し、
ｅ）回転成形品を回収する、
段階を含んで成るが、前記ポリエチレン組成物の粒子直径（ＤＰＥ）と前記ポリアミドもしくはポリフッ化ビニリデンもしくはフルオロポリマーの粒子直径（ＤＰＡ）の比率ＤＰＥ／ＤＰＡが最大限で２：３でありかつ前記ポリエチレン組成物の融点の方がもう一方の重合体の融点より少なくとも１５℃低いようにする方法。
【請求項１３】
層Ａが外側層でＰＥとＦＰＯまたは（ＰＯ－ｇ－ＮＰＯ）を含んで成るポリエチレン組成物でありそして層Ｂが内側層でポリアミドまたはＰＶＤＦまたは官能基含有フルオロポリマーである請求項１から１０のいずれか１項記載の回転成形２層品を製造する方法であって、
ａ）層Ａ用のポリエチレン組成物を準備し、
ｂ）前記層Ａを充分に溶融させる目的でピーク内部空気温度（ＰＩＡＴ）を層Ａの前記組成物が溶融する温度より１５から５０℃高い温度にまで上昇させ、
ｃ）ドロップボックスを用いて層Ｂ用の組成物を添加し、
ｄ）前記層Ｂを充分に溶融させる目的でＰＩＡＴを層Ｂの前記組成物が溶融する温度を超える温度にまで上昇させ、
ｅ）前記樹脂を固化させる目的で冷却を散水で行ない、
ｆ）回転成形品を回収する、
段階を含んで成る方法。
【請求項１３】
燃料用タンク、化学品用タンクまたは油圧タンクとして用いる目的で請求項１から１０のいずれか１項記載の回転成形多層品から作られたタンク。
【請求項１４】
請求項１から１０のいずれか１項記載の回転成形品を固化させる時に起こる収縮隙間を減少させる目的で散水冷却を使用する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は回転成形（ｒｏｔａｔｉｏｎａｌ　ｍｏｕｌｄｉｎｇ）で製造した多層品（ｍｕｌｔｉｌａｙｅｒ　ａｒｔｉｃｌｅ）の分野に関する。
【背景技術】
【０００２】

回転成形（ｒｏｔｏｍｏｕｌｄｉｎｇ）市場で用いられる重合体の８０％以上をポリエチレンが占めている。それはポリエチレンが加工中の熱劣化に卓越して耐えること、粉砕が容易なこと、流動性が良好なことおよび低温衝撃特性（ｌｏｗ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　ｉｍｐａｃｔ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ）を有することが理由である。

【０００３】

回転成形は簡単なものから複雑な中空プラスチック製品を製造する目的で用いられる。これは多様な材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミドまたはポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）などの成形で用いられ得る。好適には、線状の低密度ポリエチレンが用いられる（例えば非特許文献１に開示されているように）。

【０００４】

回転成形では一般にチーグラー・ナッタ（Ｚｉｅｇｌｅｒ－Ｎａｔｔａ）触媒を用いて作られたポリエチレンが用いられるが、メタロセンで製造した（ｍｅｔａｌｌｏｃｅｎｅ－ｐｒｏｄｕｃｅｄ）ポリエチレンの方が望ましい、と言うのは、それらは狭い分子量分布を示すことから衝撃特性がより良好でありかつ加工中のサイクル時間を短くすることができるからである。

【０００５】

従来技術のメタロセンを用いて作られたポリエチレン（非特許文献１を参照）は収縮および反りの度合が高いと言った欠点を有しかつある用途では自然状態で白色であると言った欠点も有する。

【０００６】

回転成形ではまた可塑弾性重合体（ｐｌａｓｔｏｅｌａｓｔｏｍｅｒｉｃ）組成物、例えば特許文献１に記述されている如き組成物も用いられ得るが、複雑な混合および加硫工程段階を必要とする。

【０００７】

１種類のみの単量体を用いた「１槽」重合方法で作られた重合体アロイ（ｐｏｌｙｍｅｒ　ａｌｌｏｙｓ）［制御されたいろいろな微細構造の鎖を伴う半結晶性ポリオレフィン配列（ｓｅｑｕｅｎｃｅｓ）を含有］を回転成形で用いることが特許文献２に開示されている。そのような重合体アロイの重合では有機金属触媒前駆体とカチオン形成用共触媒（ｃａｔｉｎｏｎｉｃ　ｆｏｒｍｉｎｇ　ｃｏｃａｔａｌｙｓｔｓ）とクロスオーバー剤（ｃｒｏｓｓ－ｏｖｅｒ　ａｇｅｎｔｓ）を含んで成る複雑な触媒系を用いる必要がある。

【特許文献１】米国特許第５，４５７，１５９号

【特許文献２】米国特許第６，１２４，４００号

【非特許文献１】「Ｓｏｍｅ　ｎｅｗ　ｒｅｓｕｌｔｓ　ｏｎ　ｒｏｔａｔｉｏｎａｌ　ｍｏｌｄｉｎｇ　ｏｆ　ｍｅｔａｌｌｏｃｅｎｅ　ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅｓ」、Ｄ．Ａｎｎｅｃｈｉｎｉ、Ｅ．ＴａｋａｃｓおよびＪ．Ｖｌａｃｈｏｐｏｕｌｏｓ、ＡＮＴＥＣ、１巻、２００１

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

従って、最終製品の最終特性を向上させる目的で、同様または異なる材料の２層以上の層を有するように作られた製品を製造することが望まれている。例えば、ポリエチレンが有する受け入れられる食品接触性および品質、例えば低コストおよび低温における良好な衝撃性などとポリアミドが有する良好なバリヤー性（ｂａｒｒｉｅｒ）および温度安定性（ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　ｓｔａｂｉｌｉｔｙ）を組み合わせることができれば、それは望ましいことであり得る。しかしながら、ポリアミドとポリエチレンは接着せず、従って構造的一体性を確保するには結合層（ｂｏｎｄｉｎｇ　ｌａｙｅｒ）または架橋が必要であることが知られている。

【０００９】

従って、そのような欠点を持たない回転成形多層品を製造することが求められている。

【００１０】

本発明の１つの目的は、異なる材料で作られた層間の接着力が良好な回転成形品を製造することにある。

【００１１】

本発明の別の目的は、耐透過性（ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ）および／または耐化学薬品性が良好な回転成形品を製造することにある。

【００１２】

本発明のさらなる目的は、高温における熱安定性が良好な回転成形品を製造することにある。

【００１３】

本発明の更に別の目的は、塗装を容易に行うことができる回転成形品を製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

従って、本発明は、回転成形で製造した多層品を開示し、これは、

ａ．－ポリオレフィン（ＰＯ）またはこれの混合物を４０から１００重量％、および
　－官能化ポリオレフィン（ＦＰＯ）またはポリオレフィン以外の物（ＮＰＯ）にグラフト化したブロック共重合体形態のＰＯ（ＰＯ－ｇ－ＮＰＯ）を６０から０重量％、
含んで成る組成物から作られたポリオレフィン（ＰＯ）が基になった層である層Ａ、

ｂ．－層ＡのＰＯとは異なるＰＯまたはＮＰＯまたはこれらの混合物、
　－場合によりＦＰＯまたは（ＰＯ－ｇ－ＮＰＯ）、
を含んで成る層Ｂ、

ｃ．場合により、層Ａの重合体とは異なりかつ層Ｂの重合体と同様または異なる重合体から作られていて層Ａおよび／または層Ｂに隣接して位置しそしてこれが存在する時には層Ａおよび／または層Ｂに対して良好な接着性を示しかつ層Ａと層Ｂの混合物ではないことを特徴とする層Ｃ、
を含んで成る。

【００１５】

本発明に従う好適な態様では、層Ａおよび層Ｂの中のいずれかの層に官能性もしくはグラフト化ポリオレフィン（ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ　ｏｒ　ｇｒａｆｔｅｄ　ｐｏｌｙｏｌｅｆｉｎ）を存在させることで層Ａと層Ｂの間の接着を生じさせる。

【００１６】

ＦＰＯを用いる場合、このＮＰＯに結合を作り出す反応性種を持たせる。ＰＯ－ｇ－ＮＰＯを用いる場合、ＰＯがＮＰＯ部分と適合するようにする。例えば、ＰＯ－ｇ－ＮＰＯはポリオレフィン－ｇ－ポリアミドであってもよい。

【００１７】

本発明に従う好適な態様で任意の層Ｃを存在させる場合、それを層Ａまたは層Ｂのいずれかに隣接させて位置させるが、層Ａと層Ｂの間には位置させない。

【００１８】

外側層（これは層Ａまたは層Ｂであり得る）は、エチレンおよび／またはプロピレンのホモ重合体または共重合体、および／またはポリアミド、および／または官能性フルオロポリマー（ｆｌｕｏｒｏｐｏｌｙｍｅｒ）および場合により官能化ポリオレフィン（ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌｉｓｅｄ　ｐｏｌｙｏｌｅｆｉｎ）を含んで成る。この記述における共重合体は、ある種の単量体と１種以上の共重合用単量体から生じさせたものである。

【００１９】

層Ａの組成物は好適にはポリエチレン（ＰＥ）またはポリプロピレン（ＰＰ）を含んで成るが、前記ＰＥまたはＰＰはチーグラー・ナッタまたはメタロセンが基になった触媒系を用いて作られたものである。

【００２０】

本製品に通常方法、例えば結合層（ｂｏｎｄｉｎｇ　ｌａｙｅｒ）などで接着力を与える追加的層を含めることも可能である。

【００２１】
本発明に従う好適な態様における１番目の層の組成物は、ポリエチレンまたはアイソタクティックポリプロピレンもしくはシンジオタクテックポリプロピレンを７０から９８重量％、より好適には８０から９５重量％と官能化ポリオレフィンを好適には３０から２重量％、より好適には２０から５重量％含んで成る。
【００２２】
本発明は、また、回転成形多層品を製造する方法も開示し、この方法では、各層に必要な材料の全部をワンショット（ｏｎｅ　ｓｈｏｔ）で供給することで製造を行う。好適には、外側層が層Ａであり、より好適には、それをポリエチレンまたはポリプロピレンから生じさせる。
【００２３】
回転成形方法では直径が最も小さい粒子（微細物）が最も短い時間で鋳型の壁に到達することを観察した。従って、樹脂の形態を異ならせることと樹脂の溶融温度を異ならせることを組み合わせることで回転成形２層品をワンショットで製造することができる。
【００２４】
本発明に従うより好適な態様では、本製品に、外側層がポリエチレンと官能化ポリオレフィンを含んで成る組成物でありそして内側層がポリアミドまたはポリフッ化ビニリデンまたは官能基含有フルオロポリマーを含んで成る２層を持たせる。
【００２５】
本発明は、また、前記２層製品を製造するワンショット方法も開示し、この方法は、
ａ）ポリエチレンを７０から９８重量％と官能化ポリエチレンを３０から２重量％含んで成っていて１４５℃未満の融点を示すポリエチレン組成物を準備し、
ｂ）１４５℃より高い融点を示すポリアミドもしくはポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を準備し、
ｃ）前記２種類の樹脂を物理的に混合し、
ｄ）段階ｃ）の混合物を回転成形機に供給して回転下に保持し、
ｅ）回転成形品を回収する、
段階を含んで成るが、ここでは、前記ポリエチレン組成物の粒子直径（ＤＰＥ）と前記ポリアミドもしくはポリフッ化ビニリデンの粒子直径（ＤＰＡ）の比率ＤＰＥ／ＤＰＡが最大限で２：３でありかつ前記ポリエチレン組成物の融点の方が前記ポリアミドもしくはポリフッ化ビニリデンの融点より少なくとも１５℃低いようにする。
【００２６】
好適には、前記ポリエチレン組成物が示す融点が最大限で１３０℃でありかつ前記ポリアミドもしくはポリフッ化ビニリデンが示す溶融温度が少なくとも１５５℃、より好適には少なくとも１７５℃であるようにする。
【００２７】
前記樹脂は下記の異なる３種類の形態で使用可能である：
－　直径が２から４ｍｍのペレット；
－　直径が２００から１５００ミクロンのミクロペレット；
－　直径が１００から１５００ミクロンの粉末。
前記粒子直径の比率ＤＰＥ／ＤＰＡが好適には最大限で０．５であるようにする。
【００２８】
粒子の大きさを異ならせたことから大きさが最も小さくかつ融点が最も低いポリエチレン組成物の粒子が最初に分離して最初に鋳型に最も低い温度で粘着する。その後、その１番目の層が完全に生じた時点で温度を高くすると、前記ポリアミドもしくはポリフッ化ビニリデンが溶融して前記１番目の層に粘着し始める。
【００２９】
そのような逐次的付着を制御する目的で、温度および粒度分布（ｇｒａｎｕｌｏｍｅｔｒｙ）に加えて、樹脂の他の流動学的特性、例えばメルトインデックス（ｍｅｌｔ　ｉｎｄｅｘ）および粘度などを用いることも可能である。

【００３０】
前記１番目の層に含めるポリプロピレンは、プロピレンのホモ重合体またはランダム共重合体またはブロック共重合体または不均一２相共重合体、好適にはメタロセンを用いて作られたアイソタクティックポリプロピレン（ｍｉＰＰ）またはメタロセンを用いて作られたシンジオタクテックポリプロピレン（ｍｓＰＰ）である。
【００３１】
前記１番目の層に含めるポリエチレンは典型的にエチレンの共重合体である。それはまた発泡したポリエチレンまたは架橋したポリエチレンであってもよい。それは通常のチーグラー・ナッタ触媒系を用いて作られたものであってもよい。それの製造を、好適には、一般式：

$$R''_s(CpR_n)_g(CpR_n)MQ_{3-g} \qquad (I)$$

［式中、
－各Ｃｐは、置換もしくは未置換のシクロペンタジエニル環であり、
－各Ｒは、同一もしくは異なり、水素または炭素原子を１から２０個含有するヒドロカルビル基、例えばアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリールまたはアリールアルキル基などであるか、或は２個の炭素原子が一緒に連結してC_4－C_6環を形成しており、
－Ｒ”は、２個のＣｐ環の間に位置する構造ブリッジであり、
－Ｍは、周期律表のＩＩＩＢ、ＩＶＢ、ＶＢまたはＶＩＢ族の金属であり、
－Ｑは、炭素原子数が１から２０のヒドロカルビル基、例えばアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基など、炭素原子数が１から２０のヒドロカルボキシ基またはハロゲンであり、これは互いに同一もしくは異なっていてもよく、
－ｓは０または１であり、ｇは０、１または２であるが、ｇが０の時にはｓが０であり、ｓが１の時にはｎが４であり、そしてｓが０の時にはｎが５である］
で表されるメタロセン成分を含んで成るメタロセン触媒系を用いて行う。
【００３２】
置換は、シクロペンタジエニル誘導体上の位置のいずれかが水素原子の代わりに置換基を含んで成り得ることを意味する。それは５員のシクロペンタジエニル環の中か或はそれは５員環の外側の環系の中に存在する炭素原子上であってもよい（配位子が例えばインデニル、テトラヒドロインデニルまたはフルオレニルである場合）。
【００３３】
本触媒成分の中の配位子間に存在させるブリッジの種類には特に制限はない。Ｒ”は、典型的に、炭素原子数が１から２０のアルキリデン基、ゲルマニウム基（例えばジアルキルゲルマニウム基）、ケイ素基（例えばジアルキルケイ素基）、シロキサン基（例えばジアルキルシロキサン基）、アルキルホスフィン基またはアミン基を含んで成る。そのようなブリッジ上の置換基は、好適には、炭素数が少なくとも１のヒドロカルビル基、例えば置換もしくは未置換エチレニル基、例えば－CH_2－CH_2－（Ｅｔ）などを含んで成る。最も好適には、Ｒ”はＥｔまたはMe_2Ｓｉである。
【００３４】
Ｑは、好適にはハロゲン、最も好適にはＣｌである。
【００３５】
Ｍは、好適には周期律表のＶＩＢ族の金属、より好適にはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。
【００３６】
そのようなメタロセンが基になった触媒系はメタロセンが基になった触媒成分を数種含んで成っていてもよい。そのようなメタロセンが基になった触媒系に、この上に示したメタロセン触媒成分に加えて、イオン化作用を有していて前記メタロセン触媒成分を活性にし得る１種以上の活性化剤、例えばアルモキサン（ａｌｕｍｏｘａｎｅ）またはホウ素が基になった触媒活性化剤なども含有させる。

【００３７】
加うるに、場合により、１種以上のアルミニウムアルキルを共触媒１種または２種以上として用いることも可能である。
【００３８】
そのような触媒系を不活性な支持体、特に多孔質固体状支持体の上に固定してもよい。そのような支持体材料は好適には微細形態の無機酸化物である。
【００３９】
ポリエチレン用のメタロセン触媒成分は、好適には、ビス（ｎ－ブチル－シクロペンタジエニル）またはビス（インデニル）配位子、より好適にはビス（テトラヒドロインデニル）配位子が基になった成分であり、最も好適には、それはエチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロライドである。
【００４０】
本発明で使用可能なポリエチレンは、典型的に、密度が０．９１０から０．９６０ｇ／ｃｍ^{3}でメルトインデックスＭＩ２が１から２０ｇ／１０分のポリエチレンである。前記密度は標準試験ＡＳＴＭ　Ｄ　１５０５の方法に従って２３℃で測定した密度であり、そして前記メルトフローインデックスＭＩ２は標準試験ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８の方法に従って１９０℃の温度において２．１６ｋｇの荷重下で測定したメルトフローインデックスＭＩ２である。
【００４１】
シンジオタクテックポリプロピレンとしてはシクロペンタジエニル－フルオレニル配位子が好適であり、そしてアイソタクティックポリプロピレンとしてはビスインデニルまたはビス－テトラヒドロインデニルが好適である。
【００４２】
本発明で使用可能なポリプロピレンは、典型的に、メルトフローインデックスＭＩ２が１．５から１００ｇ／１０分のポリプロピレンである。前記メルトフローインデックスＭＩ２は標準試験ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８の方法に従って２３０℃の温度において２．１６ｋｇの荷重下で測定したメルトフローインデックスＭＩ２である。
【００４３】
本発明で使用可能なポリアミドは、
－　１種以上のアミノ酸、例えばアミノカプロン酸、７－アミノヘプタン酸、１１－アミノウンデカン酸および１２－アミノドデカン酸など、または１種以上のラクタム、例えばカプロラクタム、オエナントラクタム（ｏｅｎａｎｔｈｏｌａｃｔａｍ）およびラウリルラクタムなど、
－　１種以上のジアミン、例えばヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、ビス（ｐ－アミノシクロヘキシル）メタンおよびトリメチルヘキサメチレンジアミンなどの塩もしくは混合物と二酸、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカンジカルボン酸など、
の縮合生成物である。
ポリアミドの一例としてＰＡ　６およびＰＡ　６－６を挙げることができる。
【００４４】
また、有利にコポリアミドを用いることも可能である。少なくとも２種類のα，ω－アミノカルボン酸または２種類のラクタムまたは１種類のラクタムと１種類のα，ω－アミノカルボン酸を縮合させる結果としてもたらされるコポリアミドを挙げることができる。また、少なくとも１種のα，ω－アミノカルボン酸（またはラクタム）と少なくとも１種のジアミンと少なくとも１種のジカルボン酸を縮合させる結果としてもたらされるコポリアミドを挙げることも可能である。
【００４５】
そのようなコポリアミドを有利にはＰＡ　６／１２およびＰＡ　６／６－６から選択する。

【００４６】
また、ポリアミドとポリオレフィンの混合物を層Ｂとして用いることも可能である。そのようなポリアミドは本明細書の上に開示した如くである。前記ポリオレフィンは官能化を受けたか或は官能化を受けていないポリオレフィンであってもよいか或は少なくとも１種の官能化ポリオレフィンおよび／または少なくとも１種の非官能化ポリオレフィンの混合物であってもよい。
【００４７】
非官能化ポリオレフィンは、通常、α－オレフィンまたはジオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、１－オクテンまたはブタジエンなどのホモ重合体または共重合体である。
【００４８】
官能化ポリオレフィンは、極性および／または反応性を与える材料をグラフト化または共重合させたポリオレフィンであり、従って、それは隣接する層の性質に依存する。それは、反応性単位（官能性）を含有するα－オレフィン重合体であってもよく、そのような反応性単位は酸、無水物またはエポキシ官能である。例として、不飽和エポキシド、例えば（メタ）アクリル酸グリシジルなど、またはカルボン酸または対応する塩もしくはエステル、例えば（メタ）アクリル酸などか或は別法としてカルボン酸の無水物、例えば無水マレイン酸などをグラフト化または共重合もしくは三元共重合させた前記ポリオレフィンを挙げることができる。
【００４９】
また、より一般的には、アミン末端を有する材料を層Ｂで用いることも可能であり、それらを好適にはポリアミドジアミン（ＰＡジNH_2）から選択する。そのようなポリアミドは、使用する製造方法および／または連鎖制限剤（ｃｈａｉｎ　ｌｉｍｉｔｅｒ）に応じて、酸またはアミン末端基を過剰に有する可能性があるか、或はアルキルまたは他の末端基、例えばアリールなどまたは選択した制限剤の構造に由来する他の何らかの官能をある比率で有する可能性さえある。そのような過剰な酸末端基は二酸である連鎖制限剤に由来する。過剰なアミン末端基は、ジアミンである連鎖制限剤に由来する。第一級アミンである連鎖制限剤を用いると、アルキル末端とアミン末端を有するポリアミド鎖がもたらされる。
【００５０】
名称「ジアミンポリアミド、即ちＰＡジNH_2」は、下記の判断基準を満足させるポリアミドを指す：
－　両側がアミン基（NH_2）で終結している鎖を特定量で有すること、
－　両側がアミン基（NH_2）で終結している鎖の量の方が二酸で終結している鎖（もしあれば）の量よりも多いこと、
－　アミン基の濃度の方が全体として酸基の濃度よりも高いこと、
－　ＰＡジNH_2がジアミンを連鎖制限剤として添加することで得られるか或はジアミンと二酸が基になったポリアミド、例えばＰＡ６－６などの場合には共重合用ジアミン単量体の添加量の方が共重合用二酸単量体の添加量よりも多いことで得られること。
【００５１】
また、層Ｂで使用可能なポリアミドは衝撃改質（ｉｍｐａｃｔ－ｍｏｄｉｆｉｅｄ）ポリアミドであってもよい。補助改質剤（ｓｕｐｐｌｅ　ｍｏｄｉｆｉｅｒｓ）は、例えば官能化ポリオレフィン、グラフト化脂肪族ポリエステル、ポリエーテルブロックとポリアミドブロックを含有する共重合体（場合によりグラフト化を受けていてもよい）、およびエチレンと（メタ）アクリル酸アルキルおよび／または飽和ビニルカルボン酸エステルの共重合体で作られていてもよい。そのような改質剤は、また、ポリアミドグラフト（ｇｒａｆｔｓ）またはポリアミドオリゴマーを有するポリオレフィン鎖、従ってポリオレフィンとポリアミドに親和性を示すポリオレフィン鎖であってもよい。そのような補助改質剤はまたブロック共重合体であってもよい。
【００５２】

層Ｂでは、また、発泡したポリアミドを用いることも可能である。

【００５３】

層Ｂを、更に有利には、ポリウレタンからか、或はポリアミドとエチレン／ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）を含んで成る組成物、より一般的にはポリアミドとバリヤー層（ｂａｒｒｉｅｒ　ｌａｙｅｒ）を含んで成る組成物から生じさせてもよい。

【００５４】

前記官能化ポリオレフィンは、極性および／または反応性を与える材料をグラフト化させたポリオレフィンであり、従って、それは隣接する層の性質に依存する。一般的説明をこの上のパラグラフに開示した。好適な官能化ポリオレフィンとして、とりわけ、エチレン／酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、エチレン／アクリル酸エステル共重合体、例えばアクリル酸メチル（ＥＭＡ）またはアクリル酸ブチル（ＥＢＡ）共重合体、エチレン／アクリル酸エステル／無水マレイン酸（ＭＡＨ）もしくはメタアクリル酸グリシジル（ＧＭＡ）三元共重合体、無水マレイン酸グラフト化ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト化ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト化ＥＶＡもしくはＡＭＡ、ＥＶＯＨを挙げることができる。典型的な官能化ポリオレフィンが例えばヨーロッパ特許出願公開第１１０４７８８号またはヨーロッパ特許出願公開第１１２２０６０号に開示されている。

【００５５】

本発明では、好適には、ポリオレフィンに無水物をグラフト化させる。そのようなポリオレフィンは好適にはポリエチレンまたはポリプロピレンであり、より好適にはポリエチレンである。

【００５６】

官能性ポリオレフィンとＰＯ樹脂もしくはＰＯ樹脂混合物を含んで成る層Ａの組成物は、それらの成分を物理的に混合することで調製可能であるか、或はそのような成分の粉末混合物として提供可能である。

【００５７】

補足的特性を与える目的で、前記１番目の層に含める材料とは異なる材料を用いて他の１層または２層を生じさせる。それは好適にはポリアミド、ポリプロピレンまたはポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデンまたはエチレン－ビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）である。

【００５８】

本発明に従う好適な態様では、ポリアミドを用いて２番目の層を生じさせる。ポリアミドはバリヤー特性を示すことが知られており、従って、ポリアミド層を加えるとそのような構造物のバリヤー特性が向上する。最終用途に応じて、そのようなポリアミド層を内側層として用いることで例えば耐透過性を与えてもよいか或は外側層として用いて例えば内側層が食品に接触できるようにしてもよい。

【００５９】

ポリアミド（ＰＡ）層は、また、１１５℃に及ぶ高温で温度安定性も示す。比較として、ポリエチレンを用いて通常に製造された回転成形品が示す温度安定性は最大限で６０℃の温度までである。

【００６０】

更に、ＰＡ層は良好な環境応力亀裂抵抗（ＥＳＣＲ）も与える。

【００６１】

ＰＡ外側層を有するように生じさせた回転成形多層品は塗装を容易に行うことができる。

【００６２】

良好な耐酸化性および／または耐酸性が必要な時にはＰＡの使用は不可であり、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）重合体または他のフルオロポリマーの使用が好適である。

【００６３】

ポリプロピレンは優れた応力亀裂抵抗を示す一方で、ポリエチレンは優れた耐衝撃性を示す。従って、そのような特性が要求される時には内側ポリプロピレン層と外側ポリエチ

レン層を有するか或はその逆である回転成形２層品を製造するのが有利である。
【００６４】
ポリプロピレンはまた優れた耐引っ掻き性も示す。
【００６５】
最終製品で望まれる特性に応じて多層系を設計し、それを例えば下記の如く構成させてもよい：
－　ＰＡもしくは発泡ＰＡ／ＰＥもしくは発泡ＰＥまたはｍｉＰＰもしくはｍｓＰＰ組成物、
－　ｍｉＰＰ／ＰＥまたはｍｉＰＰもしくはｍｓＰＰ組成物／ＰＡ、
－　ｓｉＰＰ／ＰＥもしくは発泡ＰＥまたはｍｉＰＰもしくはｍｓＰＰ組成物／ＰＡもしくは衝撃改質ＰＡ、
－　ｍｉＰＰ／ＰＥまたはｍｉＰＰもしくはｍｓＰＰ組成物、
－　ＰＡもしくは発泡ＰＡ／ＰＥ組成物／ポリアミド、
－　ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）もしくは官能基含有ＰＶＤＴ／ＰＥまたはｍｉＰＰもしくはｍｓＰＰ組成物、
－　ｍｉＰＰもしくはｍｓＰＰまたはＰＥ／官能基含有ｐｖｄｆもしくは官能基含有フルオロポリマー（発泡もしくは未発泡）、
－　ＰＡ組成物／ＰＥもしくは発泡ＰＥまたはｍｉＰＰもしくはｍｓＰＰ、
－　ＰＥ組成物／ポリウレタン（ＰＵ）もしくは発泡ＰＵ。
【００６６】
それらは可能なあらゆる層構成の中のほんの数例に相当する。
【００６７】
本発明を必要に応じて多数回繰り返しそして／または必要に応じて結合層を用いることで他の層を加えることも可能である。
【００６８】
各層の厚みは最終製品の大きさ、所望特性およびコストで決まり、それは０．５ｍｍから数ｃｍに及んで多様であり得る。
【００６９】
本回転成形品の大きさは０．５Ｌから５０m^3に及んで多様である。
【００７０】
材料を成形サイクル中に手動で導入するか或はドロップボックスを用いることで多層物を製造することができる。
【００７１】
手動添加は、鋳型をオーブンから移動させ、当該部品の中に開口部を作り出す通気管またはプラグを取り出しそして漏斗またはワンド（ｗａｎｄ）を用いてさらなる材料を添加することを伴う。そのような操作を追加的層の各々で繰り返す必要がある。
【００７２】
ドロップボックスに典型的には１種類のみの層材料を入れ、それは、材料をこれがサイクル中の適切な時間に放出されるまで保持する絶縁容器である。材料放出に関するシグナルは一般にその機械のアームを貫く送気管による圧力パルスとして伝達される。前記絶縁は前記ボックスの中の材料が溶融しないように冷却を保持すべきである。
【００７３】
いずれの方法にも下記の２つの重要な要因が存在する：
－　次の層を加える時の温度：これは先に生じるスキン（ｓｋｉｎ）の壁厚を決定するに重要でありかつ２つの層がどれほど良好に一緒に結合し得るかを決定するに重要である、
－　次の層の材料を添加する前に経過する時間：鋳型をあまりにも長く休ませると壁に既に接着している材料が垂れ下がる可能性がある。
【００７４】
１番目の層が示すメルトインデックスを低くしそして／または次の層を注入する時の温度を低くしそして／または次の層を注入する前に鋳型を若干冷却しておくことでそのよう

な問題を軽減することができる。
【００７５】
回転成形多層品の製造に要するサイクル時間は、層の数および各層に注入すべき質量に依存する。各スキンの厚みが約３ｍｍである２スキン製品の場合の典型的な総サイクル時間は６０から８０分である。
【００７６】
驚くべきことに、数種の材料を逐次的に注入することで多層物を製造するとサイクル時間がその数種の材料の中のいずれか１種の材料を用いて全層厚が同じになるように生じさせる単層物を製造する時のサイクル時間よりも短くなることを見いだした。
【００７７】
より驚くべきことに、散水による冷却を行うとサイクル時間を更に短くすることができるが、それでも、ＰＥ層を１層のみ有する回転成形品を製造する時に散水による冷却を用いた場合に観察した実質的な変形も収縮も示すことのない回転成形多層品がもたらされることを見いだした。
【００７８】
本発明は、また、層Ａが外側層でＰＥとＦＰＯまたは（ＰＯ－ｇ－ＮＰＯ）を含んで成るポリエチレン組成物でありそして層Ｂが内側層でポリアミドまたはＰＶＤＦまたは官能基含有フルオロポリマーである回転成形２層品を製造する方法も開示し、この方法は、
ａ）層Ａ用のポリエチレン組成物を準備し、
ｂ）前記層Ａを充分に溶融させる目的でピーク内部空気温度（ｐｅａｋ　ｉｎｔｅｒｎａｌ　ａｉｒ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ）（ＰＩＡＴ）を層Ａの前記組成物が溶融する温度より１５から５０℃高い温度にまで上昇させ、
ｃ）ドロップボックスを用いて層Ｂ用の組成物を添加し、
ｄ）前記層Ｂを充分に溶融させる目的でＰＩＡＴを層Ｂの前記組成物が溶融する温度を超える温度にまで上昇させ、
ｅ）前記樹脂を固化させる目的で冷却を散水で行ない、
ｆ）回転成形品を回収する、
段階を含んで成る。
【００７９】
本発明は、特に、自動車および大型トラック用の大きさが４０Ｌから６００Ｌの範囲の燃料用タンクの製造、より一般的には複雑な構造物の製造で用いるに有用である。
【００８０】
本発明は、また、内側層をポリフッ化ビニリデンで生じさせた時には硝酸または他の化学品を輸送するためのコンテナの製造で用いるにも有用である。
【実施例】
【００８１】
数種類の回転成形品を下記の如く製造した。
【００８２】
ＲＯＴＯＳＰＥＥＤ回転成形機を用いてあらゆる試験成形を実施した。それは円形コンベヤー（ｃａｒｒｏｕｓｅｌ）式機械であり、それにはオフセットアーム、バーナー容量が５２３ｋＷ／時のＬＰＧバーナーアーム、空気ファン式冷却および／または散水式冷却が備わっており、最大プレート直径は１．５ｍである。
【００８３】
アルミニウム製ボックス鋳型（ｂｏｘ　ｍｏｕｌｄ）を用いて試験成形品の製造を行った。その鋳型には離型が容易なように抜き勾配が備わっており、ドロップボックスを用いて２層品を製造した。前記ドロップボックスに１番目の層に必要な材料を充填した後、それを前記鋳型の蓋に取り付けた。前記ドロップボックスに備わっている空気式ラムで前記材料を必要な温度に到達するまで適切な場所に保持した後、前記ラムを作動させて、前記材料を落下させて中に入れた。この操作を以下に記述する条件下で各層毎に繰り返した。
【００８４】

２種類の材料を用いて試験を実施した。鋳型をオーブンからいろいろなピーク内部温度で取り出した。この試験の成形条件は下記の通りであった：
・　オーブン温度：３００℃
・　回転比：４：１
・　冷却用媒体：強制空気
・　アームおよび鋳型を予熱
・　ロトログユニット（ｒｏｔｏｌｏｇ　ｕｎｉｔ）ｎ°５／ロトログソフトウエアバージョン（ｒｏｔｏｌｏｇ　ｓｏｆｔｗａｒｅ　ｖｅｒｓｉｏｎ）２．７。

【００８５】

生じるスキン厚がそれぞれ３ｍｍおよび２ｍｍになるようにショットサイズ（ｓｈｏｔ　ｓｉｚｅｓ）をそれぞれ１．８ｋｇおよび１．２ｋｇにした。

【００８６】

内部空気温度トレースにおけるいろいろな段階の比較をより容易に行うことができるようにあらゆるサイクル時間を同じ開始点および終点から取った。

［実施例１］

【００８７】

ビス（ｎ－ブチル－シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドを用いて作られた密度が０．９４０ｇ／ｃｍ^{3}でメルトフローインデックスＭＩ２が９ｇ／１０分のポリエチレンが８０重量％で無水物をグラフト化させたポリエチレン［ＡＴＯＦＩＮＡが名称ＯＲＥＶＡＣ（商標）の下で販売］が２０重量％のポリエチレン組成物を用いて厚みが３ｍｍの単一スキン成形品を製造する目的で１．８ｋｇのショット重量を用いた。達成したＰＩＡＴは２１２℃でサイクル時間は３６．４２分であった。ロトログトレース（ｒｏｔｏｌｏｇ　ｔｒａｃｅ）を図１に示す。

［実施例２］

【００８８】

ＰＡ－１１樹脂［ＡＴＯＦＩＮＡが名称ＲＩＬＳＡＮ（商標）の下で販売］を用いて厚みが３ｍｍの単一スキン成形品を製造する目的で１．８５ｋｇのショット重量を用いた。ナイロンが溶融する温度の方がポリエチレンが溶融する温度より高いことから２３９℃のＰＩＡＴを達成しそしてサイクルは４８．９分で完了した。ロトログトレースを図２に示す。

［実施例３］

【００８９】

２スキン成形品を下記の如く製造した：
－　最初に、実施例１に示したポリエチレン組成物と同じ組成物を１．８ｋｇのショット重量で鋳型の中に落下させることで外側層を構成させ、
－　実施例２に示したＰＡ－１１樹脂と同じ樹脂を１．８ｋｇのショット重量で用いて１３３℃の温度で落下させて入れることで内側層を生じさせた。
２４５℃のＰＩＡＴを達成しそしてサイクルは６３．７分で完了した。ロトログトレースを図３に示す。２層間の結合は非常に良好であり、剥離は全く観察されなかった。

［実施例４］

【００９０】

ＰＡ－１１樹脂を落下させて入れる時の温度を１３３℃ではなく１７０℃にする以外は実施例３の２スキン成形と同じ成形を用いた。２４３℃のＰＩＡＴを達成しそしてサイクルは６８．１２分で完了した。ロトログトレースを図４に示す。２層間の結合は平らな表面全体に渡って非常に良好であった。成形品の鋭角な隅の所に剥離を若干観察したが、その場所では、冷却中に内側のナイロン層の方がポリエチレン組成物よりも収縮したように思われる。

［実施例５］

【００９１】

ポリエチレン組成物およびＰＡ－１１樹脂の両方のショット重量を１．２ｋｇにするこ

とで２ｍｍの層を２層生じさせる以外は実施例４と同様にして２スキン成形品を製造した。ＰＡ－１１材料を前記鋳型の中に１３３℃で落下させた。その鋳型が到達したＰＩＡＴは２４１℃でありそしてサイクルは４５．５７分で完了した。

［実施例６］

【００９２】

ＰＡ－１１樹脂を鋳型の中に１３３℃ではなく１７５℃の温度で落下させる以外は実施例５を繰り返した。その鋳型が到達したＰＩＡＴは２４５℃でありそしてサイクルは５０．１２分で完了した。

【００９３】

これらの実施例を表Ｉに要約する。

【００９４】

【表１】

表 I.

実施例	PEの質量 (kg)	PA-11の質量 (kg)	PA-11 落下温度 (°C)	PIAT (°C)	サイクル時間 (分)
1	1.8	-	-	212	36.4
2	-	1.8	-	239	48.9
3	1.8	1.8	133	245	63.7
4	1.8	1.8	170	243	68.2
5	1.2	1.2	133	241	45.6
6	1.2	1.2	175	245	50.1

【００９５】

本発明に従って製造した２スキン成形品は全部、平らな表面上ではポリエチレン層とポリアミド層の間の接着力が優れていた。前記試験のいくつかでは鋭角な角度の所に剥離を若干観察した。

［実施例７］

【００９６】

２スキン成形品を下記の如く製造した：

－　最初に、ビス（ｎ－ブチル－シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドを用いて作られた密度が０．９３４ｇ／ｃｍ^{3}でメルトフローインデックスＭＩ２が８．０ｇ／１０分の純粋なポリエチレンを１．８ｋｇのショット重量で鋳型の中に落下させることで外側層を構成させ、

－　ビス－インデニルメタロセン触媒系を用いて作られたメルトフローインデックスＭＩ２が１５ｇ／１０分の純粋なメタロセン製造アイソタクティックポリプロピレン（ｍｉＰＰ）を１．８ｋｇのショット重量で用いて１３３℃の温度で落下させて入れることで内側層を生じさせた。

２４５℃のＰＩＡＴを達成しそしてサイクルは６３．７分で完了した。官能化ポリオレフィンを用いなくても２層間の結合は非常に良好でありかつ剥離を全く観察しなかった。

（比較実施例）

実施例１から７の条件と同じ条件下で回転成形２スキン品を製造した。外側層をエチレン－ビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロライドを用いて作られた密度が０．９３４ｇ／ｃｃでメルトインデックスＭＩ２が８ｄｇ／分の純粋なポリエチレンにし

そして内側層をＰＡ－１１にした。純粋なＰＥで作られた外側層とＰＡ－１１で作られた内側層を有する回転成形２スキンタンクに相当する完成品は図６で分かるであろうように２層間に全く接着を示さなかった。

［実施例８］

【００９７】

エチレン－ビス（テトラヒドロ－インデニル）ジルコニウムジクロライドを用いて作られたポリエチレンが８５重量％でＯＲＥＶＡＣ（商標）が１５重量％の混合物を１．８ｋｇ用いかつＰＡ－１１を１．８ｋｇ用いて２重スキン品を製造した。ＰＡ－１１を１５０℃の温度で落下させて２１９℃のＰＩＡＴを達成した。強制空気を用いて系を出発温度から１７０℃の温度になるまで冷却した後、散水による冷却をレベル３（１８リットル／分）で行うことで室温にまで冷却した。

［実施例９、１０および１１］

【００９８】

散水による冷却を冷却開始時からそれぞれ実施例９の場合にはレベル１（６リットル／分）、実施例１０の場合にはレベル２（１２リットル／分）そして実施例１１の場合にはレベル３（１８リットル／分）で用いる以外は実施例８を繰り返した。

【００９９】

ＰＩＡＴおよび収縮の結果を表ＩＩに要約する。

【０１００】

【表２】

表 Ⅱ.

実施例	PIAT (℃)	収縮(%)
8	219	1.57
9	214	1.67
10	216	1.65
11	216	1.87

【０１０１】

これらの実施例では、あらゆる層が互いに優れた接着力を示し、手で分離させるのは不可能であった。しかしながら、実施例８および９は、完成品の鋭角な隅の所に収縮による若干の空隙をいくらか示し、このことは、冷却速度が重要であることを示している。鋳型のデザインを適切にすることでもまた収縮による空隙の量を少なくすることができる。

［実施例１２］

【０１０２】

壁厚が６ｍｍの２種類の回転成形品を調製した。１番目の製品には厚みが６ｍｍの層を１層持たせ、それをポリエチレン単独で生じさ、そして冷却を強制空気を用いて実施した。サイクル時間は５８分であった。２番目の製品には、もう一方の製品で用いたＰＥと同じＰＥを用いて生じさせた厚みが３ｍｍの外側層とＰＡ－１１から生じさせた厚みが３ｍｍの内側層を持たせて、それの冷却を散水で実施した。サイクル時間は４２分であり、従って強制空気で冷却した前記単層品のサイクル時間よりもずっと短かった。従って、サイクル時間を短くしようとする場合には、その系の冷却で散水を用いるのが非常に有益であることを観察した。加うるに、寸法特性は１層品も２層品も本質的に同じであることを観察し、両方の製品が示した収縮率は１．５から２％であった。

［実施例１３］

【０１０３】

Ｂｒａｂｅｎｄｅｒ／Ｌｅｉｓｔｒｉｔｚ／Ｍａａｇ／Ａ５　ＰＡＣ／ＴＷＳと呼ばれるＧａｌａアンダーウォーターシステム（ｕｎｄｅｒｗａｔｅｒ　ｓｙｓｔｅｍ）を用い

てＰＡ－１１の通常ペレット（３．２ｍｍ）からミクロペレットを成功裏に得た。それを二軸押出し加工機に装備したが、それにはＡ５　ＰＡＣ　６ペレタイザー、ギアポンプおよび溶融状態の重合体を濾過する装置が備わっていた。

【０１０４】

実験条件は下記の通りであった：

１）条件Ａ

－　スクリュー速度：１８０ｒｐｍ

－　溶融物の温度：２５０℃

－　供給速度：１００ｋｇ／時

－　ペレタイザー速度：４６５０ｒｐｍ

－　直径が０．８ｍｍの穴が２４個。

２）条件Ｂ

－　スクリュー速度：１８０ｒｐｍ

－　溶融物の温度：２５０℃

－　供給速度：１００ｋｇ／時

－　ペレタイザー速度：４５００ｒｐｍ

－　直径が０．６５ｍｍの穴が１２０個。

【０１０５】

条件ＡおよびＢで得たミクロペレットの形態的特徴を図７および８に示す。ミクロペレットの平均的大きさは条件Ａの場合には１０００から１２００μｍでありそして条件Ｂの場合には８００から１０００μｍであった。相当するふるい分け結果は下記である：

１）条件Ａの場合：

Ｓ８５０：９９．６％

Ｓ６００：０．４％

２）条件Ｂの場合：

Ｓ８５０：８９．４％

Ｓ６００：１０．６％

次に、そのようなＰＡ－１１のミクロペレットを回転成形２層品の製造で成功裏に用いた。外側層をメタロセン製造ポリエチレンとＯＲＥＶＡＣ（商標）の混合物［ＯＲＥＶＡＣ（商標）の量を１０から２０重量％に変えた］から生じさせそして内側層を前記ＰＡ－１１ミクロペレットから生じさせた。

【０１０６】

ポリエチレンを粉末の形態で供給しかつポリアミドを粉末としてか或は前記ポリエチレンの溶融温度より若干高いがポリアミドの溶融温度より低い溶融温度を有する熱可塑性プラスチック製バッグの中に包み込まれているペレットとして供給するシステムを用いて、２層の回転成形品に関する追加的実験をいくつか実施した。前記ＰＥが最初に溶融して前記鋳型の壁を覆うことで外側層が生じた後、前記熱可塑性プラスチック製パウチが溶融することで前記ＰＡ材料が放出されて、それが内側層の形成で用いられた。

【図面の簡単な説明】

【０１０７】

【図１－５】図１から５は、それぞれ、実施例１から４および実施例７のロトログトレースである。それらの各々にピーク内部空気温度（ＰＩＡＴ）（摂氏度で表す）をサイクル時間（秒で表す）の関数として示す。

【図６】図６に、純粋なｍＰＥから生じさせた外側層とＰＡ－１１から生じさせた内側層を有する２スキン回転成形タンクを示す。

【図７】図７に、条件Ａで得たＰＡ－１１樹脂のミクロペレットを示す。

【図８】図８に、条件Ｂで得たＰＡ－１１樹脂のミクロペレットを示す。

【図１】

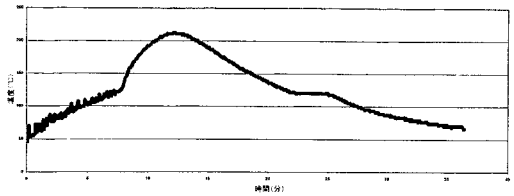


Figure 1

【図２】

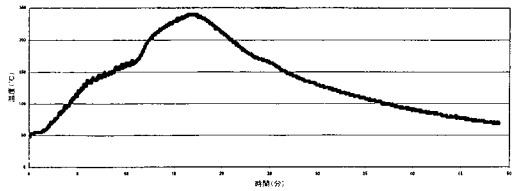


Figure 2

【図３】

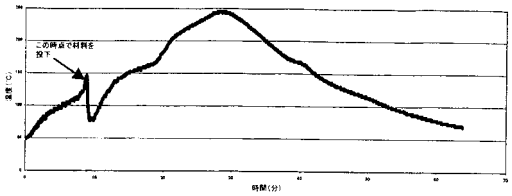


Figure 3

【図４】

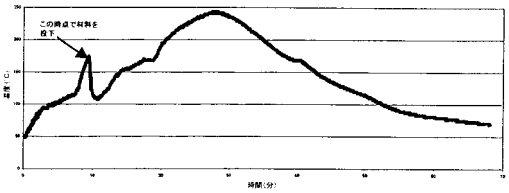


Figure 4

【図５】

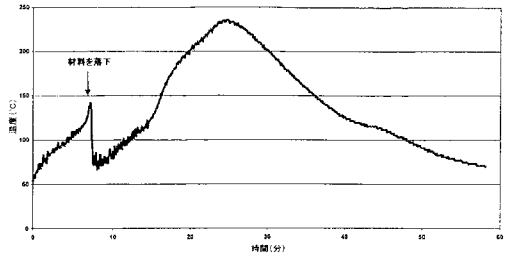


Figure 5

【図６】



Figure 6

【図７】

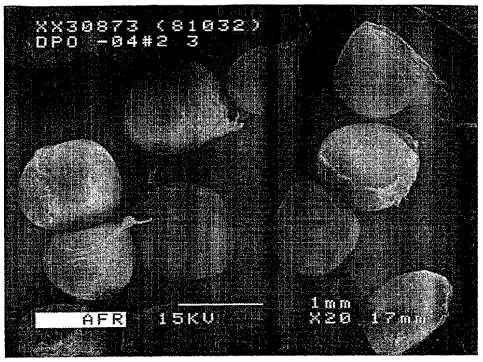


Figure 7

【図８】

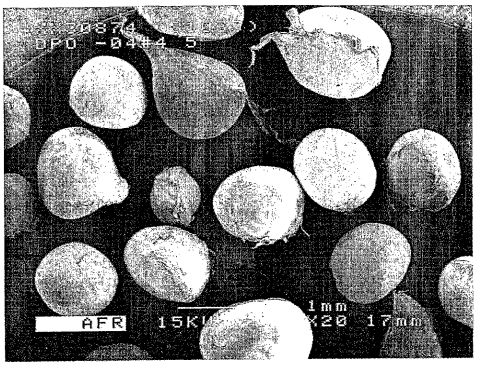


Figure 8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/32 B32B27/34 B29C41/04

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 B32B B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 548 779 A (PETRUCCELLI FRANK ET AL) 22 October 1985 (1985-10-22) column 2, line 35 - column 10, line 14 column 9, lines 3-12; claims; examples	1,6, 8-11,14
X	US 3 542 912 A (NUNGESSER HARVEY ET AL) 24 November 1970 (1970-11-24) column 1, lines 11-62 column 1, line 21 - column 3, line 38; claims; example column 4, lines 3-40 column 4, lines 45-50	1,6,9,11
X	GB 1 190 379 A (AQUITAINE-FISONS LIMITED.) 6 May 1970 (1970-05-06) page 1, lines 25-51; example	1,8,9,11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 March 2004	12/03/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Hutton, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13049

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 669 827 A (KVEGLIS ALBERT ANDREW ET AL) 13 June 1972 (1972-06-13) column 2, line 12 - column 3, line 41; claims; examples	1,6,8,9
X	LIU S-J ET AL: "ROTATIONAL MOLDING OF TWO-LAYERED POLYETHYLENE FOAMS" ADVANCES IN POLYMER TECHNOLOGY, JOHN WILEY AND SONS, CHICHESTER, GB, vol. 20, no. 2, June 2001 (2001-06), pages 108-115, XP001125306 ISSN: 0730-6679 the whole document	1
X	US 6 261 490 B1 (KLIENE RONALD IAN) 17 July 2001 (2001-07-17) abstract column 2, line 3 - column 5, line 17; claims; examples	1,11
X	WO 96/30180 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 3 October 1996 (1996-10-03) page 1, line 7 - page 14, line 29 page 8, lines 13-14 page 8, line 31 - page 9, line 2; claims; examples	1,2
A	US 4 533 696 A (SCHRIJVER JAN ET AL) 6 August 1985 (1985-08-06) abstract column 3, line 24 - column 8, line 8 column 6, lines 6-18; examples	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0141, no. 81 (M-0961), 11 April 1990 (1990-04-11) & JP 2 032836 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD), 2 February 1990 (1990-02-02) abstract	1
X	DE 35 24 881 A (ELKAMET WERK) 22 January 1987 (1987-01-22) column 1, line 55 - column 3, line 57; claims 1-3	1
X	US 6 180 203 B1 (UNKLES PETER J) 30 January 2001 (2001-01-30) column 2, line 64 - column 6, line 47; figures column 5, lines 9-25	1
X	WO 95/19877 A (CRAWFORD ROBERT JAMES ; NUGENT PAUL JAMES (GB); UNIV BELFAST (GB)) 27 July 1995 (1995-07-27) page 1, line 3 - page 5, line 5; examples	1

-/--

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13049

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AU 21280 99 A (J R COURTENAY NZ LIMITED) 30 September 1999 (1999-09-30) the whole document	2-4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/13049

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4548779 A	22-10-1985	NONE		
US 3542912 A	24-11-1970	NONE		
GB 1190379 A	06-05-1970	FR	1604824 A	17-04-1972
US 3669827 A	13-06-1972	NONE		
US 6261490 B1	17-07-2001	NONE		
WO 9630180 A	03-10-1996	CA	2215253 A1	03-10-1996
		EP	0817711 A1	14-01-1998
		WO	9630180 A1	03-10-1996
US 4533696 A	06-08-1985	NL	8201711 A	16-11-1983
		AT	36170 T	15-08-1988
		AU	559647 B2	19-03-1987
		AU	1164583 A	20-10-1983
		CA	1195789 A1	22-10-1985
		DE	3377582 D1	08-09-1988
		EP	0087204 A1	31-08-1983
		ES	8403950 A1	01-07-1984
		JP	58160335 A	22-09-1983
JP 2032836 A	02-02-1990	NONE		
DE 3524881 A	22-01-1987	DE	3524881 A1	22-01-1987
US 6180203 B1	30-01-2001	AU	712587 B2	11-11-1999
		AU	2281297 A	07-11-1997
		CA	2251953 A1	23-10-1997
		DE	19781702 T0	29-04-1999
		GB	2328396 A ,B	24-02-1999
		NZ	332747 A	28-02-2000
WO 9519877 A	27-07-1995	AT	178833 T	15-04-1999
		AU	685217 B2	15-01-1998
		AU	1459895 A	08-08-1995
		DE	69509067 D1	20-05-1999
		EP	0740602 A1	06-11-1996
		WO	9519877 A2	27-07-1995
AU 2128099 A	30-09-1999	NONE		

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
C08L	***23/26***	***(2006.01)***	C08L	23/26		
B65D	***1/00***	***(2006.01)***	B65D	1/00	B	
B29K	*23/00*	*(2006.01)*	B29K	23:00		
B29K	*27/12*	*(2006.01)*	B29K	27:12		
B29K	*77/00*	*(2006.01)*	B29K	77:00		
B29L	*22/00*	*(2006.01)*	B29L	22:00		

(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,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,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 クレイ，ブルース
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１９５１２ボヤータウン・ロングビユーロード６

Ｆターム(参考) 3E033 AA20 BA14 BA17 BA21 BB02 BB08 CA03 FA10
4F100 AK01C AK03A AK03B AK04A AK07A AK17B AK25B AK41B AK42B AK45B AK46B AK54B AK56B AK57B AK62A AK62B AK66A AK66B AK69B AL01B AL02A AL02B AL04B AL05A AL05B AL06A AL06B AL07A AL07B BA02 BA03 BA10A BA10B BA15 DA01 DJ01B GB16 JA20A JA20B JA20C JB01 JB16B JD01 JJ03 JK06C JK10B JL02 JL08A JL11C YY00A YY00B YY00C
4F205 AA03 AA03F AA04 AA11 AA16 AA19 AA21 AA25 AA29 AA32 AA34 AC04 AG03 AG07 AH17 AH55 AH56 GA01 GB01 GB26 GC04 GE24 GN01 GN13 GN18 GN29
4J002 AC02W AC03W BB03W BB04W BB06X BB07X BB09X BB12W BB14W BB17W BB21X BE03X GF00 GG01