

(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2005-504666

(P2005-504666A)

(43) 公表日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/32</b>	B 3 2 B 27/32	E 3 E 0 3 3
<b>B 2 9 C 49/22</b>	B 2 9 C 49/22	3 E 0 8 6
<b>B 3 2 B 1/02</b>	B 3 2 B 1/02	4 F 1 0 0
<b>B 6 5 D 1/09</b>	B 6 5 D 65/40	D 4 F 2 0 8
<b>B 6 5 D 65/40</b>	B 6 5 D 1/00	B
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-534185 (P2003-534185)	(71) 出願人	504125492
(86) (22) 出願日	平成14年9月26日 (2002. 9. 26)		アトフィナ・リサーチ
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月30日 (2004. 3. 30)		ベルギー・ビー-7181セネフ・ゾーヌ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/011054		アンデユストリエルシー
(87) 国際公開番号	W02003/031175	(74) 代理人	100060782
(87) 国際公開日	平成15年4月17日 (2003. 4. 17)		弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	01203726.3	(72) 発明者	マジール, エリク
(32) 優先日	平成13年10月2日 (2001. 10. 2)		ベルギー・ビー-7180セネフ・アベニ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ユードラモットバラフ52
		Fターム(参考)	3E033 AA01 BA15 BB08 CA20 FA03
			3E086 AD04 BA04 BA15 BB90 CA35
			DA08
			4F100 AK01B AK04A AK04B BA02 BA25B
			EH202 GB16 JA06A JA07B JA13A
			JK03 JN21A JN21B YY00A
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高いE S C Rを示す光沢のあるプラスチック製容器

## (57) 【要約】

層を2層以上含んで成っていて外側もしくは内側層がメタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレン樹脂で本質的に構成されているプラスチック製容器であって、外側光沢もしくは内側光沢のそれぞれが少なくとも40でありかつ破裂までの時間で測定した時の環境応力亀裂抵抗が少なくとも30日であるプラスチック製容器。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

層を 2 層以上含んで成っていて外側もしくは内側層がメタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレン ( m M D P E ) 樹脂で本質的に構成されているプラスチック製容器であって、外側光沢もしくは内側光沢がそれぞれ少なくとも 40 でありかつ破裂までの時間で測定した時の環境応力亀裂抵抗が少なくとも 30 日であるプラスチック製容器。

## 【請求項 2】

前記メタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレンが 0.925 から 0.940 g / c m<sup>3</sup> の密度および 0.5 から 2.5 g / 10 分のメルトインデックス M I 2 を示す請求項 1 記載のプラスチック製容器。

10

## 【請求項 3】

前記メタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレンが 2 から 7 の分子量分布を示す請求項 1 または請求項 2 記載のプラスチック製容器。

## 【請求項 4】

前記外側もしくは内側層に用いられている前記メタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレン樹脂がこの容器の総重量の 10 から 30 重量%を占めている請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のプラスチック製容器。

## 【請求項 5】

2 層で構成されていて外側層がメタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレンでありそして内側層が二頂分子量分布を示すチーグラマー・ナッタ高密度ポリエチレン樹脂である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のプラスチック製容器。

20

## 【請求項 6】

共押し出し加工されたパリソンのブロー成形で作られた請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のプラスチック製容器。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に従って作られた化粧品用包装材。

## 【請求項 8】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に従って作られた洗剤用包装材。

## 【請求項 9】

外側層がメタロセンを用いて作られたポリエチレンでありそしてこの厚みが全壁厚の 5 から 30%である色付き多層ボトルであって、前記外側層に着色剤が入っていない色付き多層ボトル。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は非常に高い環境応力亀裂抵抗 ( e n v i r o n m e n t a l s t r e s s c r a c k r e s i s t a n c e ) を示し、加工が容易でありかつ高い光沢を有するポリエチレンプラスチック製容器に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

良好な加工性と良好な機械的特性を示す高光沢のプラスチック製容器を製造しようとしていくつかの方法が探求されてきたが、今までに用いられた混合物も技術も全部様々な欠点を有する。

40

## 【0003】

高光沢で高密度のポリエチレン ( H D P E ) が用いられてきたが、これは典型的に 8 より劣る非常に狭い分子量分布を示すことを特徴とする。分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィーで得られる曲線を用いて完全に定義可能である。より簡潔には、一般に、分子量分布 ( M W D ) は分散指数 D として知られるパラメーターを用いて定義され、前記分散指数 D は、重量平均分子量 ( M w ) と数平均分子量 ( M n ) の間の比率である。この分散指数は分子量分布の幅の尺度を構成する指数である。狭い分子量分布を示す樹脂を用いると

50

非常に高い光沢を有するプラスチック製容器がもたらされるが、それと同時に、そのような樹脂は加工が非常に困難でありかつ機械的特性が非常に劣ることを特徴とすることが知られている。また、前記樹脂は劣った機械的特性、特に非常に低い環境応力亀裂抵抗を示すことも確認されている（非特許文献1）。

## 【0004】

高密度ポリエチレン（HDPE）をポリアミドの薄い外側層と一緒に共押し加工することを利用して非常に高い光沢を示すボトルを製造することが行われたが、そのような方法は、HDPEとポリアミド層の間に接着性層を存在させる必要があると言った重大な欠点を有する。

## 【0005】

高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの外側層を共押し加工するとかなりの光沢を有するボトルがもたらされる。しかしながら、そのようなボトルは不快な脂ぎった感触を有しかつ引っ掻きに対する抵抗が非常に劣る。

## 【0006】

包装に適した透明な多層フィルムでは、メタロセン触媒を用いて作られたポリオレフィンが用いられてきた（例えば特許文献1、2、3、4、5）。このような従来技術の資料のいずれも本発明の課題、即ち光沢のある外側表面を有するプラスチック製容器の製造を取り扱っていなかった。

## 【0007】

同時係属中の特許出願に開示した別の方法における高光沢のプラスチック製容器は、ポリオレフィン含有内側層とスチレン系成分（styrenic component）[スチレンを外側層の重量を基準にして40から85重量%含有する]含有外側層を含んで成る。

## 【0008】

このように、非常に高い光沢を示すばかりでなく良好な加工性と機械的特性を有するプラスチック製容器を効率良く製造する方法が求められている。

## 【特許文献1】

ヨーロッパ特許出願公開第756,931号

## 【特許文献2】

WO-98-32601

## 【特許文献3】

WO-99-10430

## 【特許文献4】

WO-95-21743

## 【特許文献5】

WO-97-02294

## 【非特許文献1】

Modern Plastic International、1993年8月、45頁

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の1つの目的は、所望の光沢のある外観と良好な耐引っ掻き性を同時に示すプラスチック製容器を製造することにある。

## 【0010】

本発明の1つの目的は、また、良好な加工性と良好な機械的特性を有する光沢のあるプラスチック製容器を得ることにある。

## 【0011】

本発明のさらなる目的は、非常に高い環境応力亀裂抵抗を示すプラスチック製容器を製造することにある。

## 【0012】

10

20

30

40

50

本発明の別の目的は、非常に高いメルトフラクチャー立上り (m e l t f r a c t u r e o n s e t) を示すプラスチック製容器を製造することにある。

【0013】

本発明の更に別の目的は、共押し加工で使用可能な樹脂を製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は多層プラスチック製容器を提供し、ここでは、外側層もしくは内側層をメタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレン (m e t a l l o c e n e - p r o d u c e d m e d i u m d e n s i t y p o l y e t h y l e n e) (m M D P E) で本質的に構成させるが、この中密度ポリエチレンは  $0.925$  から  $0.940$  g / c m <sup>3</sup> の密度および  $0.5$  から  $2.5$  g / 10 分のメルトインデックス (m e l t i n d e x) M I 2 を示し、前記プラスチック製容器が示す環境応力亀裂抵抗 (E S C R) は破裂までの時間で測定して30日以上であり、そして外側もしくは内側の光沢はそれぞれ40より高い。

10

【0015】

本明細書では、ポリエチレンの密度を A S T M D 1505 の手順を用いて23 で測定し、そして光沢を標準試験 A S T M D 2457 - 90 の方法に従って測定した。5%濃度の A n t a r o x を劣化剤 (d e t e r i o r a t i n g a g e n t) として用いて、これを容量の98%まで満たした容器について、破裂までの時間を測定する。それらを40 で10kgの荷重下に置く。破裂までの時間を記録する。

【0016】

メルトインデックス M I 2 の測定では、A S T M D 1238 の手順を用い、2.16 kg の荷重を用いて190 で測定を行う。高荷重メルトインデックス (h i g h l o a d m e l t i n d e x) (H L M I) の測定では、A S T M D 1238 の手順を用い、21.6 kg の荷重を用いて190 で測定を行う。

20

【0017】

前記 m M D P E の密度は好適には  $0.930$  から  $0.940$  g / c m <sup>3</sup> である。

【0018】

その他の層1層または2層以上は、公知触媒、例えばクロムもしくはチーグラ・ナッタ (Z i e g l e r - N a t t a) またはメタロセン触媒などのいずれか1種を用いて作られた高密度ポリエチレン1種または2種以上であり、ここで、前記メタロセン触媒は、前記メタロセンを用いて作られた外側もしくは内側層を生じさせる時に用いたメタロセン触媒と同じか或は異なっているもよい。

30

【0019】

本発明の好適な態様に従い、メタロセンを用いて作られたポリエチレン樹脂とチーグラ・ナッタ触媒を用いて作られた二頂分子量分布を示す高密度ポリエチレン樹脂を共押し加工することで本プラスチック製容器を製造する。本容器はメタロセンを用いて作られたポリエチレン樹脂を10から30重量%と二頂分子量分布を示すチーグラ・ナッタ高密度ポリエチレン樹脂を90から70重量%含んで成る。前記メタロセンを用いて作られた樹脂は、光沢が望まれる場合、外側層で使用可能である。別法として、それを内側層で用いることも可能である。加うるに、ボトルスクラップ (b o t t l e s c r a p s) から作られたオンラインリグラインド (o n - l i n e r e g r i n d) を H D P E 層1層または2層以上に加える。

40

【0020】

本発明の別の態様に従い、メタロセンを用いて作られたポリエチレン樹脂とクロム触媒を用いて作られた一頂分子量分布を示す高密度ポリエチレン樹脂を共押し加工することで本プラスチック製容器を製造する。

【0021】

ブロー成形 (b l o w m o u l d i n g) に適したポリエチレン、特に中密度ポリエチレン (M D P E) および高密度ポリエチレン (H D P E) の製造のための多種多様な触媒系が開示されてきた。ポリエチレン製品の物性、特に機械的特性は当該ポリエチレンを製

50

造する時にどの触媒系が用いられたかに応じて多様であることが本技術分野で知られている。その理由は、触媒系が異なると結果として生じるポリエチレンが示す分子量分布が異なる傾向があることによる。

【0022】

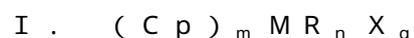
HDP Eの重合、特に高い環境応力亀裂抵抗を示す高密度ポリエチレンの製造ではクロムが基になった触媒が用いられることが本技術分野で公知である。例えばヨーロッパ特許出願公開第0,291,824号、ヨーロッパ特許出願公開第0,591,968号および米国特許第5,310,834号の各々にポリエチレンの重合で用いるに適したクロムが基になった触媒が組み込まれている混合触媒組成物が開示されている。

【0023】

別法として、通常のチーグラ-ナッタ触媒またはメタロセン部位を含んで成る支持型チーグラ-ナッタ触媒、例えばヨーロッパ特許出願公開第0,585,512号またはヨーロッパ特許出願公開第0,580,930号に記述されている如き触媒を用いてHDP Eを製造することも可能である。この重合は直列の2基の液体充填ループ反応槽(liquid-full loop reactors)を用いて遷移金属成分(成分A)[これは有機アルミニウム化合物とチタン化合物の反応生成物である]と有機アルミニウム化合物(成分B)と場合により1種以上の電子供与体で構成させた触媒の存在下で1から100バールの絶対圧力下50から120、好適には60から110の温度で実施される。水素を用いて平均分子質量を調節し、このような方法は、共重合用単量体を用いる場合にはこれを本質的に1番目の反応槽に導入し、この1番目の反応槽の中でHLM Iが0.01から5g/10分のエチレン重合体が生じるように水素の濃度を非常に低くしそして2番目の反応槽の中でHLM Iが5g/10分より高いエチレン重合体が生じるように水素の圧力を非常に高く維持する様式で重合を実施することを含んで成る。

【0024】

更に、例えばヨーロッパ特許出願公開第0,881,237号に記述されている如き2段階方法を用いるか、或は例えばヨーロッパ特許出願公開第0,619,325号に記述されているように二部位もしくは多部位触媒を単一の反応槽の中で用いることで、一頂、二頂もしくは多頂分布をもたらし得るメタロセン触媒を用いてHDP Eの重合を行うことも可能である。本発明では本技術分野で公知の如何なるメタロセン触媒も使用可能である。それは、一般式：



[式中、Cpはシクロペンタジエニル環であり、Mは4b、5bまたは6b族の遷移金属であり、Rは炭素原子数が1から20のヒドロカルビル基もしくはヒドロカルボキシであり、Xはハロゲンであり、そしてm=1-3、n=0-3、q=0-3であり、そしてm+n+qの合計は金属の酸化状態に等しい]



[式中、(C<sub>5</sub>R'<sub>k</sub>)はシクロペンタジエニルもしくは置換シクロペンタジエニルであり、各R'は、同一もしくは異なり、水素、または炭素原子数が1から20のヒドロカルビル基、例えばアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリールもしくはアリールアルキル基などであるか、或は2つの炭素原子が一緒になってC<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>環を形成しており、R''は、2つの(C<sub>5</sub>R'<sub>k</sub>)環を橋渡ししているC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはケイ素もしくはシロキサン、またはアルキルホスフィンもしくはアミン基であり、Qは炭素原子数が1-20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、アルキルアリールもしくはアリールアルキル基など、炭素原子数が1-20のヒドロカルボキシ基またはハロゲンであり、これらは互いに同じか或は異なっているもよく、Q'は炭素原子数が1から約20のアルキリデン基であり、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kが4でありそしてsが0の時にはkが5であり、そしてMは、この上で定義した通りである]

10

20

30

40

50

で表される。

【0025】

このようなメタロセンを本技術分野で公知の任意方法に従って支持型にしてもよい。これを支持型にする場合、本発明で用いる支持体は如何なる有機もしくは無機固体であってもよく、特に多孔質の支持体、例えばタルク、無機酸化物など、そして樹脂状支持体材料、例えばポリオレフィンなどであってもよい。こ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。

【0026】

イオン化作用を示す活性化剤を添加することで活性部位を生じさせるべきである。

【0027】

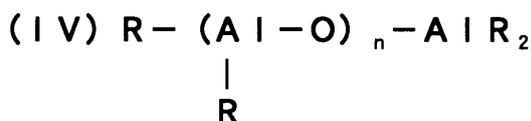
好適には、重合手順中にアルモキサン (alumoxane) を活性化剤として用いるが、本技術分野で公知の如何なるアルモキサンも適切である。

【0028】

好適なアルモキサンは、オリゴマー状の線状アルモキサンの場合には式：

【0029】

【化1】



10

20

【0030】

で表されそしてオリゴマー状の環状アルモキサンの場合には式：

【0031】

【化2】



30

【0032】

で表されるオリゴマー状の線状および/または環状アルキルアルモキサンを含んで成り、ここで、nは1 - 40、好適には10 - 20であり、mは3 - 40、好適には3 - 20であり、そしてRはC<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルキル基、好適にはメチルである。

【0033】

好適にはメチルアルモキサンを用いる。

【0034】

アルモキサンを活性化剤として用いない場合には、式AlR<sub>x</sub> [式中、各Rは、同一もしくは異なり、ハライド、または炭素原子数が1から12のアルコキシもしくはアルキル基から選択され、そしてxは1から3である]で表される1種以上のアルミニウムアルキルを用いる。特に適切なアルミニウムアルキルはトリアルキルアルミニウムであり、トリスブチルアルミニウム (TIBAL) が最も好適である。

40

【0035】

前記メタロセン触媒を用いたエチレンの重合は気相、溶液もしくはスラリー相中で実施可能である。この重合過程を好適にはスラリー相重合条件下で実施する。重合温度を20から125、好適には60から95の範囲にし、そして圧力を0.1から5.6 MPa、好適には2から4 MPaの範囲にして、時間を10分から4時間、好適には1から2.5時間の範囲にする。

【0036】

この重合反応を希釈剤中で重合体が前記希釈剤の中に懸濁している固体として存在したま

50

まである温度で実施するのが好適である。

【0037】

この重合の実施では、好適には連続ループ反応槽を用いる。

【0038】

水素を重合中に添加することで平均分子量を調節する。重合反応槽に導入する水素とオレフィンの相対量は、存在させる水素とオレフィンの全部を基準にして、水素が0.001から15モルパーセントでオレフィンが99.999から85モルパーセント、好適には水素が0.2から3モルパーセントでオレフィンが99.8から97モルパーセントである。

【0039】

反応槽に注入する共重合用単量体の量を用いてポリエチレンの密度を調節するが、使用可能な共重合用単量体の例には、1-オレフィンであるブテン、ヘキセン、オクテン、4-メチル-ペンテンなどが含まれ、ヘキセンが最も好適である。反応槽に注入する水素の量を用いてポリエチレンが示すメルトインデックスを調節する。

10

【0040】

本発明で用いるポリエチレン樹脂の製造は、シングルサイト(single site)メタロセン触媒またはマルチプル(multiple)サイトメタロセン触媒のいずれかを用いて実施可能であり、従って、これが示す分子量分布は一頂または二頂のいずれかである。分子量分布を2から20、好適には2から7、より好適には2から5にする。

【0041】

メタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレン(mMDPE)を用いて本プラスチック製容器の外側もしくは内側層を生じさせる。前記外側もしくは内側層を生じさせる時に用いる好適なメタロセン触媒の中では、例えばWO 96/35729に開示されている如きエチレンビス-(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス-(インデニル)ジルコニウムジクロライドおよびビス-(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挙げることができる。最も好適なメタロセン触媒はエチレンビス-(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、と言うのは、これを用いると密度、分子量およびメルトフローインデックスを最も多様に選択することが可能になるからである。

20

【0042】

本発明のプラスチック製容器の外側もしくは内側層を生じさせる時に必要なポリエチレンの密度は、0.925 g/cm<sup>3</sup>から0.940 g/cm<sup>3</sup>、好適には0.930から0.940 g/cm<sup>3</sup>の範囲である。本発明で有効なメルトインデックスの範囲は0.5 g/10'から2.5 g/10'であり、そして分子量分布は2から7、好適には2から5、最も好適には3未満である。

30

【0043】

次に、前記メタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレン樹脂(mMDPE)と高密度ポリエチレン樹脂(HDPE)を共押し出し加工してパリソン(parisons)を生じさせ、前記パリソンをブロー成形することで、良好な物性と光特性を有するプラスチック製容器を生じさせる。加うるに、本発明の容器は注目すべき環境応力亀裂抵抗も示しかつ加工も容易である。その上、これらは優れたメルトフラクチャー立上り(せん断速度で表される)も示す。

40

【0044】

より好適には、これらを化粧品用包装材および家庭用包装材、例えば容量が0.01から20リットルの範囲の洗剤用包装材などの製造で用いる。

【0045】

ブロー成形を受けさせるべきパリソンを押し出し加工するための共押し出し加工用ダイスが組み込まれているブロー成形機は、ブロー成形で一般的に用いられる機械のいずれであってもよい。前記ポリエチレンの加工では下記を用いた：

- B a t t e n f e l d から入手可能な B a t t e n f e l d F i s h e r V K 1

50

- 4 [これは容量が0.7リットルのポリエチレン製ボトル(このボトルは単層または6層以下の多層であってもよい)を製造するための押出し加工機が6基に及んで備わっている連続押出し加工もしくは共押出し加工ブロー成形機である];

- 連続押出し加工用の空洞部が6個備わっている車形態の高生産率用機械。

【0046】

本発明のプラスチック製容器は、ASTM D 2457-90試験を用いて測定した時に非常に高い光沢を示しかつ卓越した耐落下性(resistance to drop)を示すことを特徴とする。

【0047】

耐落下性試験を本発明に従って製造した0.7リットルのボトルに関して実施した。

10

【0048】

耐落下性試験の測定を下記の手順を用いて行う:

- 効果がいまいであるか或はキャップに漏れが生じた場合には試験から除く;

A. 装置およびボトルの調製:

- ブロー成形装置のダイスおよびピンをボトル製造日に綺麗にした;

- ボトルの厚みはかなり均一であった;

- ボトルの正味重量は60gであった;

- 空のボトルを室温で約20時間貯蔵した;

- 次に、ボトルを流体で満たし、密封した後、下記の如き所望条件に持って行った:

1) 室温の水(24±3時間);

20

2) -18℃の水+不凍剤(24±3時間);

B. 20個のボトルサンプルに対して実施した試験は下記の段階を包含:

- ゼロの高さを定義;

- 落下試験開始の高さを選択;

- 試験を受けさせる各ボトル毎に少なくとも3種類の異なる高さを用いることを確保する目的で均一な1段階距離(step distance)を選択;

- 結果を表Iに示すグリッド(grid)で記録;

- ボトルが壊れたか否かに応じて1段階距離を引くか或は加えることで高さを変更;

- 14個のボトルに試験を受けさせた後、

1) 破裂数N=7ならば試験を中断;

30

2) N<7ならば試験をN=7になるまで継続;

3) N>7ならば試験を非破裂の数が7になるまで継続;

- 次に、式

$$H_F = H_0 + [ H ( A / N - 0.5 ) ]$$

[式中、

H<sub>0</sub>は、最低限の高さであり、

Hは、1段階距離であり、

Aは、積(i \* n<sub>i</sub>) (ここで、n<sub>i</sub>は、最後の7個の破裂のみを考慮に入れた各高さにおける破裂数を表し、そしてiは最低限の高さH<sub>0</sub>を超える段階数を示す整数0、1、2、...である)で与えられ、

40

Nは、全破裂数である]

を用いて破裂の高さH<sub>F</sub>の計算を示した。

【0049】

本発明の樹脂または比較樹脂のいずれかに対して実施したあらゆる試験でボトルを最大高である6.5mの所から落下させた。破裂は全く起こらなかった(n<sub>i</sub>=0およびi \* n<sub>i</sub>=0)。

【0050】

外側層がメタロセンを用いて作られたポリエチレン樹脂でありそして内側層がチーグラ・ナッタ触媒を用いて作られた二頂分子量分布を示す高密度ポリエチレン樹脂である共押出し加工されたプラスチック製容器を製造することができる。前記外側層が前記容器の総

50

重量の10から30重量%、好適には約15重量%を占めるようにする。

【0051】

前記メタロセンを用いて作られた樹脂は優れた環境応力亀裂抵抗を示すことから、望まれるならば、前記容器の典型的な重量を約30から40%軽くすることができる。

【0052】

追加的に、メルトインデックスが低くても生産速度が非常に高く、これは極めて驚くべきことである。

【実施例】

【0053】

数種のプラスチック製容器を調製して、それらに光沢、ESCR、荷重下の積み重ね (stacking) およびせん断速度で表されるメルトフラクチャー立上りに関する試験を受けさせた。それらの調製を以下に示す樹脂を用いて行った。

【0054】

樹脂R1は、メタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレン樹脂である。これは、最初にSiO<sub>2</sub>とMAOを反応させてSiO<sub>2</sub>・MAOを生じさせた後に前記1番目の段階で生じさせたSiO<sub>2</sub>・MAOを94重量%の量で用いてこれを6重量%の量のエチレンビス-(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライドと反応させることによる2段階で生じさせたイオン化を受けた支持型メタロセン触媒を用いて連続重合をループ型スラリー反応槽(loop slurry reactor)内で起こさせることにより得られた樹脂である。その乾燥させた触媒をイソブタンに入れてスラリー状にした後、これを反応槽に注入する前に、トリイソブチルアルミニウム(TIBA1、ヘキサン中10%)に前以て接触させておいた。反応を容量が70 lのループ型反応槽内で重合温度を85に維持しながら実施した。工程条件は下記の通りである：

TIBA1：120 cm<sup>3</sup> / 時

IC4：26 kg / 時

C2：9 kg / 時

C6：50 cm<sup>3</sup> / 時

H2：1.2 Nl / 時

追加的に、チーグラ-ナッタ触媒を用いて作られた下記の3種類の高密度ポリエチレン樹脂を用いた：

- 樹脂R2は、BP Chemicalsが販売しているRigidex 4820であり、

- 樹脂R3は、Dow Plasticsが販売しているDSV 10305.00であり、そして

- 樹脂R4は、FINA Research S.A.が製造しているFinathene BM 593である。

前記4種類の樹脂の特徴を表Iに要約する。

【0055】

【表1】

10

20

30

表 I

特徴	R1	R2	R3	R4
HLMI g/10分	25	52	49	26
MI2 g/10分	0.85	1.70	1.00	0.27
密度 g/cm <sup>3</sup>	0.934	0.950	0.953	0.959
Bell ESCR F50 h	>1000	<24	43	250
GPC				
Mn	34083	19160	17690	12717
Mw	88134	102896	125473	170284
D	2.6	5.4	7.1	13.4

10

## 【0056】

Bell ESCRの測定を標準試験ASTM D 1690の方法に従って実施し、そしてHLMIの測定を標準試験ASTM 1238の方法に従って190において21.6kgの荷重下で実施した。

## 【0057】

VK-14 Battenfeld押出し加工機を用いて前記樹脂に共押出し加工を受けさせることで組成がいろいろの7種類の700mlの2層ボトルを作成した。内側層および外側層の組成および比率、ならびにボトルの特徴は表IIに記述する通りである。あらゆるボトルの内側層にボトルスクラップを約30重量%混合した。あらゆるサンプルのボトルの高さは213mmであった。

20

## 【0058】

機械操作条件は下記の通りであった。機械生産率を約15kg/時にしそしてマス温度(mass temperature)を170から215にした。生産率を一定に保持しながら機械設定でダイスギャップ(die gap)を100段階で徐々に狭くする。メルトフラクチャー立上り時のせん断速度を記録し、その時点で試験を止める。

## 【0059】

ダイスギャップの位置500および1000の所のスエール(swell)(重量)(50cmのバリソン長)を記録する。

30

## 【0060】

## 【表2】

表 II

ボトル	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
内側層の樹脂	R4	R4	R4	R4	R4	R4	R4
内側層の厚み(%)	70	70	70	70	85	85	85
外側層の樹脂	R2	R1	R1	R1	R1	R1	R1
外側層の厚み(%)	30	30	30	30	15	15	15
マス温度(°C)	213	208	210	210	210	211	209
ボトル厚(mm)	0.7	0.7	0.85	1.0	0.7	0.85	1
ボトル重量(g)	41.2	38	47	54	38	47	54

40

## 【0061】

標準試験ASTM D 2457-90の方法を用いて光沢を60°の角度で測定した。

## 【0062】

50

環境応力亀裂抵抗の測定では、5%濃度のAntaroxを劣化剤として用いて、これでボトルを容量の98%にまで満たすことにより、測定を実施した。次に、それらを40で10kgの荷重下に置く。本発明に従って作成したボトルは全部が全く破裂の兆候を示さなかったことから、その時点で試験を10週間延長した。

【0063】

試験を40において10kgの荷重下で48時間行った後にボトルのたわみを測定した。

【0064】

本発明に従って作成したプラスチック製容器のスエル(重量)は樹脂R4を用いて作成した単層容器に比べて5%低かった。

【0065】

その結果を表IIIに示す。

【0066】

【表3】

表III

ボトル	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
マルチフラクチャー立上り(秒 <sup>-1</sup> )	1074	9500	9500	9500	9500	9500	9500
外側光沢%	58	90	90	90	90	90	90
破裂までの時間(日)	6.6	≥ 400	≥ 400	≥ 400	≥ 250	≥ 250	≥ 250
初期ボトル高(mm)	213	213	213	213	213	213	213
ボトルたわみ(Mm)	8	13.6	8.8	6.8	11.8	8.8	6.2

【0067】

連続した5個の空洞部を有する機械を用いて下記の組成を持たせた2種類の200mlボトルを共押し加工した：

- ボトルB8の共押し加工ではマス温度を170にした：これはチーグラー・ナツタ触媒を用いて作られた二頂分子量分布を示すDow 35060 E HDPE樹脂から生じさせた内側層を70重量%とDow DSV 10305.00 MDPE樹脂R3から生じさせた外側層を30重量%含んで成っていた。
- ボトルB9の共押し加工ではマス温度を170にし、これはDow 35060 E HDPE樹脂から生じさせた内側層を80重量%とメタロセンを用いて作られたMDPE樹脂R1から生じさせた外側層を20重量%有する。

【0068】

これらのボトルにマルチフラクチャー立上りおよび外側光沢に関する試験を受けさせた。その結果を表IVに示す。

【0069】

【表4】

表IV

ボトル	B8	B9
主温度(°C)	170	170
マルチフラクチャー立上り(秒 <sup>-1</sup> )	1500	None
外側光沢%	37	87

【0070】

前記実施例は、明らかに、プラスチック製容器の外側層をメタロセンを用いて作られた中

密度ポリエチレンから生じさせるとそのようなメタロセンを用いた樹脂はメルトフラクチャーにほとんど全く敏感でないことから最終製品が優れた加工性を有することを示している。それらはまた非常に高い外側光沢と非常に向上した環境応力亀裂抵抗も示す。内側層の壁をより薄くするか或は密度等級 (density grade) をより高くすることで重量を軽くすることにより非常に高いESCRを有する構造物を生じさせることができる。

【0071】

加うるに、市場で入手可能な大部分の共押出し加工構造物は内側層が典型的に全壁厚の70%を占める一方で外側層が残りの30%を占めている。本発明に従う実施例は、外側層をメタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレンから生じさせると85/15の共押出し加工組成物であっても卓越した特性を有することを表している。

10

【0072】

mPEを用いて生じさせた厚みが全壁厚の5から30%の外側層を有する色付き多層ボトルを製造した。この外側層は優れた透明性を有することから、この外側層に着色剤を添加する必要はない、即ち色を付ける必要があるのは内側層のみである。外側のmPE層に着色剤を添加して作成したボトルとそれを添加しないで作成したボトルの間には目に見える差がほとんどなかった。このように、特殊な美的効果をもたらすことができる。

【0073】

本発明に従って作成した容器は化粧品の包装および洗剤の包装で用いるに適する。

## 【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  
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/031175 A1

- (51) International Patent Classification: **B32B 27/32**,  
B29C 49/22, B65D 1/02, C08F 10/02, C08J 5/18
- (21) International Application Number: PCT/EP02/11054
- (22) International Filing Date:  
26 September 2002 (26.09.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
01203726.3 2 October 2001 (02.10.2001) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): **ATOFINA RESEARCH** [BE/BE], Zone Industrielle C, B-7181 Senefle (Feluy) (BE).
- (72) Inventor: and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): **MAZIERS, Eric** [BE/BE], Avenue de la Motte Baraffe 52, B-7180 Senefle (BE).
- (74) Common Representative: **ATOFINA RESEARCH, S.A.**; Patent Department, Zone Industrielle C, B-7181 Senefle (Feluy) (BE).
- (81) Designated States (national): AU, 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, GI, 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, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- 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 03/031175 A1

(54) Title: HIGH GLOSS PLASTIC CONTAINERS

(57) Abstract: Plastic containers comprising two or more layers wherein the external or the internal layer consists essentially of a metalocene-produced medium density polyethylene resin, said plastic container respectively an external or internal gloss of at least 40 and an environmental stress crack resistance, as measured by the time to rupture of at least 30 days.

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

5                    **HIGH ESCR GLOSSY PLASTIC CONTAINERS.**

10                    This invention is related to polyethylene plastic containers having a very high environmental stress crack resistance, easy processing and a high gloss.

                      Several methods have been sought to produce high gloss plastic containers presenting good processability and good mechanical properties but all the blends and techniques used so far present various disadvantages.

15                    High gloss high density polyethylene (HDPE) has been used: it is characterised by a very narrow molecular weight distribution that is typically inferior to 8. The molecular weight distribution can be completely defined by means of a curve obtained by gel permeation chromatography. Generally, the  
20                    molecular weight distribution (MWD) is more simply defined by a parameter, known as the dispersion index D, which is the ratio between the average molecular weight by weight (Mw) and the average molecular weight by number (Mn). The dispersion index constitutes a measure of the width of the  
25                    molecular weight distribution. It is known that a resin of narrow molecular weight distribution will produce plastic containers of very high gloss but simultaneously, that such resin will be very difficult to process and will be characterised by very poor mechanical properties. It has also been observed that said resins have poor mechanical properties, particularly, a very low  
30                    environmental stress crack resistance (Modern Plastic International, August 1993, p. 45).

                      The coextrusion of high density polyethylene (HDPE) with a thin external layer of polyamide has been used to produce bottles of very high gloss but that method suffers the major drawback of necessitating an adhesive layer  
35                    between the HDPE and the polyamide layers.

CONFIRMATION COPY

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

2

- 5 The coextrusion of high density polyethylene and an external layer of low density polyethylene leads to bottles with a fair gloss. These bottles however have an unpleasant greasy touch and offer a very poor resistance to scratching.
- 10 Metallocene-catalysed polyolefins have been used in transparent multilayer films suitable for packaging, for example in EP-A-756,931, WO-98-32601, WO-99-10430, WO-95-21743, WO-97-02294. None of these prior art documents has addressed the problem of this invention: the production of plastic container having a glossy outer surface.
- 15 In another method, disclosed in co-pending patent application, high gloss plastic containers comprise an internal layer including a polyolefin and an external layer including a styrenic component containing from 40 to 85 wt% of styrene, based on the weight of the external layer.
- 20 There is thus a need for a method for efficiently producing plastic containers of very high gloss as well as good processability and mechanical properties.
- An aim of the present invention is to produce plastic containers that offer
- 25 simultaneously the desired glossy appearance and a good resistance to scratching.
- It is also an aim of the present invention to obtain glossy plastic containers with good processability and good mechanical properties.
- 30 It is a further aim of the present invention to prepare plastic containers having a very high environmental stress crack resistance.
- It is another aim of the present invention to produce plastic containers having
- 35 a very high melt fracture onset.

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

3

- 5 It is yet another aim of the present invention to produce a resin that can be utilised in coextrusion.

The present invention provides multi-layer plastic containers, wherein the external layer or the internal layer consists essentially of a metallocene-  
10 produced medium density polyethylene (mMDPE) having a density of from 0.925 to 0.940 g/cm<sup>3</sup> and a melt index MI2 of from 0.5 to 2.5 g/10min, said plastic containers having an environmental stress crack resistance (ESCR), as measured by the time to rupture, larger than 30 days and respectively, an external or internal gloss larger than 40.

15 In this specification, the density of the polyethylene is measured at 23 °C using the procedures of ASTM D 1505 and the gloss was measured following the method of standard test ASTM D 2457-90. The time to rupture is measured on containers filled up to 98 % of their capacity with a 5 %  
20 concentrated AntaroX as deteriorating agent. They are placed under a load of 10 kg at 40 °C. The time to rupture is recorded.

The melt index MI2 is measured using the procedures of ASTM D 1238 at 190°C using a load of 2.16 kg. The high load melt index HLMI is measured  
25 using the procedures of ASTM D 1238 at 190 °C using a load of 21.6 kg.

Preferably, the density of the mMDPE is of from 0.930 to 0.940 g/cm<sup>3</sup>.

The other layer(s) is(are) high density polyethylene(s) prepared with any one  
30 of the known catalysts, such as a chromium or a Ziegler-Natta or a metallocene catalyst, said metallocene catalyst being either the same as or different from the metallocene catalyst used to prepare the metallocene-produced external or internal layer.

35 According to a preferred embodiment of the present invention, the plastic containers are prepared by coextruding a metallocene-produced polyethylene

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

4

5 resin and a high density polyethylene resin having a bimodal molecular weight distribution prepared with a Ziegler-Natta catalyst. The containers comprise from 10 to 30 wt% of the metallocene-produced polyethylene resin and from 90 to 70 wt% of the Ziegler-Natta high density polyethylene resin having a bimodal molecular weight distribution. The metallocene-produced  
10 resin can be used for the external layer if gloss is desired. Alternatively, it can be used for the internal layer. In addition, the on-line regrind made of bottle scraps is added to the HDPE layer(s).

According to another embodiment of the present invention, the plastic  
15 containers are prepared by coextruding a metallocene-produced polyethylene resin and a high density polyethylene resin having a monomodal molecular weight distribution prepared with a chromium catalyst.

A number of different catalyst systems have been disclosed for the  
20 manufacture of polyethylene, in particular medium-density polyethylene (MDPE) and high-density polyethylene (HDPE) suitable for blow moulding. It is known in the art that the physical properties, in particular the mechanical properties, of a polyethylene product vary depending on what catalytic system was employed to make the polyethylene. This is because different catalyst  
25 systems tend to yield different molecular weight distributions in the polyethylene produced

It is known in the art to use chromium-based catalysts to polymerise HDPE and in particular to produce high-density polyethylene having high resistance  
30 to environmental stress cracking. For example, EP-A-0,291,824, EP-A-0,591,968 and US-A-5,310,834 each disclose mixed catalyst compositions, incorporating chromium-based catalysts, for the polymerisation of polyethylene.

35 Alternatively, the HDPE can be produced using a conventional Ziegler-Natta catalyst or a supported Ziegler-Natta catalyst comprising metallocene sites

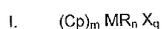
WO 03/031175

PCT/EP02/11054

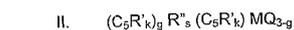
5

5 such as described in EP-A-0,585,512 or in EP-A-0,580,930. The polymerisation is carried out in two liquid-full loop reactors in series at a temperature of from 50 to 120 °C, preferably of from 60 to 110 °C, under an absolute pressure of from 1 to 100 bar, in the presence of a catalyst consisting of a transition metal component (component A) that is the reaction product of an organoaluminium compound with a titanium compound, an organoaluminium compound (component B), and optionally one or more electron donor(s). The average molecular mass is regulated with hydrogen: this process comprises carrying the polymerisation such that the introduction of the comonomer, if any, is carried out essentially in the first reactor, such that the hydrogen concentration is very low in the first reactor in order to form ethylene polymers having a HLMI of from 0.01 to 5 g/10 min and such that a very high hydrogen pressure is maintained in the second reactor in order to form an ethylene polymer having a HLMI higher than 5 g/10 min.

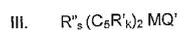
20 The HDPE can further be polymerised with a metallocene catalyst capable of producing a mono- or bi- or multimodal distribution, either in a two step process such as described for example in EP-A-0,881,237, or as a dual or multiple site catalyst in a single reactor such as described for example in EP-A-0,619,325. Any metallocene catalyst known in the art can be used in the present invention. It is represented by the general formula:



wherein Cp is a cyclopentadienyl ring, M is a group 4b, 5b or 6b transition metal, R is a hydrocarbyl group or hydrocarboxy having from 1 to 20 carbon atoms, X is a halogen, and m=1-3, n=0-3, q=0-3 and the sum m+n+q is equal to the oxidation state of the metal.



35



WO 03/031175

PCT/EP02/11054

6

5

wherein  $(C_5R'_k)$  is a cyclopentadienyl or substituted cyclopentadienyl, each  $R'$  is the same or different and is hydrogen or a hydrocarbyl radical such as alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl, or arylalkyl radical containing from 1 to 20 carbon atoms or two carbon atoms are joined together to form a  $C_4-C_6$  ring,  $R''$  is a

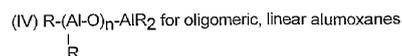
10  $C_1-C_4$  alkylene radical, a dialkyl germanium or silicon or siloxane, or a alkyl phosphine or amine radical bridging two  $(C_5R'_k)$  rings,  $Q$  is a hydrocarbyl radical such as aryl, alkyl, alkenyl, alkylaryl, or aryl alkyl radical having from 1-20 carbon atoms, hydrocarboxy radical having 1-20 carbon atoms or halogen and can be the same or different from each other,  $Q'$  is an alkylidene radical having from 1 to about 20 carbon atoms,  $s$  is 0 or 1,  $g$  is 0, 1 or 2,  $s$  is 15 0 when  $g$  is 0,  $k$  is 4 when  $s$  is 1 and  $k$  is 5 when  $s$  is 0, and  $M$  is as defined above.

The metallocene may be supported according to any method known in the art. In the event it is supported, the support used in the present invention can be any organic or inorganic solids, particularly porous supports such as talc, inorganic oxides, and resinous support material such as polyolefin. Preferably, the support material is an inorganic oxide in its finely divided form.

25 An active site must be created by adding an activating agent having an ionising action.

Preferably, alumoxane is used as activating agent during the polymerization procedure, and any alumoxane known in the art is suitable.

30 The preferred alumoxanes comprise oligomeric linear and/or cyclic alkyl alumoxanes represented by the formula :



35 and

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

7

5

(V)  $(-Al-O-)_m$  for oligomeric, cyclic alumoxanes,  
|  
R

wherein n is 1-40, preferably 10-20, m is 3-40, preferably 3-20 and R is a  
10 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkyl group and preferably methyl.

Methylalumoxane is preferably used.

When alumoxane is not used as an activating agent, one or more  
aluminiumalkyl represented by the formula AlR<sub>x</sub> are used wherein each R is  
15 the same or different and is selected from halides or from alkoxy or alkyl  
groups having from 1 to 12 carbon atoms and x is from 1 to 3. Especially  
suitable aluminiumalkyl are trialkylaluminium, the most preferred being  
triisobutylaluminium (TIBAL).

20 The polymerisation of ethylene with the metallocene catalyst can be carried  
out in gas, solution or slurry phase. Preferably, the polymerization process is  
conducted under slurry phase polymerization conditions. The polymerisation  
temperature ranges from 20 to 125°C, preferably from 60 to 95°C and the  
pressure ranges from 0.1 to 5.6 Mpa, preferably from 2 to 4 Mpa, for a time  
25 ranging from 10 minutes to 4 hours, preferably from 1 and 2.5 hours.

It is preferred that the polymerization reaction be run in a diluent at a  
temperature at which the polymer remains as a suspended solid in the  
diluent.

30

A continuous loop reactor is preferably used for conducting the  
polymerisation.

The average molecular weight is controlled by adding hydrogen during  
35 polymerisation. The relative amounts of hydrogen and olefin introduced into

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

8

5 the polymerisation reactor are from 0.001 to 15 mole percent hydrogen and from 99.999 to 85 mole percent olefin based on total hydrogen and olefin present, preferably from 0.2 to 3 mole percent hydrogen and from 99.8 to 97 mole percent olefin.

10 The density of the polyethylene is regulated by the amount of comonomer injected into the reactor; examples of comonomer which can be used include 1-olefins butene, hexene, octene, 4-methyl-pentene, and the like, the most preferred being hexene. The melt index of polyethylene is regulated by the amount of hydrogen injected into the reactor.

15 The polyethylene resin used in the present invention can be prepared with either a single site metallocene catalyst or with a multiple site metallocene catalyst and it has therefore either a monomodal or a bimodal molecular weight distribution. The molecular weight distribution is of from 2 to 20,  
20 preferably, of from 2 to 7 and more preferably of from 2 to 5.

The external or internal layer of the plastic containers is prepared with a metallocene-produced medium density polyethylene (mMDPE). Among the preferred metallocene catalysts used to prepare said external or internal  
25 layer, one can cite ethylene bis-(tetrahydroindenyl) zirconium dichloride, ethylene bis-(indenyl) zirconium dichloride and bis-(n-butyl-cyclopentadienyl) zirconium dichloride as disclosed for example in WO 96/35729. The most preferred metallocene catalyst is ethylene bis-(tetrahydroindenyl) zirconium dichloride because it allows the largest selection of densities, molecular  
30 weights and melt flow indices.

The densities of the polyethylenes required for preparing the external or internal layer of the plastic containers of the present invention range from 0.925 g/cm<sup>3</sup> to 0.940 g/cm<sup>3</sup> and preferably, from 0.930 to 0.940 g/cm<sup>3</sup>. The  
35 melt indices useful in the present invention range from 0.5 g/10' to 2.5 g/10'

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

9

- 5 and the molecular weight distribution is of from 2 to 7, preferably from 2 to 5 and most preferably of less than 3.

The metallocene-produced medium density polyethylene resin (mMDPE) and the high density polyethylene resin (HDPE) are then coextruded to produce  
10 parisons that are blow-moulded into plastic containers having good physical and optical properties. In addition the containers of the present invention have a remarkable environmental stress crack resistance and are easy to process. They further have an excellent melt fracture onset in shear rate.

- 15 They are more preferably used for producing cosmetic packaging and household packaging such as detergent packaging of a capacity ranging from 0.01 to 20 litre.

The blow moulding machine, incorporating a coextrusion die for extruding a  
20 parison to be blow moulded, can be any one of the machines generally used for blow moulding. The following have been used for processing the polyethylene:

- a Battenfeld Fisher VK1-4 available from Battenfeld : this is a continuous  
25 extrusion or co-extrusion blow moulding machine with up to 6 extruders for the production of polyethylene bottles of 0.7 litre capacity, the bottles being either single layer or multi-layer with up to 6 layers;
- a high productivity wheel configuration machine with 6 cavities for continuous extrusion.

30

The plastic containers of the present invention are characterised by a very high gloss, as measured using the ASTM D 2457-90 test and an outstanding resistance to drop.

- 35 The drop resistance test is performed on 0.7-litre bottles prepared in accordance with the present invention.

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

10

5 The drop resistance is measured using the following procedure:

- rejection of the test if the impact was equivocal or if the cap was leaky;

A. Preparation of the equipment and bottles:

- the die and pin of the blow moulding equipment was cleaned on the day of  
10 production of the bottles;
- the bottles had a fairly homogeneous thickness;
- the net weight of bottles was 60 g;
- the empty bottles were stored at room temperature for about 20 hrs;
- the bottles were then filled with fluid, closed and brought to the desired  
15 conditioning as follows: 1) room temperature, water, 24 +/- 3 hrs;
- 2) -18 °C, water + anti-freeze, 24 +/- 3 hrs;

B. A test run on a sample of 20 bottles included the following steps:

- definition of the zero height;
- 20 - selection of a starting height for the drop test;
- selection of a homogeneous step distance in order to ensure the use of at  
least three different heights for each bottle tested;
- recording of the result in a grid shown in Table I;
- modification of the height by subtracting or adding one step distance  
25 depending upon whether the bottle broke or not;
- after 14 bottles were tested,
  - 1) the test was interrupted if the number of ruptures  
N=7;
  - 2) the test was continued until N=7, if N was <7;
  - 3) the test was continued until the number of non-  
30 ruptures is 7, if N was >7
- the calculation of the height of rupture  $H_F$  was then given by the formula

$$H_F = H_0 + [ \Delta H ( A/N - 0.5 ) ]$$

35 wherein

- $H_0$  is the minimum height,

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

11

- 5 -  $\Delta H$  is the step distance,  
- A is given by the product ( $i * n_i$ ) wherein  $n_i$  represents the number of ruptures at each height considering only the last 7 ruptures and  $i$  is an integer 0,1,2,... indicating the number of steps above the minimum height  $H_0$ ,  
- N is the total number of ruptures.

10

In all the tests performed either on the resins of the present invention or on the comparative resins, the bottles were dropped from a maximum height of 6.5 m. No ruptures occurred ( $n_i = 0$  and  $i * n_i = 0$ ).

- 15 It is possible to produce coextruded plastic containers wherein the external layer is a metallocene-produced polyethylene resin and the internal layer is a high density polyethylene resin with a bimodal molecular weight distribution produced with a Ziegler-Natta catalyst. The external layer represents from 10 to 30 % by weight, preferably about 15 % by weight, of the total weight of the  
20 container.

The typical weight of the container can be reduced by as much as 30 to 40 % if so desired because of the excellent environmental stress crack resistance of the metallocene-produced resin.

25

Additionally and quite surprisingly, the production rate is very high even though the melt index is low.

#### Examples.

30

Several plastic containers were prepared and tested for gloss, ESCR, stacking under load and melt fracture onset in shear rate. They were prepared with the following resins.

- 35 Resin R1 is a metallocene-produced medium density polyethylene resin. It was obtained by continuous polymerisation in a loop slurry reactor with a

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

12

5 supported and ionised metallocene catalyst prepared in two steps by first  
 reacting SiO<sub>2</sub> with MAO to produce SiO<sub>2</sub>.MAO and then reacting 94 wt% of  
 the SiO<sub>2</sub>.MAO produced in the first step with 6 wt% of ethylene bis-  
 (tetrahydroindenyl) zirconium dichloride. The dry catalyst was slurried in  
 10 isobutane and pre-contacted with triisobutylaluminium (TIBA), 10 wt% in  
 hexane) before injection in the reactor. The reaction was conducted in a 70 l  
 capacity loop reactor with the polymerisation temperature being maintained at  
 85 °C,. The operating conditions are as follows:

TIBA: 120 cm<sup>3</sup>/h

IC4: 26 kg/h

15 C2: 9 kg/h

C6: 50 cm<sup>3</sup>/h

H2: 1.2 NI/h.

20 Additionally, three high density polyethylene resins prepared with a  
 Ziegler-Natta catalyst have been used:

- Resin R2 is Rigidex 4820 sold by BP Chemicals,

- Resin R3 is DSV 10305.00 sold by Dow Plastics, and

- Resin R4 is Finathene BM 593 produced by FINA Research S.A.

25 The characteristics of the four resins are summarised in Table I.

**TABLE I.**

Characteristics	R1	R2	R3	R4
HLMI g/10 min	25	52	49	28
MI2 g/10 min	0.85	1.70	1.00	0.27
Density g/cm <sup>3</sup>	0.934	0.950	0.953	0.959
Bell ESCR F50 h	>1000	<24	43	250
GPC				
Min	34083	19160	17690	12717
Mw	88134	102896	125473	170284
D	2.6	5.4	7.1	13.4

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

13

5

The Bell ESCR was measured following the method of standard test ASTM D 1690 and the HLMI was measured following the method of standard test ASTM 1238 at 190 °C and under a load of 21.6 kg.

- 10 These resins were coextruded with the VK-14 Battenfeld extruder to prepare seven two-layer 700 ml bottles of different compositions. The inner and outer layer compositions and proportions are as described in Table II as well as the bottles characteristics. About 30 wt% of bottle scraps were incorporated in the inner layer of all the bottles. The bottle height was 213 mm for all samples.

15

The machine operating conditions were as follows. The machine output: is of about 15 kg/h and the mass temperature is of from 170 to 215 °C.

The die gap is progressively reduced by 100 steps in the machine setting, while keeping a constant output. The shear rate for melt fracture onset is

- 20 recorded and the trial is stopped at that position.

The swell in weight (50 cm parison length) is recorded at positions 500 and 1000 of the die gap.

25

**TABLE II.**

Bottle	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Inner layer Resin	R4	R4	R4	R4	R4	R4	R4
Inner layer thickness %	70	70	70	70	85	85	85
Outer layer resin	R2	R1	R1	R1	R1	R1	R1
Outer layer thickness %	30	30	30	30	15	15	15
Mass temp. °C	213	208	210	210	210	211	209
Bottle thickness mm	0.7	0.7	0.85	1.0	0.7	0.86	1
Bottle weight g	41.2	38	47	54	38	47	54

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

14

5

The gloss was measured at an angle of 60 ° using the method of standard test ASTM D 2457-90.

10 The environmental stress crack resistance was measured on bottles filled up to 98 % of their capacity with a 5 % concentrated AntaroX as deteriorating agent. They were then placed under a load of 10 kg at 40 °C. The test has now been prolonged for 10 weeks without showing any signs of rupture for all the bottles prepared according to the present invention.

15

The bottle deflection was measured after 48 hours of testing under the load of 10 kg at 40 °C.

20 The swell in weight of the plastic containers prepared according to the present invention has been reduced by 5 % with respect to mono-layer containers made of resin R4.

The results are displayed in Table III.

25

**TABLE III.**

Bottle	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Melt fracture onset s-1	1074	9500	9500	9500	9500	9500	9500
Ext. gloss %	58	90	90	90	90	90	90
Time to rupture Days	6.6	≥ 400	≥ 400	≥ 400	≥ 250	≥ 250	≥ 250
Initial bottle height mm	213	213	213	213	213	213	213
Bottle deflection Mm	8	13.6	8.8	6.8	11.8	8.8	6.2

30 Two 200 ml bottles were coextruded on a continuous five cavities machine with the following compositions:

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

15

- 5 - Bottle B8 was coextruded at a mass temperature of 170 °C; it comprised a 70 wt% inner layer prepared from the Dow 35060 E HDPE resin produced with a Ziegler-Natta catalyst and having a bimodal molecular weight distribution and a 30 wt% outer layer prepared from the Dow DSV 10305.00 MDPE resin R3;
- 10 - Bottle B9 was coextruded at a mass temperature of 170 °C with a 80 wt% inner layer prepared layer prepared from the Dow 35060 E HDPE resin and a 20 wt% outer layer prepared from the metallocene-produced MDPE resin R1.
- 15 These bottles were tested for melt fracture onset and external gloss. The results are displayed in table IV.

**TABLE IV.**

Bottle	B8	B9
Main temp. °C	170	170
Melt fracture onset s-1	1500	None
External gloss %	37	87

20

These examples clearly show that when the external layer of plastic containers is prepared from a metallocene-produced medium density polyethylene, the final product has an excellent processability as the

25 metallocene resin is very little sensitive to melt fracture. They also have a very high external gloss and a highly improved environmental stress crack resistance. Structures having a very high ESCR potential can be prepared with a reduced weight either with thinner walls or a higher density grade in the inner layer.

30

In addition, in most coextruded structures available on the market the inner layer represents typically 70 % of the total wall thickness whereas the outer layer represents the remaining 30 %. The examples according to the present

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

16

5 invention show that when the outer layer is made of a metallocene-produced medium density polyethylene an 85/15 coextruded composition has outstanding properties.

10 Coloured multilayer bottles have been produced wherein the external layer is prepared with a mPE and has a thickness of from 5 to 30 % of the total wall thickness. Because of the excellent transparency of the external layer, it is not necessary to add colorant to the external layer: the internal alone needs to be coloured. There was no visible difference between the bottles produced with  
15 thus be produced.

The containers produced according to the present invention are suitable for use in the cosmetic and detergent packaging.

5 CLAIMS.

1. A plastic container comprising two or more layers wherein the external or the internal layer consists essentially of a metallocene-produced medium density polyethylene (mMDPE) resin, said plastic container having respectively an external or internal gloss of at least 40 and an environmental stress crack resistance, as measured by the time to rupture, of at least 30 days.
2. A plastic container according to claim 1, wherein the metallocene-produced medium density polyethylene has a density of from 0.925 to 0.940 g/cm<sup>3</sup> and a melt index MI2 of from 0.5 to 2.5 g/10min.
3. A plastic container according to claim 1 or claim 2 wherein the metallocene-produced medium density polyethylene has a molecular weight distribution of from 2 to 7.
4. A plastic container according to any one of the preceding claims wherein the metallocene-produced medium density polyethylene resin used in the external or internal layer represents from 10 to 30 wt% of the total weight of the container.
5. A plastic container according to any one of the preceding claims, consisting of two layers and wherein the external layer is a metallocene-produced medium density polyethylene and the internal layer is a Ziegler-Natta high density polyethylene resin having a bimodal molecular weight distribution.
6. A plastic container according to any one of the preceding claims that is produced by blow moulding a coextruded parison.
7. Cosmetic packaging produced according to any one of claims 1 to 5.

WO 03/031175

PCT/EP02/11054

18

- 5
8. Detergent packaging produced according to any one of claims 1 to 5.
9. Coloured multilayer bottles wherein the external layer is a metallocene-produced polyethylene and has a thickness of from 5 to
- 10 30 % of the total wall thickness, said coloured multilayer bottles having no colorant in the external layer.

## 【手続補正書】

【提出日】平成15年10月15日(2003.10.15)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

包装に適した透明な多層フィルムでは、メタロセン触媒を用いて作られたポリオレフィンが用いられてきた(例えば特許文献1、2、3、4、5)。このような従来技術の資料のいずれも本発明の課題、即ち光沢のある外側表面を有するプラスチック製容器の製造を取り扱っていなかった。

層を1層以上有するフィルム[この中の少なくとも1つの層が示すヘーズパーセント(per cent haze)は17.8未満でありそしてこの層の重合体を本質的に密度が少なくとも0.925g/cm<sup>3</sup>で分子量分布が4以下のポリエチレンで構成させているが、これに場合によりフルオロエラストマーを含有させてもよい]および前記フィルムの製造方法が特許文献6に開示されている。

応力亀裂に対して抵抗を示す軽量ボトル本体を有する容器、特に家庭用液体製品で用いるに有用な容器が特許文献7に開示されている。前記本体の重量が軽いことから、この本体を製造する時に必要な資源の量が制限されている。前記本体にメタロセンを用いて作られたポリエチレン重合体を含有させた内側層を有する多層樹脂構造物を含めてもよい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

このように、非常に高い光沢を示すばかりでなく良好な加工性と機械的特性を有するプラスチック製容器を効率良く製造する方法が求められている。

【特許文献1】ヨーロッパ特許出願公開第756,931号

【特許文献2】WO-98-32601

【特許文献3】WO-99-10430

【特許文献4】WO-95-21743

【特許文献5】WO-97-02294

【特許文献6】WO-97/06951【特許文献7】米国特許第6223945号

【非特許文献1】Modern Plastic International、1993年8月、45頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【手続補正書】

【提出日】平成15年12月19日(2003.12.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

層を2層以上含んで成るプラスチック製容器であって、外側もしくは内側層がメタロセン

を用いて作られた 0.925 から 0.940 g / cm<sup>3</sup> の密度および 0.5 から 2.5 g / 10 分のメルトインデックス M I 2 を示す中密度ポリエチレン ( m M D P E ) 樹脂で本質的に構成されており、その他の 1 層以上の層が高密度ポリエチレン ( H D P E ) 樹脂で作られおり、そして前記メタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレン樹脂がこの容器の総重量の 10 から 30 重量% を占めており、ここで、このプラスチック製容器の外側光沢もしくは内側光沢がそれぞれ少なくとも 40 でありかつ破裂までの時間で測定した時の環境応力亀裂抵抗が少なくとも 30 日であるプラスチック製容器。

【請求項 2】

前記メタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレンが 2 から 7 の分子量分布を示す請求項 1 記載のプラスチック製容器。

【請求項 3】

2 層で構成されていて外側層がメタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレンでありそして内側層が二頂分子量分布を示すチーグラ-ナッタ高密度ポリエチレン樹脂である請求項 1 または請求項 2 記載のプラスチック製容器。

【請求項 4】

2 層で構成されていて外側層がメタロセンを用いて作られた中密度ポリエチレンでありそして内側層がクロム触媒系を用いて作られた一頂分子量分布を示す高密度ポリエチレンである請求項 1 または請求項 2 記載のプラスチック製容器。

【請求項 5】

共押し加工されたパリソンのブロー成形で作られた請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のプラスチック製容器。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に従って作られた化粧品用包装材。

【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に従って作られた洗剤用包装材。

【請求項 8】

前記外側層がメタロセンを用いて作られた 0.925 から 0.940 g / cm<sup>3</sup> の密度および 0.5 から 2.5 g / 10 分のメルトインデックス M I 2 を示すポリエチレンでありそしてこれの厚みが全壁厚の 5 から 30 % であり、ここで、この色付き多層ボトルが透明な外側層と着色した内側層を有する請求項 1 から 5 のいずれか 1 項記載の色付き多層ボトル。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

連続した 5 個の空洞部を有する機械を用いて下記の組成を持たせた 2 種類の 200 ml ボトルを共押し加工した：

- ボトル B 8 の共押し加工ではマス温度を 170 にした：これはチーグラ-ナッタ触媒を用いて作られた二頂分子量分布を示す Dow 35060 E HDPE 樹脂から生じさせた内側層を 70 重量% と Dow DSV 10305.00 HDPE 樹脂 R 3 から生じさせた外側層を 30 重量% 含んで成っていた。
- ボトル B 9 の共押し加工ではマス温度を 170 にし、これは Dow 35060 E HDPE 樹脂から生じさせた内側層を 80 重量% とメタロセンを用いて作られた MDPE 樹脂 R 1 から生じさせた外側層を 20 重量% 有する。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/11054
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B32B27/32 B29C49/22 B65D1/02 C08F10/02 C08J5/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B B29C B65D C08F C08J		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	WO 97 06951 A (COUTANT WILLIAM R ; LAURIERS PAUL J DES (US); PALACKAL SYRIAC J (US) 27 February 1997 (1997-02-27) page 1, line 14 -page 3, line 20 page 14, line 1 -page 15, line 8 page 26, line 1 -page 28, line 2; example II ---	1-3
Y	US 6 153 716 A (ALT HELMUT G ET AL) 28 November 2000 (2000-11-28) column 1, line 24 -column 2, line 18 column 4, line 65 -column 5, line 25 --- -/--	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 *B* 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 claim or other special reason (see specification) *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 ** 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
11 March 2003	20/03/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 3990 PV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lindner, T	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/EP 02/11054

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ASAHI KASEI KOGYO: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB" WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, vol. 2000, no. 33, XP002145177 abstract	1-3,7,8
X	ASAHI KASEI KOGYO: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB" WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, vol. 2000, no. 33, XP002145176 abstract	1-3,7,8
P,X	EP 1 138 702 A (FINA RESEARCH) 4 October 2001 (2001-10-04) page 6, line 18 -page 7, line 36; figure 4; tables II-IV page 5, line 55 - line 57 claims 1-4,6-10 claims 1-4,6-10	1-4,6-8
E	EP 1 273 436 A (ATOFINA RES S A) 8 January 2003 (2003-01-08) page 2, line 41 -page 5, line 56; claims 1-11	1-4,7,8
X	US 6 223 945 B1 (BENIGNI SUZANNE ET AL) 1 May 2001 (2001-05-01) column 4, line 16 -column 5, line 7 column 13, line 27 -column 14, line 12	9
A	WO 01 23168 A (DRUG PLASTICS & GLASS CO) 5 April 2001 (2001-04-05) claims 1,2,4,8-13	9
A	US 4 567 069 A (JABARTN SALEH A) 28 January 1986 (1986-01-28) column 1, line 6 -column 2, line 59 column 4, line 24 - line 63 claims 8-14; examples 1-3	1,6,8,9
A	US 4 665 263 A (SMITH PAUL D ET AL) 12 May 1987 (1987-05-12) tables IV,V	1,9
A	WO 01 45934 A (PECHINEY EMBALLAGE FLEXIBLE EU -BEHRKE RUSS P (US); DUFFY ERIN M ( ) 28 June 2001 (2001-06-28) claims 1-3,25	9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

 International Application No  
 PCT/EP 02/11054

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9706951	A	27-02-1997	AU 702109 B2 11-02-1999
			AU 6770896 A 12-03-1997
			BR 9610302 A 06-07-1999
			CA 2229172 A1 27-02-1997
			CN 1193298 A ,B 16-09-1998
			EA 980206 A1 29-10-1998
			EP 0853549 A1 22-07-1998
			HK 1016123 A1 15-03-2002
			HU 9901500 A2 30-08-1999
			JP 11510849 T 21-09-1999
			NO 980629 A 13-02-1998
			PL 325051 A1 06-07-1998
			US 6214469 B1 10-04-2001
			WO 9706951 A1 27-02-1997
			US 6153716 A 28-11-2000
US 6355359 B1 12-03-2002			
US 6153716	A	28-11-2000	US 5498581 A 12-03-1996
			AU 702109 B2 11-02-1999
			AU 6770896 A 12-03-1997
			BR 9610302 A 06-07-1999
			EA 980206 A1 29-10-1998
			EP 0853549 A1 22-07-1998
			HK 1016123 A1 15-03-2002
			JP 11510849 T 21-09-1999
			NO 980629 A 13-02-1998
			PL 325051 A1 06-07-1998
			US 6214469 B1 10-04-2001
			CA 2229172 A1 27-02-1997
			CN 1193298 A ,B 16-09-1998
			HU 9901500 A2 30-08-1999
			WO 9706951 A1 27-02-1997
			US 6355359 B1 12-03-2002
			AT 164857 T 15-04-1998
			AT 189823 T 15-03-2000
			AU 677902 B2 08-05-1997
			AU 2011695 A 04-01-1996
			AU 686538 B2 05-02-1998
			AU 3156997 A 02-10-1997
			BG 99676 A 31-05-1996
			BR 9502632 A 30-04-1996
			CA 2143586 A1 02-12-1995
			CN 1117053 A ,B 21-02-1996
			CZ 9501389 A3 13-12-1995
			DE 69501977 D1 14-05-1998
			DE 69501977 T2 30-07-1998
			DE 69515135 D1 23-03-2000
			DE 69515135 T2 15-06-2000
			DK 810234 T3 05-06-2000
			EP 0685495 A1 06-12-1995
			EP 0810234 A2 03-12-1997
			ES 2114248 T3 16-05-1998
ES 2142124 T3 01-04-2000			
FI 952645 A 02-12-1995			
GR 3033150 T3 31-08-2000			
HU 72719 A2 28-05-1996			
JP 8059729 A 05-03-1996			
NO 952162 A 04-12-1995			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/11054

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6153716	A	NO 5744 A	04-12-1995	
		PL 308837 A1	11-12-1995	
		SG 32355 A1	13-08-1996	
		SK 71895 A3	06-12-1995	
		ZA 9504144 A	19-01-1996	
EP 1138702	A	04-10-2001	EP 1138702 A1	04-10-2001
			AU 5474901 A	08-10-2001
			WO 0172856 A1	04-10-2001
			EP 1268576 A1	02-01-2003
EP 1273436	A	08-01-2003	EP 1273436 A1	08-01-2003
			WO 03004207 A2	16-01-2003
US 6223945	B1	01-05-2001	US 6464106 B1	15-10-2002
			US 6431401 B1	13-08-2002
			CA 2225948 A1	30-06-1998
WO 0123168	A	05-04-2001	US 2001048988 A1	06-12-2001
			AU 6642800 A	30-04-2001
			WO 0123168 A1	05-04-2001
US 4567069	A	28-01-1986	AT 39900 T	15-01-1989
			AU 553578 B2	24-07-1986
			AU 4303085 A	02-01-1986
			CA 1227761 A1	06-10-1987
			DE 3567425 D1	16-02-1989
			EP 0165737 A2	27-12-1985
			IN 165236 A1	02-09-1989
			JP 1682343 C	31-07-1992
			JP 3049813 B	30-07-1991
			JP 61011340 A	18-01-1986
			ZA 8504093 A	29-01-1986
			US 4665263	A
CA 1231798 A1	19-01-1988			
EP 0174507 A2	19-03-1986			
ES 8701198 A1	16-02-1987			
HU 42104 A2	29-06-1987			
HU 199514 B	28-02-1990			
JP 61057606 A	24-03-1986			
MX 206274 A	01-12-1993			
NO 853166 A , B,	14-02-1986			
YU 128885 A1	30-06-1988			
WO 0145934	A	28-06-2001	US 2002086174 A1	04-07-2002
			AU 2255101 A	03-07-2001
			EP 1265747 A1	18-12-2002
			WO 0145934 A1	28-06-2001

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
// B 2 9 K 23:00	B 2 9 K 23:00	
B 2 9 L 9:00	B 2 9 L 9:00	
B 2 9 L 22:00	B 2 9 L 22:00	

(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, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, 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, 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, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4F208 AA04A AA04D AA05 AG03 AG07 AH55 AR12 LA01 LB01 LB22  
 LG26