

(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2006-528998

(P2006-528998A)

(43) 公表日 平成18年12月28日(2006.12.28)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L 67/02		4J002
CO8L 101/12	(2006.01)	CO8L 101/12		
C25D 13/00	(2006.01)	C25D 13/00	308C	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2006-533177 (P2006-533177)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成16年5月14日 (2004. 5. 14)	(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(85) 翻訳文提出日	平成18年1月13日 (2006. 1. 13)	(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/015526		
(87) 国際公開番号	W02004/104100		
(87) 国際公開日	平成16年12月2日 (2004. 12. 2)		
(31) 優先権主張番号	60/470, 592		
(32) 優先日	平成15年5月15日 (2003. 5. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/470, 756		
(32) 優先日	平成15年5月15日 (2003. 5. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/475, 396		
(32) 優先日	平成15年6月3日 (2003. 6. 3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 速結晶性ポリエステル組成物

(57) 【要約】

速結晶性ポリエステル組成物は、半晶質の等方性ポリエステル、および特定量の液晶ポリマー、固体粒子状物質、および等方性ポリエステルのための可塑剤を含む。それらの組成物は一般に、それらの成分を含まない対応する組成物に比較して、より早くおよび/またはより広範囲におよび/またはより低い温度で、結晶化する。それらの組成物は、成形および押し出し部品とするのに特に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 35 重量パーセントの、約 100 以上の融点を有する半晶質の等方性ポリエステル、

(b) 約 0.1 ~ 約 40 重量パーセントの液晶ポリマーであって、その融点が、前記等方性ポリエステルの冷結晶点よりも少なくとも 50 高いか、または、前記等方性ポリエステルが冷結晶点を有さない場合には、前記液晶ポリマーの前記融点が約 150 以上である、液晶ポリマー、

(c) 0.0 ~ 約 60 重量パーセントの固体粒子状物質、および

(d) 約 0.2 ~ 約 15 重量パーセントの、前記等方性ポリエステルのための可塑剤、を含む組成物組成物であり、(a) および (c) の重量パーセントは全組成物の重量を基準にしており、(b) および (d) の重量パーセントは前記組成物中の (a) の重量を基準にしていることを特徴とする組成物。

10

【請求項 2】

前記等方性ポリエステルが、約 200 以上の融点を有することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記等方性ポリエステルが、テレフタル酸、イソフタル酸および 2,6-ナフタレンジカルボン酸の 1 つまたは複数から誘導される繰り返し単位、ならびに、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、1,4-シクロヘキサジメタノール、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、および $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで n は 2 ~ 10 の整数、 m は平均して 1 ~ 4、そして z は平均して約 7 ~ 約 40 である) の 1 つまたは複数から誘導される繰り返し単位から本質的になることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

20

【請求項 4】

前記等方性ポリエステルが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)、またはポリ(1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記可塑剤が、前記等方性ポリエステルの約 3.0 ~ 約 10 重量パーセントであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

30

【請求項 6】

前記可塑剤が式 $\text{R}^1\text{CO}_2\text{R}^2\text{O}_w\text{CR}^1$ (式中、各 R^1 はヒドロカルビル、各 R^2 は、1 つまたは複数のエーテル基で任意に置換され、かつ、2 ~ 30 個の炭素原子を含むアルキレン) を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記液晶ポリマーが、前記等方性ポリエステルの約 1.0 ~ 約 10 重量パーセントであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記固体粒子状物質が、前記全組成物の約 5 ~ 約 50 重量パーセントであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

40

【請求項 9】

1 つまたは複数のタイプの官能基を含む高分子強化剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記官能基が、エポキシまたはカルボン酸無水物であることを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記官能基がエポキシであることを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

50

【請求項 1 2】

前記高分子強化剤が、エポキシ含有（メタ）アクリレートおよびエチレンから誘導される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

エポキシ化合物または樹脂をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 4】

25 ppm 未満の遊離の金属カチオンを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 の組成物を含むことを特徴とする外観部品。

10

【請求項 1 6】

顔料化されていることを特徴とする請求項 1 5 に記載の外観部品。

【請求項 1 7】

コーティングされていることを特徴とする請求項 1 5 に記載の外観部品。

【請求項 1 8】

請求項 1 に記載の組成物を含む、自動車のボディパネル、電気器具部品、電動工具ハウジング、電子機器のキャビネットもしくはハウジング、車両の外装もしくは内装パネル、建築物のための装飾内装パネル、家具、または電話もしくは電話設備であることを特徴とする請求項 1 5 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の外観部品。

20

【請求項 1 9】

等方性ポリエステルから成形部品を成形するための方法であって、組成物を、前記等方性ポリエステルの融点を超える温度から、前記融点より低い温度へ冷却する工程を含み、ここで前記組成物は、

(a) 少なくとも 35 重量パーセントの、約 100 以上の融点を有する半晶質の等方性ポリエステル、

(b) 約 0.1 ~ 約 40 重量パーセントの液晶ポリマーであって、その融点が、前記等方性ポリエステルの冷結晶点よりも少なくとも 50 高いか、または、前記等方性ポリエステルが冷結晶点を有さない場合には、前記液晶ポリマーの前記融点が約 150 以上である、液晶ポリマー、

30

(c) 0.0 ~ 約 60 重量パーセントの固体粒子状物質、および

(d) 約 0.2 ~ 約 15 重量パーセントの、前記等方性ポリエステルのための可塑剤を含み、(a) および (c) の重量パーセントは全組成物の重量を基準にしており、また (b) および (d) の重量パーセントは前記組成物中の (a) の重量を基準にしている組成物であることを特徴とする方法。

【請求項 2 0】

前記等方性ポリエステルが、約 200 以上の融点を有することを特徴とする請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記等方性ポリエステルが、テレフタル酸、イソフタル酸および 2,6-ナフタレンジカルボン酸の 1 つまたは複数から誘導される繰り返し単位、ならびに、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、1,4-シクロヘキサジメタノール、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、および $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで n は 2 ~ 10 の整数、m は平均して 1 ~ 4、そして z は平均して約 7 ~ 約 40 である) の 1 つまたは複数から誘導される繰り返し単位から本質的になることを特徴とする請求項 1 9 または 2 0 に記載の方法。

40

【請求項 2 2】

前記等方性ポリエステルが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)、またはポリ(1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)であることを特徴とする請求項 1 9 ~ 2 1

50

のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

前記可塑剤が、前記等方性ポリエステル約 3.0 ~ 約 10 重量パーセントであることを特徴とする請求項 19 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

前記液晶ポリマーが、前記等方性ポリエステル約 1.0 ~ 約 10 重量パーセントであることを特徴とする請求項 19 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

前記固体粒子状物質が、前記全組成物の約 5 ~ 約 50 重量パーセントであることを特徴とする請求項 19 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 26】

1 つまたは複数のタイプの官能基を含む高分子強化剤をさらに含むことを特徴とする請求項 19 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

前記官能基がエポキシであることを特徴とする請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記高分子量強化剤が、エポキシ含有(メタ)アクリレートおよびエチレンから誘導される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

前記組成物が、25 ppm 未満の遊離の金属カチオンを含むことを特徴とする請求項 19 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

速結晶性ポリエステル組成物は、等方性ポリエステル、液晶ポリマー、場合によっては固体粒子状物質、および等方性ポリエステルのための可塑剤を含む。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性等方性ポリエステル(IPE)は、重要な商業製品であって、繊維、成形および押し出し部品、フォーム、その他の用途に用いられている。それら IPE の多くは半晶質であって、最終用途となる部品においては IPE の一部が結晶形となっている。半晶質のポリマーにおいては、一般的に、ポリマーの一部が非晶質(多くの場合ガラス状)の形態で存在し、ポリマーの一部が微結晶として、通常はポリマー全体に分散されて存在している。多くの場合、結晶化させることが可能な IPE は、半晶質の形態で使用されるのが好ましく、最終的な部品を形成させるために、IPE が比較的速やかに結晶化するのが有用、あるいは必要となることが多い。

30

【0003】

たとえば、熱可塑性プラスチックを射出成形する場合に、熔融ポリマーを型の中に射出し、急冷して固化させる。次いで型を開き、固体部品を型から取り出す。その部品が固化していなかったり、および/または型から取り出す際に容易に変形したりすることがあると、変形してしまったり、そのため使用できなくなる。半晶質の IPE から比較的強度の高い部品を得るのに重要な側面は、それらを型から抜き出す際に、それらが(少なくとも部分的には)結晶化していることである。しかしながら、いくつかの半晶質の IPE では結晶化が遅いために、大きな変形を与えずに脱型させるには、型の中にとどめておく時間を長くしなければならない。これは、成形サイクルの時間を長引かせることになるので、極めて望ましくなく、コストアップにつながる。

40

【0004】

いくつかの IPE の結晶化が遅い問題を解決する目的で、結晶化が遅いポリエステルのための、いわゆる「結晶化パッケージ(crystallization package)」や「結晶化重合開始剤システム」が開発されてきた。それらのパッケージでは、結

50

晶化開始を速める、および/または結晶化そのものを速める、および/または結晶化温度を下げるようにする。たとえば、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)は結晶化の遅いIPEであり、成形サイクルが極めて長い、および/または高い型温度が必要などの理由から、通常それ単独では射出成形には適していない。しかしながら、このIPEのための結晶化パッケージが開発されて、射出成形およびその他の成形方法に適合させることが可能となった。PETのための典型的な結晶化パッケージは、ナトリウム、またはカルボン酸塩含有ポリマーのナトリウム塩のようなナトリウムイオン源と、PETのための少量の可塑剤とであり、これについてはたとえば、米国特許公報(特許文献1)を参照されたい。それでもIPEの一部のものでは結晶化が遅いので、結晶化の速度を上げれば、熔融加工サイクル時間が短縮でき、より好ましい。

10

【0005】

米国特許公報(特許文献2)には、LCP、反応性官能基を有する強化剤、および熱可塑性プラスチックを含む組成物が記載されている。可塑剤および充填剤を含む具体的な組成物の存在についての言及はない。

【0006】

米国特許公報(特許文献3)には、ある種の強化剤を含むポリエステル組成物の記載がある。その特許においては、LCPの使用に関しては触れられていない。

【0007】

米国特許公報(特許文献4)および米国特許公報(特許文献5)には、LCPを各種の熱可塑性プラスチックとブレンドしたものが記載されている。ポリエステルおよび可塑剤を含む組成物に関する特別な記述はない。

20

【0008】

(非特許文献1)には、「10重量%の量で添加した液晶ポリマー補強により、PETの結晶化速度が上がった」と報告されている。それらの組成物の中で可塑剤を使用することについては何の言及もない。

【0009】

【特許文献1】米国再発行特許発明第32,334号明細書

【特許文献2】米国特許第6,221,962号明細書

【特許文献3】米国特許第4,753,980号明細書

【特許文献4】米国特許第4,438,236号明細書

30

【特許文献5】米国特許第4,433,083号明細書

【特許文献6】米国特許第4,548,978号明細書

【非特許文献1】S.H.キム(S.H.Kim)ら、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス(J.Appl.Polymer.Sci.)、第67巻、p.1383~1392(1998)

【非特許文献2】C.E.カラハー・ジュニア(C.E.Carragher,Jr)『セイモア/カラハーズ・ポリマー・ケミストリー(Seymour/Carragher's Polymer Chemistry)』第5版、(マーセル・デッカー・インコーポレーテッド(Marcel Dekker Inc.)、ニューヨーク(New York)、2000、p.60およびp.463~465

40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、

(a)少なくとも35重量パーセントの、約100以上の融点を有する半晶質の等方性ポリエステル(IPE)、

(b)約0.1~約40重量パーセントの液晶ポリマー(LCP)であって、その融点が、前記等方性ポリエステルの冷結晶点(CCP)よりも少なくとも50高いか、または、前記等方性ポリエステルが冷結晶点を有さない場合には、前記液晶ポリマーの前記融点が約150以上である、液晶ポリマー、

50

(c) 0.0 ~ 約60重量パーセントの固体粒子状物質、および

(d) 約0.2 ~ 約15重量パーセントの、前記等方性ポリエステルのための可塑剤を含む組成物に関し、(a)および(c)の重量パーセントは全組成物の重量を基準にしており、また(b)および(d)の重量パーセントは前記組成物中の(a)の重量を基準にしている。

【0011】

本発明はさらに、等方性ポリエステルから成形部品を成形するための方法にも関していて、該方法は、組成物を、前記等方性ポリエステルの融点を超える温度から、前記融点より低い温度へ冷却する工程を含み、

ここで前記組成物は、

(a) 少なくとも35重量パーセントの、約100以上の融点を有する半晶質の等方性ポリエステル、

(b) 約0.1 ~ 約40重量パーセントの液晶ポリマーであって、その融点が、前記等方性ポリエステルの冷結晶点よりも少なくとも50高いか、または、前記等方性ポリエステルが冷結晶点を有さない場合には、前記液晶ポリマーの前記融点が約150以上である、液晶ポリマー、

(c) 0.0 ~ 約60重量パーセントの固体粒子状物質、および

(d) 約0.2 ~ 約15重量パーセントの、前記等方性ポリエステルのための可塑剤

を含み、(a)および(c)の重量パーセントは全組成物の重量を基準にしており、また(b)および(d)の重量パーセントは前記組成物中の(a)の重量を基準にしている。

【0012】

この方法に好適な組成物は、上述の組成物(そのもの)としても好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本明細書にはある種の用語が使用されているが、それらのいくつかについて以下で定義する。

「液晶ポリマー」という用語は、米国特許公報(特許文献7)に記載されているように、TOT試験または、その合理的な変法を用いて試験したときに異方性であるポリマーを意味している(その特許を参照することにより本明細書に取り入れたものとする)。有用なLCPとしては、ポリエステル、ポリ(エステル-アミド)、およびポリ(エステル-イミド)を挙げることができる。LCPの好ましい形態の1つは、「全芳香族」であって、これはすなわち、ポリマー主鎖の中の基がすべて芳香族のものであるが(エステル基のような結合基は例外とする)、ただし、芳香族ではない側基が存在していてもよい。

【0014】

本明細書において「等方性」という用語は、上述のようなTOT試験法により試験をしたときに、等方性であるポリマーを意味する。LCPおよび等方性ポリマーは、互いに排反的な化学種である。IPEが組成物中で連続相となっているのが好ましい。これは、適当なタイプの顕微鏡を使用して調べることができる。

【0015】

「IPE」という用語は、等方性である縮合ポリマーを意味していて、ポリマー中の繰り返し単位を結合している基の50パーセントを超えるものが、エステル基であるようなものである。したがって、IPEには、その結合基の半分以上がエステル基である、ポリエステル、ポリ(エステル-アミド)およびポリ(エステル-イミド)が含まれる。結合基の内の少なくとも70%がエステルであるのが好ましく、結合基の内の少なくとも90%がエステルであればより好ましく、そして、実質的に全部の結合基がエステルであれば、特に好ましい。エステル結合基の割合は、第一近似としては、IPEを製造する際に使用したモノマーのモル比によって推測することが可能である。

【0016】

特に断らない限り、融点は、ASTM試験法D3418に従い、加熱速度10 / 分で測定したものである。融点は、溶融発熱が最大のところとみなし、最初の加熱において測

10

20

30

40

50

定する。2つ以上の融点が存在するような場合には、そのポリマーの融点は、それらの融点の内の最高値とする。LCPの場合は例外として、融点は、その融点のところでの融解熱が少なくとも3 J/gであるのが好ましい。LCPの融点としては、第二の発熱 (second heat) を採用した。

【0017】

本明細書においては、(a)、(b)、(c)、(d)を含めた組成物の成分において、たとえば「IPE (an IPE)」、 「粒子状固形物 (a particulate solid)」のような単数形を使用しているが、それは複数も含めた意味を有していて、本明細書で記述する限度の範囲内のそれらのものが2つ以上存在していてもよい。

【0018】

「粒子状固形物」という用語は、各種固形物 (その組成物が通常暴露される温度においては溶融されない) を意味していて、それが細かく分割されていて、溶融混合条件下 (下記参照) において組成物の中に十分に分散されるようになっている。典型的には、その粒子状固形物は、熱可塑性組成物において既に使用されている材料、たとえば顔料、補強剤、および充填剤などである。粒子状固形物は、サイジングのため、および/またはその粒子状固形物の組成物のポリマーへの付着性を改良するためのコーティングを有していても、有していなくてもよい。粒子状固形物は、有機物であっても無機物であってもよい。有用な粒子状固形物の例を挙げれば、鉱物質たとえば、クレー、タルク、ウォラストナイト、マイカ、および炭酸カルシウム; 繊維、ミルドガラス、中空または中空の球状物など各種の形態のガラス; カーボンブラックまたは繊維としての炭素; 二酸化チタン; 短繊維、フィブリルまたはフィブリドの形態のアラミド; および酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウムのような難燃剤、ならびに適当な不融性の有機化合物などがある。好適な粒子状固形物は、ウォラストナイト、マイカ、タルク、ガラス特にガラス繊維、および炭酸カルシウムである。

【0019】

「CCP」という用語は、以下のようにして求めた数値を意味する。「純粋な (pure)」 (射出成形プロセスにおいてIPEを安定化させるために必要な抗酸化剤および/または離型性を改良するために必要な潤滑剤のような少量の原料を例外として、その組成物中に他の成分を含まない) IPEあるいはそうしたIPEを含む組成物を、温度が50の金型を使用して、厚み1.59 mm (1/16") のブラックに射出成形する。そのブラックから取り出した (測定器にとって) 適切なサイズのサンプルを、示差走査熱量計の中に入れて、周囲温度 (約20~35) から10 / 分の速度で昇温加熱する。加熱している際のIPEの結晶化から来る発熱ピークを、CCPとみなす。IPEの融点より低い温度で結晶化が起きなければ、そのIPEはCCPを持たない。

【0020】

「CCP」は、「クイックエンチ (Quick Quench) 法」によっても測定することができる。この方法においては、純IPEまたはIPEを含む組成物を成形して試験片とする。試験片からのサンプルをDSCのパンの中に置き、その材料の融点 (通常PETの場合の約270) より上の温度にまで急激に加熱し、次いでドライアイス/アセトン混合物または液体窒素の中で急冷させる。次いでその材料をDSCの中に入れ、0で平衡に達するようにする。次いで温度を10.0 / 分の速度で昇温し、290.0とする。加熱している際のIPEの結晶化から来る発熱ピークを、CCPとみなす。IPEの融点より引く温度で結晶化が起きなければ、そのIPEはCCPを持たない。

【0021】

当業者が一般に信じていることによれば、結晶化させることが困難なポリエステルだけではなく、すべての半晶質のポリエステルにおいて、純粋なポリマーのCCPから低いCCPとなるのは、結晶化開始剤システムの存在を示すものである。結晶化開始剤システムの量を一定とすると、CCPが低いほど、その結晶化開始剤システムの効率が高いということになる。結晶化開始剤システムの量に対する応答には一般に限度があり、量を増やしていくにつれて、そのメリットが低下または無となる (CCPの低下に対する効果がほと

10

20

30

40

50

んど、またはまったく無くなる)。

【0022】

「可塑剤」という用語は典型的には、2000以下の(平均)分子量を有し、約50以下の融点を有する、単独の化合物または複数の化合物の混合物を意味する。可塑剤はオリゴマー性であってもよく、その場合には、その(適切な標準を用いて、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定した)数平均分子量が2000以下である。これらが、可塑剤の典型的な性質である。可塑剤についてのさらなる説明は、(非特許文献2)を参照されたい(この文献を参照することにより本明細書に取り入れたものとする)。

【0023】

「重量パーセントはすべて、その組成物中の全成分を合計したものを基準にしている」という表現は、それらのパーセントが、(a)、(b)、(c)および(d)の合計量に加えて、その組成物中に存在するすべての他の成分を合わせたものを基準にしている、ということの意味している。

10

【0024】

使用されるIPEは、要求される融点を有しているIPEであれば、どのようなものであってもよい。IPEの融点は、好ましくは約150以上、より好ましくは約200以上である。ポリエステル(ほとんどまたは全部がエステル結合基である)は通常、1つまたは複数のジカルボン酸と、1つまたは複数のジオールから誘導される。IPEの好ましいタイプの1つにおいては、そのジカルボン酸には、テレフタル酸、イソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸の1つまたは複数を含み、そのジオール成分には、 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (I)、1,4-シクロヘキサジメタノール、 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (II)、および $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (III)の1つまたは複数を含むが、ここでnは2~10の整数であり、mは平均して1~4、そしてzは平均して約7~約40である。(II)および(III)は複数の化合物の混合物であってもよく、ここではmとzはそれぞれ変化させることが可能であるために、mとzは平均値となり、そのためそれらは整数である必要はない、ということに注意されたい。好ましいポリエステルでは、nが2、3または4、および/またはmが1である。

20

【0025】

好ましいIPEの具体例としては、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート)(PPT)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)(PBT)、ポリ(エチレン2,6-ナフトエート)、ポリ(1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)(PCT)、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)とポリ(テトラメチレンエーテル)グリコールのブロックを含む熱可塑エラストマー性ポリエステル(米国19898, デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE, 19898, USA)の本願特許出願人から、ハイトレル(Hytrel, 登録商標)として入手可能)が含まれ、ポリ(1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)(PCT)、およびPETが特に好ましい。本明細書においては「PET」という用語は、ジオール繰り返し単位の少なくとも80、より好ましくは少なくとも90モルパーセントがエチレングリコールからのものであり、そしてジカルボン酸繰り返し単位の少なくとも80、より好ましくは少なくとも90モルパーセントがテレフタル酸からのものであるような、ポリエステルの意味する。2つ以上のIPE(適切な融点を有する)が存在する場合にはその組成物の中のそのようなポリマーを合わせたものを、成分(a)とみなす。

30

40

【0026】

固体粒子状物質は全組成物の0.2~60重量パーセントであるのが好ましく、全組成物の約5~約50重量パーセントであれば、より好ましい。

【0027】

IPEは、全組成物の少なくとも約40重量パーセントであるのが好ましく、全組成物の少なくとも約50重量パーセントであればより好ましい。

50

【0028】

LCPは、(a)の好ましくは約0.5~約20、より好ましくは約1.0~約10重量パーセントである。さらに、LCPが不連続相にあるのが好ましい(適当なタイプの顕微鏡で測定するが、LCPの粒径が非常に小さくて、電子顕微鏡でも見つからないような場合には、それは分散相中に存在すると考える)。

【0029】

可塑剤は、IPE[(a)]の約0.5~約12重量パーセントであるのが好ましく、IPEの約3.0~約10パーセントであればより好ましい。可塑剤の好ましいタイプの1つは、ジオールのジエステルであって、 $R^1CO_2R^2O_2CR^1$ の式で表されるものであるが、ここで各 R^1 は独立して、1~20個の炭素原子を含むヒドロカルビル、より好ましくはアルキルであり、各 R^2 は(これは、それぞれの分子のなかの R^2 が幾分違っていてもよいということである)2~30個の炭素原子を含むアルキレンで、場合によってはエーテル基によって置換されていてもよい。「アルキレン」という用語は、2価のヒドロカルビルラジカル(炭素と水素を含む)を意味し、ここで、その遊離の原子価は、2つの別のアルキル(飽和)炭素原子に向かっている。有用な可塑剤の具体例としては、ポリ(エチレングリコール400)ジ-2-エチルヘキサノエートおよび数平均分子量が約946のポリ(エチレングリコール)ジラウレートが挙げられる。その他有用な可塑剤については、米国特許公報(特許文献1)および米国特許公報(特許文献6)に記載がある(これらの特許を、参照することにより本明細書に取り入れたものとする)。1つの特定のIPEにおいて有用な可塑剤のすべてのものが、他のIPEにおいても有用であるとい

10

20

【0030】

他の成分、特に熱可塑性プラスチックにおいて一般的に使用されている成分を、熱可塑性プラスチックにおいて一般的に使用されている量で本発明の組成物に添加してもよい。そのような原料としては、抗酸化剤、潤滑剤、離型剤、難燃剤、(塗料)接着促進剤、(ポリマーブレンド物を形成させるための)その他のタイプのポリマーなどが挙げられる。それらの成分を全部合わせたものは、その組成物の好ましくは約60重量パーセント未満、より好ましくは約40未満、特に好ましくは約25重量パーセント未満とする。

【0031】

任意成分として好適なものに、高分子強化剤がある。これはポリマー、典型的にはエラストマーであるかまたは比較的融点、一般に200未満、好ましくは150未満の融点のポリマーであって、IPE(および場合によっては共存している他のポリマー)と反応することが可能な官能基を、結合した形で有している。IPEには通常カルボキシル基およびヒドロキシル基が含まれているので、それらの官能基は通常カルボキシル基および/またはヒドロキシル基と反応することが可能である。そのような官能基の例としては、エポキシ、カルボン酸無水物(carboxylic anhydride)、ヒドロキシル(アルコール)、カルボキシル、およびイソシアナトを挙げることができる。好適な官能基は、エポキシおよびカルボン酸無水物であり、エポキシが特に好ましい。それぞれの官能基を高分子強化剤に「結合」させるには通常、既に存在しているポリマーの上に小分子をグラフトさせる工法によるか、または、高分子量のより強靱な分子を共重合により製造する際に、所望の官能基を含むモノマーを共重合させる工法による。グラフト化の1例としては、炭化水素ゴムの上に、フリーラジカルグラフト化工法を用いて、無水マレイン酸をグラフトさせることができる。そのようにして得られるグラフトポリマーには、カルボン酸無水物基および/またはカルボキシル基がそれに結合されている。官能基をポリマー中に共重合によって導入する高分子強化剤の1例としては、エチレンと、適当な官能基を含む(メタ)アクリレートモノマーとのコポリマーがある。本明細書においては「(メタ)アクリレート」という用語は、その化合物が、アクリレート、メタクリレートのいずれか、またはそれら2つの混合物であるということの意味する。有用な(メタ)アクリレート官能性化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、および(メタ)アクリル酸2-イソシアナト

30

40

50

エチルなどが挙げられる。エチレンと官能性（メタ）アクリレートモノマーに加えて、そのようなポリマーの中にはその他のモノマーを共重合させることも可能であって、そのようなモノマーとしては、たとえば、酢酸ビニル、非官能化（メタ）アクリレート、たとえば（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 *n*-ブチル、および（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。存在させる、官能基を含む高分子強化剤の量は、（a）である I P E の約 2 ~ 約 40 重量パーセントとするのが好ましい。好適な強化剤としては、たとえば米国特許公報（特許文献 3）に記載されているようなものを挙げるができる（参照することにより本明細書に取り入れたものとする）。特に好ましい強化剤は、エチレン、アクリル酸エチルまたはアクリル酸 *n*-ブチル、およびメタクリル酸グリシジルのコポリマーである。

10

【0032】

高分子強化剤には、官能基を含むモノマーを約 0.5 ~ 約 20 重量パーセント、好ましくは約 1.0 ~ 約 15 重量パーセント、より好ましくは官能基を含むモノマーを約 7 ~ 約 13 重量パーセント含んでいるのが、好ましい。高分子強化剤の中に 2 つ以上のタイプの官能性モノマーが存在していてもよい。高分子強化剤の量および/または官能基の量が多くなるほど、組成物の韌性が高くなることを見出された。しかしながら、それらの量も、特に最終的な部品の成形が済むより前にその組成物が架橋をおこしてしまう程には、多くしてはならない。組成物中に高分子強化剤を、好ましくは全組成物の約 2 ~ 約 30 重量パーセント、より好ましくは 5 ~ 約 25 重量パーセント、特に好ましくは約 10 ~ 約 20 重量パーセントで存在させる。

20

【0033】

上述のような高分子強化剤を添加すると、多くの場合において、組成物の中の L C P の粒径がかなり小さくなることを見出された。たとえば、1 つの組成物で L C P の粒径が約 2 ~ 5 μm であったのに対し、同一の組成物であるが高分子強化剤を含む場合の L C P の粒径は約 0.2 ~ 0.5 μm となった。

【0034】

その他の成分でまた別な好ましいタイプとしては、エポキシ化合物または樹脂がある。そのような化合物または樹脂は、約 1000 未満の平均分子量を有しているのが好ましい（先に述べたような高分子強化剤は、たとえそれにエポキシ基が含まれていたとしても、本明細書においては、このエポキシ化合物または樹脂の一部とはみなさない）。このエポキシ原料は、全組成物の 0.1 ~ 約 1.0 重量パーセントのレベルで存在させるのが好ましい。有用なエポキシ化合物または樹脂としては、エポン（Epon, 登録商標）1002F、1009F もしくは 1031、またはアラルダイト（Araldite, 登録商標）GT7099 もしくは GT6099 などを挙げるができる。いくつかのケースにおいては、このエポキシ化合物または樹脂が、溶解粘度を安定させ、および/またはその組成物の色安定性を改良すると考えられる。外観部品が塗料またはその他のコーティング剤によってコーティングされていないような場合には、後者は特に重要である。

30

【0035】

本明細書中の、いずれかの好適な成分および/または分量を、他のいずれかの好適な成分および/または分量と組み合わせることが可能であることは、理解されたい。

40

【0036】

1 つの好ましいタイプの組成物においては、25 ppm 未満、好ましくは 10 ppm 未満の「遊離の」金属カチオン、たとえばアルカリ金属またはアルカリ土類金属カチオンを組成物に添加する。「遊離の」金属カチオンという用語は、組成物中に存在する官能基、たとえばカルボキシル基と容易に反応してカルボン酸塩を形成することが可能な、カチオンを意味する。遊離の金属カチオンは、カルボン酸塩たとえば酢酸塩、または 4-ヒドロキシ安息香酸塩として、他の金属塩たとえば金属ハライドとして、および、高分子カルボン酸塩の金属塩として加えることができる。添加する遊離金属カチオンに含まないのは、鉱物質または他の化合物の一部である、他の成分または金属カチオンの中の通常の不純物であり、その場合は、その金属カチオンがその成分または鉱物質に堅固に結合されている

50

。先に述べたように、ポリエステル結晶化開始システムのいくつかでは、アルカリまたはその他の金属カチオンが含まれる。電気または電子機器用途にそれらの組成物を使用するのは、金属イオンがその組成物の電気的な性質を変化させる可能性があるため、場合によっては有害である。同様に、金属カチオンの存在は、加水分解性に劣ったり、その他の耐薬品性の問題が起きたりする可能性がある。本発明の組成物においては、そのような不利な点は認められない。さらに、少なくとも幾つかの高分子強化剤は、特に、金属カチオンに対する対イオンが高分子強化剤の一部である官能基と反応することが可能であるような場合には、金属カチオンが存在しないか、存在したとしても微量の場合にでも、より効果が大きかったり、あるいはより少量で効果を示したりすると考えられる。したがって、低い金属イオン含量と、高分子強化剤の存在とを組み合わせるのが好ましい。

10

【0037】

本明細書に記載の組成物は、典型的な溶融混合法により製造することができる。たとえば成分を、単軸または2軸スクリュウ押出機、またはニーダーに仕込んで、通常の方法で混合する。その混合装置の少なくとも一部における成分の温度は、存在しているLCPの融点またはそれ以上とするのが好ましい（その混合装置の各ゾーンの測定温度または設定温度は、機械的な発熱があるために、実際の原料の温度よりも低い）。原料を混合した後で、それらを成形（カット）して、ペレットまたは溶融成形機に供給するのに適したその他の粒子とする。溶融成形は、熱可塑性プラスチックのための通常の方法、たとえば射出成形、熱成形、押出し、吹込み成形、またはそれらの方法の各種組合せによって、実施することができる。成分のいくつか、たとえば充填剤、可塑剤、および潤滑剤（離型剤）は、押出機の下流側の1つまたは複数のポイントから添加することができ、それによって、固形物たとえば充填剤の磨砕を減少させ、および/または分散を改良し、および/または熱的に比較的不安定な成分の熱履歴を低減させ、および/または揮発性成分の蒸発による損失を抑制する。

20

【0038】

先に述べたように、本発明の組成物の部品は、組成物をそのIPEの融点より高い温度に加熱し（それによりIPE溶融させ）、次いでそれらを融点より低い温度にまで冷却して組成物を固化させ、成形部品を形成させることにより、製造することができる。その部品は、好ましくは融点よりも少なくとも50℃下、より好ましくは融点よりも少なくとも100℃下、または好ましくはCCPより下の温度にまで冷却する。最も一般的で究極的には、組成物を周囲温度、最も典型的には15～45℃に冷却する。

30

【0039】

本明細書に記載される組成物（追加の任意の成分が存在することも多い）は、「外観部品（appearance parts）」として特に有用であるが、外観部品とは、その表面外観が重要となる部品のことである。これは、組成物の表面が直接目に触れるかどうか、または、塗料またはその他の物質たとえば金属を用いてコーティングされているかどうか、によって適用される。そのような部品としては、自動車のボディパネルたとえば、フェンダー、フェーシア、ボンネット、タンクフラップ、およびその他の外装部品；自動車の内装パネル；電気器具部品たとえば、取っ手、制御盤、シャシ（ケース）、洗濯機のタブおよび外装部品、冷蔵庫の内装および外装パネル、および食器洗浄機の全面および内装パネル；ドリルやのこぎりなどの電動工具用ハウジング；電子機器のキャビネットおよびハウジングたとえば、パソコンハウジング、プリンターハウジング、周辺機器のハウジング、サーバーのハウジング；乗り物たとえば、列車、トラクター、芝刈り機デッキ、トラック、スノーモービル、旅客機、および船の外装および内装パネル；建築物のための装飾内装パネル；家具たとえばオフィスおよび/またはホーム用椅子およびテーブル；および電話機およびその他の電話設備、などが挙げられる。先に述べたように、それらの部品は塗装してもよいし、あるいは、未塗装で、その組成物の色のままに残してもよい。

40

【0040】

組成物は、顔料および/または染料を用いて着色することも可能であるため、各種の色彩を与えることができる。その組成物から製造された部品がこのタイプの着色をされてい

50

ることは、特にコスト的に魅力があるが、その理由は、そのような部品は、その後で1つまたは複数の追加の工程においてコーティングする（ペインティングする）必要がないからである。極端に高い光沢および/または画像鮮明性が不要ないといった場合には、これは、コーティングに対する、より良好な総合的な代替えとなることが多い。また別な方法として、この組成物から製造した部品を、コーティングする（ペインティングする）ことも可能である。

【0041】

これらの組成物（またはそれらの変更物）から製造した部品の表面を着色するためのまた別な方法は、染料昇華（捺染）プロセスである。

【0042】

先に述べたように、本発明の組成物またはそれらの変更物は、自動車部品、特に自動車ボディに使用することができる。現在のところ、金属部品とプラスチック部品を混合構成の形に組み立てる、コーティングした自動車ボディの製造においては、3種類の異なったアプローチ方法が存在する：

【0043】

1. オフライン方法と呼ばれる工法で、この工法では、金属製の自動車ボディとプラスチック部品とは別々にコーティングしておいて、後から組み立てる。

【0044】

オフライン方法の欠点は、コーティングした金属とプラスチックの表面の視覚的な一体化に欠けやすいところにあり、少なくとも、たとえば、コーティングした部品を視覚的に隙間無く側に並べたり、および/または1つの平面の中にコーティングした複数の部品を配置したりしたために、コーティングしたプラスチック部品とコーティングした金属部品が、構造上の理由から視覚的に比較されるような場合にこのようなことが起こりやすい。

【0045】

さらなる欠点は、2つのコーティングラインを稼働させる必要がある点である。

【0046】

2. インライン方法と呼ばれる工法で、この工法では、プライマーとしての電着コーティングをすでに施した金属ボディと、未コーティングのプラスチック部品または場合によってはプラスチックプライマーだけを施したプラスチック部品とを組み立てて、以後の共用のコーティング方法において、1層または複数のさらなるコーティング層を設ける。

【0047】

インライン方法の欠点は、割り込む形の間工程として、コーティング方法の間に組み立て工程を挿入することであって、このことは、その後のコーティング方法の中に汚れを持ち込む危険性を含んでいることにもなる。

【0048】

3. オンライン方法と呼ばれる工法で、この工法では、金属製の未コーティングのボディ部品と、未コーティングのプラスチック部品または場合によってはプラスチックプライマーだけを施したプラスチック部品とを組み立てて、混合構成の構造を有するボディとし、次いで電着コーティングを含めた共通のコーティング方法にそれを通すが、ここで、当然のことながら、導電性の金属部品だけが電着コーティングによりコーティングされるのに対して、その後塗布されるコーティング層はすべて、その電着コーティングした金属部品と、プラスチック部品との両方に塗布されることになる。

【0049】

このオンライン方法は、ボディの基本シェルの構築とコーティング方法を明確に分離して、外乱の無い一連のコーティングを実施できるので、特に好ましい。

【0050】

電着コーティングの乾燥において高温を使用するので、基本的には、十分な耐熱性と同時に耐熱変形性を有するプラスチック材料のみが、特に好適なオンライン方法には適している。

【0051】

10

20

30

40

50

金属部品と少なくとも1つのプラスチック部品（本明細書において述べる組成物）から組み立てられ、金属およびプラスチック外観表面を有する、自動車ボディの基材をコーティングするには、連続して以下の

（1）基材に電着コーティングをし、析出しなかった電着コーティング剤を基材から除き、析出した電着コーティングを加熱架橋し、それによって、その金属表面上に電着コーティングプライマーを形成する工程、

（2）少なくともすべての金属およびプラスチック外観表面の上に少なくとも1つの追加のコーティングを塗布し、硬化する工程を含むが、その基材のプラスチック外観表面を構成しているそのプラスチック部品の少なくとも1つは、本明細書に記載された組成物を含む。

10

【0052】

コーティングされる際、（本明細書に記載の組成物の）プラスチック部品は、従来からの方法たとえば、UV照射、火炎処理またはプラズマ処理により前処理されていてもよいし、あるいは当業者には公知の従来からのプラスチック用プライマー、特に、静電気を利用した塗装をするのに十分な導電性をそのプラスチック部品に与えるための導電性プライマーを用いてコーティングされていてもよく、それらの処理をしてから、それらを金属部品と一緒に組み立てる。

【0053】

金属部品と、場合によってはプラスチック用プライマーを具備した少なくとも1つのプラスチック部品とを、当業者公知の従来からの方法、たとえば、ねじ止め、クリップ止め、および/または接着などにより組み立てて、本発明による方法を用いてコーティングさせる基材を形成させる。

20

【0054】

可能な限り最小の接続幅を有し、特に、近接する金属部品と同一平面にもある、基材の少なくともその（それらの）プラスチック部品を、金属部品と共に組み立てる。

【0055】

場合によっては、一般的にはその少なくとも1つのプラスチック部品とは組成が異なり、また一般的には熱変形に対する抵抗性がより低い、本体から欠落しているプラスチック部品を（もしあれば）、本発明における方法の工程（1）が完了した後に取り付けることもでき、また、工程（2）のさらなるコーティングプロセスにかけることも可能であり（上述のインライン方法と比較されたい）、および/または本発明における方法が完了した後に取り付けて、最終のコーティングした形態とすることもできる（上述のオフライン方法と比較されたい）。

30

【0056】

好ましくは静電気を利用したスプレーコーティングによる、本発明による方法の工程（2）において起きる、少なくとも1つのさらなるコーティング層の塗布の観点からは、金属と（単一または複数の）プラスチック部品とが互いに電氣的に絶縁されていないように組み立てられていれば好都合であって、たとえば、導電性プライマーと金属との間の直接的な電氣的な接触は、直接接触させるか、または導電性の結合要素、たとえば金属製のねじを介することによって確保することができる。

40

【0057】

金属部品の上に防錆プライマー層を作るためには、本発明による方法の工程（1）において金属部品と少なくとも1つのプラスチック部品から組み立てた基材を、当業者公知の従来からの方法で電着コーティング浴の中でコーティングする。

【0058】

好適な電着コーティング剤としては、固形分含量がたとえば10～30重量パーセントの、従来からの水性のコーティング組成物が挙げられる。

【0059】

電着コーティング組成物は、当業者公知の従来からの陽極電着コーティング剤であってよい。その陽極電着コーティング組成物のバインダーバインダー基剤は、任意に選択する

50

ことができる。陽極電着バインダーの例としては、ポリエステル、エポキシ樹脂エステル、(メタ)アクリル系コポリマー樹脂、平均分子量(Mw)がたとえば、300~10000で、カルボキシル基含量が、たとえば、35~300mg OH/gの酸価に相当するメラニ-(melanie)オイルまたはポリブタジエンオイルなどが挙げられる。そのカルボキシル基の少なくとも一部が、塩基を用いた中和により、カルボン酸塩基に変換される。それらのバインダーは、自己架橋性であってもよいし、あるいは、別途の架橋剤を用いて架橋させてもよい。

【0060】

電着コーティング層を塗布するためには、当業者には公知の従来からの陰極電着コーティング剤を、本発明による方法において使用するのが好ましい。陰極電着コーティング組成物には、カチオン性基、またはカチオン性基に変換させることが可能な基、たとえば塩基性基を有するバインダーを含む。例としては、アミノ、アンモニウムたとえば四級アンモニウム、ホスホニウムおよび/またはスルホニウム基を挙げることができる。窒素含有塩基性基が好ましく、前記の基は、四級化された形態で存在することができるし、あるいは、それらが、通常の中和剤、たとえば、有機モノカルボン酸、たとえばギ酸、乳酸、メタンスルホン酸または酢酸を用いてカチオン性基に変換される。塩基性樹脂の例としては、たとえば、20~200mg KOH/gのアミン価に相当する、一級、二級および/または三級アミノ基を有するものが挙げられる。バインダーの重量平均分子量(Mw)が300~10,000であるのが好ましい。そのようなバインダーの例を挙げれば、アミノ(メタ)アクリル樹脂、アミノエポキシ樹脂、末端二重結合を有するアミノエポキシ樹脂、一級OH基を有するアミノエポキシ樹脂、アミノポリウレタン樹脂、アミノ基含有ポリブタジエン樹脂、または変性エポキシ樹脂-二酸化炭素-アミン反応生成物などがある。それらのバインダーは、自己架橋性であってもよいし、あるいは、その混合物中に公知の架橋剤を用いて使用してもよい。そのような架橋剤の例としては、アミノプラスチック樹脂、ブロックポリイソシアネート、末端二重結合を有する架橋剤、ポリエポキシ化合物、またはエステル交換反応をすることが可能な基を含む架橋剤などが挙げられる。

【0061】

バインダーおよび各種独立した架橋剤とは別に、その電着コーティング組成物には、顔料、充填剤および/または通常のコーティング添加剤が含まれていてもよい。好適な顔料の例としては、従来からの無機および/または有機着色顔料および/または充填剤、たとえばカーボンブラック、二酸化チタン、酸化鉄顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、カオリン、タルクまたは二酸化ケイ素などが挙げられる。添加剤の例としては、特に、濡れ剤、中和剤、レベリング剤、触媒、腐食防止剤、へこみ防止剤(anticeratering agent)、消泡剤、溶媒などが挙げられる。

【0062】

電着コーティングは当業者公知の通常の方法で実施し、たとえば、析出電圧は200~500Vとする。電着コーティングを析出させてから、その基材から、当業者公知の通常の方法、たとえば水を用いたすすぎ洗いによって、過剰になっていて付着はしているが析出したものではない電着コーティングを洗い流す。その後その基材を、電着コーティングを架橋させるために、目的温度たとえば200℃までに合わせて、炉の温度をたとえば220℃として焼き付ける。

【0063】

本発明による方法のその次の工程(2)において、少なくとも1つのさらなるコーティング層を、好ましくはスプレー塗布、特に静電気を利用したスプレー塗布を用いて、少なくともこのようにして得られ、金属表面上に焼き付けた電着コーティング層を備えた、基材上の金属およびプラスチック外観表面の全部に塗布する。

【0064】

さらなるコーティング層を1層だけ塗布した場合には、それは一般に顔料化されたトップコートである。しかしながら、2層以上のさらなるコーティング層を塗布するのが好ましい。複数のコーティング層から形成される従来からの多層コート構成の例は下記の通り

10

20

30

40

50

である：

- ・プライマーサーフェーサー/トップコート、
- ・プライマーサーフェーサー/ベースコート/クリヤコート、
- ・ベースコート/クリヤコート、
- ・プライマーサーフェーサー代用層/ベースコート/クリヤコート。

【0065】

プライマーサーフェーサーまたはプライマーサーフェーサー代用 (s u b s t i t u t e) コーティングは主として、跳ね石 (s t o n e - c h i p) 防護および表面のレベリングに使用され、その上にある、環境からの影響を防ぎ、顔料化されたトップコートまたは着色および/または実効性のあるベースコートおよび保護クリヤコートからできている装飾トップコートのための表面を与える。 10

【0066】

例として挙げた多層コート構成には、表面全体または表面の一部の上に、特に、高い引掻き抵抗性を付与するための透明なシーリングコートを用いることも可能である。

【0067】

電着コーティング層の後のそれらのコーティング層はすべて、適切なコーティング層を塗布するために当業者周知の、通常のコーティング剤を用いて塗布することが可能である。これはそれぞれ、希釈剤としてのたとえば、水および/または有機溶媒を含む液状コーティング剤でもよいし、あるいは粉体コーティング剤であってもよい。そのコーティング剤は単一成分コーティング剤であっても、多成分コーティング剤であってもよく、それらは物理的に乾燥させるものであっても、酸化または化学的に架橋させるものであってもよい。具体的には、プライマーサーフェーサー、トップコート、クリヤコートおよびシーリングコートにおいては、これらは通常化学的に架橋させるシステムであって、熱的 (対流炉によるか、および/または赤外線照射による) および/またはエネルギー照射、特に紫外線照射の作用によって硬化させることができる。 20

【0068】

本発明による方法の工程 (2) において2層以上のコーティング層を塗布する場合には、それらのコーティング層は、基本的には、それぞれ次のコーティング層を塗布する前に個別に硬化させておくべきであるという訳ではない。むしろ、それらのコーティング層を、当業者には公知のウェット-オン-ウェット法によって塗布して、少なくとも2層のコーティング層を同時に硬化させることも可能である。具体的には、たとえばベースコートとクリヤコートの場合は、ベースコートを塗布した後で、場合によっては短い蒸発段階を挟んでから、クリヤコートを塗布し、ベースコートと共に硬化させる。 30

【0069】

本発明によるオンライン方法によって、金属部品と、熱可塑性プラスチックをベースとしたプラスチック部品とから混合構成の形で組み立て、熱変形に対して十分な抵抗性を有し、コーティングしたプラスチック表面と金属表面が極めて調和のとれた視覚的印象を与える基材を得ることが可能となる。

【0070】

非外観部品もまた、これらの組成物を用いて製造することができる。それらは、その表面外観が決定的に重要であるという訳ではない部品である。そのような部品としては、現在いわゆる熱可塑性エンジニアリングプラスチックを用いて製造されているもの、特に、組成物の物理的性質、たとえば剛性、靱性および引張強さを向上させるために設計された材料を充填したものが挙げられる。 40

【0071】

(C C P)

2つの方法、すなわち方法A (先に述べたように50 の金型内に射出成形) または方法B (これまた先に述べたような、クイックエンチ法) の内の1つにより実施する。

【0072】

(融点)

ASTM D3418-82により、加熱速度10 /分で測定した。溶融発熱のピークを融点とする。

【0073】

(固化時間)

固化時間(時には結晶化時間と呼ばれる)は、キャビティ圧力曲線における変曲点と定義される。部品のゲートの近傍に位置する突出しピンの後に設けた変換器を使用して、成形サイクルの間のキャビティ圧力の時間変化を測定する。射出サイクルのスタートで、スクリーが前方に動き始めた時点を時間ゼロ秒とする。ピーク圧力となるのは、部品が完全に充填され、圧力が、成形サイクルの充填相の開始部分で実質的に一定にとどまっている時である。樹脂が結晶化しはじめると、収縮が起きる。ゲート部分での樹脂が完全に結晶化すると、キャビティの中の樹脂の結晶化が、大きな収縮を起こすことになって、キャビティ圧力の低下が見られる。キャビティ圧力は時間と共に低下しつづける。その曲線が、凹形から凸形へと変化する点を変曲点であり、それを固化点と定義する。

10

【0074】

(結晶化半減期(Crystallization half life:CHL))

これは、示差走査熱量測定(DSC)法により測定した。1つのサンプル調製法においては、サンプルを単純にそのまま使用した。また別な方法においては、サンプルを290まで加熱してから、液体窒素中で急冷した。いずれの調製法の場合でも、次いでサンプルを200 /分の速度で所望の温度にまで加熱していき、DSCにおいて、その温度における結晶化による発熱を追跡した。時間の経過による発熱曲線から、次いで、その温度における結晶化半減期を計算した。

20

【0075】

(コンパウンディングおよび成形方法)

すべてのポリマー組成物は、30mmのウェルナー・アンド・プライデラー(Werner and Pfleiderer)2軸スクリー押出機の中でコンパウンディングすることにより調製した。すべての成分と一緒にブレンドし、押出機のリア部(バレル1)にフィードしたが、ただし、ニグロス(Nyglos)およびその他の鉱物質はバレル5(10バレル中の)の中にサイドフィードし、また可塑剤は液体注入ポンプを用いて添加した。この方法から外れることがあれば、実施例の中に明記する。バレル温度の設定としては280~310 として、実際の溶融温度が、組成物と押出機速度とスクリーのrpmに応じて290~350 になるようにした。

30

【0076】

樹脂は、3オンスまたは6オンス射出成形機で、ASTM試験用の試験片に成形した。溶融温度は280~300、金型温度は110~130であった。

【0077】

実施例においては、各種の成分を使用した。それらについて以下に定義する:

CaCO₃: 粒状炭酸カルシウム、スーパー・プフレックス(Super-Pflex, 登録商標)200(米国10174, ニューヨーク州ニューヨーク(New York, NY, 10174, USA)のミネラル・テクノロジー・インコーポレーテッド(Mineral Technologies, Inc.)より入手可能)

40

クライスター(Crystar, 登録商標)3934: IV=0.67のPETホモポリマー(米国19898, デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE, 19898, USA)の本願特許出願人より入手可能)

ガラス繊維: PPG3563(米国15272ペンシルバニア州ピッツバーグ(Pittsburgh, PA, 15272, USA)のPPG・インダストリーズ(PPG Industries)より入手可能)

イルガノックス(Irganox, 登録商標)1010: 抗酸化剤(米国10591, ニューヨーク州タリータウン(Tarrytown, NY, 10591, USA)のチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)

50

より入手可能)

LC P 1 : 5 0 / 5 0 / 7 0 / 3 0 / 3 2 0 (モル部) のヒドロキノン / 4 , 4 ' - ビフェノール / テレフタル酸 / 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸 / 4 - ヒドロキシ安息香酸のコポリマー、融点 3 3 4

リコワックス (Licowax, 登録商標) P E D 5 2 1 : 金型潤滑剤として使用される酸化ポリエチレンワックス (独国スルツバッハ・アム・タウンズ (Sulzbacham Taunns) D - 6 5 8 4 0 のクラリアント・コーポレーション (Clariant Corp.) より入手可能)

ナイアッド (Nyad, 登録商標) 1 2 5 0 : ウォラストナイト繊維 (サイジングなし) (カナダ国アルバータ州カルガリー (Calgary, AB, Canada) のナイコ・ミネラルズ (Nyc Minerals) より入手可能) 10

ニグロス (Nyglos, 登録商標) 4 : 長さが平均約 9 μm のウォラストナイト繊維 (サイジングなし) (カナダ国アルバータ州カルガリー (Calgary, AB, Canada) のナイコ・ミネラルズ (Nyc Minerals) より入手可能)

ニグロス (Nyglos, 登録商標) 4 W 2 0 5 4 4 : 長さが平均約 1 0 μm のウォラストナイト繊維 (カナダ国アルバータ州カルガリー (Calgary, AB, Canada) のナイコ・ミネラルズ (Nyc Minerals) より入手可能)

プラストホール (Plasthall, 登録商標) 8 0 9 : ポリエチレングリコール 4 0 0 ジ - 2 - エチルヘキサノエート

ポリマー A : エチレン / アクリル酸 n - ブチル / メタクリル酸グリシジル (6 6 . 7 5 / 2 8 / 5 . 2 5 重量 %) コポリマー、メルトインデックス 1 2 g / 1 0 分 20

ポリマー B : エチレン / アクリル酸 n - ブチル / メタクリル酸グリシジル (6 6 / 2 2 / 1 2 重量 %) コポリマー、メルトインデックス 8 g / 1 0 分

R C L 4 : ティオナ (Tiona) (登録商標) R C L 4 二酸化チタン、塩素法ルチル型 T i O ₂、アルミナおよび有機物質で表面処理 (米国メリーランド州ボルチモア (Baltimore, MD, U.S.A.) の S M C ・コーポレーション (SMC Corp.) より入手可能)

タルク : ジェットフィル (Jetfil, 登録商標) 5 7 5 C (米国 8 0 1 1 2 , コロラド州エンゲルウッド (Englewood, CO, 8 0 1 1 2 , USA) のルゼナック・アメリカ (Luzenac America) より入手可能) 30

【 0 0 7 8 】

実施例においては、組成物の量はすべて重量部で表されている。P E T を含む組成物にはすべて、0 . 3 重量 % のイルガノックス (Irganox, 登録商標) 1 0 1 0、および 0 . 5 重量 % の P E D 5 2 1 も含む。

【 実施例 】

【 0 0 7 9 】

(実施例 1)

組成物は標準方法を用いて製造した。C C P は方法 A を用いて測定した。組成および C C P を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

40

【表 1】

表 1

状態	クライスター [®] 3934	LCP1	ニグロス [®] 4W	プラストホール [®] 809	CCP, °C
A	100.0				127.9
B	97.0			3.0	119.5
C	92.0	5.0		3.0	114.4
D	95.0	5.0			122.2
E	82.0		15.0	3.0	121.3
F	80.0	5.0	15.0		122.8

10

【0081】

(実施例 2)

組成物は標準方法を用いて製造した。CCPは方法Aを用いて測定した。組成およびCCPを表2に示す。

【0082】

【表 2】

表 2

状態	クライスター [®] 3934	LCP1	ニグロス [®] 4W	プラストホール [®] 809	CCP, °C
A	87.0	0.0	10.0	3.0	117.3
B	87.0	1.0	9.0	3.0	115.5
C	87.0	3.0	7.0	3.0	112.9
D	87.0	7.0	3.0	3.0	109.9
E	87.0	9.0	1.0	3.0	111.4
F	87.0	10.0	0.0	3.0	110.1

20

【0083】

(実施例 3)

組成物は標準方法を用いて製造した。それぞれの充填剤は、15重量部の量で存在させた。CCPは方法Aを用いて測定したが、ただし、状態CおよびDでは方法Bを用いた。組成およびCCPを表3に示す。

30

【0084】

【表 3】

表 3

状態	クライスター [®] 3934	LCP1	充填剤	プラストホール [®] 809	CCP, °C
A	77.0	5.0	ガラス繊維	3.0	109.3
B	77.0	5.0	ナイアッド [®] 1250	3.0	112.0
C	77.0	5.0	CaCO ₃	3.0	105.7
D	77.0	5.0	RCL4	3.0	118.1
E	77.0	5.0	タルク	3.0	116.3
F	77.0	5.0	ニグロス [®] 4	3.0	110.8

40

【0085】

(実施例 4)

組成物は標準方法を用いて製造した。ポリマー組成物を、熔融温度284~286、

50

金型温度 109 ~ 100、サイクル時間 39 ~ 40 秒、保持 / 充填圧力 80 MPa、充填速度 19.1 mm / 秒の条件下で、成形した。物理的性質試験は、標準的な ISO 試験法を用いて行った。示した固化時間は、市販の PET 射出成形用樹脂、ライナイト (Rynite, 登録商標) 530BK503 (米国 19898, デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE, 19898, USA) の本願特許出願人より入手可能) と比較したものであるが、その樹脂は、30 重量パーセントのガラス繊維、ならびにナトリウム源およびプラストホール (Plasthall, 登録商標) 809 を含む結晶化パッケージを含むが、そのポリマーはポリマー A および B と類似したものではない。正の数字は、その固化時間がライナイト (Rynite) (登録商標) 530 よりも長かったことを表し、それに対して負の数字は、その固化時間がライナイト (Rynite) (登録商標) 530 より短かったことを表している。組成と結果を表 4 に示す。

10

【0086】

【表 4】

表 4

状態	A	B	C	D	E	F	G
クライスター [®] 3934	81.2	61.2	71.2	71.2	75.2	65.2	56.2
LCP1		5	5	5	1	1	10
ポリマー B		15		5	5	15	15
ポリマー A			5				
イルガノックス [®] 1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PED521	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ニグロス [®] 4W20544	15	15	15	15	15	15	15
プラストホール [®] 809	3	3	3	3	3	3	3
引張強さ, MPa	72.2	39.4	51.1	53.2	55.2	39.0	39.0
引張伸び, %	2.9	27	7	10	12	35	25
引張弾性率, GPa	5.8	3.65	4.62	4.52	4.67	3.44	3.39
曲げ強さ, MPa	130	76.6	102	103	106	76.6	73.7
曲げ弾性率, GPa	5.64	3.80	4.82	4.75	4.84	3.72	3.65
平均固化時間, 秒	2	-3	0	-0.5	0	-1.5	-3.5

20

30

【0087】

(実施例 5)

クライスター (Crystar, 登録商標) 3934、プラストホール (Plasthall, 登録商標) 809 および LCP1 を含む組成物を、2 軸スクリュウ押出機を用いた溶融混合により製造し、それらの組成 (「状態 (State)」) を構成成分と共に表 5 に示す。これらの状態における CCP および (110 における) CHL を測定して、その結果も表 5 に示している。これらのことから、LCP と可塑剤を組み合わせると、核形成には極めて効果的で、クライスター (Crystar, 登録商標) 3934 の結晶化が促進されることが判る。

40

【0088】

【表 5】

表 5

状態	クライスター [®] 3934	LCP1	プラストホール [®] 809	CCP, °C	CHL, 分
A	100.0			131.5°	4.87 分
B	99.0	1.0		124.5°	3.28 分
C	97.0	3.0		124.1°	2.98 分
D	95.0	5.0		124.5°	2.28 分
E	99.0		1.0	128.8°	5.08 分
F	97.0		3.0	122.0°	1.68 分
G	95.0		5.0	117.9°	0.98 分
H	98.0	1.0	1.0	123.2°	2.48 分
I	96.0	3.0	1.0	121.3°	1.77 分
J	94.0	5.0	1.0	119.8°	1.62 分
K	96.0	1.0	3.0	114.9°	1.22 分
L	94.0	3.0	3.0	114.8°	0.88 分
M	92.0	5.0	3.0	113.6°	0.75 分
N	94.0	1.0	5.0	110.1°	0.67 分
O	92.0	3.0	5.0	109.0°	0.55 分
P	90.0	5.0	5.0	108.1°	0.40 分

10

20

【0089】

(実施例6)

鋼/プラスチック基材の製造：実施例4の状態Bの組成物から作った13cm×13cmのプラスチックパネルを、両面粘着テープを使用して、車体用の鋼材の30cm×60cmのパネルの上に、2つの共通する辺が形成されるように重ね合わせた。接着させる前に、そのプラスチックパネルには、導電性プライマー（2成分プライマー、導電性、R82913、独国ウッパータル（Wuppertal, Germany）のデュポン・パフォーマンス・コーティングズ・GmbH&カンパニー・KG（DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG）製）を、乾燥時フィルム厚みが15μmになるように、塗布しておいた。

30

【0090】

陰極電着コーティング浴の調製：固形分含量が18重量パーセントの陰極電着コーティング浴は、4356gの水性陰極電着バインダー分散体（ヘルベルツ・アクア（Herberts AQUA）EC2000、R39660、ウッパータル（Wuppertal）のデュポン・パフォーマンス・コーティングズ・GmbH&カンパニー・KG（DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG）製）と、1408gの陰極電着顔料ペースト（ヘルベルツ・アクア（Herberts AQUA）EC2000、R39661、ウッパータル（Wuppertal）のデュポン・パフォーマンス・コーティングズ・GmbH&カンパニー・KG（DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG）製）とを混合し、5236gの脱イオン水で希釈して調製した。

40

【0091】

多層コーティングの作製：鋼/プラスチック基材を、陰極電着（CED）コーティング浴中で、例（コーティング条件：30で2分、電着電圧320V；焼成条件：対象物温度175で20分）に従って、乾燥フィルム厚みが20μmになるように、コーティングした。このようにして、金属表面の上だけにCEDコーティング層を施した鋼/プラスチック基材を、次いで、白色水性充填剤（ヘルベルツ・アクア・フィル（Herberts Aqua-Fill）R63520、ウッパータル（Wuppertal）のデュ

50

ボン・パフォーマンス・コーティングズ・GmbH & カンパニー・KG (DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG) 製) を用いて、乾燥膜厚み $35\ \mu\text{m}$ になるようにコーティングし、 80°C で10分間蒸発させてから、 160°C (対象物温度) で25分間かけて焼き付けた。このように、白色水性充填剤層を用いてその表面全体をコーティングした鋼/プラスチック基材を、次いで、黒色メタリック水性ベースコート (ヘルベルツ・アクア・ベース (Herberts Aqua-Base) R65949、ウッパータール (Wuppertal) のデュポン・パフォーマンス・コーティングズ・GmbH & カンパニー・KG (DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG) 製) を用いて乾燥膜厚み $12\ \mu\text{m}$ になるようにコーティングし、 80°C で10分間蒸発させてから、2成分ポリウレタンク
10
リヤコート (2K-クリア (2K-Clear) R40491、ウッパータール (Wuppertal) のデュポン・パフォーマンス・コーティングズ・GmbH & カンパニー・KG (DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG) 製) を用いて乾燥膜厚み $35\ \mu\text{m}$ になるようにコーティングし、 23°C で5分間蒸発させてから、 135°C (対象物温度) で20分間かけて焼き付けた。それぞれのケースにおいて、鋼/プラスチック基材にはすべて、垂直位置にスプレーコーティングで塗布した。蒸発、乾燥および焼き付けはすべて、水平位置で実施した。

【0092】

単に肉眼で観察したところでは、コーティングしたプラスチックと鋼の表面の間には、
20
外観 (光沢、粗さ) における目に見えるような差は事実上認められなかった。BYKのウェーブ・スキャン (Wavescan) 装置を使用すると [塗装表面の光学的表面特性測定のための「ウェーブ・スキャン (Wave scan)」、独国ゲレーツリート (Gereitsried) D-82538のByk-ガードナー・GmbH (Byk-Gardner GmbH) 製) が使用できる。このウェーブ・スキャン (Wave scan) は、オレンジピールメーターであって、表面平滑性に視覚的評価をシミュレートする。]、コーティングしたプラスチック表面では、ショートウェーブ値が21となったが、それに対してコーティングした鋼表面の値は6であった。このことから、鋼とプラスチック材の両方において、優れたコーティング表面が得られたことが判る。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/015526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L67/02		
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 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/00752 A (FOSTER MILLER INC) 11 January 1996 (1996-01-11) page 5 - page 8; claims; examples page 13, line 22 - line 26	1-29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 04, 30 April 1999 (1999-04-30) & JP 11 012428 A (TECHNO POLYMER KK), 19 January 1999 (1999-01-19) claims and examples of the Japanese patent abstract ----- -/-	1-29
<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		*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
E earlier document but 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 document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*&* 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 13 September 2004	Date of mailing of the international search report 29/09/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Masson, P	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation ation No
PCT/US2004/015526

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1995-041468 XP002295849 & JP 06 322241 A (TOYOCO KK) 22 November 1994 (1994-11-22) abstract</p>	1-29
A	<p>US 6 221 962 B1 (HEINO MARKKU ET AL) 24 April 2001 (2001-04-24) column 2, line 6 - line 67 column 3, line 34 - column 4, line 55; claims; example 3</p>	1-29
A	<p>EP 0 390 489 A (POLYPLASTICS CO) 3 October 1990 (1990-10-03) page 2, line 17 - page 3, line 23 page 4, line 23 - line 27; claims; examples</p>	1-29
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199021 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1990-160762 XP002295939 & JP 02 103257 A (NIPPON STEEL CHEM CO) 16 April 1990 (1990-04-16) abstract</p>	1-29
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198424 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1984-149208 XP002295940 & JP 59 078254 A (KANEGAFUCHI CHEM KK) 7 May 1984 (1984-05-07) abstract</p>	1-29
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199204 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1992-028952 XP002295941 & JP 03 275757 A (LION CORP) 6 December 1991 (1991-12-06) abstract</p>	1-29
A	<p>US 4 322 335 A (NIELD ERIC) 30 March 1982 (1982-03-30) column 1, line 44 - column 2, line 46; claims</p>	1-29

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic
lication No
PCT/US2004/015526

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 548 978 A (GARRISON JR WILLIAM E) 22 October 1985 (1985-10-22) column 6, line 9 - line 56; claims; examples	1-29
A	EP 0 457 918 A (POLYPLASTICS CO) 27 November 1991 (1991-11-27) page 2, line 33 - line 53; examples	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International No
PCT/US2004/015526

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9600752	A	11-01-1996	AU 708261 B2	29-07-1999
			AU 2958395 A	25-01-1996
			CA 2194171 A1	11-01-1996
			EP 0767815 A1	16-04-1997
			JP 10502398 T	03-03-1998
			NZ 289669 A	29-04-1999
			WO 9600752 A1	11-01-1996
JP 11012428	A	19-01-1999	NONE	
JP 6322241	A	22-11-1994	NONE	
US 6221962	B1	24-04-2001	FI 922520 A	30-11-1993
			AT 203259 T	15-08-2001
			DE 69330462 D1	23-08-2001
			DE 69330462 T2	23-05-2002
			EP 0642556 A1	15-03-1995
			WO 9324574 A1	09-12-1993
			JP 2859439 B2	17-02-1999
			JP 7508050 T	07-09-1995
			EP 0390489	A
JP 2763575 B2	11-06-1998			
AT 136320 T	15-04-1996			
DE 69026296 D1	09-05-1996			
DE 69026296 T2	12-12-1996			
EP 0390489 A2	03-10-1990			
KR 9306577 B1	21-07-1993			
US 5043402 A	27-08-1991			
JP 2103257	A	16-04-1990	NONE	
JP 59078254	A	07-05-1984	JP 1996068 C	08-12-1995
			JP 5024180 B	07-04-1993
JP 3275757	A	06-12-1991	NONE	
US 4322335	A	30-03-1982	AT 6785 T	15-04-1984
			AT 7396 T	15-05-1984
			AU 541168 B2	20-12-1984
			AU 5923480 A	08-01-1981
			AU 6217980 A	26-03-1981
			CA 1147090 A1	24-05-1983
			DE 3067110 D1	26-04-1984
			DE 3067764 D1	14-06-1984
			EP 0021648 A1	07-01-1981
			EP 0029285 A1	27-05-1981
			ES 8105754 A1	01-09-1981
			ES 8107280 A1	16-12-1981
			JP 1057701 B	07-12-1989
			JP 56055451 A	16-05-1981
			US 4368288 A	11-01-1983
			ZA 8005684 A	30-09-1981
US 4548978	A	22-10-1985	CA 1228186 A1	13-10-1987
			DE 3569259 D1	11-05-1989
			EP 0173718 A1	12-03-1986
			JP 6060277 B	10-08-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2004/015526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4548978	A	JP 61501269 T	26-06-1986
		WO 8503717 A1	29-08-1985
EP 0457918	A	27-11-1991	
		JP 2919885 B2	19-07-1999
		JP 3182545 A	08-08-1991
		AT 150474 T	15-04-1997
		DE 69030250 D1	24-04-1997
		DE 69030250 T2	10-07-1997
		EP 0457918 A1	27-11-1991
		WO 9109086 A1	27-06-1991
KR 9408035 B1	01-09-1994		

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 グレゴリー アール・アームズ

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン アシュリーフ コート 1

(72) 発明者 ニール ジェイ・クロフト

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン フォレスト ゲート レーン 9

(72) 発明者 クリスチャン グルーナー

ドイツ 50345 ヒュルス アン ベンデン 16

(72) 発明者 小林 俊一

アメリカ合衆国 19317 ペンシルベニア州 チャズ フォード ミルブルック ドライブ 116

(72) 発明者 マイケル ジェイ・モリトー

アメリカ合衆国 19804 デラウェア州 ウィルミントン マシス プレイス 107

(72) 発明者 クレア ブリソ

フランス エフ - 01710 チオリー ルート デュ フェニアー(番地なし) ビラ “ラ フォンテーヌ” アパートメント 1.2 - 598

(72) 発明者 ヘルガ ステゲン

ドイツ 42277 ブッパータール ベルリーナー シュトラーセ 144

Fターム(参考) 4J002 AA032 AC104 AC114 BG014 BG074 CD005 CD194 CF002 CF051 CF061
CF071 CF081 CF162 CH053 CL065 DA016 DA036 DE096 DE136 DE186
DE236 DJ006 DJ036 DJ046 DJ056 DL006 FA046 FD203 GK00 GN00
GQ00