

(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2017-537005

(P2017-537005A)

(43) 公表日 平成29年12月14日(2017.12.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 9 B</b> 15/08 (2006.01)	B 2 9 B 15/08	4 F 0 7 2
<b>B 3 2 B</b> 5/00 (2006.01)	B 3 2 B 5/00	A 4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B</b> 37/06 (2006.01)	B 3 2 B 37/06	4 F 2 0 4
<b>B 2 9 C</b> 43/18 (2006.01)	B 2 9 C 43/18	4 F 2 0 5
<b>B 2 9 C</b> 43/20 (2006.01)	B 2 9 C 43/20	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-526094 (P2017-526094)  
 (86) (22) 出願日 平成27年11月4日 (2015.11.4)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年7月18日 (2017.7.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/075707  
 (87) 国際公開番号 W02016/075010  
 (87) 国際公開日 平成28年5月19日 (2016.5.19)  
 (31) 優先権主張番号 14193212.9  
 (32) 優先日 平成26年11月14日 (2014.11.14)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 完成部品の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】多層強化繊維平坦半製品構造体制の完成部品を製造する。

【解決手段】繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体を環境圧力下で第1の温度 $T_a$ に加熱する際、繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体は少なくとも2つの相互に重なったポリマー層を有し、個々のポリマー層はそれぞれ繊維強化され、相互に密着結合しており、または相互に部分的にのみ密着結合しており、前記ポリマー層の少なくとも1つが半結晶性ポリマーを含む場合、第1の温度 $T_a$ を、DIN EN ISO 11357-3:2013-04による結晶性ポリマーの融点 $T_m$ よりも高くし、少なくとも2つのポリマー層が半結晶性ポリマーを含まない場合、第1の温度 $T_a$ を、少なくとも2つのポリマー層のうちの少なくとも1つにおけるポリマーのDIN EN ISO 11357-2:2013-09によるガラス転移温度 $T_g$ より高くする。更に、加熱された繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体を第2の温度 $T_b$ 、3バール以上の圧力 $p_b$ で加圧して完成部品を得る。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体制の完成部品を製造する方法であって、

a) 前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体制を環境圧力下で第 1 の温度  $T_a$  に加熱する工程であって、前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体は少なくとも 2 つの相互に重なったポリマー層を有し、個々のポリマー層はそれぞれ繊維強化されていて、相互に密着結合しておらず、または相互に部分的にのみ密着結合しており、前記ポリマー層の少なくとも 1 つが半結晶性ポリマーを含む場合、前記第 1 の温度  $T_a$  を、DIN EN ISO 11357-3 : 2013-04 による結晶性ポリマーの融点  $T_m$  よりも高くし、前記少なくとも 2 つのポリマー層が半結晶性ポリマーを含まない場合、前記第 1 の温度  $T_a$  を、前記少なくとも 2 つのポリマー層のうちの少なくとも 1 つにおけるポリマーの DIN EN ISO 11357-2 : 2013-09 によるガラス転移温度  $T_g$  よりも高くする工程

10

、  
b) 前記加熱された少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体を第 2 の温度  $T_b$  および少なくとも 3 パールの圧力  $p_b$  で加圧して完成部品を得る工程、  
を含む方法。

**【請求項 2】**

工程 a) の前に、第 2 のポリマー層に面する前記第 1 のポリマー層の表面の 80 % 未満が、第 2 のポリマー層に連結結合を有する請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 3】**

前記少なくとも 2 つのポリマー層の各々が完全に固化した層である請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

工程 a) の前に、前記少なくとも 2 つのポリマー層が、240 から 280 の範囲内の温度  $T_v$  および 5 パールより高い圧力  $P_v$  で加圧することによってそれぞれ完全に固化される、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

第 1 の温度  $T_a$  が、工程 a) において環境圧力で少なくとも 5 秒間維持される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

30

**【請求項 6】**

前記第 2 の温度  $T_b$  は、前記第 1 の温度  $T_a$  と同じかそれより高い請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 7】**

工程 b) が直接工程 a) の後に続く、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 8】**

工程 b) における完成部品が追加的に型内塗装される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 9】**

工程 b) の後に、完成品が型内塗装されるか、または要素が完成品に射出成形される工程 c) が続く、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

40

**【請求項 10】**

前記加熱が非接触で行われる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 11】**

前記加熱が赤外線放射または対流オープン内で行われる、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 12】**

工程 b) において、加圧により完成部品の厚さが 1 mm 以上 4 mm 以下になる、又は、工程 b) に続く他の工程で、加圧により完成部品の厚さが 1 mm 以上 4 mm 以下になる、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

50

## 【請求項 13】

前記少なくとも2つのポリマー層が、ポリマーに対してそれぞれ少なくとも50重量%のポリオレフィン、ポリビニルポリマー、スチレンポリマー、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、(メタ)アクリル酸のポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、硫化ポリフェニレン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリキノキサリン、ポリキノリン、ポリベンズイミダゾール、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、またはそれらの混合物を有する請求項1～11のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 14】

前記少なくとも2つのポリマー層が母材物質と同じポリマーを有する請求項1～13のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 15】

前記少なくとも2つのポリマー層が、それぞれ繊維構造体により強化され、前記繊維構造体が好ましくは織布、編地、織込みスクрим、不織布または整列していない繊維、又は連続フィラメント繊維製の一方向性若しくは二方向性繊維構造体を有する、請求項1～14のいずれかに記載の工程。

## 【請求項 16】

前記繊維構造体の繊維が、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維、ポリマー繊維、チタン酸カリウム繊維、ホウ素繊維、または鉱物繊維である、請求項15に記載の工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、少なくとも1つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体製の完成部品を、前記少なくとも1つの半製品構造体を加熱および加圧することによって製造する工程に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

繊維強化ポリマー製の完成部品は、例えば、金属よりも高強度で軽量の材料を使用することが意図される分野において使用される。特に、繊維強化ポリマー製の完成部品は、車両総重量を削減し、それにより燃料消費も低減する目的で、自動車の構造体に使用される。

## 【0003】

繊維強化ポリマー製の完成部品で、繊維を取り囲むポリマー相も母材として定義づけられるものは、しばしば中間製品から製造され、例えば有機パネルとして知られるものから製造されるが、これは完全に含浸され加圧固化された連続フィラメント繊維強化熱可塑性ポリマーであり、織物または織込みスクримを用いて強化されている。有機パネルは、ポリマーが完全に含浸した個々の層を、細孔がほぼなくなるように相互に結合させることによって得られるが、別の表現を使用すると、この製品は完全に加圧固化されていると言える。有機パネルはこれまで、プリプレグとして知られているものから製造することが可能であった。プリプレグは、強化繊維を完全には湿潤していない微細に分散した熱可塑性母材を含む。後続の工程において、プリプレグは完全に含浸され、加圧固化される。

## 【0004】

M. Ostgatheは“Zur Serienfertigung gewebeverstaerkter Halbzeuge fuer die Umformung”(形成プロセスのための織物強化半製品の量産)、Fortschritt-Berichte VDI 2(440), 1977, pp. 48-51において、成形特性が使用される半製品構造体に依存することについて研究している。使用された半製品構造体は、有機パネル、ハイブリッド織物およびカレンダ加工をした半製品構造体であった。前記ハイブリッド織物は、強化繊維とマトリクス繊維を含むが、繊維と母材との間には、いかなる種類の結合も存在しない。前記カレ

10

20

30

40

50

ンダ加工をした半製品構造体は、ハイブリッド織物をカレンダ加工して製造したものであり、前記母材は溶融され、また実質的に強化繊維は湿潤されていた。ハイブリッド繊維とカレンダ加工材料は両方とも、熱可塑性プリプレグの定義に該当する。有機パネルで製造した構成部品は、カレンダ加工半製品構造体またはハイブリッド繊維で製造した構成部品よりもはるかに良好な機械的特性を示した。十分な機械的特性および量産適性は、完全に含浸させ、複数層が完全に加圧固化された半製品構造体からのみ得られる。

【 0 0 0 5 】

Ostgatheは15ページで、一方向強化テープの製造について記しているが、このテープはそれ自体が含浸され個々の層として加圧固化されており、続く手順で層として加工することができ、半製品シートが得られる。これらテープの織物加工工程は複雑で、完全に含浸された半製品が形成工程に供されるときよりも加工工程の時間が長い、これは出発材料が加圧固化されていないためであると記述されている。一方向テープで強化された半製品の形成工程においては、完全に加圧固化されたテープ構造体製の半製品シートが必要となるが、これは別の定義でテープレイアップといい、テープ製造後に複数層半製品シートを加圧固化するさらなる工程が必要である。

10

【 0 0 0 6 】

A. Woegingerは“Prozesstechnologien zur Herstellung kontinuierlich faserverstärkter thermoplastischer Halbzeuge”(連続繊維強化した熱可塑性半製品製造のための加工技術), Institut fuer Verbundwerkstoffe-GmbH-Kaiserslautern publications, vol. 41, 2004, pp. 4 to 6において、半製品の製造工程における3つの基本的な部分について述べている。それは、含浸、加圧固化、そして固体状態への変換である。ここでの加圧固化段階は、複合材料の個々の強化層を良好に結合させることに役立つ。含浸段階と加圧固化段階の後、前記材料は、無孔の複合体であることが理想である。処理量により必要な場合は、他の工程として、フィルム積層プロセス、プレブリグプロセスおよびダイレクトプロセスが使用可能であるが、ダイレクトプロセスにおいては、母材部分および繊維部分を加圧工程でひとつにし、半製品構造体を製造する。

20

【 0 0 0 7 】

従来技術で知られている方法では、前記複数層の半製品構造体を完全に加圧固化するために複雑な工程が実施され、前記半製品構造体が複数層で完全に加圧固化しないことには、結果として得られる完成部品の機械的特性が不十分であるという欠点があった。

30

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 非特許文献 1 】 M. Ostgatheは“Zur Serienfertigung gewebeverstaerkter Halbzeuge fuer die Umformung”(形成プロセスのための織物強化半製品の量産)、Fortschritt-Berichte VDI 2(440), 1977, pp. 48-51

【 非特許文献 2 】 A. Woegingerは“Prozesstechnologien zur Herstellung kontinuierlich faserverstaerkter thermoplastischer Halbzeuge”(連続繊維強化した熱可塑性半製品製造のための加工技術), Institut fuer Verbundwerkstoffe-GmbH-Kaiserslautern publications, vol. 41, 2004, pp. 4 to 6

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体製の完成部品の製造工程および、同一のあるいは改良された機械的特性を持つ完成部品をより効果的に製造するための工程を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

前述の目的は、少なくとも1つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体製の完成部品の製造方法により達成される。その方法は、

50

a) 前記少なくとも1つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体を環境圧力下で第1の温度 $T_a$ に加熱する工程であって、前記少なくとも1つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体は少なくとも2つの相互に重なったポリマー層を有し、個々のポリマー層はそれぞれ繊維強化されていて、相互に密着結合しておらず、または相互に部分的にのみ密着結合しており、前記ポリマー層の少なくとも1つが半結晶性ポリマーを含む場合、DIN EN ISO 11357-3:2013-04による結晶性ポリマーの融点 $T_m$ よりも高い第1の温度 $T_a$ に加熱し、前記少なくとも2つのポリマー層が半結晶性ポリマーを含まない場合、前記少なくとも2つのポリマー層のうちの少なくとも1つにおけるポリマーのDIN EN ISO 11357-2:2013-09によるガラス転移温度 $T_g$ よりも高い第1の温度 $T_a$ に加熱する工程、

b) 前記加熱された少なくとも1つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体を第2の温度 $T_b$ および少なくとも3パールの圧力 $p_b$ で加圧して完成部品を得る工程、を含むことを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0011】

材料と方法の組み合わせにより、完全に加圧固化 (consolidated、固化、合体) されていない複数層の半製品構造体から出発して、完全に加圧固化された多層の完成部品を、部品金型内で製造することが可能である。使用する繊維強化ポリマー層は、完全に加圧固化した単層の半製品で、例えばテープの形状であることが好ましく、これを使用することにより、完成部品の製造コストを削減すると同時に、従来技術に記載された欠点を有さず、特に良好な機械的特性、特に引っ張り強度および曲げ強度に関して特徴づけられた完成部品を製造することが可能である。前記完成部品の製造には、テープまたは半製品とされる完全に加圧固化した単層のポリマー層を用いることができる。前記ポリマー層は、加圧固化されていない複数層の、または完全には加圧固化されていない複数層の半製品構造体の形態で用意されるが、その例としてテーブルレイアップがある。完全な加圧固化という表現は、繊維が完全に湿潤されたことを意味する。本発明において個々のポリマー層は、完成部品を得るために前記個々の層がさらに加工されるまで、すなわち、工程a)およびb)を行うまで、複数層で完全加圧固化されない。したがって、完成部品の製造工程全体においては、中間工程、つまり、完成部品が実際に製造される前の、前記半製品構造体が全表面の複数層加圧または完全加圧固化に供される工程を省略することができる。本発明の工程は、完全に加圧固化された複数層の半製品構造体、例えば完全に加圧固化した有機パネルを別途製造するために必要な時間を節約することができることから、完成部品製造工程の生産性を高めることができる。

【0012】

前記完成部品は、それぞれ単層の強化繊維を有する少なくとも2つの相互に重なり合ったポリマー層を含む層構造体から製造される。前記少なくとも2つのポリマー層は、一般に、当業者に知られている任意の単層の半製品であることが可能である。前記ポリマー層はテープであることが好ましい。

【0013】

本発明の目的において、「密着 (coherent)」とは、ポリマー組成物が種々の層、特に繊維強化構造体の種々の層を連続的に閉塞し、これらの細孔の含有量が低いことを意味する。細孔含有量が高いと、完成部品の機械的特性を損なうこととなる。これとは対照的に、相互に密着結合していない層は、全層を覆うポリマー塊がもたらす連続的な結合が層間にないまま、単に重ね合っているにすぎない。層間で部分的に密着結合している場合は、種々の層は、互いに向い合っている表面の個々の領域において相互に接着している。これは、層システムの形態で相互に重ね合った層を先立って加熱したことから生じ得る。本発明の工程において上流のこの加熱処理は、環境圧力を超える圧力で実施することができる。この処理によって、前記層のポリマーは部分的に溶融することができ、隣接する層のポリマーは相互に部分的に融合することができ、したがって前記層は部分的な密着結合をすることができるが、その一方で、融合ポリマーは前記層を完全には分離させない。

【0014】

10

20

30

40

50

工程 a ) および b ) の上流には、前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体の製造工程があり得る。前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体の製造は、不完全な程度までしか行われない加圧固化工程を含むことができる。1 つの実施形態においては、前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体のうち少なくとも 2 つのポリマー層は、工程 a ) の前に、相互に部分的密着結合する処理をされていることができる。

【 0 0 1 5 】

前記少なくとも 2 つのポリマー層の各々は、完全に加圧固化した層であることが好ましい。1 つの好ましい実施形態においては、工程 a ) の前に、前記少なくとも 2 つのポリマー層は、240 から 280 の範囲の温度  $T_v$  および 5 パールを超える圧力  $P_v$  で加圧することによってそれぞれ完全に加圧固化される。

10

【 0 0 1 6 】

本発明における工程の目的では、工程 a ) および b ) の組み合わせで、種々のポリマー層間で完全な密着結合が達成される。

【 0 0 1 7 】

1 つの好ましい実施形態においては、工程 a ) の前に、表面が第 2 のポリマー層に向かい合っている第 1 のポリマー層において、その表面の 80 % 未満、好ましくは 70 % 未満、特に好ましくは 50 % 未満が、前記第 2 のポリマー層への連結結合を有する。

【 0 0 1 8 】

工程 a ) において加熱が行われる際に必要な温度は、前記少なくとも 2 つのポリマー層のポリマーの組成に依存する。第 1 の温度  $T_a$  および第 2 の温度  $T_b$  は、製造される前記完成部品の中心部または相互に重なったポリマー層の中心にそれぞれ関連する局所温度である。前記少なくとも 1 つのポリマー層のポリマーが半結晶性ポリマーを含む場合、第 1 の温度  $T_a$  は、含まれる結晶性ポリマーの融点  $T_m$  より高い。DIN EN ISO 11357-3 : 2013-04 には、融点を測定するための適切な方法が記載されている。前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体が半結晶質ポリマーを含まない、すなわち非晶質性ポリマーのみが含まれる場合、第 1 の温度  $T_a$  は、少なくとも 1 つのポリマー層に含まれる少なくとも 1 つのポリマーのガラス転移温度  $T_g$  よりも高い。DIN EN ISO 11357-2 : 2013-09 には、この温度の測定法が記載されている。

20

【 0 0 1 9 】

工程 a ) における加熱は、環境圧力（周囲圧力、雰囲気圧力）、つまり気圧（大気圧）も言われる圧力で、一般に約 1 パールで行われる。工程 b ) における加圧は、少なくとも絶対圧 3 パールの圧力  $p_b$  で行われる。前記圧力は、第 1 の温度  $T_a$  に達したときのみ上昇させることが好ましい。

30

【 0 0 2 0 】

繊維の加圧固化が環境圧力でまず進行するよう、前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体は、加圧工程で圧力が上昇する前の一定時間、第 1 の温度  $T_a$  を維持した状態で最初に加熱されることが好ましい。1 つの好ましい実施形態においては、第 1 の温度  $T_a$  は工程 a ) において、環境圧力で少なくとも 5 秒間、好ましくは少なくとも 30 秒間、特に好ましくは少なくとも 120 秒間維持される。融点  $T_m$  よりも高い温度まで加熱することにより、完全に加圧固化した複数層の半製品構造体をあらかじめ製造する必要なしに、シート構造体を構築し、加圧により完全に加圧固化した複数層の半製品構造体または完全に加圧固化した複数層のシートを得て、複数層の完成部品を金型内で完全に加圧固化することができる。

40

【 0 0 2 1 】

1 つの好ましい実施形態においては、圧力  $p_b$  は 3 パールから 50 パール、好ましくは 5 パールから 30 パール、特に好ましくは 10 パールから 25 パールである。

【 0 0 2 2 】

1 つの好ましい実施形態においては、第 1 の温度  $T_a$  および第 2 の温度  $T_b$  は 50 から 400 であり、好ましくは 100 から 350 、特に好ましくは 200 から 320

50

0 である。

【0023】

当業者に公知の任意の工程を、工程 a ) の加熱に使用することができる。1つの好ましい実施形態においては、加熱は接触することなく行われる。加熱は、赤外線放射または対流オープン内で行うことが特に好ましい。

【0024】

1つの好ましい実施形態においては、第2の温度 $T_b$ は、第1の温度 $T_a$ と同じかそれより高い。工程 a ) において、前記少なくとも1つの半製品構造体は、前記半製品構造体の層を完全に密着結合させるための加圧工程中に必要な温度まで加熱されることが好ましい。加圧加工は、前記半製品構造体の温度をさらに上昇させることができる。

10

【0025】

工程 b ) の加圧は、実際の完成部品製造工程を表しており、加圧固化および/または校正 (Calibration, キャリブレーション、調整) を含む。1つの好ましい実施形態においては、工程 b ) において、加圧により完成部品の厚さが1 mm から 4 mm の範囲になり、または工程 b ) の後にもう一つ別の工程を実施する場合は、当該別の工程で、加圧により完成部品の厚さが1 mm から 4 mm の範囲になる。

【0026】

加圧工程は、プレス加工、金型キャリヤ装置、射出成形、または射出成形機で行うことができる。

【0027】

20

1つの好ましい実施形態においては、加圧工程後に完成部品が冷却される。

【0028】

別の好ましい実施形態においては、工程 b ) における完成部品はさらに型内塗装される。連続フィラメント繊維強化プラスチックシートの型内塗装は、Marko Wackerらの「Schweissen und Umspritzen von Organoblechen」(「有機パネルの溶接および型内塗装」、KU Kunststoffe, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992 (2002))、6 に例として記載されている。型内塗装は、完成部品に機能的要素を付加することができる。型内塗装工程は、ポリマー層の少なくとも1つに既に含まれているポリマーを使用することができる。あるいはこの工程では、半製品構造体にまだ含まれていない別のポリマーを使用することも可能である。前記ポリマーの注入において使用されるパラメーターは、射出成形工程のための従来のものである。

30

【0029】

別の好ましい実施形態においては、工程 b ) の後に工程 c ) が行われ、ここで前記完成部品は熱成形による成形工程に供されるか、または前記完成部品は型内塗装されるか、または要素 (element、構成部分) が前記完成部品上に射出成形される。例として、前記完成部品の強化のため、前記完成部品に助材を導入することができる。射出成形工程から生じ得る他の補足的要素は、固定要素、留め具、強化導入要素、またはスクリー系受領部構造体のような機能的要素である。

【0030】

強度を上げるためには、注入されたポリマーが、前記機能的要素間で前記完成部品上に密着した外皮を形成することが好ましい。特に、複数の機能的要素が相互に隣接して成形される場合、機能的要素間の密着外皮は、前記機能的要素をさらに安定させる。ここでの密着外皮は、機能的要素間に狭い流入箇所を設けて、ポリマー材料を前記流入箇所に注入することで形成される。

40

【0031】

前記材料への型内塗装または射出成形により、種々のポリマー層間の結合はさらに改善される。もう一つの可能性は、前記完成部品をフローコートすることで層構造体もポリマーでフローコートし、環境圧力を超える圧力を生じさせ、明確な表層構造および/または、例えば粗さを低減する点についてより高レベルの表面品質、または改善された光学的性質を前記完成部品に達成させることである。もう一つの結果は、フローコーティングに使

50

用されるポリマーと前記完成部品を良好に接着させることであり、これによりコーティングが形成される。

【0032】

型内塗装工程に適した、または材料上に射出成形するのに適したポリマーは、射出成形可能なポリマーである。射出成形可能なポリマーは、長繊維または短繊維による繊維強化を有することができる。異なるポリマーを、一方では前記完成部品のポリマー層に、他方では型内塗装工程または材料上に射出成形するために使用することは、例えば表面品質または強度の点で特定の性質を達成することが意図される場合に特に有利である。

【0033】

本発明の工程において使用に適したポリマーは、特に熱可塑性ポリマーである。1つの好ましい実施形態においては、前記少なくとも2つのポリマー層は、ポリマーに対して各ケースにおいて少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%、特に好ましくは少なくとも90重量%のポリオレフィン、例えばポリエチレンまたはポリプロピレン、ポリ塩化ビニルやポリビニルアセタール、ポリビニルエーテル、ポリビニルラクタムまたはポリビニルアミン等のポリビニルポリマー、ポリスチレンやスチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン等のスチレンポリマー、ポリアクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリル酸塩、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリ四フッ化エチレン、硫化ポリフェニレン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリキノキサリン、ポリキノリン、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリエステル等の(メタ)アクリル酸のポリマー、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリエーテルポリオール若しくはポリエステルポリオール等のポリウレタン、またはこれらの混合物である。特に好ましいのは、ポリアミドとポリブチレンテレフタレート等のポリエステルである。

【0034】

好ましいポリアミドは、PA6、PA12、PA4.6、PA66、PA6.10、PA6.12、PA10.10、PA12.12、PA13.13、PA6.T、PA9.T、PA MXD.6、PA6/6.6、PA6/6.T、PA6.1/6.Tと、ナイロン-6、ナイロン-4,6、ナイロン-6、T-コポリアミド、およびナイロン-6としても知られているPA6/6.6/6.10である。

【0035】

前記完成部品の特性を調整するために、前記少なくとも2つのポリマー層は添加剤を含むことができる。これらの例として、安定剤、潤滑剤、核剤、染料、硬化剤、可塑剤、他のポリマーとの混合品、および当業者に知られているその他任意の望ましい添加剤がある。

【0036】

1つの好ましい実施形態においては、前記少なくとも2つのポリマー層は、母材物質と同じポリマーを含むことができる。あるいは、母材物質として異なるポリマーを含む複数の繊維強化ポリマー層から完成部品を製造することもできる。

【0037】

1つの好ましい実施形態においては、前記ポリマー層は繊維構造体により強化されており、ここで前記繊維構造体は、織布、編地、細地、織込みスクрим、不織布、または平行した繊維あるいは整列していない繊維、ヤーン、糸やコードで作られた一方向性または二方向性の繊維構造体を含むことが好ましい。種々のポリマー層の繊維構造体は、互いに平行に向けられているか、または特定の方向をなさないか、または互いにある角度をなしていてもよい。特に好ましくは、繊維構造体は、織布または平行に向けられた繊維、ヤーン、糸またはコードの層の形態をとる。

【0038】

平行に向けられた繊維、ヤーン、糸またはコードの層が、互いにある角度をなして使用される場合、個々の層間の角度はそれぞれ90°(双方向構造)であることが特に好ましい。3層または3層が複数で使用される場合、個々の層を互いに60°の角度で配置する

10

20

30

40

50



ことも可能であり、4層または4層が複数で使用される場合、個々の層を互いに45°の角度で配置することも可能である。さらに、1つ以上の繊維層を同一方向で供することも可能である。ここでは同様に、互いにある1つの角度をなした層が存在し、同一方向の繊維を有する層の数は、繊維の各方向で異なることが可能である。例えば、4層を第1の方向で、1層をある角度、例えばそれに対して90°の角度で配置することができる（好ましい方向を有する二方向性構造体）。さらには、第2層の繊維が第1層の繊維に対して90°の角度で配置され、さらに第3層の繊維が前記第2層の繊維に対して45°の角度で配置される疑似等方性構造体として知られているものも存在する。前記全ての繊維の方向は同じであることが好ましい。

#### 【0039】

1つの好ましい実施形態においては、前記繊維構造体の繊維は、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維、ポリマー繊維、チタン酸カリウム繊維、ボロン繊維（ホウ素繊維）、または例えば玄武岩繊維等の鉱物繊維である。ガラス繊維および炭素繊維が特に好ましい。

#### 【0040】

前記半完成部品構造体の全体積に基づく繊維の割合は、好ましくは70体積%までである。

#### 【0041】

このようにして製造することができる完成部品の例は、車体の部品、例えば床または屋根である車両用の構造構成部品、例えば組立支持体、シート構造体、ドア被膜または内装被膜である車両用の構成部品である。製造された前記完成部品は、自動車内の隔壁や、バッテリーホルダー、側面衝突部材、バンパー装置、構造体挿入品または柱補強装置、またはその他に、車体の横壁、車輪周囲構造体、または縦材に使用できる。前記完成部品は、風力タービンや鉄道車両の部品としても同様に適している。

#### 【実施例】

#### 【0042】

##### 比較例

2つの完全に加圧固化された複数層の半製品構造体を赤外線放射フィールドで260に加熱し、構成部品金型内で加圧加工して、それぞれ完成部品を得た。前記2つの半製品構造体は、各々繊維強化された6つのポリマー層をそれぞれ含んでいた。ポリマーとして、PA6を使用した。第1の半製品構造体では、自身の繊維強化材に対して平行に向けられた4つのポリマー層があり、外側に配置されている2つのポリマー層は互いに平行で、隣接する層に対してそれぞれ90°の角度であった。第2の半製品構造体においても、合計4つのポリマー層が平行に向けられていた。外側から見たときに、6つの層の第2位（2番目）にある2つの層は互いに平行であり、隣接する層に対して90°の角度をなしていた。型内塗装にはPA6-GF35を使用した。完成部品の厚さは1.5mmであった。

#### 【0043】

製造された完成部品は、良好な光学表面特性および良好な機械的特性を有していた。

#### 【0044】

##### 実施例

相互に重なり合って互いに結合していないポリマー層を有する3つの複数層半完成品構造体を赤外線放射フィールドで260に加熱し、構成部品金型内で加圧加工して、それぞれ完成部品を得た。ポリマーとしてPA6を使用した。加圧工程の前に、260の温度を2.5から3分間維持した。前記半製品構造体はそれぞれ、各々繊維強化された6つのポリマー層を含んでいた。全ての前記半製品構造体に、自身の繊維強化材に関して平行に向けられた4つのポリマー層があり、外側に配置されている2つのポリマー層は互いに平行で、隣接する層に対してそれぞれ90°の角度であった。型内塗装にはPA6-GF35を使用した。完成部品の厚さは1.5mmであった。

#### 【0045】

前記比較例の場合とは異なり、最終製品製造の上流で複数層の半製品構造体は完全に加圧固化していなかったが、前記比較例の完成部品の特性とまったく同様に良好な光学および機械的特性を有する完成部品が製造された。

【手続補正書】

【提出日】平成29年2月17日(2017.2.17)

【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】

少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体制の完成部品を製造する方法であって、

a) 前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体制を環境圧力で第 1 の温度  $T_a$  に加熱する工程であって、前記少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体は少なくとも 2 つの相互に重なったポリマー層を有し、個々のポリマー層はそれぞれ繊維強化されていて、相互に密着結合しておらず、または相互に部分的にのみ密着結合しており、前記ポリマー層の少なくとも 1 つが半結晶性ポリマーを含む場合、前記第 1 の温度  $T_a$  を、DIN EN ISO 11357-3 : 2013-04 による結晶性ポリマーの融点  $T_m$  よりも高くし、前記少なくとも 2 つのポリマー層が半結晶性ポリマーを含まない場合、前記第 1 の温度  $T_a$  を、前記少なくとも 2 つのポリマー層のうちの少なくとも 1 つにおけるポリマーの DIN EN ISO 11357-2 : 2013-09 によるガラス転移温度  $T_g$  よりも高くする工程、

b) 前記加熱された少なくとも 1 つの繊維強化した複数層の扁平な半製品構造体を第 2 の温度  $T_b$  および少なくとも 3 パールの圧力  $p_b$  で加圧して完成部品を得る工程、を含む方法。

手順 b) において、加圧は固化および / または校正を含む。

【請求項 2】

工程 a) の前に、第 2 のポリマー層に面する前記第 1 のポリマー層の表面の 80 % 未満が、第 2 のポリマー層に連結結合を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも 2 つのポリマー層の各々が完全に固化した層である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 a) の前に、前記少なくとも 2 つのポリマー層が、240 から 280 の範囲内の温度  $T_v$  および 5 パールより高い圧力  $P_v$  で加圧することによってそれぞれ完全に固化される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

第 1 の温度  $T_a$  が、工程 a) において環境圧力で少なくとも 5 秒間維持される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記第 2 の温度  $T_b$  は、前記第 1 の温度  $T_a$  と同じかそれより高い請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

工程 b) が直接工程 a) の後に続く、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

工程 b) における完成部品が追加的に型内塗装される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

工程 b) の後に、完成品が型内塗装されるか、または要素が完成品に射出成形される工程 c) が続く、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記加熱が非接触で行われる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記加熱が赤外線放射または対流オープン内で行われる、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

工程 b) において、加圧により完成部品の厚さが 1 mm 以上 4 mm 以下になる、又は、工程 b) に続く他の工程で、加圧により完成部品の厚さが 1 mm 以上 4 mm 以下になる、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

前記少なくとも 2 つのポリマー層が、ポリマーに対してそれぞれ少なくとも 50 重量 % のポリオレフィン、ポリビニルポリマー、スチレンポリマー、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、(メタ)アクリル酸のポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、硫化ポリフェニレン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリキノキサリン、ポリキノリン、ポリベンズイミダゾール、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、またはそれらの混合物を有する請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

前記少なくとも 2 つのポリマー層が母材物質と同じポリマーを有する請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記少なくとも 2 つのポリマー層が、それぞれ繊維構造体により強化され、前記繊維構造体が好ましくは織布、編地、織込みスクрим、不織布または整列していない繊維、又は連続フィラメント繊維製の一方向性若しくは二方向性繊維構造体を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

前記繊維構造体の繊維が、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維、ポリマー繊維、チタン酸カリウム繊維、ホウ素繊維、または鉱物繊維である、請求項 15 に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/075707

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J5/18  
ADD.

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)

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2011 083162 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 21 March 2013 (2013-03-21) paragraphs [0044] - [0047] -----	1-9, 12-16
X,P	WO 2015/022174 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]; TECH UNIVERSITÄT DRESDEN [DE]; LEIC) 19 February 2015 (2015-02-19) page 4, lines 10-20 -----	1
A	EP 2 669 076 A1 (BASF SE [DE]) 4 December 2013 (2013-12-04) paragraph [0055]; claim 1 -----	1,8

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

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 2016

Date of mailing of the international search report

17/02/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schweissguth, Martin

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/075707

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102011083162 A1	21-03-2013	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO 2015022174 A1	19-02-2015	DE 102013013497 A1	19-02-2015
		WO 2015022174 A1	19-02-2015
-----	-----	-----	-----
EP 2669076 A1	04-12-2013	CN 104507663 A	08-04-2015
		EP 2669076 A1	04-12-2013
		EP 2855129 A1	08-04-2015
		JP 2015523240 A	13-08-2015
		KR 20150024834 A	09-03-2015
		WO 2013178544 A1	05-12-2013
-----	-----	-----	-----

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/075707

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08J5/18

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2011 083162 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 21. März 2013 (2013-03-21) Absätze [0044] - [0047] -----	1-9, 12-16
X,P	WO 2015/022174 A1 (THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG [DE]; TECH UNIVERSITÄT DRESDEN [DE]; LEIC) 19. Februar 2015 (2015-02-19) Seite 4, Zeilen 10-20 -----	1
A	EP 2 669 076 A1 (BASF SE [DE]) 4. Dezember 2013 (2013-12-04) Absatz [0055]; Anspruch 1 -----	1,8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Februar 2016

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schweissguth, Martin

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/075707

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102011083162 A1	21-03-2013	KEINE	
WO 2015022174 A1	19-02-2015	DE 102013013497 A1	19-02-2015
		WO 2015022174 A1	19-02-2015
EP 2669076 A1	04-12-2013	CN 104507663 A	08-04-2015
		EP 2669076 A1	04-12-2013
		EP 2855129 A1	08-04-2015
		JP 2015523240 A	13-08-2015
		KR 20150024834 A	09-03-2015
		WO 2013178544 A1	05-12-2013

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 9 C 70/40 (2006.01)</b>	B 2 9 C 70/40	
<b>B 2 9 C 70/06 (2006.01)</b>	B 2 9 C 70/06	
<b>B 2 9 K 101/12 (2006.01)</b>	B 2 9 K 101:12	
<b>B 2 9 K 105/08 (2006.01)</b>	B 2 9 K 105:08	

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

(72)発明者 ラトケ, アンドレアス

ドイツ、6 8 1 6 1 マンハイム、クーフ 1 6

(72)発明者 ビュルツェル, ダグマール

ドイツ、6 7 4 3 4 ノイシュタット、ハンス - ガイガー - シュトラーセ 5 0

(72)発明者 ニクスドルフ, アンドレアス

ドイツ、6 8 1 5 9 マンハイム、ベー 5、1 0

(72)発明者 クレマー, オリファー

ドイツ、6 7 5 7 8 ギムプスハイム、ラーテナウシュトラーセ 1 4

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA08 AB22 AD44 AG03 AG20 AG22 AH12 AK02 AK14  
AL02 AL16

4F100 AA37A AA37B AB01A AB01B AC00A AC00B AG00A AG00B AK03A AK03B  
AK12A AK12B AK25A AK25B AK41A AK41B AK45A AK45B AK46A AK46B  
AK51A AK51B AK54A AK54B AK55A AK55B AK74A AK74B AL01A AL01B  
BA02 BA07 BA32A BA32B DG01A DG01B DG12A DG12B DG13A DG13B  
DG15A DG15B DH02A DH02B EH46A EH46B EJ17A EJ17B EJ42A EJ42B  
EJ43A EJ43B JA05A JA11A YY00A YY00B

4F204 AA03 AA13 AA21 AA24 AA28 AA29 AA31 AA32 AA47 AD16  
AH17 AR02 AR06 AR12 FA01 FB01 FB11 FF01 FG02 FG09  
FN11 FN13 FN15 FQ15

4F205 AA03 AA13 AA21 AA24 AA28 AA29 AA31 AA32 AA47 AD16  
AH17 AR02 AR06 AR12 HA08 HA34 HA37 HA45 HB01 HB11  
HC05 HC07 HC12 HC14 HC16 HC17 HC18 HC20 HF01 HF05  
HK03 HK04 HT13