

(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2009-521621

(P2009-521621A)

(43) 公表日 平成21年6月4日(2009.6.4)

(51) Int.Cl.  
D21H 13/20 (2006.01)F1  
D21H 13/20テーマコード (参考)  
4L055

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-547715 (P2008-547715)	(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18年12月19日 (2006.12.19)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(85) 翻訳文提出日	平成20年6月17日 (2008.6.17)	(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/062270	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開番号	W02007/076334		
(87) 国際公開日	平成19年7月5日 (2007.7.5)		
(31) 優先権主張番号	60/753,230		
(32) 優先日	平成17年12月21日 (2005.12.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P I P Dブロックを含んでなる紙およびその製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、1.0～15mmの長さを有するポリピリドビスイミダゾールブロックを含んでなる紙であって、紙の見掛け密度が0.1～0.4g/cm<sup>3</sup>であり、かつ、ポンド/インチ単位での紙の引張強度が少なくとも0.000052X\*Y(ここで、Xは%単位での紙の全固形分中のポリピリドビスイミダゾールの容量部分であり、Yはg/m<sup>2</sup>単位での紙の坪量である)である紙に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1. 0 ~ 15 mm の長さを有するポリピリドビスイミダゾールからのフロックを含んでなる紙であって、

紙の見掛け密度が  $0.1 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$  であり、かつ、

$N/\text{cm}$  単位での紙の引張強度が少なくとも  $0.000052 X^* Y$  であり、

ここで、 $X$  が % 単位での紙の全固形分中のポリピリドビスイミダゾールの容量部分であり、 $Y$  が  $\text{g/m}^2$  単位での紙の坪量である紙。

## 【請求項 2】

バインダー材料をさらに含んでなる請求項 1 に記載の紙。

10

## 【請求項 3】

バインダー材料が非顆粒の繊維状またはフィルム様ポリマーフィブリドを含む請求項 2 に記載の紙。

## 【請求項 4】

フィブリドが  $0.2 \sim 1 \text{ mm}$  の平均最大寸法を有する請求項 3 に記載の紙。

## 【請求項 5】

フィブリドが  $5:1 \sim 10:1$  の最大寸法対最小寸法の比を有する請求項 4 に記載の紙。

## 【請求項 6】

フィブリドが 2 ミクロン以下の厚さを有する請求項 5 に記載の紙。

20

## 【請求項 7】

ポリマーフィブリドがメタ - アラミドフィブリドである請求項 6 に記載の紙。

## 【請求項 8】

バインダー材料が紙の  $10 \sim 90$  重量 % の量で存在する請求項 2 に記載の紙。

## 【請求項 9】

パルプをさらに含んでなる請求項 1 に記載の紙。

## 【請求項 10】

ポリピリドビスイミダゾールフロックと、水と、場合により他の原料とを組み合わせ分散系を形成し、

分散系をブレンドしてスラリーを形成し、

30

水の少なくとも一部を除去して湿った紙組成物を生成し、そして

湿った紙組成物を乾燥させること

を含んでなるポリピリドビスイミダゾール紙の製造方法。

## 【請求項 11】

プロセス中のあるポイントでカレンダー加工または圧縮することによって紙組成物を高密度化する追加の工程を含んでなる請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

$0.41 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  の見掛け密度を有する請求項 8 に記載の方法で製造された紙。

## 【請求項 13】

40

フロックおよびバインダー材料の総重量を基準として、 $5 \sim 65$  重量部の PIPD フロックと  $35 \sim 95$  重量部のバインダー材料とを組み合わせ分散系を形成し、

分散系をブレンドしてスラリーを形成し、

水の少なくとも一部を除去して湿った紙組成物を生成し、そして

湿った紙組成物を乾燥させること

を含んでなるポリピリドビスイミダゾール紙の製造方法。

## 【請求項 14】

バインダー材料のガラス転移温度以上で紙組成物を熱処理する追加の工程を含んでなる請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

50

熱処理が、紙組成物のカレンダー加工よりも前に行なわれるか、あるいは熱処理がカレンダー加工を含む請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

0.41 ~ 1.3 g / cm<sup>3</sup> の見掛け密度を有する、請求項 15 に記載の方法で製造された紙。

【請求項 17】

プロセス中のあるポイントでカレンダー加工または圧縮することによって紙組成物を高密度化する追加の工程を含んでなる請求項 13 に記載の方法。

【請求項 18】

0.41 ~ 1.3 g / cm<sup>3</sup> の見掛け密度を有する、請求項 17 に記載の方法で製造された紙。

【請求項 19】

バインダー材料が 0.2 ~ 1 mm の平均最大寸法を有する非顆粒の繊維状またはフィルム様メタ-アラミドフィブリドを含んでなる請求項 13 に記載の方法。

【請求項 20】

メタ-アラミドフィブリドが 5 : 1 ~ 10 : 1 の最大寸法対最小寸法の比、および 2 ミクロン以下の厚さを有する請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本件出願は、その開示が参照により本明細書に援用される、2005年12月21日出願の米国仮特許出願第60/753,230号明細書の優先権を主張するものである。

【技術分野】

【0002】

本発明は、粘着性のポリピリドビスイミダゾールフロック、かかるフロックを含んでなる紙、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

高性能材料から製造された紙が、改善された強度および/または熱安定性を紙に与えるために開発されてきた。例えば、アラミド紙は、芳香族ポリアミドよりなる合成紙である。その耐熱性および耐燃性、電気絶縁性、強靱性および可撓性のために、該紙は、電気絶縁材料および航空機ハニカム用ベースとして使用されてきた。これらの材料のうち、デュポン(DuPont)(米国)のノメックス(Nomex)(登録商標)繊維を含んでなる紙は、ポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)フロックとフィブリドとを水中で混合し、次に混合したスラリーを形成ウェブの後続熱カレンダー加工付き製紙法にかけることによって製造される。この紙は、高温でさえ高いままである、強度および強靱性と共に優れた電気絶縁性を有することが知られている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

改善された特性の高性能紙に対する継続的なニーズがある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

幾つかの態様では、本発明は、1.0 ~ 1.5 mm の長さを有するポリピリドビスイミダゾールからのフロックを含んでなる紙であって、紙の見掛け密度が 0.1 ~ 0.4 g / cm<sup>3</sup> であり、かつ、N / cm 単位での紙の引張強度が少なくとも 0.000052 X \* Y (ここで、X は % 単位での紙の全固形分中のポリピリドビスイミダゾールの容量部分であり、Y は g / m<sup>2</sup> 単位での紙の坪量である)である紙に関する。

【0006】

幾つかの実施形態では、紙はバインダー材料をさらに含んでなる。好適なバインダー材

10

20

30

40

50

料には、非顆粒の繊維状またはフィルム様ポリマーフィブリドが含まれる。

【0007】

ある種の実施形態では、フィブリドは0.2～1mmの平均最大寸法を有する。幾つかの実施形態では、フィブリドは5:1～10:1の最大寸法対最小寸法の比を有する。幾つかの実施形態では、フィブリドは2ミクロン以下の厚さを有する。

【0008】

幾つかのポリマーフィブリドはメタ-アラミドフィブリドである。

【0009】

幾つかの実施形態では、バインダー材料は、紙の10～90重量%の量で存在する。

【0010】

幾つかの紙はパルプをさらに含んでなる。

【0011】

ポリピリドビスイミダゾールフロックと、水と、場合により他の原料とを組み合わせ分散系を形成し、

分散系をブレンドしてスラリーを形成し、

水の少なくとも一部を除去して湿った紙組成物を生成し、そして

湿った紙組成物を乾燥させること

を含んでなるポリピリドビスイミダゾール紙の製造方法もまた提供される。

【0012】

幾つかの実施形態では、本方法は、プロセス中のあるポイントでカレンダー加工または圧縮することによって紙組成物を高密度化する追加の工程を含んでなる。

【0013】

ある種の実施形態では、紙は0.41～1.3g/cm<sup>3</sup>の見掛け密度を有する。

【0014】

幾つかの実施形態では、ポリピリドビスイミダゾール紙の製造方法は、

フロックおよびバインダー材料の総重量を基準として、5～65重量部PIPDフロックと35～95重量部バインダー材料とを組み合わせ分散系を形成し、

分散系をブレンドしてスラリーを形成し、

水の少なくとも一部を除去して湿った紙組成物を生成し、

湿った紙組成物を乾燥させること

を含んでなる。

【0015】

幾つかの実施形態では、本方法は、バインダー材料のガラス転移温度以上で紙組成物を熱処理する追加の工程を含んでなる。幾つかの実施形態では、熱処理が、紙組成物のカレンダー加工よりも前に行なわれるか、あるいは熱処理がカレンダー加工を含む。

【0016】

幾つかの方法は、プロセス中のあるポイントでカレンダー加工または圧縮することによって紙組成物を高密度化する追加の工程を含んでなる。

【0017】

ある種の方法では、バインダー材料は、0.2～1mmの平均最大寸法を有する非顆粒の繊維状またはフィルム様メタ-アラミドフィブリドを含んでなる。

【0018】

幾つかの方法では、メタ-アラミドフィブリドは、5:1～10:1の最大寸法対最小寸法の比、および2ミクロン以下の厚さを有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

幾つかの実施形態では、本発明は、1.0～15mmの長さを有するポリピリドビスイミダゾールフロックを含んでなる紙であって、紙の見掛け密度が0.1～0.4g/cm<sup>3</sup>であり、かつ、ポンド/インチ単位での紙の引張強度が少なくとも0.000052X

\* Y (ここで、Xは%単位での紙の全固形分中のポリピリドビスイミダゾールの容量部分

10

20

30

40

50

であり、 $Y$ は $g/m^2$ 単位での紙の坪量である)である紙に関する。

【0020】

本発明の目的のためには、「紙」は、フォアドリニール(Fourdrinier)機または傾斜ワイヤ機などの、抄紙機で製造できる平らなシートである。好ましい実施形態では、これらのシートは、水懸濁液からレイドダウンされ、そしてそれら自身の親和力、摩擦、絡み合い、バインダー、またはそれらの組み合わせによって一緒に接合されたランダムに配向した短い繊維の網状構造よりなる一般に薄い繊維シートである。

【0021】

紙は約 $10 \sim 700 g/m^2$ の坪量および約 $0.015 \sim 2 mm$ の厚さを有することができる。

【0022】

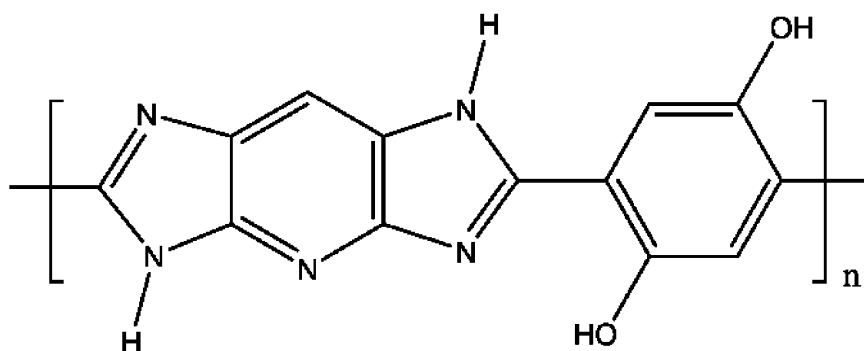
本発明のフロックは、ステープルファイバーより短い、短い長さの繊維を意味する。フロックの長さは約 $0.5 \sim 15 mm$ であり、 $4 \sim 50$ マイクロメートルの直径であり、好ましくは $1 \sim 12 mm$ の長さおよび $8 \sim 40$ マイクロメートルの直径を有する。約 $1 mm$ 未満であるフロックは、それが使用される材料の強度を有意に増大させない。約 $15 mm$ より大きいフロックまたは繊維はしばしば、個々の繊維が絡み合うようになるかもしれないのでうまく機能しない。フロックは一般に、従来の繊維切断装置を用いて連続的な紡糸フィラメントまたはトウを特定の長さ片へカットすることによって製造される。一般に、この切断は、繊維の有意なまたはいかなるフィブリル化もなしに行われる。

【0023】

本発明は、ポリピリドビスイミダゾール繊維を利用する。この繊維は、高強度のものである剛性ロッドポリマーから製造される。この繊維のポリピリドビスイミダゾールポリマーは、少なくとも $20 dl/g$ または少なくとも $25 dl/g$ または少なくとも $28 dl/g$ の固有粘度を有する。かかる繊維には、PIPD繊維(M5(登録商標)繊維としても知られ、ポリ[2,6-ジイミダゾ[4,5-b:4,5-e]-ピリジニレン-1,4(2,5-ジヒドロキシ)フェニレン]から製造される繊維)が含まれる。PIPD繊維は下の構造をベースにしている：

【0024】

【化1】



【0025】

ポリピリドビスイミダゾール繊維は、ポリベンゾイミダゾール繊維がポリビベンゾイミダゾールであるという点において周知の商業的に入手可能なPBI繊維またはポリベンゾイミダゾールと区別することができる。ポリビベンゾイミダゾール繊維は剛性ロッドポリマーではなく、ポリピリドビスイミダゾールと比較されるときに低い繊維強度および低い引張弾性率を有する。

【0026】

PIPD繊維は、約 $310 GPa$ ( $2100$ グラム/デニール)の平均弾性率および約 $5.8 GPa$ ( $39.6$ グラム/デニール)以下の平均靱性を有する可能性がある」と報告

されてきた。これらの繊維は、ブルー (Brew) ら著、Composites Science and Technology 59 (1999)、1109 ページ；ファンデルジャグト (Van der Jagt)、ビューカーズ (Beukers) 著、Polymer 40 (1999)、1035 ページ；シッケマ (Sikkema) 著、Polymer 39 (1998)、5981 ページ；クロップ (Klop)、ラムマース (Lammers) 著、Polymer 39 (1998)、5987 ページ；ハーゲマン (Hageman) ら著、Polymer 40 (1999)、1313 ページによって記載されてきた。

#### 【0027】

剛性ロッド・ポリピリドビスイミダゾールポリマーの一製造方法は、シッケマらに付与された米国特許第 5,674,969 号明細書に詳細に開示されている。ポリピリドビスイミダゾールポリマーは、乾燥原料とポリリン酸 (PPA) 溶液との混合物を反応させることによって製造されてもよい。乾燥原料は、ピリドビスイミダゾール形成モノマーおよび金属粉末を含んでなってもよい。本発明に布に使用される剛性ロッド繊維を製造するために使用されるポリピリドビスイミダゾールポリマーは、少なくとも 25、好ましくは少なくとも 100 の繰り返し単位を有するべきである。

#### 【0028】

本発明の目的のためには、ポリピリドビスイミダゾールポリマーの相対分子量は、メタンスルホン酸などの好適な溶媒でポリマー製品を 0.05 g/dl のポリマー濃度に希釈し、そして 30 で 1 つもしくはそれ以上の希薄溶液粘度を測定することによって好適に  
 キャラクター化される。本発明のポリピリドビスイミダゾールポリマーの分子量  
 増加は、1 つもしくはそれ以上の希釈溶液粘度測定によって好適に監視され、そしてそれ  
 らと相互に関係づけられる。従って、相対粘度 (「 $V_{\text{相対}}$ 」または「 $\frac{V_{\text{相対}}}{C}$ 」または「 $n_{\text{相対}}$ 」)  
 および固有粘度 (「 $V_{\text{固有}}$ 」または「 $\frac{V_{\text{固有}}}{C}$ 」または「 $n_{\text{固有}}$ 」) の希薄溶液測定は典型的にはポリマー分子量を監視するために用いられる。希薄ポリマー溶液の相対粘度および固有粘度は、式

$$V_{\text{固有}} = \ln(V_{\text{相対}}) / C$$

(ここで、 $\ln$  は自然対数関数であり、 $C$  はポリマー溶液の濃度である)

に従って関係づけられる。 $V_{\text{相対}}$  は、ポリマー溶液粘度対ポリマーを含まない溶媒のその  
 の単位なしの比であり、こうして  $V_{\text{固有}}$  は逆濃度の単位で、典型的にはグラム当たりのデ  
 シリットル (「dl/g」) として表される。従って、本発明のある種の態様では、メタ  
 スルホン酸中 0.05 g/dl のポリマー濃度で、30 で少なくとも約 20 dl/g  
 の固有粘度を有するポリマー溶液を提供すると特徴づけられるポリピリドイミダゾールポ  
 リマーが製造される。本明細書に開示される本発明に由来するより高い分子量のポリマー  
 は粘稠なポリマー溶液を生成するので、メタンスルホン酸中の約 0.05 g/dl ポリマ  
 ーの濃度が適量の時間で固有粘度を測定するために有用である。

#### 【0029】

本発明で有用な模範的ピリドビスイミダゾール形成モノマーには、2,3,5,6-テ  
 トラアミノピリジンおよび、テレフタル酸、ビス-(4-安息香酸)、オキシ-ビス-(  
 4-安息香酸)、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、イソフタル酸、2,5-ピリドジ  
 カルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-キノリンジカルボン酸、または  
 それらの任意の組み合わせをはじめとする、様々な酸が含まれる。好ましくは、ピリドビ  
 スイミダゾール形成モノマーには、2,3,5,6-テトラアミノピリジンおよび 2,5-  
 ジヒドロキシテレフタル酸が含まれる。ある種の実施形態では、ピリドビスイミダゾ  
 ール形成モノマーはリン酸化されていることが好ましい。好ましくは、リン酸化ピリドビ  
 スイミダゾール形成モノマーは、ポリリン酸および金属触媒の存在下に重合させられる。

#### 【0030】

金属粉末を、最終ポリマーの分子量を構築することを助けるために用いることができる。  
 金属粉末には典型的には、鉄粉、スズ粉末、バナジウム粉末、クロム粉末、およびそれ  
 らの任意の組み合わせが含まれる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 1 】

ピリドビスイミダゾール形成モノマーおよび金属粉末は混合され、次に混合物はポリリン酸と反応させられてポリピリドイミダゾールポリマー溶液を形成する。追加のポリリン酸を必要ならばポリマー溶液に加えることができる。ポリマー溶液は典型的には、ダイまたは紡糸口金を通して押し出されてまたは紡糸されてフィラメントを製造するまたは紡糸する。

## 【 0 0 3 2 】

P I P D パルプは、当業者に周知の従来のパルプ製造方法で製造することができる。例えば、スモック、ゲリー A. ( Smook , Gary A. )、コクレック、M. J. ( Kocurek , M. J. ) 著、「パルプおよび紙技術者ハンドブック ( Handbook for Pulp & Paper Technologists )」、パルプおよび紙工業技術協会、カナダ国パルプおよび紙協会 ( Technical Association of the Pulp and Paper Industry ; Canadian Pulp and Paper Association ) ; ならびに米国特許第 5 , 1 7 1 , 4 0 2 号明細書および米国特許第 5 , 0 8 4 , 1 3 6 号明細書を参照されたい。

10

## 【 0 0 3 3 】

P I P D パルプは、液体水の除去前、パルプが高い平衡含水率を有することを意味する、水への高い親和力を有する。これは、水を同程度に吸収しない、そして静的問題に苦しむ他の高性能パルプに普通に関連した凝集および欠陥をもたらす静的効果を排除するのを助けると考えられる。加えて、P I P D パルプおよび P I P D フロックは両方とも、粘性という驚くべき属性を有する、すなわち、本パルプから専らまたは本フロックから専ら形成された紙は、高性能繊維から製造された先行技術紙から予想されるより驚くほど高い強度を有する。理論によって縛られたくないが、このより高い強度はパルプおよびフロックの一片の表面間の水素結合によると考えられる。

20

## 【 0 0 3 4 】

本明細書で用いるところでは、「含水率」は、T A P P I ( パルプ製紙業界技術協会 ) 試験方法 T 2 1 0 に従って測定される。

## 【 0 0 3 5 】

用語「最大寸法」が用いられるとき、それは、物体の最長サイズ寸法 ( 長さ、直径など ) に関する。

30

## 【 0 0 3 6 】

パルプ製造

パルプ製造は、例えば、

( a ) 1 0 c m 以下の平均長さを有する P I P D 繊維をはじめとするパルプ原料と、全原料の 9 5 ~ 9 9 重量パーセントである水とを組み合わせ、

( b ) 原料を実質的に一様なスラリーへ混合し、

( c ) P I P D 繊維をスタークおよびフィブリル付きの不規則形状のフィブリル化繊維状構造へ同時にフィブリル化し、カットし、パルプ状にすることによってスラリーを精製し、そして精製スラリー中の全固形分を実質的に一様に分散させ、

40

( d ) 6 0 全重量パーセント水以下に精製スラリーから水を除去し、それによって 5 m m 以下の最大寸法および 2 . 0 m m 以下の長さ加重平均 ( l e n g t h - w e i g h t e d a v e r a g e ) 長さを有する繊維状構造の P I P D パルプを生成することを含んでなる方法によって例示される。

## 【 0 0 3 7 】

組み合わせ工程

組み合わせ工程で、パルプ原料および水の分散系が形成される。水は全原料の 9 5 ~ 9 9 重量パーセント、好ましくは全原料の 9 7 ~ 9 9 重量パーセントの濃度に加えられる。さらに、水を最初に、パルプ原料を 2 番目に加えることができる。次に他の原料を、組み合わせられた原料を同時に混合しながら水中の分散を最適化するための速度で加えること

50

ができる。

#### 【0038】

##### 混合工程

混合工程で、原料は混合されて実質的に一様なスラリーを形成する。「実質的に一様な」とは、スラリーのランダムサンプルが、組み合わせ工程での全原料中と同じ重量パーセント・プラスまたはマイナス10重量パーセント、好ましくは5重量パーセント、最も好ましくは2重量パーセントの濃度の出発原料のそれぞれを含有することを意味する。混合工程は、回転ブレードまたは幾つかの他の攪拌機を含有する任意の容器で成し遂げることができる。混合工程は、原料が加えられた後に、または原料が加えられつつあるかもしくは組み合わせられつつある間に起こり得る。

10

#### 【0039】

##### 精製工程

精製工程で、パルプ原料は、次の通り同時に精製され、変換されまたは改質される。P I P D繊維は、スタークおよびフィブリルを有する不規則形状の繊維状構造へフィブリル化され、カットされ、パルプ状にされる。全固形分は、精製スラリーが実質的に一様であるように分散される。精製工程は好ましくは、混合スラリーを1つもしくはそれ以上のディスクリファイナーに通すこと、またはスラリーを単一リファイナーにリサイクルバックすることを含んでなる。用語「ディスクリファイナー」とは、互いに回転し、それによってディスク間の剪断作用により原料を精製する1つもしくはそれ以上のペアのディスクを含有するリファイナーを意味する。1つの好適なタイプのディスクリファイナーでは、精製されつつあるスラリーは、互いに狭い間隔で配置された円形回転子ディスクと固定子ディスクとの間にポンピングされる。各ディスクは、少なくとも部分的に放射状に広がる表面溝付きの、他のディスクと向かい合う表面を有する。用いることができる好ましいディスクリファイナーは米国特許第4,472,241号明細書に開示されている。一様な分散および十分な精製のために必要な場合、混合スラリーは2回以上ディスクリファイナーに、または一連の少なくとも2つのディスクリファイナーに通すことができる。混合スラリーがたった1つのリファイナーで精製されるとき、生じたスラリーは不十分に精製され、非一様に分散される傾向がある。完全にまたは実質的に1つの固体原料、もしくは他のもの、または両方の、または3つが存在する場合に全3つの集合体または凝集体は、分散形態であるよりむしろ実質的に一様な分散系を形成することができる。かかる集合体または凝集体は、混合スラリーがリファイナーに2回以上通されるかまたは2つ以上のリファイナーに通されるときにバラバラになり、スラリー中に分散されるより大きな傾向を有する。精製のあと、パルプをスクリーンに通して過度に長い繊維を除去し、それらは次に、受け入れられる長さまたは濃度へカットされるまでリファイナーに戻されてもよい。

20

30

#### 【0040】

##### 任意の前精製工程

全原料と一緒に組み合わせる前に、P I P D繊維は、最良の全体的効果のために短くされる必要があるかもしれない。これが行われる一方法は、約5ガロン未満の容量のバケツで、2cmより長い10cmより短い繊維と水とを組み合わせることによる。次に、水および繊維を混合して第1懸濁液を形成し、第1ディスクリファイナーによって処理して繊維を短くする。ディスクリファイナーは長い繊維を2cm以下の平均長さへカットする。ディスクリファイナーはまた、繊維を部分的にフィブリル化し、部分的にパルプ状にする。本方法は、小バッチが組み合わせられて、混合しそして前に記載されたようなりファイナーを通してポンピングするのに十分な容量を生成する状態で、小バッチの水および繊維を使用して繰り返されてもよい。水は、必要ならば、加えられるかまたはデカンテーションされて水濃度を全原料の95~99重量パーセントに上げる。組み合わせられたバッチは次に、必要ならば、混合して精製のための実質的に一様なスラリーを達成することができる。

40

#### 【0041】

##### 脱水工程

50



パルプ中の水は、繊維状固形分を水から分離するための任意の利用可能な方法によって、例えば、濾過、篩分け、または圧搾によって除去されてもよい。

【0042】

パルプからの製紙

P I P Dパルプからの製紙は、

- a) P I P Dパルプの水性分散系を調製し、
- b) 水性分散系を製紙金型キャビティで希釈し、
- c) 水性分散系から水を排出させて湿った紙を生成し、
- d) 得られた紙を脱水し、乾燥させ、そして
- e) 紙を物理的特性試験のために順化させること

を含んでなる方法によって例示される。

10

【0043】

フロックからの製紙

P I P Dフロックからの製紙は、

- a) P I P Dフロックの水性分散系を調製し、
- b) 水性分散系を製紙金型キャビティで希釈し、
- c) 水性分散系から水を排出させて湿った紙を生成し、
- d) 得られた紙を脱水し、乾燥させ、そして
- e) 紙を物理的特性試験のために順化させること

を含んでなる方法によって例示される。

20

【0044】

P I P Dパルプおよび/またはフロックからの製紙は、形成された紙を周囲温度または高温でカレンダー加工することによって高密度化する追加の工程を含んでなることができる。

【0045】

以下の実施例は、P I P Dパルプ、P I P Dフロックおよび他のタイプのフロックをベースとする紙の製造および特性を実証する。

【実施例】

【0046】

試験方法

30

次に続く非限定的な実施例で、次の試験方法を、様々な報告される特性および性質を測定するために用いた。A S T Mは米国材料試験協会 ( A m e r i c a n S o c i e t y o f T e s t i n g M a t e r i a l s ) を意味し、T A P P Iはパルプ製紙業界技術協会 ( T e c h n i c a l A s s o c i a t i o n o f P u l p a n d P a p e r I n d u s t r y ) を意味する。

【0047】

紙の厚さおよび坪量は、対応してA S T M D 6 4 5およびA S T M D 6 4 6に従って測定した。厚さ測定値を紙の見掛け密度の計算に用いた。

【0048】

紙の密度 ( 見掛け密度 ) は、A S T M D 2 0 2に従って測定した。

40

【0049】

引張強度および引張剛性は、A S T M D 8 2 8に従って試験検体 2 . 5 4 c m幅および 1 8 c mのゲージ長を使用してインストロン ( I n s t r o n ) タイプ試験機で本発明の紙および複合材料について測定した。

【0050】

パルプのカナダ標準ろ水度 ( C S F ) は、パルプの希薄懸濁液が排水されるかもしれない速度の尺度であり、T A P P I試験方法 T 2 2 7に従って測定した。

【0051】

繊維長さは、オブテスト・イクイップメント社 ( O p T e s t E q u i p m e n t I n c . ) によって製造された繊維品質分析計 ( F i b e r Q u a l i t y A n a l

50

y z e r ) を用いて T A P P I 試験方法 T 2 7 1 に従って測定した。

【 0 0 5 2 】

実施例 1 ~ 8 は、異なるタイプのフロックと共に P I P D パルプの組成物をベースとする紙の製造および特性を実証する。比較例 A は、P I P D パルプの代わりに組成物にパラ - アラミド・パルプでの類似の紙が実施例 6 からの紙（両紙とも 5 0 重量 % の同じパラ - アラミドフロックを含有する）と対比してはるかにより弱いことを示す。

【 0 0 5 3 】

N / c m 単位の引張強度は  $0.00057X * Y$ （ここで、X は % 単位での紙の全固形分中の P I P D パルプの容量部分であり、Y は  $g / m^2$  単位での紙の坪量である）より大きいまたはそれに等しい。

【 0 0 5 4 】

p - アラミド・パルプで製造した比較例 A からの紙の引張強度（ $1.45 N / c m$ ）は、パラ - アラミド・パルプの代わりに同じ含有率の P I P D パルプでの紙についての境界強度（ $1.77 N / c m$ ）より下であり、実施例 6 からのかかる紙についての実際の数値（ $3.68 N / c m$ ）よりはるかに下である。

【 0 0 5 5 】

P I P D パルプ・ベース紙のはるかにより高い強度は、製紙でおよび最終用途への紙のさらなる加工でかなりの利点をそれらに与えた（より軽い坪量へ行くことおよび / またはより簡単な、より安価な装置を用いることは可能である）。

【 0 0 5 6 】

実施例 9 ~ 1 6 は、実施例 1 ~ 8 からの形成紙をベースとするカレンダー加工紙の製造を実証する。多くの複合材料用途向けには、高密度構造が望ましく、カレンダー加工はかかる密度に達することを可能にする。

【 0 0 5 7 】

ハニカムおよび他の構造用途において、全てではない多くのケースで、紙の自由体積は樹脂で満たされる。特性 / 重量比の最適化は、幾らかの自由体積 / 空隙ありの樹脂含浸構造物を与える。実施例 1 7 および 1 8 は、P I P D パルプおよびパラ - アラミドフロックとのその組成物をベースとする樹脂含浸紙（比較的小さい樹脂含有率の）を実証する。比較例 B では、パラ - アラミドフロックとメタ - アラミドフィブリドとの市販の組成物をベースとする樹脂含浸紙を記載する。ほぼ同じ樹脂含有率で、P I P D パルプ・ベースの紙は、同じまたはより高い剛性およびはるかにより高い強度を提供する。

【 0 0 5 8 】

実施例 1

3 . 2 g（乾燥重量の）の約 2 0 0 m l の C S F の湿った P I P D パルプを 3 0 0 m l の水と共にウェアリング・ブレンダー（W a r i n g B l e n d e r）に入れ、1 分間攪拌した。分散系をおおよそ 2 1 x 2 1 c m のハンドシート金型に注ぎ込み、追加の 5 0 0 0 g の水と混合した。

【 0 0 5 9 】

ウェット - レイド・シートを形成した。シートを 2 片の吸取紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き（h a n d c o u c h）、ハンドシート乾燥機中 1 9 0 で乾燥させた。

【 0 0 6 0 】

最終紙の組成および特性を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

実施例 2

0 . 8 g（乾燥重量の）の約 2 0 0 m l の C S F の湿った P I P D パルプを 3 0 0 m l の水と共にウェアリング・ブレンダーに入れ、1 分間攪拌した。2 . 4 g のメタ - アラミドフロックを約 2 5 0 0 g 水と共に実験室パルプ粉碎機に入れ、3 分間攪拌した。両分散系をおおよそ 2 1 x 2 1 c m ハンドシート金型と一緒に注ぎ込み、追加の 5 0 0 0 g の水と混合した。

10

20

30

40

50

## 【0062】

メタ-アラミドフロックは、線密度0.22テックス(2.0デニール)および0.64cmの長さのポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)フロック(商品名ノメックス(登録商標)でデュポンによって販売される)であった。

## 【0063】

ウェット-レイド・シートを形成した。シートを2片の吸取紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き、ハンドシート乾燥機中190で乾燥させた。

## 【0064】

最終紙の組成および特性を表1に示す。

## 【0065】

## 実施例3

0.8g(乾燥重量の)の約200mlのCSFの湿ったPIPDパルプを300mlの水と共にウェアリング・ブレンダーに入れ、1分間攪拌した。2.4gの炭素繊維を約2500g水と共に実験室パルプ粉砕機に入れ、3分間攪拌した。両分散系をおおよそ21×21cmハンドシート金型と一緒に注ぎ込み、追加の5000gの水と混合した。

## 【0066】

炭素繊維は、東邦テナックス・アメリカ社(Toho Tenax America, Inc.)によって販売されるPAN-ベースのフォータフィル(FORTAFIL)(登録商標)150炭素繊維(約3mm長さ)であった。

## 【0067】

ウェット-レイド・シートを形成した。シートを2片の吸取紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き、ハンドシート乾燥機中190で乾燥させた。

## 【0068】

最終紙の組成および特性を表1に示す。

## 【0069】

## 実施例4

1.6g(乾燥重量の)の約300mlのCSFの湿ったPIPDパルプを800mlの水と共にウェアリング・ブレンダーに入れ、1分間攪拌した。1.6gのメタ-アラミドフロックを約2500g水と共に実験室パルプ粉砕機に入れ、3分間攪拌した。両分散系をおおよそ21×21cmハンドシート金型と一緒に注ぎ込み、追加の5000gの水と混合した。

## 【0070】

メタ-アラミドフロックは実施例2でと同じものであった。

## 【0071】

ウェット-レイド・シートを形成した。シートを2片の吸取紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き、ハンドシート乾燥機中190で乾燥させた。

## 【0072】

最終紙の組成および特性を表1に示す。

## 【0073】

## 実施例5

1.6g(乾燥重量の)の約300mlのCSFの湿ったPIPDパルプを800mlの水と共にウェアリング・ブレンダーに入れ、1分間攪拌した。1.6gの炭素繊維を約2500g水と共に実験室パルプ粉砕機に入れ、3分間攪拌した。両分散系をおおよそ21×21cmハンドシート金型と一緒に注ぎ込み、追加の5000gの水と混合した。

## 【0074】

炭素繊維は実施例3でと同じものであった。

## 【0075】

ウェット-レイド・シートを形成した。シートを2片の吸取紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き、ハンドシート乾燥機中190で乾燥させた。

## 【0076】

10

20

30

40

50

最終紙の組成および特性を表 1 に示す。

【 0 0 7 7 】

#### 実施例 6

1 . 6 g ( 乾燥重量の ) の約 3 0 0 m l の C S F の湿った P I P D パルプを 8 0 0 m l の水と共にウェアリング・ブレンダーに入れ、1 分間攪拌した。1 . 6 g のパラ - アラミドフロックを約 2 5 0 0 g 水と共に実験室パルプ粉碎機に入れ、3 分間攪拌した。両分散系をおおよそ 2 1 × 2 1 c m ハンドシート金型と一緒に注ぎ込み、追加の 5 0 0 0 g の水と混合した。

【 0 0 7 8 】

パラ - アラミドフロックは、約 0 . 1 6 テックスの線密度および約 0 . 6 7 c m のカット長を有するポリ ( パラ - フェニレンテレフタルアミド ) フロック ( 商品名ケブラー ( K E V L A R ) ( 登録商標 ) 4 9 でイー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー ( E . I . du Pont de Nemours and Company ) によって販売される ) であった。

【 0 0 7 9 】

ウェット - レイド・シートを形成した。シートを 2 片の吸取紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き、ハンドシート乾燥機中 1 9 0 で乾燥させた。

【 0 0 8 0 】

最終紙の組成および特性を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

#### 実施例 7

2 . 4 g ( 乾燥重量の ) の約 3 0 0 m l の C S F の湿った P I P D パルプを 8 0 0 m l の水と共にウェアリング・ブレンダーに入れ、1 分間攪拌した。0 . 8 g のメタ - アラミドフロックを約 2 5 0 0 g 水と共に実験室パルプ粉碎機に入れ、3 分間攪拌した。両分散系をおおよそ 2 1 × 2 1 c m ハンドシート金型と一緒に注ぎ込み、追加の 5 0 0 0 g の水と混合した。

【 0 0 8 2 】

メタ - アラミドフロックは実施例 2 でと同じものであった。

【 0 0 8 3 】

ウェット - レイド・シートを形成した。シートを 2 片の吸取紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き、ハンドシート乾燥機中 1 9 0 で乾燥させた。

【 0 0 8 4 】

最終紙の組成および特性を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

#### 実施例 8

2 . 4 g ( 乾燥重量の ) の約 3 0 0 m l の C S F の湿った P I P D パルプを 8 0 0 m l の水と共にウェアリング・ブレンダーに入れ、1 分間攪拌した。0 . 8 g の炭素繊維を約 2 5 0 0 g 水と共に実験室パルプ粉碎機に入れ、3 分間攪拌した。両分散系をおおよそ 2 1 × 2 1 c m ハンドシート金型と一緒に注ぎ込み、追加の 5 0 0 0 g の水と混合した。

【 0 0 8 6 】

炭素繊維は実施例 3 でと同じものであった。

【 0 0 8 7 】

ウェット - レイド・シートを形成した。シートを 2 片の吸取紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き、ハンドシート乾燥機中 1 9 0 で乾燥させた。

【 0 0 8 8 】

最終紙の組成および特性を表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

#### 実施例 9 ~ 1 6

紙サンプルをそれぞれ実施例 1 ~ 8 におけるように製造したが、乾燥後に、約 3 0 0 および約 1 2 0 0 N / c m の線圧で 2 0 . 3 c m の作業ロール直径の金属 - 金属カレンダー

10

20

30

40

50

ーのニップでさらにカレンダー加工した。

【0090】

最終紙の特性を表1に示す。

【0091】

実施例17および18

樹脂含浸紙を、溶剤ベースのフェノール樹脂（デュレッツ・コーポレーション（Durez Corporation）製のプリオフェン（PLYOPHEN）23900）の実施例9および14からの紙への含浸、引き続き吸収紙での表面からの過剰分の樹脂の除去および次の通り昇温することによるオープン中での硬化によって製造した：室温から82 までの加熱およびこの温度での15分間の保持、121 への昇温およびこの温度でのもう15分間の保持、そして182 への昇温およびこの温度での60分間の保持。最終含浸紙の特性を表2に示す。

10

【0092】

比較例A

紙を実施例6と同様に製造したが、湿ったPIPDパルプの代わりに、ケブラー（登録商標）パルプ銘柄1F361としてデュポンによって販売される、約200mlのCSFの湿ったp-アラミド・パルプを使用した。

【0093】

最終紙の特性を表1に示す。

【0094】

20

比較例B

0.64g（乾燥重量の）の約40mlのCSFのメタ-アラミドフィブリドと2.56gのパラ-アラミドフロックとを2500gの水と共に実験室パルプ粉碎機に入れ、3分間攪拌した。分散系をおおよそ21×21cmハンドシート金型に注ぎ込み、追加の5000gの水と混合した。

【0095】

パラ-アラミドフロックは実施例6でと同じものであった。

【0096】

メタ-アラミドフィブリドは、米国特許第3,756,908号明細書に記載されているようにポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）から製造した。

30

【0097】

ウェット-レイド・シートを形成した。シートを2片の吸収紙の間に入れ、麺棒で手動により平らに置き、ハンドシート乾燥機中190 で乾燥させた。

【0098】

その後、紙に実施例17および18に記載したようにフェノール樹脂を含浸させた。

【0099】

最終含浸紙の組成および特性を表2に示す。

【0100】

【表 1】

表 1 坪量 68g/m<sup>2</sup> の紙サンプルの特性

実施例	紙組成、重量%				紙密度、 g/cm <sup>3</sup>	固形分 中の PIPD パルプの 容量%	境界 強度 N/cm	紙の 引張 強度 N/cm
	PIPD パルプ	m-アラミド フロック	p-アラミド フロック	炭素 繊維				
1	100	--	--	--	0.36	100	3.85	4.90
2	25	75	--	--	0.28	21.3	0.82	1.51
3	25	--	--	75	0.18	25.0	0.96	2.50
4	50	50	--	--	0.29	44.8	1.73	4.24
5	50	--	--	50	0.22	50.0	1.93	4.59
6	50	--	50	--	0.22	45.9	1.77	3.68
7	75	25	--	--	0.32	70.9	2.73	5.92
8	75	--	--	25	0.29	75.0	2.89	7.23
9	100	--	--	--	1.16	100	--	9.22
10	25	75	--	--	0.55	21.3	--	1.79
11	25	--	--	75	0.82	25.0	--	0.70
12	50	50	--	--	0.66	44.8	--	5.15
13	50	--	--	50	0.80	50.0	--	2.98
14	50	--	50		1.02	45.9	--	9.49
15	75	25	--	--	0.86	70.9	--	9.94
16	75	--	--	25	0.89	75.0	--	8.23
A	p-アラミドパルプ-50%、p-アラミドフロック-50%				0.18	0	--	1.45

【 0 1 0 1 】

【表 2】

表 2 68g/m<sup>2</sup> カレンダー加工紙をベースとする樹脂含浸紙の特性

実施例	紙組成、重量%			複合材料中の 樹脂含有率 重量%	比引張剛性 (N/cm)/(g/m <sup>2</sup> )	引張強度 N/cm
	PIPD パルプ	p-アラミド フロック	m-アラミド ファイブリド			
17	100	--	--	15	74	114
18	50	50	--	26	98	109
B	--	80	20	21	77	58

【 0 1 0 2 】

追加の実施例を以下に提供する。

【 0 1 0 3 】

実施例 1 9

本発明のパルプを、2 インチ未満のカット長を有する、かつ、約 2 d p f (フィラメント当たり 2 . 2 デシテックス) のフィラメント線密度を有する P I P D ステープルの原料から製造した。P I P D ステープルおよび水と一緒に 5 ミル板間隙設定を用いるスプラウト・ワルドロン (Sprout - Waldron) 12 インチ・シングルディスクリファイナー (Single Disc Refiner) へ直接フィードし、13 mm の範囲での許容される加工長さに達するためにプレ・パルプ化した。

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

50

ブレ - パルプ化 P I P D 繊維を次に、高度に攪拌できる混合タンクに加え、混合して約 1.5 ~ 2.0 重量パーセントの全原料濃度のポンピング可能な、実質的に一様なスラリーを形成した。スラリーを次にスプラウト - ワルドロン 12 インチ・シングルディスクリファイナーを通して再循環させ、精製した。

【0105】

リファイナーはブレ - パルプ化 P I P D 繊維を、精製スラリー中に実質的に一様に分散されたスタークおよびフィブリルを有する不規則形状の繊維状構造へ同時にフィブリル化し、カットし、そしてパルプ状にした。

【0106】

この精製スラリーを次に、フィルターバッグを用いて濾過し、圧搾によって脱水して P I P D パルプを形成した。試験したとき、パルプ中の繊維状構造は 5 mm 以下の平均最大寸法および 0.83 mm 以下の長さ加重平均長さを有した。

【0107】

#### 実施例 20

6.16 グラムの P I P D パルプを 2500 ml の水に分散させ、0.25 重量パーセント P I P D パルプを含有するスラリーを生成する。ブリティッシュ・スタンダード粉砕機 (British Standard Disintegrator) を用いて 5 分に等しいもしくはそれより長い時間スラリーを粉砕することによって適切な分散系を達成する。6.16 グラムの P I P D パルプは、平方ヤード当たり 4.4 オンスの坪量を有する 8 インチ平方シートを形成することと同じである。

【0108】

パルプスラリーを次に 8 インチ長さ x 8 インチ幅 x 12 インチ高さの金型キャビティに移す。次に、追加の 5000 ml の水を金型キャビティに加えて分散系をさらに希釈する。有孔攪拌機または同等物を用いて金型キャビティ中でパルプスラリーを攪拌し、均一に分散させる。

【0109】

水を次に、大部分のパルプ固形分を通過させない取り外し可能な形成長網を通して金型キャビティ中の分散系から排出させる。水が排出した後、8 インチ平方の湿った紙シートがメッシュ上に残る。

【0110】

湿った紙シートを次に脱水し、湿った紙シートおよび取り外し可能な長網を平面上の吸取紙シート間に置くことによって乾燥させる。軽い圧力を外側の吸取紙シートに均一にかけて湿った紙シートから水分を吸収するのを助ける。脱水した紙シートを次に形成長網から注意深く取り外す。それを次に 2 つの乾燥した吸取紙シート間に置き、ホットプレート温度を 375 ° F にセットした、ノーブル・アンド・ウッド (Noble and Wood) または同等のホットプレート上に置く。紙シートは、紙を乾燥させるためにホットプレート上に計 15 分間留まるべきである。

【0111】

紙に関して物理的試験を行う前に、シートを、温度と湿度とが調節された区域に紙を置くことによって順化させる。温度と湿度とが調節された区域の条件は、75 ° F および 55 パーセント相対湿度である。

【0112】

#### 実施例 21

実施例 20 の方法を、それから紙が製造される最初の水性分散系にメタ - アラミドフィブリドなどのバインダー材料を添加して繰り返すことができる。特に有用な紙は、約 70 重量パーセントの P I P D パルプと約 0.6 mm の平均最大寸法、約 7 : 1 の最大寸法対最小寸法の比、および約 1 ミクロンの厚さを有する約 30 重量パーセントのメタ - アラミドフィブリドとの固形分組成を有する水性分散系から紙が製造されるときに製造することができる。

【0113】

10

20

30

40

50

## 実施例 2 2

実施例 2 0 を、P I P D カット繊維、またはフロックから紙を製造するために繰り返すことができる。このケースでは、水性分散系で P I P D パルプの代わりに P I P D フロックを使用し、フロックを約 2 5 0 0 g 水と共に、ウェアリング・ブレンダーで攪拌するよりもむしろ実験室パルプ粉碎機に入れ、3 分間攪拌する。有用な紙は、約 1 . 2 m m のカット長を有する P I P D フロックから製造することができる。

【 0 1 1 4 】

## 実施例 2 3

実施例 2 2 の方法を、それから紙が製造される最初の水性分散系にメタ - アラミドフィブリドなどのバインダー材料を添加して繰り返すことができる。特に有用な紙は、約 1 . 2 m m のカット長を有する約 4 0 重量パーセントの P I P D フロックと約 0 . 6 m m の平均最大寸法、約 7 : 1 の最大寸法対最小寸法の比、および約 1 ミクロンの厚さを有する約 6 0 重量パーセントのメタ - アラミドフィブリドとの固形分組成を有する水性分散系から紙が製造されるときに製造することができる。

10

【 0 1 1 5 】

## 実施例 2 4

実施例 2 0 の方法を、P I P D フロックおよび P I P D パルプの両方を含有する紙を製造するために繰り返すことができる。このケースでは、有用な紙は、約 1 . 2 m m のカット長を有する P I P D フロックと 0 . 8 3 m m 以下の長さ加重平均長さを有する P I P D パルプとの等重量部分を組み合わせることによって製造することができる。P I P D フロ

20

【 0 1 1 6 】

## 実施例 2 5

実施例 2 4 の方法を、P I P D フロック、P I P D パルプ、およびバインダー材料を含有する紙を製造するために繰り返すことができる。このケースでは、有用な紙は、約 1 . 2 m m のカット長を有する P I P D フロックと、0 . 8 3 m m 以下の長さ加重平均長さを有する P I P D パルプと、約 0 . 6 m m の平均最大寸法、約 7 : 1 の最大寸法対最小寸法の比、および約 1 ミクロンの厚さを有するメタ - アラミドフィブリドとの等重量部分を組み合わせることによって製造することができる。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/062270

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. D21H13/26 ADD. D21H15/02 D21H21/18 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) D21H C08G 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) EP0-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.
A	GB 1 520 574 A (TEIJIN LTD) 9 August 1978 (1978-08-09) the whole document	1-20
A	US 5 674 969 A (SIKKEMA DOETZE JAKOB [NL] ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) cited in the application the whole document	1-20
A	US 4 060 451 A (UCHIYAMA SHUICHI ET AL) 29 November 1977 (1977-11-29) the whole document	1-20
A	EP 0 994 215 A1 (TEIJIN LTD [JP]) 19 April 2000 (2000-04-19) the whole document	1-20
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search  25 May 2007		Date of mailing of the International search report  04/07/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Karlsson, Lennart

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/062270

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 6 176 972 B1 (ORIARAN T PHILIPS [US] ET AL) 23 January 2001 (2001-01-23) the whole document	1-20
A	EP 0 178 943 A1 (DU PONT [US]) 23 April 1986 (1986-04-23) the whole document	1-20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2006/062270

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1520574	A	09-08-1978	CA 1067244 A1	27-11-1979
			DE 2608081 A1	09-09-1976
			FR 2302379 A1	24-09-1976
			NL 7602056 A	31-08-1976
US 5674969	A	07-10-1997	AT 169317 T	15-08-1998
			CA 2161663 A1	10-11-1994
			CN 1121728 A	01-05-1996
			DE 69412250 D1	10-09-1998
			DE 69412250 T2	11-02-1999
			DK 696297 T3	10-05-1999
			WO 9425506 A1	10-11-1994
			EP 0696297 A1	14-02-1996
			ES 2120042 T3	16-10-1998
			JP 3527740 B2	17-05-2004
			JP 8509516 T	08-10-1996
			MX PA94003094 A	18-11-2003
			ZA 9402967 A	19-01-1995
US 4060451	A	29-11-1977	NONE	
EP 0994215	A1	19-04-2000	CA 2286372 A1	15-04-2000
			CN 1251400 A	26-04-2000
			DE 69908530 D1	10-07-2003
			DE 69908530 T2	06-05-2004
			KR 20000029083 A	25-05-2000
			TW 420739 B	01-02-2001
US 6176972	B1	23-01-2001	US 6207012 B1	27-03-2001
			US 6203664 B1	20-03-2001
			US 6200418 B1	13-03-2001
			US 6207013 B1	27-03-2001
EP 0178943	A1	23-04-1986	AU 584645 B2	01-06-1989
			AU 4879885 A	24-04-1986
			BR 8505185 A	29-07-1986
			CA 1261109 A1	26-09-1989
			DE 3566917 D1	26-01-1989
			DK 478385 A	20-04-1986
			ES 8700870 A1	01-02-1987
			GR 852531 A1	19-02-1986
			HK 35489 A	05-05-1989
			IE 57021 B1	11-03-1992
			JP 5065640 B	20-09-1993
			PT 81339 A	01-11-1985
			SG 10789 G	07-07-1989
			US 4729921 A	08-03-1988

## 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, IS, IT, LT, LU, LV, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100145953

弁理士 真柴 俊一郎

(72)発明者 レビト, ミカイル・アール

アメリカ合衆国バージニア州 2 3 0 5 9 グレンアレン・ドリンヒルコート 5 1 2 0

F ターム(参考) 4L055 AF03 AF30 AF35 AF50 AG79 AH49 BE10 EA07 EA08 EA16

EA32 GA39