

(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2008-522017

(P2008-522017A)

(43) 公表日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 1/00 (2006.01)	CO8L 1/00	4 J 0 0 2
CO8L 101/02 (2006.01)	CO8L 101/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

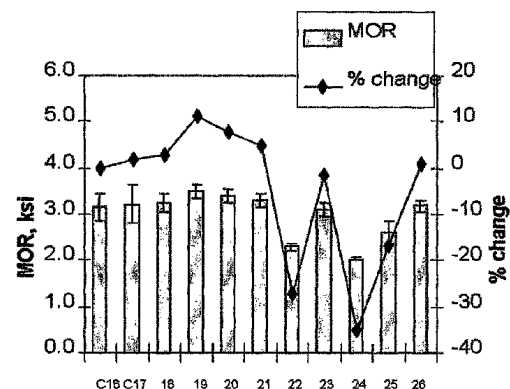
(21) 出願番号 特願2007-544565 (P2007-544565) (86) (22) 出願日 平成17年12月2日 (2005. 12. 2) (85) 翻訳文提出日 平成19年7月20日 (2007. 7. 20) (86) 国際出願番号 PCT/US2005/043735 (87) 国際公開番号 W02006/060714 (87) 国際公開日 平成18年6月8日 (2006. 6. 8) (31) 優先権主張番号 60/632, 788 (32) 優先日 平成16年12月3日 (2004. 12. 3) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, ダウ センター 204 O (74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩 (74) 代理人 100095360 弁理士 片山 英二 (74) 代理人 100120134 弁理士 大森 規雄 (74) 代理人 100104282 弁理士 鈴木 康仁
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 木部繊維プラスチック複合材料

(57) 【要約】

複合材料組成物およびそのような組成物の製造方法を開示する。該組成物は、セルロース系材料、有機成分、および熱可塑性樹脂を含有するか、またはそれらの反応生成物である。いくつかの有用な有機成分は、シラン含有ポリマーを包含する。いくつかの組成物は、向上した物理的特性、例えば、引張り特性、向上した強度、および減少した吸湿度を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) セルロース系材料、b) シラン含有ポリマー、および c) 熱可塑性樹脂の混合物または反応生成物を含む組成物。

【請求項 2】

前記セルロース系材料が木部繊維から成る群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記組成物が、成分 (a)、(b) および (c) の合計重量に基づいて約 40～98 重量%のセルロース系材料を含む、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

前記シラン含有ポリマーが、約 0.1～約 10 重量%の、エチレン性不飽和シランから誘導される基を含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

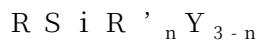
前記シラン含有ポリマーが、不飽和シラン化合物を α -オレフィンホモポリマーまたはコポリマー骨格にグラフトすることによって生成される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記シラン含有ポリマーが、エチレン性不飽和シランと α -オレフィンとを共重合させることによって生成される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記エチレン性不飽和シラン化合物が下記の式



〔式中、R は、エチレン性不飽和ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオキシ基であり；各 R' は、独立して、脂肪族飽和ヒドロカルビル基であり；各 Y は、独立して、加水分解性有機基であり；n は 0～2 である〕

で示される、請求項 6 に記載の組成物。

20

【請求項 8】

前記組成物が、架橋性であるか、または少なくとも部分的に架橋されている、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記組成物が、成分 (a)、(b) および (c) の重量に基づいて約 0.5～約 60 重量%のシラン含有ポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 10】

前記熱可塑性樹脂が、1つまたはそれ以上の、ポリスチレン、ポリビニルクロリド、ポリエステルおよびそれらの組合せから成る群より選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記熱可塑性樹脂が熱可塑性ポリオレフィンを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記熱可塑性ポリオレフィンが、エチレンと、 $C_4\sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のジエン、ビニルアセテート、および式 $H_2C=CHR$ 〔式中、R は、水素、 $C_1\sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、または $C_6\sim C_{20}$ アリール基である〕で示される化合物から成る群より選択される少なくとも1つのモノマーとのインターポリマーを含む、請求項 11 に記載の組成物。

40

【請求項 13】

前記熱可塑性ポリオレフィンが、プロピレンと、エチレン、 $C_4\sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状ジエン、および式 $H_2C=CHR$ 〔式中、R は $C_1\sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、または $C_6\sim C_{20}$ アリール基である〕で示される化合物から成る群より選択される少なくとも1つのモノマーとのコポリマーを含む、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記組成物が、成分 (a)、(b) および (c) の重量に基づいて、0 重量%超～約 6

50

0 重量%の熱可塑性樹脂を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記セルローズ系材料が、前記組成物の 5 0 重量%未満を構成する、請求項 1 4 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

架橋触媒をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 7】

前記組成物が、0 重量%超～約 1 重量%の架橋触媒を含む、請求項 1 6 に記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記触媒が、オルガノチタネートまたはオルガノジルコネートを含む、請求項 1 6 に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記触媒が、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、錫ナフトネート、錫オクトエート、オクタン酸鉛、オクタン酸鉄、オクタン酸亜鉛、テトラブチルオルトチタネート、テトライソプロピルオルトチタネート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、およびアルミニウムトリス（エチルアセテート）から成る群より選択される、請求項 1 6 に記載の組成物。

【請求項 2 0】

a) セルローズ系材料、b) シラン含有ポリマー、および c) 熱可塑性樹脂の混合物または反応生成物を含む組成物であって、室温で 1 0 8 0 時間の浸漬後に、シラン含有ポリマーを実質的に含有しない比較組成物より少なくとも 5 0 重量%少ない水を吸収する組成物。

【請求項 2 1】

熱可塑性樹脂が、エチレンのホモポリマー、またはプロピレンのホモポリマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 2】

潤滑剤および／または加工助剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 2 3】

前記潤滑／加工が、好ましくは（全組成物の重量に基づいて）0. 0 1 ～約 1 0 重量%のステアリン酸亜鉛またはステアリン酸アルミニウムを含む、請求項 2 2 に記載の組成物。

【請求項 2 4】

シラン含有ポリマーは含有しないことを除いて本発明の組成物と同じ成分を同じ量で含有する比較組成物より 2 5 %～約 7 5 %、好ましくは少なくとも約 5 0 %速い速度で押し出すことができる、請求項 1、6 または 2 2 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

（関連出願の相互参照）

本出願は、2 0 0 4 年 1 2 月 3 日に出願された米国仮特許出願第 6 0 / 6 3 2 , 7 8 8 号の優先権を主張する。

【0 0 0 2】

（連邦委託研究または開発に関する記述）

該当なし

【0 0 0 3】

（コンパクトディスク添付物の参照）

該当なし

【背景技術】

【0 0 0 4】

10

20

30

40

50

WPCとも呼ばれる木部繊維－プラスチック複合材料は、木部繊維と、少なくとも1種の熱可塑性樹脂とのブレンドである。本来、WPCは、再利用プラスチックおよび廃材または鋸屑を使用するための出口として開発された。多くの木部繊維－プラスチック複合材料製造業者は、今なお、再利用材料を使用しているが、多くの該製造業者は、再利用材料の代わりに、またはそれに加えて、格外および未使用の熱可塑性樹脂も使用している。WPCの1つの用途は、外部甲板材料である。配合によって、いくつかの複合材料において、望まれない吸水が生じうる。他の複合材料は、減少した吸水度を有する場合もあるが、やはり、他の環境ストレスへの暴露による劣化を受けやすい。考慮すべき他の問題点は、木部繊維プラスチック複合材料を木甲板のような物品に形成する容易性である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

問題、例えば環境ストレスクラッキングへの抵抗性を向上させる努力は、他の特性、例えば衝撃強度における性能低下を生じる場合が多い。例えば、高い剛性および耐熱性を示すポリマーの使用は、靱性が不足し、より低い環境ストレスクラッキング耐性（ESCR）を有する傾向がある。同様に、ポリマー加工性の向上のためには、比較的低い分子量、および有意なレベルの長鎖枝分かれを伴う広い分子量分布を有するポリマーを使用することが望ましい。しかし、そのようなポリマーはより優れた加工性を有するが、それらは、一般に、木材複合材料に使用するのに所望される強度および靱性が不足している。従って、特性および加工性のバランスがとれた複合材料が有用である。

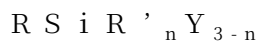
【課題を解決するための手段】

【0006】

（a）セルロース系材料、（b）シラン含有ポリマー、および（c）熱可塑性樹脂の混合物または反応生成物を含む組成物。いくつかの実施形態において、前記組成物は、成分（a）、（b）および（c）の重量に基づいて約40～約98重量%のセルロース系材料を含む。他の特定の実施形態において、前記セルロース材料は、前記組成物の50重量%未満を構成する。

【0007】

いくつかの実施形態において、前記組成物は、成分（a）、（b）および（c）の重量に基づいて約0.5～約60重量%のシラン含有ポリマーを含む。特定の実施形態において、前記シラン含有ポリマーは、約0.1～約10重量%の、エチレン性不飽和シランから誘導された基を含有する。いくつかのシラン含有ポリマーは、不飽和シラン化合物を α -オレフィンホモポリマーまたはコポリマー骨格にグラフトすることによって生成される。他のシラン含有ポリマーは、エチレン性不飽和シランおよび α -オレフィンを共重合させることによって生成される。いくつかの実施形態において、エチレン性不飽和シラン化合物は下記の式で示される：



【0008】

式中、Rは、エチレン性不飽和ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオキシ基であり；各R'は、独立して、脂肪族飽和ヒドロカルビル基であり；各Yは、独立して、加水分解性有機基であり；nは0～2である。

【0009】

一般に、本明細書に記載する組成物は、成分（a）、（b）および（c）の重量に基づいて0重量%超～約60重量%の熱可塑性樹脂を含む。いくつかの実施形態において、本明細書に記載されている組成物に使用される熱可塑性樹脂は、1種またはそれ以上のポリスチレン、ポリビニルクロリド、ポリエステルおよびそれらの組合せから成る群より選択される。他の実施形態において、熱可塑性樹脂は、熱可塑性ポリオレフィンを含む。いくつかの好適な熱可塑性オレフィンは、エチレンと、 $C_4 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のジエン、ビニルアセテート、および式 $H_2C=CHR$ 〔式中、Rは、 $C_1 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、または $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である〕で示される化合物から

10

20

30

40

50

成る群より選択される少なくとも1種のコモノマーとのインターポリマーを含む。他の実施形態において、熱可塑性樹脂は、プロピレンと、エチレン、 $C_4 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のジエン、および式 $H_2C=CHR$ 〔式中、Rは、 $C_1 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、または $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である〕で示される化合物から成る群より選択される少なくとも1種のコモノマーとのコポリマーを含む。

【0010】

上記の組成物は、架橋触媒を任意に含有してよい。特定の実施形態において、前記触媒は、オルガノチタネートまたはオルガノジルコネートを含む。他の実施形態において、前記触媒は、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、錫ナフトネート、錫オクトエート、オクタン酸鉛、オクタン酸鉄、オクタン酸亜鉛、テトラブチルオルトチタネート、テトライソプロピルオルトチタネート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、およびアルミニウムトリス（エチルアセテート）から成る群より選択される。いくつかの好適な触媒は、米国特許出願公開第20022003215号および第20020035213号、ならびに米国特許第6441097号、第6395837号および第6005055号に記載され、それらはそれぞれ、参照により、全体として本明細書に組み込まれる。

【0011】

本明細書に記載するいくつかの組成物は、架橋性であるか、または少なくとも部分的に架橋している。他の組成物は、完全に架橋している。架橋を有する組成物は、向上した耐クリープ性が所望される場合に好ましい。

【0012】

本明細書に記載するいくつかの組成物は、室温で1080時間の浸漬後に、シラン含有コポリマーを実質的に含有しない比較組成物より少なくとも50重量%少ない水を吸収する。特定の実施形態において、前記組成物は、室温で1080時間の浸漬後に、約5重量%未満の水を吸収する。さらに他の実施形態において、本明細書に記載する組成物は、少なくとも約2500MPaの曲げ弾性率を有し、室温で1080時間の浸漬後に、シラン含有コポリマーを実質的に含有しない比較組成物より少なくとも50重量%少ない水を吸収する。「比較」という用語は、シランが、配合物に含有されず、熱可塑性樹脂によって置き換えられ、それによって、木材（セルロース系材料）のパーセントが一定に維持されることを意味する。

【0013】

他の態様において、本発明は、セルロース系材料、シラン含有ポリマーおよび熱可塑性樹脂を混合することを含む複合材料の製造方法を提供する。いくつかの実施形態において、該方法は、実質的に均質な製品を提供する。一般に、該組成物の成分を、溶融押出によるか、または回分法によって混合する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

下記の説明において、本明細書に示されている全ての数値は、「約」または「ほぼ」という用語がそれに関して使用されているのに関係なく、近似値である。それらは、1%、2%、5%、または、ある場合には、10~20%で変化する。下限、RL、および上限、RUを有する数値範囲が示されている場合は常に、その範囲内のどのような数値も明確に示される。特に、範囲内の下記の数値が特に示される： $R = RL + k \cdot (RU - RL)$ 〔式中、kは、1%増加分で1%~100%に変化する変数であり、即ち、kは、1%、2%、3%、4%、5%、・・・、50%、51%、52%、・・・、95%、96%、97%、98%、99%または100%である〕。さらに、上記のように定義される2つのR値によって限定される任意の数値範囲も、特に示される。

【0015】

本発明の実施形態は、組成物、およびそのような組成物の製造方法を提供する。前記組成物は、セルロース系材料、有機成分、および熱可塑性樹脂を含有する。いくつかの好ましい実施形態において、該成分は、シラン含有ポリマーである。本明細書に記載されてい

る方法の実施形態は、セルロース系材料、シラン含有ポリマー、および熱可塑性樹脂を混合することを含む。

【0016】

いくつかの実施形態において、セルロース系材料は、木部繊維である。いくつかの実施形態に有用な典型的な木部繊維は、オーク(oak)、スプルース(spruce)、パイン(pine)、メープル(maple)、セダー(cedar)、またはそれらの混合物に由来する。他の実施形態において、天然繊維セルロース系材料、例えば、亜麻、綿花、サイザル麻、またはそれらの混合物が好適である。セルロース系材料を選択した場合、典型的な複合材料は、約40～約98重量%のセルロース系材料を含む。いくつかの好ましい複合材料は、約45～約90重量%のセルロース系材料を含有する。他の実施形態において、前記複合材料は、約50～約70重量%のセルロース系材料を含む。セルロース系材料の量は、セルロース系材料、シラン含有ポリマー、および熱可塑性樹脂の重量に基づいて決定されるべきである。

10

【0017】

セルロース系材料に加えて、本明細書に記載されている組成物のいくつかの実施形態は、約0.5～約60重量%のシラン含有ポリマーを含む。いくつかの実施形態において、シラン含有ポリマーは、約1～約55重量%で組成物中に存在する。いくつかの特定の実施形態は、50重量%未満のセルロース系材料を含む。いくつかの用途に関しては、約1～約10重量%のシラン含有ポリマー分が特に有用である。さらに他の実施形態において、前記複合材料は、約20重量%から、約40～50重量%までのシラン含有ポリマーを含む。特定の実施形態においては、約15～約30重量%の熱可塑性樹脂が望ましい。

20

【0018】

シラン含有コポリマーの量は、セルロース系材料、シラン含有ポリマー、および熱可塑性樹脂の重量に基づいて決定されるべきである。

【0019】

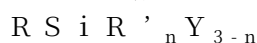
いくつかの好ましいシラン含有ポリマーは、約0.1～約10重量%の、エチレン性不飽和シランから誘導された基を含有する。他のシラン含有ポリマーは、約0.5～約3.0重量%の、エチレン性不飽和シランから誘導されたシラン基を含有する。言い換えれば、いくつかの実施形態において、前記シラン含有ポリマーは、シラン含有ポリマーの重量に基づいて0重量%超～約4重量%のシリコンを含有する。さらに、他の実施形態において、前記シラン含有ポリマーは、シラン含有ポリマーの重量に基づいて約1～約3重量%のシリコンを含有する。さらに他の実施形態において、前記シラン含有ポリマーは、シラン含有ポリマーの重量に基づいて約1.5～約2重量%のシリコンを含有する。いくつかの実施形態において、前記組成物は、成分a)、b)およびc)の重量に基づいて0重量%超～約2重量%のシリコンを含有する。他の実施形態において、前記組成物は、組成物の全重量に基づいて0重量%超～約2重量%のシリコンを含有する。さらに他の実施形態において、前記組成物は、組成物の全重量に基づいて0重量%超～約2重量%のシリコンを含有し、前記シラン含有ポリマーは約1～3重量%のシリコンを含有する。

30

【0020】

前記シラン含有ポリマーは、不飽和シラン化合物を、 α -オレフィンホモポリマーまたはコポリマー骨格にグラフトすることによって生成できる。いくつかの実施形態において、シラン含有ポリマーは、エチレン性不飽和シランと α -オレフィンとを共重合させることによって生成される。好適なシラン化合物は下記の式で示される：

40



【0021】

式中、Rは、エチレン性不飽和ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルオキシ基であり；各R'は、独立して、脂肪族飽和ヒドロカルビル基であり；各Yは、独立して、加水分解性有機基であり；nは0～2である。いくつかのシラン化合物において、Rは、ビニル、アリル、イソプロペニル、ブテニル、シクロヘキセニル、または γ -メタクリルオキシプロピルであり；Yは、メトキシ、エトキシ、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロピオノキシ、アルキルまたはアリールアミノであり；R'は、メチル、エチル、プロピル、デシル

50

またはフェニルである。いくつかの実施形態において、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランまたはそれらの混合物を使用する。

【0022】

熱可塑性樹脂は、任意の熱可塑性樹脂であってよく、典型的に、熱可塑性樹脂は、熱可塑性ポリオレフィンまたはポリオレフィンブレンドを含む。いくつかの好適な熱可塑性ポリオレフィンは、ポリエチレンまたはポリプロピレンホモポリマーまたはコポリマーを包含する。いくつかの実施形態において、熱可塑性樹脂は、エチレンと、 $C_4 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のジエン、ビニルアセテート、および式 $H_2C=CHR$ 〔式中、Rは、 $C_1 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、または $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である〕で示される化合物から成る群より選択される少なくとも1種のコモノマーとのインターポリマーを含む。他の実施形態において、熱可塑性樹脂は、プロピレンと、エチレン、 $C_4 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のジエン、および式 $H_2C=CHR$ 〔式中、Rは $C_1 \sim C_{20}$ 直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基、または $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である〕で示される化合物から成る群より選択される少なくとも1種のコモノマーとのコポリマーを含む。典型的なコモノマーは、エチレン、1-プロペン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、または1-オクテンを包含する。

【0023】

特定の実施形態において、ポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびそれらのコポリマーおよびそれらのブレンド、ならびに、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーを使用する。いくつかの実施形態において、好ましいオレフィン系ポリマーは、以下の物質を包含する：Andersonの米国特許第4076698号に記載されている高密度ポリエチレン（HDPE）；不均一に枝分かれた線状低密度ポリエチレン（LLDPE）；不均一に枝分かれた超低密度線状（ULDPE）；均一に枝分かれた線状エチレン/ α -オレフィンコポリマー；均一に枝分かれた実質的に線状のエチレン/ α -オレフィンポリマー（該ポリマーは、例えば、米国特許第5272236号および第5278272号に開示されている方法によって生成でき、その方法の開示は参照により本明細書に組み込まれる）；および、高圧フリーラジカル重合エチレンポリマーおよびコポリマー、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）。米国特許第6538070号、第6566446号、第5869575号、第6448341号、第5677383号、第6316549号、第6111023号または第5844045号に開示されているポリマー組成物（それぞれ、参照により、全体として本明細書に組み込まれる）も、いくつかの実施形態において好適である。勿論、ポリマーのブレンドも使用することができる。いくつかの実施形態において、該ブレンドは、2種類の異なるチーグラ-ナッタポリマーを含有する。他の実施形態において、該ブレンドは、チーグラ-ナッタとメタロセンポリマーとのブレンドを含有する。さらに他の実施形態において、本発明に使用される熱可塑性樹脂は、2種類のメタロセンポリマーのブレンドである。

【0024】

本発明に有用ないくつかの熱可塑性樹脂は、2～20個の炭素原子を有し極性基を含有する脂肪族 α -オレフィンを包含する。ポリマーに極性基を導入する好適な脂肪族 α -オレフィンモノマーは、例えば、以下の物質を包含する：エチレン性不飽和ニトリル、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル等；エチレン性不飽和無水物、例えば、無水マレイン酸；エチレン性不飽和アミド、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド等；エチレン性不飽和カルボン酸（一および二官能価の両方）、例えば、アクリル酸およびメタクリル酸。いくつかのそのようなポリマーは、商品名PrimaCor（商標）、Nucrel（商標）およびEscor（商標）として入手可能であり、米国特許第4599392号、第4988781号および第5384373号に開示されており、それらは、それぞれ参照により全体として本明細書に組み込まれる。他のモノマーは、以下の物質を包含する：エチレン性不飽和カルボン酸のエステル（特に低級、例えば $C_1 \sim C_6$ アルキルエステル）、例えば、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、 n -ブチルアクリレートまたはメタクリレート、2-

エチルーヘキシルアクリレート、またはエチレンービニルアセテートコポリマー；エチレン性不飽和ジカルボン酸イミド、例えばN-アルキルまたはN-アリールマレイミド、例えばN-フェニルマレイミド等。好ましくは、そのような極性基含有モノマーは、アクリル酸、ビニルアセテート、無水マレイン酸およびアクリロニトリルである。脂肪族 α -オレフィンモノマーからポリマーに導入しうるハロゲン基は、弗素、塩素および臭素を包含し；好ましくは、そのようなポリマーは塩素化ポリエチレン（CPE）である。

【0025】

不均一インターポリマーは、下記の点で、均一インターポリマーと区別される：後者において、実質的に全てのインターポリマー分子が、そのインターポリマー内において同じエチレン／コモノマー比率を有するが、不均一インターポリマーは、インターポリマー分子が同じエチレン／コモノマー比率を有さない。本明細書において使用される「広い組成分布」という用語は、不均一インターポリマーのコモノマー分布を記述し、不均一インターポリマーが「線状」部分（「linear」「fraction」）を有すること、かつ、不均一インターポリマーが、DSCにより、多くの融解ピーク(melting peaks)を有する（即ち、少なくとも2つの明確な融解ピークを示す）こと、を意味する。不均一インターポリマーは、2メチル／1000炭素またはそれ未満の分岐度を、約10重量%またはそれ以上、好ましくは約15重量%超、特に約20重量%超で有する。不均一インターポリマーは、さらに、25メチル／1000炭素またはそれ以上の分岐度を、約25重量%またはそれ未満、好ましくは約15重量%未満、特に約10重量%未満で有する。

【0026】

本発明の不均一成成分の生成に好適なチーグラ触媒は、典型的な支持チーグラ型触媒である。そのような組成物の例は、有機マグネシウム化合物、アルキルハライドまたはアルミニウムハライドまたは塩化水素、および遷移金属化合物から誘導される組成物である。そのような触媒の例は、米国特許第4314912号（Lowery, Jr. ら）、第4547475号（Glassら）および第4612300号（Coleman, III）に開示されており、それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0027】

好適な触媒物質は、不活性オキシド支持体および遷移金属化合物から誘導してもよい。そのような組成物の例は、米国特許第5420090号（Spencerら）に開示されており、それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0028】

不均一ポリマー成分は、 α -オレフィンホモポリマー、好ましくは、ポリエチレンまたはポリプロピレン、または、好ましくは、エチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{20}$ α -オレフィンおよび／または $C_4 \sim C_{18}$ ジエンとのインターポリマーであってよい。エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンとの不均一コポリマーが特に好ましい。

【0029】

エチレン／ α -オレフィン重合のためのメタロセン系触媒の比較的最近の導入によって、均一インターポリマーとして知られた新規なエチレン共重合体が生成されている。

【0030】

本明細書に記載されている組成物を形成するのに有用な均一インターポリマーは、均一な枝分かれ分布を有する。即ち、該ポリマーは、コモノマーが所定のインターポリマー分子内にランダムに分布し、かつ、実質的に全てのインターポリマー分子がそのインターポリマー内で同じエチレン／コモノマー比率を有しているポリマーである。いくつかの実施形態において、好ましい均一ポリマーは、Elstonの米国特許第3645992号に記載されている。ポリマーの均一性は、一般に、SCBDI（短鎖枝分かれ分布指数）(Short Chain Branch Distribution Index)またはCDBI（組成分布枝分かれ指数）(Composition Distribution Branch Index)によって記述され、メジアン全モルコモノマー分の50%以内のコモノマー分を有するポリマー分子の重量%として定義される。ポリマーのCDBIは、当分野において公知の方法、例えば、Wildら、Journal of Polymer Science

、Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p.441 (1982)、米国特許第4798081号 (Hazlittら) に記載されているか、または米国特許第5008204号 (Stehling) (その開示は、参照により本明細書に組み込まれる) に記載されている昇温溶離分別法 (本明細書において「T R E F」と略す) によって得られるデータから容易に計算される。C D B Iを計算する方法は、米国特許第5322728号 (Daveyら)、および米国特許第5246783号 (Spenadelら)、または米国特許第5089321号 (Chumら) (それらの全ての開示は、参照により本明細書に組み込まれる) に記載されている。本明細書に使用される均一インターポリマーのS C B D IまたはC D B Iは、好ましくは約30%超、特に約50%超、好ましくは75、80、85または90%超である。

【0031】

10

本発明に使用されるいくつかの均一インターポリマーは、T R E F法によって測定される測定可能な「高密度」部分が実質的に存在しない (即ち、均一エチレン/ α -オレフィンインターポリマーが、2メチル/1000炭素またはそれ未満の分岐度を有するポリマー部分を含有していない)。均一インターポリマーは、どのような高短鎖枝分かれ部分も有していない (即ち、それらは、30メチル/1000炭素またはそれ以上の分岐度を有するポリマー部分を含有していない)。

【0032】

均一ポリマー成分は、 α -オレフィンホモポリマー、好ましくはポリエチレンまたはポリプロピレン、または、好ましくは、エチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{20}$ α -オレフィンおよび/または $C_4 \sim C_{18}$ ジエンとのインターポリマーであってよい。エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンとの均一コポリマーが特に好ましい。

20

【0033】

プロピレンホモまたはコポリマー、またはエラストマー材料のブレンド、例えば、エチレン/プロピレンゴム (E P M) またはエチレン/プロピレンジエンモノマーターポリマー (E P D M) または 0.91 g/cm^3 未満の密度を有する実質的に線状のエチレン α -オレフィン (エチレンオクテン、エチレンヘキセン、エチレンブテン、...)、およびより硬質な材料、例えばアイソタクチックポリプロピレンも使用できる。用途によって、油、成分および架橋剤を包含する他の材料または成分を、配合物に添加することができる。一般に、そのような組成物は、剛性 (弾性率) および耐低温衝撃性、優れた耐薬品性および広い使用温度のバランスを特徴とする。これらの特徴により、いくつかの組成物は、自動車の計器板およびインストルメントパネルのような用途のために設計された実施形態において、使用することができる。

30

【0034】

ポリプロピレンは、一般に、ホモポリマーポリプロピレンのアイソタクチック形態であるが、ポリプロピレンの他の形態 (例えば、シンジオタクチックまたはアタクチック) も使用することができる。しかし、ポリプロピレン耐衝撃性コポリマー (例えば、エチレンをプロピレンと反応させる第二共重合段階が使用されているポリマー) およびランダムコポリマー (さらに反応基改質され、0.3%~10%、好ましくは1.5~7%の、プロピレンと共重合したエチレンを一般に含有する) も使用することができる。ポリプロピレンの反応器内ブレンドも使用することができる。種々のポリプロピレンポリマーの包括的な記述が、Modern Plastics Encyclopedia/89, 1988年10月中旬発行, Volume 65, Number 11, p.86-92に含まれ、その全ての開示は参照により本明細書に組み込まれる。本発明に使用されるポリプロピレンの分子量は、A S T M D-1238、条件230°C/2.16 kg (以前は「条件 (L)」として知られており、I 2としても公知である) による溶融流れ (melt flow) 測定を使用して好都合に示される。溶融流れ速度は、ポリマーの分子量に反比例する。従って、分子量が高いほど、溶融流れ速度は低い、その関係は直線的でない。本発明に有用なポリプロピレンの溶融流れ速度は、一般に、約0.1グラム/10分 (g/10分) ~ 約80 g/10分、好ましくは約0.5 g/10分 ~ 約35 g/10分、特に約1 g/10分 ~ 約20 g/10分である。

40

50

【0035】

ポリオレフィンに加えて、ポリスチレン、ポリビニルクロリド、ポリエステルおよびそれらの組合せも有用である。

【0036】

いくつかの好適なポリスチレンは、不飽和ゴムモノマー単位を有するブロックコポリマーであり、スチレンーブタジエン (S B)、スチレンーイソプレン (S I)、スチレンーブタジエンースチレン (S B S)、スチレンーイソプレンースチレン (S I S)、 α -メチルスチレンーブタジエンー α -メチルスチレン、および α -メチルスチレンーイソプレンー α -メチルスチレンを包含するがそれらに限定されない。

【0037】

前記ブロックコポリマーのスチレン系部分は、好ましくは、スチレンの重合体またはインターポリマーならびにその類似体および同族体であり、 α -メチルスチレンおよび環置換スチレン、特に環メチル化スチレンを包含する。好ましいスチレン系は、スチレンおよび α -メチルスチレンであり、スチレンが特に好ましい。

【0038】

不飽和ゴムモノマー単位を有するブロックコポリマーは、ブタジエンまたはイソプレンのホモポリマーを含んでもよく、または、この2つのジエンの一方または両方と、少量のスチレン系モノマーとのコポリマーを含んでもよい。

【0039】

飽和ゴムモノマー単位を有する好ましいブロックコポリマーは、少なくとも1種のスチレン系単位のセグメント、および少なくとも1種のエチレンーブテンまたはエチレンープロピレンコポリマーのセグメントを含む。そのような飽和ゴムモノマー単位を有するブロックコポリマーの好ましい例は、スチレン／エチレンーブテンコポリマー、スチレン／エチレンープロピレンコポリマー、スチレン／エチレンーブテン／スチレン (S E B S) コポリマー、スチレン／エチレンープロピレン／スチレン (S E P S) コポリマーである。

【0040】

スチレン系ブロックコポリマーの他に、種々のスチレンホモポリマーおよびコポリマーならびにゴム改質スチレン系も使用することができる。これらは、ポリスチレン、高耐衝撃性ポリスチレンおよびコポリマー、例えば、アクリロニトリルーブタジエンースチレン (A B S) ポリマー、スチレンーアクリロニトリル (S A N) を包含する。

【0041】

他の実施形態において、熱可塑性樹脂は、ビニルハライドホモポリマーまたはコポリマーである。ビニルハライドホモポリマーおよびコポリマーは、構成単位としてビニル構造 $\text{CH}_2=\text{CXY}$ [式中、Xは、F、Cl、BrおよびIから成る群より選択され、Yは、F、Cl、Br、IおよびHから成る群より選択される] を使用する樹脂の群である。

【0042】

本発明のブレンドのビニルハライドポリマー成分は、ビニルハライドと、共重合性モノマー、例えば、 α -オレフィン (エチレン、プロピレン、1~18個の炭素原子を有する有機酸のビニルエステル、例えば、ビニルアセテート、ビニルステアレート等を包含するが、それらに限定されない)；ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、対称ジクロロエチレン；アクリロニトリル、メタクリロニトリル；アルキル基が1~8個の炭素原子を有するアルキルアクリレートエステル、例えば、メチルアクリレートおよびブチルアクリレート；対応するアルキルメタクリレートエステル；アルキル基が1~8個の炭素原子を有する二塩基有機酸のジアルキルエステル、例えば、ジブチルフマレート、ジエチルマレエート等；とのホモポリマーおよびコポリマーを包含するが、それらに限定されない。

【0043】

好ましくは、ビニルハライドポリマーは、ビニルクロリドまたはビニリデンクロリドのホモポリマーまたはコポリマーである。ポリ (ビニルクロリド) ポリマー (PVC) は、硬質度によって2つの主要なタイプにさらに分類することができる。これらは、「硬質」PVCおよび「軟質」PVCである。軟質PVCは、主に、樹脂における可塑剤の存在お

10

20

30

40

50

よび量によって、硬質PVCと区別される。軟質PVCは典型的に、硬質PVCより向上した加工性、より低い引張強度、およびより高い伸びを有する。

【0044】

ビニリデンクロリドホモポリマーおよびコポリマー(PVDC)の中で、典型的に、ビニルクロリド、アクリレートまたはニトリルとのコポリマーが工業的に使用され、かつ最も好ましい。モノマーの選択は、得られるポリマーの特性に顕著に影響を与える。おそらく、種々のPVDCの最も顕著な特性は、気体および液体に対する低透過性、バリアー性、および耐薬品性である。

【0045】

その他に、本発明のブレンド成分として使用されるビニルハライドポリマーの群に含まれるものは、原樹脂の後塩素処理によって典型的に生成され、塩素化PVC(CPVC)として知られた、PVCの塩素化誘導体である。CPVCはPVCに基づき、その特性のいくつかを共有しているが、CPVCは、PVCよりかなり高い溶融温度範囲(410~450℃)およびより高いガラス転移温度(239~275°F)を有する独特のポリマーである。

【0046】

一般に、前記熱可塑性樹脂は、0重量%超~約60重量%の熱可塑性樹脂を含む。

【0047】

上記の組成物は、架橋触媒も含有してよい。典型的に、前記架橋触媒は、0重量%超~約1重量%の濃度で存在する。いくつかの実施形態は、約0.03重量%~約0.25重量%の架橋触媒を組成物中に含有する。いくつかの好ましい触媒は、オルガノチタネートまたはオルガノジルコネートを含む。好適な架橋触媒は、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、錫ナフトエート、錫オクトエート、オクタン酸鉛、オクタン酸鉄、オクタン酸亜鉛、テトラブチルオルトチタネート、テトライソプロピルオルトチタネート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、およびアルミニウムトリス(エチルアセテート)を包含する。

【0048】

典型的に、本明細書に開示されている木部繊維複合材料は、種々の目的のために添加剤を含有してよい。下記のような添加剤を、使用されるインターポリマーおよび/またはブレンドに含有させることもできる：酸化防止剤(例えば、ヒンダードフェノール、例えば I r g a n o x (登録商標) 1010、およびホスフィット、例えば I r g a f o s (登録商標) 168 (両方ともニューヨーク州チバ・ガイギー・コーポレーション(Ciba-Geigy Corporation, NY)の登録商標であり、そこから供給されている)、紫外線安定剤(T i n u v i n (商標) 328およびC h i m a s s o r b 944を包含し、両方ともニューヨーク州チバ・ガイギー・コーポレーションの登録商標であり、そこから供給されている)、滑り剤(例えば、エルカミドおよび/またはステアラミド)、粘着防止剤、着色剤、顔料、カップリング剤(例えば、クロンプトン・コーポレーション(Crompton Corp.)から入手可能なP o l y b o n d 3029MP、およびエクイスター・ケミカル(Equistar Chemical)から入手可能なF u s a b o n d MB-226DまたはMD-353D、ならびにザ・ダウ・ケミカル・カンパニー(The Dow Chemical Company)からのD o v e r b o n d DB 4300)、難燃剤、殺生物剤(例えば、ニューヨーク州チバ・ガイギー・コーポレーションから入手可能なI r g a g u a r d F3000のようなチアゾリルベンズイミダゾール)、化学発泡剤等。加工助剤、または潤滑剤は、下記の物質を包含する：エチレンビスステアラミド(EB S)、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、パラフィンワックス、および酸化ポリエチレン、フルオロエラストマー(例えば、クラリアント(Clariant)から入手可能なC e s a - p r o c e s s 8477)、フタレート、例えば、ジオクチルフタレートおよびジイソブチルフタレート、天然油、例えばラノリン、および石油精製から得られるパラフィン系、ナフテン系およびアロマ系オイル、およびロジンまたは石油原料からの液体樹脂。本発明において可塑剤として使用できる好適な改質剤は、下記から成る群より選択される少なくとも1種の可塑剤である：フタレ

ートエステル、トリメリテートエステル、ベンゾエート、アジペートエステル、エポキシ化合物、ホスフェートエステル（トリアリール、トリアルキル、混合アルキルアリールホスフェート）、グルタレートおよびオイル。特に好適なフタレートエステルは、例えば、下記の物質である：ジアルキル $C_4 \sim C_{18}$ フタレートエステル、例えば、ジエチル、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ブチル 2-エチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、混合脂肪族エステル、例えば、ヘプチルノニルフタレート、ジ（ n -ヘキシル、 n -オクチル、 n -デシル）フタレート（P 6 1 0）、ジ（ n -オクチル、 n -デシル）フタレート（P 8 1 0）、および芳香族フタレートエステル、例えばジフェニルフタレートエステル、または混合脂肪族-芳香族エステル、例えばベンジルブチルフタレート、またはそれらの任意の組合せ等。

10

【0049】

いくつかの実施形態において、1種またはそれ以上の金属ステアリン酸塩を含むか、または基本的にそれから成る潤滑剤が好ましい。特定の金属ステアリン酸塩は、ステアリン酸アルミニウムおよびステアリン酸亜鉛を包含する。ステアリン酸亜鉛は、いくつかの実施形態において特に有用である。いくつかの好ましい実施形態は、1種またはそれ以上の金属ステアリン酸塩を含有するが、他の潤滑剤は含有しない。潤滑剤は任意の有効量で使用しうる。典型的に、潤滑剤は、全組成物の0.01重量%～約10重量%を構成する。いくつかの実施形態において、潤滑剤は、組成物の0.01重量%～約5重量%を構成する。他の実施形態において、潤滑剤は、組成物の1重量%～約3重量%を構成する。

20

【0050】

加工助剤として有用な油の例示の種類は、白色鉱油、例えば、K a y d o l（商標）油（ウィットコ(Witco)から入手可能）、およびS h e l l l e x（商標）371ナフテン系オイル（シェル・オイル・カンパニー(Shell Oil Company)から入手可能）を包含する。他の好適な油は、T u f l o（商標）オイル（リヨンデル(Lyondell)から入手可能）である。

【実施例】

【0051】

実施例1～3および比較例において、比較的低レベルの有機成分を含有する木部繊維複合材料を作製して、複合材料の物理的特性を試験する。3種類の異なる有機成分を使用した。成分1は、ハニーウェル(Honeywell)から入手可能な無水マレイン酸グラフトポリエチレンポリマーであり、該ポリマーは、6.22重量%の官能基（製造会社によって報告されている30～40mg KOH/gの鹼化数から求める）、0.92g/ccの密度、およびブルックフィールド粘度計で測定して140℃で1000cps（最大）より高い粘度を有する。成分2も、無水マレイン酸グラフトポリエチレンポリマーであるが、0.89重量%の官能基（製造会社によって報告されている8～9mg KOH/gの鹼化数から求める）、および140℃で600cps（最大）のブルックフィールド粘度を有する。成分3は、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーから入手可能なエチレンビニルトリメトキシシランコポリマーであり、該コポリマーは、1.5重量%のシラン基、約0.92g/ccの密度、およびASTM D-1238、条件230℃/2.16kgによって測定して1.5g/10分のメルトインデックスを有する。

30

40

【0052】

複合材料の作製において、選択成分を、プラスチック容器に入れ、振とうして、プラスチックペレットおよび木部繊維を分散させる。次に、H a a k e R h e o c o r d 90を使用して、混合物を170～180℃、30RPMで、約20分間メルトブレンドする。木部繊維の燃焼を制限するために、混合物の温度を180℃未満に維持するよう注意すべきである。

【0053】

ブレンドした後、複合材料ブレンドをH a a k eミキサーから取り出し、ブラックに圧

50

縮成形する。パサデナ・ハイドロリックス・インコーポレーテッド(Pasadena Hydraulics, Inc.)によって製造されている油圧圧縮成形機を使用して、試料を圧縮する。試料を下記の工程によって圧縮する。第一圧縮段階において、74 gのポリマーをチェースに入れ、3モード法で成形する：170℃/4分/1000 l b s；170℃/1分/35000 l b s；冷却/3.5分/35000 l b s。第二圧縮段階において、半分のブラックを全ブラックの上に配置し、下記の方法で成形する：170℃/5分/1000 l b s；170℃/2分/40000 l b s；170℃/2分/1000 l b s；170℃/3分/40000 l b s；冷却/5分/40000 l b s。

【0054】

6 mmカーバイドミリングビットを有するMutronic CNC（コンピューター数値制御）フライス盤を使用して、タイプI引張り試験片および曲げ試験片を、成形ブラックからカットする。

【0055】

曲げ弾性率は、Instron 55R4507を使用して、ASTM D790-97（方法A）「非強化および強化プラスチックならびに電気絶縁材料の曲げ特性」に従って測定する。使用される試料は、幅0.5インチおよび長さ6.0インチを有する。目標厚さは0.125インチであるが、各試験片の正確な厚さを試験前に測定する。支持スパンを2インチに設定する。2インチの支持スパンを使用してASTM 790-97に従って決定される試験速度は、0.05インチ/分であった。ローディングノーズ(loading nose)およびサポートは、0.125インチの半径を有する。試験を、23℃および50%湿度に設定した定温および定湿度室で行う。

【0056】

引張り特性は、ASTM D638-00「プラスチックの引張り特性の標準試験法」に基づいて、タイプI引張り試験片において測定する。測定は、Instron 55R4507で、HRDE伸び計および2248 l b fロードセルを使用して行う。伸長速度は0.2%/分である。試験を、23℃および50%湿度に設定した定温および定湿度室で行う。

【0057】

WPCの耐湿性を、曲げ特性試験に使用したのと同じ寸法の長方形試験片を使用して測定する。各試験片の質量を、水への浸漬前に測定し、記録する。試験片を、広口ビンに垂直に配置し、広口ビンに水を満たす。質量を、各試験片について、連続した時間で測定する。一部の試料に関して、試料の厚さも、試験片の3つの位置で時間の関数としてモニターする。

【0058】

表1のデータは、シラン含有ポリマーの存在が、いくつかの本発明組成物の物理的特性を有利に向上させることを示す。一定の木部繊維含有量において、シランを含有しない試料は一般に、一部の熱可塑性ポリマーをシラン含有ポリマーで置き換えた組成物より低い曲げ弾性率を有する。例えば、比較例1は、60重量%の木部繊維および40重量%熱可塑性ポリマーを含有する。この比較例の曲げ弾性率は、平均値2545 MPaを有する。本発明実施例1も60重量%の木部繊維を含有するが、36重量%の熱可塑性樹脂および4重量%のシラン含有ポリマーを含有する。本発明実施例1の曲げ弾性率は2870 MPaである。同様に、本発明実施例1の引張り特性および吸水性も、比較例1と比較して向上している。例えば、本発明実施例1によって吸収された水の量は、比較例1によって吸収された量の3分の1未満である。これらの物理的特性も、シラン含有コポリマー以外の成分の組成物と比較して、向上している。例えば、比較例4は、60重量%木部繊維、36重量%熱可塑性樹脂、および4重量%無水マレイン酸グラフトポリエチレンポリマーを含有する組成物である。この試料は、本発明実施例1より約60%多い水を吸収し、2660 MPaの曲げ弾性率を有する。

【表 1】

表1

	成分	重量% 木部 繊維	重量% ポリマー	重量% 成分	曲げ弾性率 MPa	破断点 引張り 応力 MPa	破断点 引張り 歪み (%)	24時間浸 漬後に吸 収された水 の重量%
実施例1	3	60	36	4	2870	26.8	1.20	1.5
実施例2	3	70	25.3	4.7	3240	21.0	0.81	2.7
実施例3	3	75	20	5	4130	21.0	0.73	3.7
比較例1	---	60	40	0	2410 2680	9.24 14.1	0.50 0.56	4.7
比較例2	---	70	30	0	2250, 2030	7.86	0.62	11.9
比較例3	---	75	25	0	2500, 2700	6.51, 5.91	0.37, 0.26	20.4, 14.5
比較例4	2	60	36	4	2660	13.6	0.50	2.4
比較例5	2	70	25.3	4.7	---	---	---	---
比較例6	2	75	20	5	---	---	---	---
比較例7	1	60	36	4	2780	14.1	0.48	---
比較例8	1	70	25.3	4.7	3340	11.5	0.39	5.4
比較例9	1	75	20	5	---	---	---	---

【0059】

他の系列の実施例において、より高い成分濃度を有し、架橋触媒を任意に含有する複合材料を、表2に示すように作製する。この場合も、木部繊維を、アメリカンウッドファイバーズ(American Wood Fibers)によって供給されている40メッシュメープル木部繊維(4010)として使用する。成分は、メルトインデックス1.5g/10分、密度0.922g/cc、および1.5重量%のビニルトリメトキシシランを有するエチレンビニルトリメトキシシラン(EVTMS)コポリマーである。熱可塑性オレフィン、メルトインデックス0.7g/10分および密度0.961g/ccを有する高密度ポリエチレン(HDPE)である。触媒を含有する実施例において、低密度ポリエチレンマトリックス(MI=3.05g/10分、密度=0.927g/cc)中に1~5%のジブチル錫ジラウレート触媒を含有するマスターバッチを使用した。

10

20

30

40

【表 2】

表2

実施例	% WF	% HDPE	% EVTMS	% 触媒マスターバッチ *
比較例10	50	0	47.5	2.5
比較例11	50	0	48	2
比較例12	50	0	48.5	1.5
比較例13	50	0	50	0
4	50	16	32	2
5	50	24	24	2
6	50	32	16	2
7	50	44	4	2
比較例14	50	48	0	2
8	60	22	16	2
9	70	12	16	2
10	50	23.75	23.75	2.5
比較例15	50	50	0	0

* 添加した触媒／ポリマー混合物のパーセント

【0060】

複合材料の作製において、選択成分をプラスチック容器に入れ、振とうして、プラスチックペレットおよび木部繊維を分散させる。次に、Haake Rheocord 90を使用して、混合物を170～180℃、30RPMで、約10分間メルトブレンドする。ポリマーと木材との混合を向上させるために、最後の2分間で触媒マスターバッチを添加した。この場合も、早期架橋および木部繊維の燃焼を制限するために、混合物の温度を180℃未満に維持するよう注意すべきである。

【0061】

ブレンドした後すぐに、複合材料ブレンドをHaakeミキサーから取り出し、ブラックに圧縮成形する。これは、成形前の架橋の量を最小限にするために順次に行う。ブレンドと同様に、初期架橋の量を最小限にするために、成形時間を最小限にすべきである。パサデナ・ハイドロリックス・インコーポレーテッド(Pasadena Hydraulics, Inc.)によって製造されている油圧圧縮成形機を使用して、試料を圧縮する。試料を下記の工程によって圧縮する：170℃／5分／1000 l b s；170℃／1分／40000 l b s；170℃／1分／1000 l b s；170℃／2分／40000 l b s；冷却／5分／40000 l b s。

タイプI引張り試験片および曲げ試験片を上記のように作製する。

【0062】

試料を圧縮成形し、フライス削り(milled)した後、いくつかを80℃、100%相対湿度において後硬化させる。硬化は、ラッセルズ・テクニカル・プロダクト(Russells Tech

10

20

30

40

50

nical Product)湿度制御オーブン (Model Rd-3-300-LN2) を使用して行う。試料を4時間および16時間硬化させる。硬化させた後、試料を真空炉において50℃で乾燥させて、高湿度からの過剰吸収水を除去する。

【0063】

これらの試料の弾性率を、レオメトリックソリッドアナライザー (Rheometric Solids Analyzer) (RSA) IIIで測定する。試験は、ASTM D 790-97「非強化および強化プラスチックの曲げ特性の標準試験法」に基づく。3点曲げ配置を使用し、サポートスパン長さは42.0mmである。試験片の形状は、長さ52.0mm、幅12.7mmであった。厚さは、2.5~3.5mmで変化した。動温度傾斜は、試験片において、静力追跡動力モード(static force tracking dynamic force mode)で行う。温度傾斜は、2℃/分において-25℃~75℃であり、初期温度における初期浸漬時間は5分であった。振動数は1ラジアン/秒に設定し、歪度は0.05%に設定する。自動歪度および自動張力調節オプションを使用する。弾性率値は、23℃で記録する。データ点が23℃で記録されない場合、この温度の直ぐ前および後のデータ点を使用して、23℃に関して推定すべきである。

10

【0064】

引張クリープは、ASTM D 638-00、タイプI試験片を使用して23℃で測定する。911psi (または6.28MPa) のクリープ応力を試験片に適用し、パーセントクリープ歪を、経時増分的に測定する。応力は、試験した初期試験片の破断点応力の70%に対応し、平均値は純粋HDPEを含まなかった。

20

【0065】

複合材料の耐湿性を、上記実施例に記載した方法で測定する。

【0066】

架橋度における傾向は、沸騰キシレンに不溶性の、全複合材料素材の部分を測定することによって追跡する。ポリエチレンは沸騰キシレンに容易に溶解するが、高架橋ポリエチレンは溶解せずに膨潤する。抽出装置は、水冷コンデンサーを取り付けた500mLの丸底フラスコから構成された。フラスコを、加熱した油浴 (T=155℃) に入れる。温度は、加熱コイルで調節し、油浴に入れた熱電対でモニターする。温度調節器は、過熱保護を備えている。試料を、ステンレス鋼金網 (McMaster Can Type 304、30x150メッシュ、0.009" x 0.007" 直径) ボックス (約1.4cm四角辺) に入れる。コンデンサーを通るワイヤーに各ボックスを連結し、ボックスが還流キシレン中に吊り下げられるようにした。

30

【0067】

0.4~0.6gのポリマーを、小片にカットし、ステンレス鋼金網ボックスに入れる。ボックスおよびポリマーの質量を記録する。固体ポリマーおよび木部繊維が漏れないように、ボックスの上蓋を閉める。各ボックスをワイヤーに取り付け、約200mLのキシレンを含有する丸底フラスコ中に吊り下げる。コンデンサーを取り付けた該フラスコを、油浴に入れ、約24時間還流させる。還流後、ボックスを溶液から取り出し、冷却させ、50℃で真空乾燥させ、次に、秤量する。

【0068】

シラン含有ポリマーの存在は、組成物が耐クリープ性を向上させると共に熱可塑性樹脂の弾性率特性をよりよく維持するのを助けることを、表3のデータが示している。例えば、比較例12は、50重量%の木部繊維、48%の熱可塑性樹脂、および約2重量%の触媒マスターバッチを含有し、実施例8において、該組成物は、50重量%の木部繊維、48重量%の合計ポリマー (しかし、12重量%のポリマーは、熱可塑性樹脂に代わってシラン含有ポリマーである) および2重量%の触媒マスターバッチを含有する。その耐クリープ性を試験した場合、比較例12はたった8時間の破断時間を有するが、実施例8では1000時間を超え、しかも実施例8は約2400MPaの許容される弾性率を有する。

40

【表 3】

表 3

実施例	曲げ弾性率 (MPa)			破断点引張り応力 (MPa)	破断点引張り歪み (psi)	耐クリープ性	
	非硬化	4時間硬化	16時間硬化			破断時間 (hrs)	破断歪み (%)
比較例10	1372	1338	1227	9.087	16時間硬化 1.85	-	-
比較例11	1289	1117	1427	8.329	1.66	-	-
	1296		1165	11.86	2.66		
比較例12	1641	1469	1427	9.673	2.34	-	-
	1200		1124	13.17	2.12		
比較例13	1317	1579	1379	9.956	2.24	-	-
	1227		1310	12.07	3.41		
4	2234		309	13.86	1.35	>1000	-
5	2779		381	-	-	-	-
6	2455		393	15.03	0.87	>1000	-
7	4964		556	16.48	0.99	248	0.98
比較例14	4337		512	9.101	1.14	8	1.58
8	3365		422	9.308	0.50	-	-
9	2599		401	4.757	0.50	-	-
10	2744	370	382	9.294	0.88	-	-
	3427;	2958	1972;	6.440;	1.35;	-	-
比較例15	3530		2641	12.55	0.98	116	1.75

10

20

30

40

【表 4】

表4 50% (wt) 木部繊維

実施例	重量%吸水				%厚さ変化			
	非硬化、 24時間 浸漬	16時間 硬化、 24時間 浸漬	非硬化、 1080時 間浸漬	16時間 硬化、 1080時 間浸漬	非硬化、 24時間 浸漬	16時間 硬化、 24時間 浸漬	非硬化、 1080時 間浸漬	16時間 硬化、 1080時 間浸漬
比較例 10	2.23		8.96		1.35		3.46	
比較例 11	2.13, 1.97	1.97	8.02, 6.99	5.75	2.10, 2.31	1.75	5.29, 5.00	3.58
比較例 12	1.87, 1.75	2.50	7.00, 7.10	7.87	1.26, 2.43	1.94	4.26, 5.65	3.87
比較例 13	1.38, 1.67	1.85	5.55, 5.89	5.23	1.85, 1.39	1.49	4.33, 4.58	3.37
4	1.71	1.92	6.07	5.59	2.41	1.88	5.22	4.25
5	2.03	1.90	6.32	5.29	1.65	1.61	4.94	3.12
6	1.49	2.02	5.26	5.28	1.07	1.32	3.11	3.22
比較例 15	3.01, 1.24	3.92	13.41	13.70	3.99, 3.68	2.88	8.92, 9.45	6.28

表4A - 50%, 60%, 70% (wt) 木部繊維

実施例	重量%吸水				%厚さ変化			
	非硬化、 24時間 浸漬	16時間 硬化、 24時間 浸漬	非硬化、 1080時 間浸漬	16時間 硬化、 1080時 間浸漬	非硬化、 24時間 浸漬	16時間 硬化、 24時間 浸漬	非硬化、 1080時 間浸漬	16時間 硬化、 1080時 間浸漬
8	2.27	2.86	9.71	8.69	2.09	2.15	7.36	4.49
9	5.02	5.77	22.12	18.52	2.86	2.94	9.48	5.88
10	1.49	5.44	-	-	1.46	-	4.38	-

【0069】

さらに、表4のデータは、シラン含有ポリマーの存在が吸水度も減少させることを示している。例えば、比較例15は、木部繊維および熱可塑性樹脂の50/50混合物である。水に1080時間浸漬した後、比較例16は、13%を超える重量増加を示す。本発明実施例10において、組成物は、50重量%の木部繊維、48重量%の全ポリマー（しかし、16重量%のポリマーはシラン含有ポリマーであり、熱可塑性樹脂は32重量%を占める）、および2重量%の触媒マスターバッチを含有する。水に1080時間浸漬した後、実施例10の非硬化試料は、たった5.26重量%の水を吸収し、16時間硬化させた（即ち、架橋条件に意図的に付した）実施例10の試料は、1080時間の浸漬後にたっ

た 5. 28 重量%の重量増加であった。

【0070】

実施例 4～10 および比較例 1～13 を、上記のようにキシレンでの抽出に付して、複合材料における架橋度を測定する。結果を表 5 に示す。データが示しているように、不溶性ポリマーの部分が、複合材料における E V T M S コポリマーの部分と共に増加する。この結果は、より多くの部分の E V T M S コポリマーを含有する試料を使用した場合に、架橋度がより高くなることを示す。

【表 5】

表5

還流キシレン中で24時間抽出後に残留する %複合材料					
実施例	非成形	非成形、 16時間 硬化	成形、 非硬化	成形、 4時間 硬化	成形、 16時間 硬化
比較例 10	--	--	82	86	88
比較例 11	65	83	80, 82	85	84, 85
比較例 12	64	83	82, 80	--	87, 85
比較例 13	37	65	72, 68	75	80, 75
4	67	76	72	--	75
5	64	70	66	--	68
6	54	63	61	--	64
8	--	--	71	--	65
9	--	--	81	--	90
10	--	--	73	70	71

【0071】

比較例 16

この比較例において、60 重量%の松材粉（60 メッシュ）を、37 重量%の高密度ポリエチレン（既報告メルトインデックス 0.50、密度 0.953 g/cm³を有し、エキスター(Equistar)から商品名 Petrothane LB 0100-00 で入手可能）、および 3 重量%の潤滑剤 A（カルボン酸塩およびモノーおよびジアーミドのブレンドであり、既報告滴点 67～77℃を有し、商品名 Struktol-TWP 104 で市販される）と混合する。配合は、35mm 逆回転二軸スクリュウ押出機（3/8 インチ x 1.5 インチのダイ出口を有するベント式バレルを有する）によって、20 rpm および溶融温度約 330～335 °F において行った。

【0072】

比較例 17

この比較例において、60 重量%の松材粉（60 メッシュ）を、37 重量%の高密度ポ

リエチレン（既報告メルトインデックス0.50、密度0.953 g/cm³を有し、エキスターから商品名Petrothane LB 0100-00で入手可能）、および3重量%の潤滑剤B（改質脂肪酸エステルブレンドであり、既報告滴点67～77℃および密度1.005を有し、商品名Struktol-TWP 113で市販される）を、比較例16のように混合する。

【0073】

実施例18

この実施例において、60重量%の松材粉（60メッシュ）を、35重量%の比較例14および15の高密度ポリエチレン、1重量%の潤滑剤C（ステアリン酸亜鉛を含有する高さ密度の植物性添加剤であり、ボエロシャー(Boerlocher)からZinc Stearate Kosher、Code 8565として入手可能）、2重量%の潤滑剤D（98重量%のN,N'-エチレンビスステアラミドおよび2重量%のステアリン酸から成り、IMSカンパニー(IMS Company)から商品名Acrawax Cとして市販される）、および2重量%のエチレンビニルトリメトキシシラン（EVTMS）コポリマー（メルトインデックス1.5 g/10分、密度0.922 g/cc、および1.5重量%トリメトキシシランを有する）と混合する。配合は、35mm逆回転二軸スクリュウ押出機（3/8インチx1.5インチのダイ出口を有するベント式バレルを有する）によって、20rpmおよび溶融温度約330～335°Fにおいて行った。

【0074】

実施例19

実施例18の組成物を実質的に再現し、但し、加工助剤を3重量%の潤滑剤E（Lubrazinc（商標）Wとしてクロンプトン・コーポレーションから入手可能な、ステアリン酸亜鉛に基づく組成物）で置き換えた。この試料の分析は、シリコン濃度が373 ppmであることを示す。この組成物における架橋を、上記のように行われるキシレン抽出後の組成物の部分におけるシリコン含有量を測定することによって調べる。抽出可能なキシレンにおけるシリコン濃度は491 ppmであり、キシレンに不溶性の部分におけるシリコン濃度は478 ppmである。

【0075】

実施例20

実施例18の組成物を実質的に再現し、但し、潤滑剤Dを潤滑剤Cで置き換えて、組成物が、60重量%の木部繊維、35重量%のHDPE、3重量%の潤滑剤C、および2重量%エチレンビニルトリメトキシシラン（EVTMS）コポリマーを含有するようにした。

【0076】

実施例21

実施例18の組成物を実質的に再現し、但し、潤滑剤CおよびDを潤滑剤Aで置き換えて、組成物が、60重量%の木部繊維、35重量%のHDPE、3重量%の潤滑剤A、および2重量%エチレンビニルトリメトキシシラン（EVTMS）コポリマーを含有するようにした。

【0077】

実施例22

実施例18の組成物を実質的に再現し、但し、潤滑剤CおよびDを潤滑剤Bで置き換えて、組成物が、60重量%の木部繊維、35重量%のHDPE、3重量%の潤滑剤B、および2重量%エチレンビニルトリメトキシシラン（EVTMS）コポリマーを含有するようにした。

【0078】

実施例23

実施例18の組成物を実質的に再現し、但し、潤滑剤CおよびDを潤滑剤Dで置き換えて、組成物が、60重量%の木部繊維、35重量%のHDPE、3重量%の潤滑剤D、および2重量%エチレンビニルトリメトキシシラン（EVTMS）コポリマーを含有するよ

10

20

30

40

50

うにした。この試料の分析は、シリコン濃度が412ppmであることを示す。この組成物における架橋を、上記のように行われるキシレン抽出後の組成物の部分におけるシリコン含有量を測定することによって調べる。抽出可能なキシレンにおけるシリコン濃度は678ppmであり、キシレンに不溶性の部分におけるシリコン濃度は350ppmである。

【0079】

実施例24

実施例18の組成物を実質的に再現し、但し、潤滑剤CおよびDを潤滑剤F（モンソン・カンパニー(Monson Co.)から商品名Glycolubeで入手可能な、有標の非金属ステアレート潤滑剤）で置き換えて、組成物が、60重量%の木部繊維、35重量%のHDPE、3重量%の潤滑剤F、および2重量%エチレンビニルトリメトキシシラン（EV TMS）コポリマーを含有するようにした。

10

【0080】

実施例25

実施例18の組成物を実質的に再現し、但し、潤滑剤CおよびDを潤滑剤G（フェロ・ポリマー・アディティヴズ(Ferro Polymer Additives)からSXT-2000として入手可能な、金属ステアリン酸塩および非金属潤滑剤、例えばエステルに基づく化合物およびワックスのブレンド）で置き換えて、組成物が、60重量%の木部繊維、35重量%のHDPE、3重量%の潤滑剤G、および2重量%エチレンビニルトリメトキシシラン（EV TMS）コポリマーを含有するようにした。

20

【0081】

実施例26

実施例18の組成物を実質的に再現し、但し、潤滑剤CおよびDを潤滑剤H（フェロ・ポリマー・アディティヴズからSXT-3100として入手可能な、非金属ステアレート潤滑剤）で置き換えて、組成物が、60重量%の木部繊維、35重量%のHDPE、3重量%の潤滑剤H、および2重量%エチレンビニルトリメトキシシラン（EV TMS）コポリマーを含有するようにした。

【0082】

比較例16～17および実施例18～26について、曲げ強度または破壊係数（MOR）、および弾性率（MOE）を、ASTM D790-97「非強化および強化プラスチックおよび電気絶縁材料の曲げ特性」に従って測定した。結果を表6に示す。試験片は、幅1.0インチ、長さ6インチであった。試料の厚さは0.25インチを目標とし、支持スパンは4インチに設定し、ASTM試験プロトコルに記載のように16:1のL/D比を得た。試験を、23℃の標準室温および50%湿度で行った。図1は、これらの試料のMORおよび相対MORを示す。図2は、これらの試料のMOEおよび相対MOEを示す。

30

【表 6】

表6

実施例	% WF	% HDPE	% EVTMS	% 潤滑剤	相対MOE	相対MOR	相対比率
比較例16	60	37	0	3 (潤滑剤 C)	1	--1	1
比較例17	60	37	0	3 (潤滑剤 B)	1	--	--
実施例18	60	35	2	1 (潤滑剤 C); 2 (潤滑剤 D)	--	--	--
実施例19	60	35	2	3 (潤滑剤 E)	1.32	1.11	0.96
実施例20	60	35	2	3 (潤滑剤 C)	1.31	1.08	0.97
実施例21	60	35	2	3 (潤滑剤 A)	1.13	1.05	1.40
実施例22	60	35	2	3 (潤滑剤 B)	0.84	0.73	1.54
実施例23	60	35	2	3 (潤滑剤 D)	--	--	--
実施例24	60	35	2	3 (潤滑剤 F)	--	--	--
実施例25	60	35	2	3 (潤滑剤 G)	--	--	--
実施例26	60	35	2	3 (潤滑剤 H)	--	--	--

【0083】

本発明を限定数の実施形態に関して記載したが、1つの実施形態の特定の特徴を、本発明の他の実施形態に帰すべきでない。1つの実施形態は、本発明の全態様を表すものではない。記載した実施形態の変形および変種も存在する。本明細書に記載した実施形態は、1つまたはそれ以上の特徴または利点を有するが、本明細書に記載した1つの実施形態が、記載した全ての利点または特徴を有するものと解釈すべきでない。さらに、本発明の実施形態が種々の成分または段階を含むものとして記載されている場合、これらの実施形態は、列挙されている成分または段階から成ってよいか、または本質的に成ってよいことも理解すべきである。さらに、組成物が種々の量の各成分を含むものとして本明細書に記載されているが、各成分の量は、有用な物理的特性、特に少なくとも約2000～2500メガパスカルであるべき曲げ弾性率を有する組成物を与えるように選択すべきである。好ましい組成物は、約5000メガパスカルまたは約10000メガパスカルの曲げ弾性率を有する。いくつかの好ましい組成物は、シラン組成物を含有する場合に、向上した生産量)をも与える。最後に、数値の記載において「約」または「ほぼ」という語が使用されているのに関係なく、本明細書に記載されているどの数値も近似値を意味するものと解釈すべきである。添付の請求の範囲は、本発明の範囲に含まれる全ての変種および変形も含むものとする。

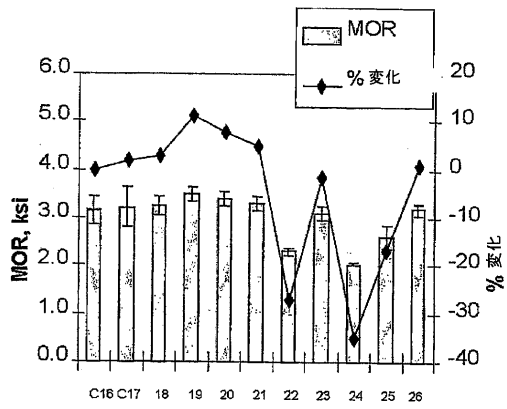
【図面の簡単な説明】

【0084】

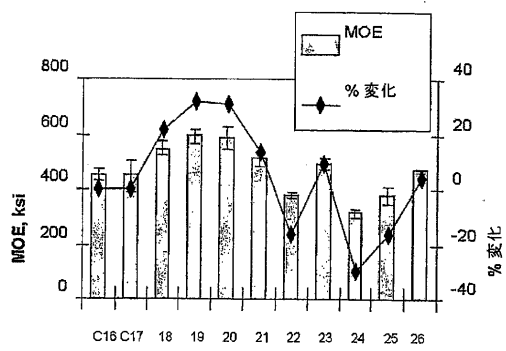
【図1】本明細書に記載されているいくつかの組成物の破壊係数を比較する図である。

【図2】本明細書に記載されているいくつかの組成物の弾性率を比較する図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/043735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J3/24 B27N3/28 B29C47/00		
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 B27N B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92/07009 A (BESHAY, ALPHONS, D) 30 April 1992 (1992-04-30) page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 4 - page 5, paragraph 4 page 6, paragraph 1-7; claims; examples 6,8,11	1-24
X	WO 99/10395 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 4 March 1999 (1999-03-04) page 1, lines 1-8 page 3, line 3 - page 7, line 2 page 10, line 18 - page 11, line 6 page 12, line 16 - page 14, line 11 page 19, line 24 - page 20, line 4 page 25, line 13 - page 28, line 2 page 29, line 25 - page 38, line 10; claims; tables 13,14 -/-	1-24
☒ 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 March 2006		Date of mailing of the international search report 18/04/2006
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 Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/043735

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 1 269 187 A1 (BESHAY, ALPHONS D., 3595 DE COURVAL TROIS-RIVIERES, QUEBEC G8Z) 15 May 1990 (1990-05-15) page 2, paragraphs 1,2 page 4, last paragraph - page 15, paragraph 2 claims; examples	1-4, 7-11, 14-24
X	US 5 604 033 A (ARTHURS ET AL) 18 February 1997 (1997-02-18) column 1, lines 11-14 column 2, line 2 - column 5, line 49; claims	1-21
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198808 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 1988-053660 XP002373269 -& JP 63 010414 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 18 January 1988 (1988-01-18) abstract examples; table	1-21
X,P	EP 1 508 579 A (CLARIANT GMBH) 23 February 2005 (2005-02-23) paragraphs [0001], [0007] - [0024], [0039] - [0045]; claim 13	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 In
 national application No
 PCT/US2005/043735

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9207009	A	30-04-1992	AU 8719791 A CA 2028277 A1 US 5264028 A	20-05-1992 24-04-1992 23-11-1993
WO 9910395	A	04-03-1999	NONE	
CA 1269187	A1	15-05-1990	NONE	
US 5604033	A	18-02-1997	CA 2147299 A1 DE 19516457 A1 GB 2289894 A US 5461110 A	05-11-1995 09-11-1995 06-12-1995 24-10-1995
JP 63010414	A	18-01-1988	NONE	
EP 1508579	A	23-02-2005	DE 10338344 A1 JP 2005068423 A US 2005043455 A1	24-03-2005 17-03-2005 24-02-2005

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

(72)発明者 メッカ, ジョディ, エム.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, マウント バーノン コート 3211

(72)発明者 エスネオウルト, カルビン, ピー.

アメリカ合衆国 ルイジアナ州 70816-2903, バトン ルージェ, コロネル アレン コート 14776

(72)発明者 ファム, ホアン

アメリカ合衆国 テキサス州 77566-6216, レイク ジャクソン, ウォルナット ストリート 707

(72)発明者 マロウインスキー, ナザン, エー.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, イオワ ストリート 1402

(72)発明者 ベング, ホン

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, アプト 1305, ガーランド ドライブ 420

(72)発明者 ボペ, ティモシー, ジェー.

アメリカ合衆国 ミシガン州 48623, フリーランド, セドジェヴィック 7841

(72)発明者 ディール, チャールズ, エフ.

アメリカ合衆国 テキサス州 77566, レイク ジャクソン, デューベリー 119

Fターム(参考) 4J002 AB01W AC083 BB033 BB053 BB063 BB073 BB10X BB123 BB143 BB153

BC033 BC053 BD033 BD183 BN04X BN153 BQ00X CF033 FA04W FD050

FD070 FD170