

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2006-511651****(P2006-511651A)**(43) 公表日 **平成18年4月6日(2006.4.6)**

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08J 3/22 (2006.01)</b>	C08J 3/22 CEZ	4F070
<b>B32B 27/00 (2006.01)</b>	B32B 27/00 103	4F100
<b>C08L 59/00 (2006.01)</b>	C08L 59/00	4J002
<b>C09J 5/02 (2006.01)</b>	C09J 5/02	4J040
<b>C09J 201/00 (2006.01)</b>	C09J 201/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-563832 (P2004-563832)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年12月17日 (2003.12.17)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成17年6月17日 (2005.6.17)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/040627		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02004/058860		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成16年7月15日 (2004.7.15)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/435,091		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成14年12月20日 (2002.12.20)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール系組成物の表面接着特性を改善するための濃縮物

## (57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つの不連続のまたは共連続の層が上に接着したポリアセタールブレンド基材の形成方法に関し、この方法はポリマーに供給するための濃縮物を使用し、それによって表面接着性が向上する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 約 85 重量% ~ 約 98 重量% のポリアセタールを含むポリアセタールポリマーマトリックスを形成するステップと、

(b) 約 2% ~ 約 15% の濃縮物を前記ポリアセタールマトリックスに加えるステップであって、前記濃縮物が、約 0% ~ 約 40% の熱可塑性ポリウレタンと、約 20% ~ 約 80% の少なくとも 1 種類の非晶質または半結晶質のポリマーとをポリアセタール中に含み、基材 (a s u b s t r a t e) が形成されるステップと、

(c) 基材を成形するステップと

を含むことを特徴とする基材の製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記ポリアセタールポリマーが、約 10,000 ~ 約 100,000 の範囲の数平均分子量を有する分枝状または線状のポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ポリアセタールポリマーがホモポリマー、コポリマー、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記ホモポリマーが、エステルまたはエーテルから選択される基によってエンドキャップ (e n d - c a p p e d) されている末端水酸基を有することを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

前記エステル基がアセテート基であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記エーテル基がメトキシ基であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記ポリアセタールマトリックスが、少なくとも 1 種の安定剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記濃縮物が少なくとも 1 種のペレットの形態であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

前記少なくとも 1 つの非晶質または半結晶質のポリマーが、スチレンアクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂で強化されたスチレンアクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル - エチレン - プロピレン - スチレン樹脂で強化されたスチレンアクリロニトリルコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステル - ポリエーテルコポリマー、ポリアリーレート (p o l y a r y l a t e s)、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、耐衝撃性スチレン樹脂、アクリルポリマー、イミド化アクリル樹脂 (i m i d i z e d a c r y l i c r e s i n s)、スチレン無水マレイン酸コポリマー、ポリスルホン、スチレンアクリロニトリル無水マレイン酸樹脂、スチレンアクリルコポリマー、およびそれらの誘導体からなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 10】

前記少なくとも 1 つの非晶質または半結晶質のポリマーが、スチレンアクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂、アクリロニトリル - エチレン - プロピレン - スチレン樹脂、およびポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステル - ポリエーテルコポリマーからなる群より選択されることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記基材が、押出成形および射出成形からなる群より選択される方法を使用して成形さ

50

れ得ることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

( i ) 請求項 1 に記載の基材を形成するステップと、

( i i ) 少なくとも 1 つの追加層を前記基材に接着するステップと

を含むことを特徴とする物品の製造方法。

【請求項 1 3】

前記少なくとも 1 つの追加層が、熱可塑性オレフィン、熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、熱可塑性ポリウレタン、極性オレフィン、溶剤 ( solvent )、水性ラテックス、エポキシ、ウレタン、粉末コーティングアクリル ( powder coating acrylic )、溶剤系接着剤 ( solvent-based glue )、ラテックス、エポキシ、塗料、印刷インク、および強力接着剤 ( super glue ) であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の方法。 10

【請求項 1 4】

前記少なくとも 1 つの追加層が不連続であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記少なくとも 1 つの追加層が共連続 ( co - continuous ) であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 に記載の方法により製造されたことを特徴とする物品。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 つの不連続または共連続 ( co - continuous ) の層が上に接着されたポリアセタールブレンド基材 ( substrate ) を形成する方法に関し、この方法は、表面接着を向上させる濃縮物を使用し、それによって、たとえば、塗料、接着剤、または金属のコーティング、あるいは熱可塑性エラストマーなどによるオーバーモルディングなどの少なくとも 1 つの層の適用が可能になる。

【背景技術】

【0002】

ポリアセタール組成物は、それらの有する良好な物理的性質のためエンジニアリング樹脂として有用であり、そのためポリアセタール組成物は種々の最終用途に好ましい材料である。ポリオキシメチレン組成物から製造された物品は、典型的には、高い剛性、高い強度、良好なトライボロジー、および耐溶剤性などの非常に望ましい物理的性質を有する。しかしそれらの高い結晶性表面のために、このような物品は低い接着も有し、このような表面上への塗装、接着、または印刷、このような物品への熱可塑性ポリマーのオーバーモールド、またはある別の種類の層の基材表面への接着は、不可能でない場合でも容易ではない。 30

【0003】

当技術分野ではポリオキシメチレン組成物と呼ばれることもあるポリアセタール組成物は、ホルムアルデヒドのホモポリマー、またはトリオキサンなどのホルムアルデヒド環状オリゴマーのホモポリマーであって、末端基がエステル化またはエーテル化によってエンドキャップ ( end - capped ) されているホモポリマー、ならびに、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド環状オリゴマーと、主鎖に少なくとも 2 つの隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン基とのコポリマーであって、末端基がヒドロキシル末端を有することができるし、あるいはエステル化またはエーテル化によってエンドキャップすることもできるコポリマーを主成分とする組成物を含むものと一般に理解されている。モノマーの比率は、最大 20 重量 % とすることができる。 40

【0004】

比較的高分子量、たとえば 20,000 ~ 100,000 のポリオキシメチレンを主成 50

分とする組成物は、熱可塑性材料とともに一般に使用されるあらゆる技術、たとえば、圧縮成形、射出成形、押出成形、ブロー成形、スタンピング、および熱成形などによる半完成および完成物品の製造に有用である。

#### 【 0 0 0 5 】

ポリアセタールは、他の樹脂と混合されることが最も少ない結晶性エンジニアリング樹脂である。強化以外の目的のポリアセタールと他の樹脂との工業用ブレンドは比較的知られていない。一般に、ポリアセタールが他の樹脂と混合される場合、ポリアセタールの物理的性質が大きく低下する。

#### 【 0 0 0 6 】

このようなポリアセタール組成物から製造された完成品は、限定するものではないが、  
高い剛性、強度および耐溶剤性などの非常に望ましい物理的性質を有する。

10

#### 【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】米国特許 3, 0 7 0, 5 6 3 号明細書

【特許文献 2】米国特許 4, 4 1 0, 6 6 1 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 3, 9 6 0, 9 8 4 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4, 0 9 8, 8 4 3 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4, 7 6 6, 1 6 8 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 4, 8 1 4, 3 9 7 号明細書

【特許文献 7】米国特許出願第 0 7 / 3 2 7, 6 6 4 号明細書

【特許文献 8】米国特許出願第 0 7 / 3 6 6, 5 5 8 号明細書

20

【特許文献 9】米国特許出願第 0 7 / 4 8 3, 6 0 3 号明細書

【特許文献 10】米国特許出願第 0 7 / 4 8 3, 6 0 6 号明細書

【非特許文献 1】ゴム技術 ( Rubber Technology )、第 2 版、モーリス・モートン ( Maurice Morton ) 編著 ( 1 9 7 3 )、第 1 7 章、ウレタンエラストマー ( Urethane Elastomers )、D. A. メイヤー ( Meyer )、特に 4 5 3 ~ 6 ページ

【非特許文献 2】エンジニアリング・プラスチック ( Engineering Plastics )、第 2 巻、オハイオ州メタルズ・パークの ASM インターナショナル出版 ( ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio ) ( 1 9 8 8 )、2 1 4 ~ 2 1 6 ページ

30

【非特許文献 3】エンジニアリング・プラスチック ( Engineering Plastics )、第 2 巻、オハイオ州メタルズ・パークの ASM インターナショナル出版 ( ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio ) ( 1 9 8 8 )、1 0 9 ~ 1 1 4 ページ

【非特許文献 4】エンジニアリング・プラスチック ( Engineering Plastics )、第 2 巻、オハイオ州メタルズ・パークの ASM インターナショナル出版 ( ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio ) ( 1 9 8 8 )、1 4 9 ~ 1 5 0 ページ

【非特許文献 5】エンジニアリング・プラスチック ( Engineering Plastics )、第 2 巻、オハイオ州メタルズ・パークの ASM インターナショナル出版 ( ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio ) ( 1 9 8 8 )、1 8 3 ~ 1 8 5 ページ

40

【非特許文献 6】エンジニアリング・プラスチック ( Engineering Plastics )、第 2 巻、オハイオ州メタルズ・パークの ASM インターナショナル出版 ( ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio ) ( 1 9 8 8 )、1 9 4 ~ 1 9 9 ページ

【非特許文献 7】エンジニアリング・プラスチック ( Engineering Plastics )、第 2 巻、オハイオ州メタルズ・パークの ASM インターナショナル出版 ( ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio ) ( 1 9 8 8 )、1 0 3 ~ 1 0 8 ページ

50

【非特許文献 8】エンジニアリング・プラスチック (Engineering Plastics)、第 2 巻、オハイオ州メタルズ・パークの ASM インターナショナル出版 (ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio) (1988)、217~221 ページ

【非特許文献 9】エンジニアリング・プラスチック (Engineering Plastics)、第 2 巻、オハイオ州メタルズ・パークの ASM インターナショナル出版 (ASM INTERNATIONAL, Metals Park, Ohio) (1988)、200~202 ページ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明は、ポリアセタール主成分の接着性を改善するための接着性改質成分を濃縮形態で、製造プロセスに効率的に供給する方法を提供する。最小量の濃縮物を使用して、工業的必要性に適合させながら、樹脂マトリックスの他の性質が最大限になるように、必要な濃縮物の量を最終使用者が決定することができるので、本発明は好都合である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、

(a) 約 85 重量% ~ 約 98 重量% のポリアセタールポリマーを含むマトリックスを形成するステップと、

20

(b) 約 2% ~ 約 15% の濃縮物を前記ポリアセタールマトリックスに加えるステップと、

(c) 基材を形成するステップと、

を含む基材の製造方法に関する。

【0010】

本発明はさらに、

(i) 前述の方法で基材を形成するステップと、

(ii) 少なくとも 1 つの追加層を前記基材に接着するステップと

を含む物品の製造方法に関する。

【0011】

30

さらに、本発明は、上記方法で製造された物品に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明は、

(a) 約 85 重量% ~ 約 98 重量% のポリアセタールポリマーを含むマトリックスを形成するステップと、

(b) 約 2% ~ 約 15% の濃縮物を前記ポリアセタールマトリックスに加えるステップと、

(c) 基材を成形するステップと

を含む基材の製造方法に関する。

40

【0013】

本発明はさらに、

(i) 前述の方法で基材を形成するステップと、

(ii) 少なくとも 1 つの追加層を前記基材に接着するステップと

を含む物品の製造方法に関する。

【0014】

さらに、本発明は、上記方法で製造された物品に関する。

【0015】

典型的には、ポリアセタール系基材は、それらの表面で接着性が低く、そのため、たとえば、自動車産業における「装飾」部品、たとえば、限定するものではないが、ソフトタ

50

タッチボタンおよびスイッチ；家庭用品；消費者製品、たとえば、限定するものではないが、塗装されたスキーの締め具および香水瓶のクロムめっきされたキャップ；構造部品；家具、ファッション；および工業用途、たとえば、限定するものではないが、高摩擦コンベヤおよび封止用クリップ；などの商業用途の層状物品の製造は困難である。

【0016】

本明細書で使用される用語「層」または「層状」またはそれらの派生語は、場合により実施される洗浄以外に基材の前処理が行われずに基材に接着されるオーバーモルディング層および／または塗料または接着剤の層などを意味する。

【0017】

本明細書で使用される場合、用語「接着」、「接着される」、「接着している」、またはそれらのあらゆる派生語は、基材と少なくとも1つの追加層の表面間に存在する接着であって、機械的接着としても知られる連結力によって接着剤が接着物を固定する接着を意味するものとする。接着、機械的結合、または連結の程度は、本明細書に記載される剥離試験またはクロスハッチ試験、あるいは使用される接着物の種類に適切であると考えられる他の試験のいずれかによって求めることができる。たとえば、剥離試験によると、接着されたエラストマーまたは他のオーバーモルディングが、少なくとも2ポンド／直線インチの値を有する必要がある、一方クロスハッチ試験によると、接着された塗料または他の印刷装飾層の好適な接着では「2」以上の値を示す。

【0018】

本明細書で使用される場合、用語「不連続」とは、基材の表面領域上で不連続または部分的に基材と接着する層（本明細書で定義される）を意味する。たとえば、限定するものではないがストライプ、ポルカドット、格子などの連続ではない、および／または基材全体を覆わないパターンでの印刷、塗装、オーバーモルディングなどが不連続層である。不連続層は、「共連続」として分類できないあらゆる層である。

【0019】

本明細書で使用される場合、用語「共連続」とは、基材の表面領域上をとぎれずにまたは連続して基材（すなわち基材が「層」と共連続である）と接着する層（本明細書で定義される）を意味する。たとえば、基材の表面領域の浸漬コーティング、塗装、またはクロムめっきなどが、基材と共連続の層を形成する。共連続の層は、基材の表面領域と接着し、層中に破壊が存在しない（すなわち層が、ただ1つの単位で存在する）。

【0020】

本明細書で使用される場合、用語「半結晶質」とは、DSCで加熱した場合に、T<sub>g</sub>ではなく融点を得られるポリマー材料を意味するものとする。

【0021】

（ポリアセタール成分）

基材のポリアセタール成分としては、ホルムアルデヒドのホモポリマー、またはホルムアルデヒド環状オリゴマーのホモポリマーであって、末端基がエステル化またはエーテル化によってエンドキャップされているホモポリマー、ならびに、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド環状オリゴマーと、主鎖に少なくとも2つの隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン基が得られる他のモノマーとのコポリマーであって、末端基がヒドロキシル末端を有することができるし、あるいはエステル化またはエーテル化によってエンドキャップすることもできるコポリマーが挙げられる。

【0022】

典型的には、本発明による基材は、約85～98%重量%のポリアセタールポリマーを含む。

【0023】

本発明の基材中に使用されるポリアセタールは、分枝状または線状であってよく、一般に約10,000～100,000の範囲、好ましくは約20,000～約90,000の範囲、より好ましくは約25,000～約70,000の範囲の数平均分子量を有する。分子量は、公称孔径が60および100Åである本願特許出願人のPSMバイモデル

10

20

30

40

50

カラムキットを使用してm - クレゾール中160におけるゲル浸透クロマトグラフィーによって測定することができる。一般に、高分子量ポリアセタールは第2の相の材料から、より多くの部分が分離し、それによって接着性が高まる場合がある。望まれる物理的性質および加工上の性質に依存して、より高いまたはより低い平均分子量を有するポリアセタールを使用することもでき、前述のポリアセタールの重量平均は、表面接着性と、高い剛性、高い強度、および耐溶剤性などの他の物理的性質とのバランスを最適にするために好ましい。

#### 【0024】

数平均分子量によるポリアセタールの特性づけの代案として、そのメルトフローレートによって特徴づけることもできる。本発明のブレンド中に使用すると好適なポリアセタールは、あるメルトフローレート(ASTM - D - 1238、手順A、条件G(ASTM - D - 1238, Procedure A, Condition G))に従い、直径1.0mm(0.0413)のオリフィスを使用して測定して0.1~40g/10分)を有する。好ましくは、本発明のブレンド中に使用されるポリアセタールのメルトフローレートは約0.5~35g/10分である。最も好ましいポリアセタールはメルトフローレートが約1~20g/10分である。

10

#### 【0025】

前述したように、本発明の基材中に使用されるポリアセタールは、ホモポリマー、コポリマー、またはそれらの混合物のいずれであってもよい。コポリマーは、ポリアセタール組成物の調製に一般に使用されるような1つまたは複数のモノマーを含むことができる。より一般的に使用されるモノマーとしては、2~12個の炭素原子のアルキレンオキシド、およびそれらのホルムアルデヒドとの環状付加生成物が挙げられる。モノマー量は、20重量%以下であり、好ましくは15重量%以下であり、最も好ましくは約2重量%である。最も好ましいモノマーはエチレンオキシドである。一般に、ポリアセタールホモポリマーの方が剛性および強度が高いため、コポリマーよりも好ましい。好ましいポリアセタールホモポリマーとしては、末端水酸基が化学反応によってエンドキャップされてエステル基またはエーテル基、それぞれ好ましくはアセテート基またはメトキシ基を形成しているポリアセタールホモポリマーが挙げられる。

20

#### 【0026】

ポリアセタールは、ポリアセタールに加えることが知られている添加剤、成分、および改質剤を含むこともでき、たとえば当技術分野で周知の安定剤、たとえば熱および化学安定剤、酸化防止剤、潤滑剤、離型剤、少量の核剤、およびガラス繊維またはフレーク、より多い量の無機物などを含むことができる。

30

#### 【0027】

(濃縮物成分)

典型的には、本発明による濃縮物成分は、約0重量%~約40重量%の熱可塑性ポリウレタンと、約20重量%~約80重量%、好ましくは約50%の非晶質または半結晶質のポリマーとを含む。

#### 【0028】

本発明のブレンド中への使用に適している熱可塑性ポリウレタンは、市販品から選択することができるし、当技術分野で公知の方法によって製造することもできる(たとえば、(非特許文献1)を参照されたい)。熱可塑性ポリウレタンは、ポリエステルまたはポリエーテルポリオールをジイソシアネートと反応させ、場合によりこのような成分を、低分子量ポリオール、好ましくはジオールなどの鎖延長剤、または尿素結合を形成するためのジアミンとさらに反応させることで誘導される。熱可塑性ポリウレタンは一般に、ポリエーテルまたはポリエステルポリオールなどのソフトセグメントと、低分子量ジオールとジイソシアネートとの反応によって通常は誘導されるハードセグメントとで構成される。ハードセグメントを有さない熱可塑性ポリウレタンを使用することもできるが、最も有用な熱可塑性ポリウレタンはソフトセグメントとハードセグメントの両方を含有する。

40

#### 【0029】

50

本発明のブレンドに有用な熱可塑性ポリウレタンの調製においては、少なくとも約 500、好ましくは約 550 ~ 約 5,000、最も好ましくは約 1,000 ~ 約 3,000 を有するポリマーソフトセグメント材料、たとえば二価のポリエステルまたはポリアルキレンエーテルジオールを、有機ジイソシアネートと、実質的に線状のポリウレタンポリマーが得られるような比率で反応させるが、一部に分枝が存在してもよい。分子量が約 250 未満のジオール鎖延長剤を混入することもできる。ポリマー中のイソシアネートのヒドロキシルに対するモル比は、好ましくは約 0.95 ~ 1.08 であり、より好ましくは 0.95 ~ 1.05 であり、最も好ましくは 0.95 ~ 1.00 である。さらに、一官能性イソシアネートまたはアルコールを使用して、ポリウレタンの分子量を制御することができる。

10

#### 【0030】

好適なポリエステルポリオールとしては、1つまたは複数の二価アルコールと、1つまたは複数のジカルボン酸とのポリエステル化生成物が挙げられる。好適なポリエステルポリオールとしては、ポリカーボネートポリオールも挙げられる。好適なジカルボン酸としては、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、スベリン酸、メチルアジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、チオジプロピオン酸、およびシトラコン酸、およびそれらの混合物が挙げられ、少量の芳香族ジカルボン酸も含まれる。好適な二価アルコールとしては、エチレングリコール、1,3-または1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチルペンタンジオール-1,5、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、1,2-ドデカンジオール、およびそれらの混合物が挙げられる。

20

#### 【0031】

さらに、 $\epsilon$ -カプロラクトンおよび3-ヒドロキシ酪酸などのヒドロキシカルボン酸、ラクトン、および環状カーボネートを、ポリエステルの調製に使用することができる。

#### 【0032】

好ましいポリエステルとしては、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(1,4-ブチレンアジペート)、これらのアジペートの混合物、およびポリ $\epsilon$ -カプロラクトンが挙げられる。

#### 【0033】

好適なポリエーテルポリオールとしては、1つまたは複数のアルキレンオキシドと、水、エチレングリコール、1,2-または1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、および1,5-ペンタンジオール、およびそれらの混合物などの活性水素含有基を有する少量の1つまたは複数の化合物との縮合生成物が挙げられる。好適なアルキレンオキシド縮合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、およびブチレンオキシド、およびそれらの混合物の縮合物が挙げられる。好適なポリアルキレンエーテルグリコールは、テトラヒドロフランから調製することもできる。さらに、好適なポリエーテルポリオールはコモノマーを含有することができ、特にランダムまたはブロックコモノマーとして、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、および/またはテトラヒドロフラン(THF)から誘導されるエーテルグリコールが挙げられる。あるいは、THFポリエーテルコポリマーと少量の3-メチルTHFとを使用することもできる。

30

40

#### 【0034】

好ましいポリエーテルとしては、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール(PTMEG)、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、およびプロピレンオキシドとエチレンオキシドとのコポリマー、およびテトラヒドロフランとエチレンオキシドとのコポリマーが挙げられる。他の好適なポリマージオールとしては、主として炭化水素の性質を有するもの、たとえばポリブタジエンジオールが挙げられる。

#### 【0035】

好適な有機ジイソシアネートとしては、1,4-ブチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロペンチレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロ

50



ヘキシレン - 1, 4 - ジイソシアネート、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 4 - および 2, 6 - トルエンジイソシアネートの異性体混合物、4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)、2, 2 - ジフェニルプロパン - 4, 4' - ジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 4 - ナフチレンジイソシアネート、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジイソシアネート、アゾベンゼン - 4, 4' - ジイソシアネート、m - または p - テトラメチルキシレンジイソシアネート、および 1 - クロロベンゼン - 2, 4 - ジイソシアネートが挙げられる。4, 4' - メチレンビス(フェニルイソシアネート)、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、および 2, 4 - トルエンジイソシアネートが好ましい。

10

## 【0036】

塩化アジピルおよびピペラジンから誘導されるものなどの第2のアミド結合、ならびに PTMEG および / または ブタンジオールのビス - クロロホルメートから誘導されるものなどの第2のウレタン結合も、ポリウレタン中に存在することができる。

## 【0037】

熱可塑性ポリウレタンの調製における鎖延長剤として使用すると好適な二価アルコールとしては、中断されないか、酸素または硫黄結合によって中断されるかのいずれかである炭素鎖を含有する二価アルコールが挙げられ、たとえば、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、イソプロピル - a - グリセリルエーテル、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 5 - ヘキサジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ジヒドロキシシクロペンタン、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、4, 4' - シクロヘキサンジメチロール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、ヒドロキノンのジヒドロキシエチルエーテル、水素化ビスフェノール A、テレフタル酸ジヒドロキシエチル、およびジヒドロキシメチルベンゼン、およびそれらの混合物が挙げられる。1, 4 - ブタンジオールテレフタレータのヒドロキシル末端オリゴマーを使用することもでき、これによってポリエステル - ウレタン - ポリエステル繰り返し構造が形成される。ジアミンを鎖延長剤として使用することもでき、これによって尿素結合が形成される。1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - エタンジオールおよび 1, 6 - ヘキサジオールが好ましい。

20

30

## 【0038】

熱可塑性ポリウレタンの調製においては、イソシアネートのヒドロキシルに対する比率はほぼ 1 となるべきであり、この反応は、1 段階または 2 段階の反応であってよい。触媒を使用することができ、反応は未希釈または溶媒中で実施することができる。

## 【0039】

ブレンド、特に熱可塑性ポリウレタンの含水率は、得られる結果に影響しうる。水は、ポリウレタンと反応して、ポリウレタンを劣化させ、それによってポリウレタンの有効分子量を低下させ、ポリウレタンの固有粘度および熔融粘度を低下させることが知られている。したがって、乾燥しているほどよい。いずれにしても、ブレンド、およびブレンドの個々の成分の含水率は、特に、射出成形工程および熔融加工の他の技術の最中などの水を放出させる機会がない場合には、0.2 重量%未満の水、好ましくは 0.1%未満となるべきである。

40

## 【0040】

熱可塑性ポリウレタンは、熱可塑性ポリウレタンに加えられることが知られている添加剤、成分、および改質剤を含有することもできる。

50

## 【 0 0 4 1 】

本発明の濃縮物の少なくとも1つの非晶質または半結晶質の熱可塑性ポリマーは、押出成形および射出成形方法において一般に単独、または他のものと組み合わせて使用される熱可塑性ポリマーから選択することができる。これらのポリマーは、押出成形および射出成形グレードの樹脂として当業者には公知であり、ポリマー組成物中の少量成分（すなわち、加工助剤、衝撃改質剤、安定剤）としての使用が知られている樹脂とは異なる。

## 【 0 0 4 2 】

本発明のポリアセタール／非アセタール熱可塑性ポリマーブレンド基材は、基材の表面上または表面付近に、接着を促進するための非アセタールポリマーが通常存在する領域を含む。不混和性の流体の混合物の流れのなかで、最低粘度の液体は最も剪断の大きな領域に移動する傾向があり、さらに他の熱力学的な理由もあるため、この非アセタール熱可塑性ポリマーがこの特定の領域に存在する。たとえば、射出成形の場合、型キャビティの壁が高剪断領域であり、したがって、部品の表面上または表面付近で低粘度液体が最終的にある程度濃縮される。

10

## 【 0 0 4 3 】

非晶質熱可塑性ポリマーは、1つの非アセタール熱可塑性ポリマーとして、または2つ以上の非アセタール熱可塑性ポリマーのブレンドとして組成物中に混入することができる。非アセタール熱可塑性ポリマーのブレンドは、たとえば靱性、または主要非アセタール樹脂とポリアセタールの相溶性などの性質を調整するために使用することができる。熱可塑性ポリウレタンは典型的にはこの目的で使用される。しかし好ましくは、基材は1つの非アセタール熱可塑性ポリマーを含む。

20

## 【 0 0 4 4 】

1つの非アセタール熱可塑性ポリマーとして、または2つ以上のブレンドとして混入されるいずれの場合でも、組成物中の全非アセタール熱可塑性ポリマーの重量％は、前述の重量％の範囲を超えるべきではない。

## 【 0 0 4 5 】

用語「熱可塑性」は、加熱するとポリマーが軟化して流動状態となり、圧力下で、加熱されたキャビティから冷却した型中にそのポリマーを押し出すまたは移動させることができ、型を冷却すると、そのポリマーが硬化して型の形状になることを意味する。熱可塑性ポリマーは、プラスチックおよびエラストマーハンドブック（Handbook of Plastics and Elastomers）（マグローヒル（McGraw-Hill）より出版）においてこのようにして定義されている。

30

## 【 0 0 4 6 】

用語「非晶質」とは、そのポリマーが、明確な結晶融点を有さず、測定可能な融解熱も有さないことを意味する（しかし、溶融物を非常にゆっくりと冷却すると、または十分なアニーリングを行うと、ある程度の結晶性が生じる場合がある）。この融解熱は示差走査熱量計（DSC）で好都合に測定される。好適な熱量計は、本願特許出願人の990熱分析装置（990 thermal analyzer）、部品番号（Part Number）990000に、セルベースII（cell base II）、部品番号（Part Number）990315、およびDSCセル、部品番号（Part Number）900600を取り付けたものである。この装置を使用する場合、融解熱は20 / 分の加熱速度で測定することができる。予想される融点よりも高い温度への試料の加熱と、液体窒素を含む試料ジャケットで冷却することによる急速な冷却とを交互に行う。融解熱は、第1の加熱サイクル後のあらゆる加熱サイクルに対して求められ、実験誤差内の一定値となるべきである。本明細書では、非晶質ポリマーは、この方法による融解熱が1 cal / g未満となることで定義される。参考のため、分子量が約17,000の半結晶質66ナイロンポリアミドは融解熱が約16 cal / gである。

40

## 【 0 0 4 7 】

本発明の組成物中で使用できる非晶質熱可塑性ポリマーは、ポリアセタールが溶融加工される温度で溶融加工可能となるべきである。ポリアセタールは、通常約170 ~ 26

50

0、好ましくは185～240、最も好ましくは200～230の溶融温度で溶融加工される。

【0048】

用語「溶融加工可能な」とは、ポリアセタールの特定の溶融加工温度で溶融配合可能となるように、その非晶質熱可塑性ポリマーが軟化するまたは十分な流動性を有する必要があることを意味する。

【0049】

ポリマーが少なくとも10の重合度を有し、さらに、ポリアセタールが溶融加工される温度でそのポリマーが溶融加工可能（すなわち、圧力下で流動する）であれば、その非アセタール熱可塑性ポリマーの最低分子量は、本発明のブレンドにおいて重要であるとは見なされない。非アセタール非晶質熱可塑性ポリマーの最高分子量は、その非アセタール非晶質熱可塑性ポリマー自体が標準的な既存の技術で射出成形できないほど高くなるべきではない。射出成形法に使用されるポリマーの最高分子量は、それぞれの個々の特定の非アセタール非晶質熱可塑性ポリマーによって変動する。しかし、射出成形法で使用されるこの最高分子量は、当業者によって容易に明らかとなる。

10

【0050】

三元ブレンドの物理的性質を最適化するために、ポリアセタールポリマーおよび非アセタール非晶質熱可塑性ポリマーは、温度および圧力の同じ条件下で溶融粘度値が一致することが推奨される。

【0051】

20

射出成形および押出成形グレードであり、本発明のブレンド中での使用に適している非アセタール非晶質熱可塑性ポリマーは当技術分野で周知であり、市販品から選択することができるし、または当技術分野で公知の方法で製造することもできる。このような好適な非アセタール非晶質熱可塑性ポリマーの例としては、スチレンアクリロニトリルコポリマー（SAN）、通常は不飽和ゴム、たとえばアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）樹脂で強化されるか、または通常は飽和ゴム、たとえばアクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂（EES）で強化されるSANコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアリーレート（polyarylates）、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、耐衝撃性スチレン樹脂（HIPS）、アクリルポリマー、イミド化アクリル樹脂（imidized acrylic resins）、スチレン無水マレイン酸コポリマー、ポリスルホン、スチレンアクリロニトリル無水マレイン酸樹脂、およびスチレンアクリルコポリマー、およびそれらの誘導体、およびそれらのブレンドからなる群より選択されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましい非アセタール非晶質熱可塑性ポリマーは、スチレンアクリロニトリルコポリマー（SAN）、通常は不飽和ゴム、たとえばアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）樹脂で強化されるか、または通常は飽和ゴム、たとえばアクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン樹脂（EES）で強化されるSANコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、耐衝撃性スチレン樹脂（HIPS）、アクリルポリマー、スチレン無水マレイン酸コポリマー、およびポリスルホン、およびそれらの誘導体からなる群より選択される。より好ましい非晶質熱可塑性ポリマーは、SAN、ABS、EES、ポリカーボネート、ポリアミド、HIPS、およびアクリルポリマーからなる群より選択される。最も好ましい非晶質熱可塑性ポリマーは、SANコポリマー、ABS樹脂、EES樹脂、およびポリカーボネートである。

30

40

【0052】

本発明で有用な非晶質熱可塑性SANコポリマーは、当技術分野で周知である。SANコポリマーは、一般に、スチレンとアクリロニトリルの共重合によって生成されるランダムで非晶質の線状コポリマーである。好ましいSANコポリマーは、最低分子量が10,000であり、20～40%のアクリロニトリル、60～80%スチレンからなる。より好ましいSANコポリマーは、25～35%アクリロニトリル、65～75%スチレンか

50

らなる。S A N コポリマーは市販されており、当業者に周知の技術によって容易に調製することもできる。非晶質熱可塑性 S A N コポリマーは、(非特許文献 2) に詳細に記載されている。

#### 【0053】

射出成形および押出成形グレード樹脂であり本発明に有用な非晶質熱可塑性 A B S 樹脂および A E S 樹脂は当技術分野で周知である。A B S 樹脂は、アクリロニトリルとスチレンとを、ブタジエンゴム、または大部分がブタジエンであるゴムの存在下で重合させることで生成される。好ましくは、A B S 樹脂は 50 ~ 95 % の S A N マトリックスと、5 ~ 50 % のブタジエンゴムまたは大部分がブタジエンであるゴム、たとえばスチレンブタジエンゴム (S B R) で構成され、前記マトリックスは、20 ~ 40 % のアクリロニトリルと 60 ~ 80 % のスチレンとで構成される。より好ましくは、60 ~ 90 % の S A N マトリックスと、10 ~ 40 % のブタジエンゴムとで構成され、前記マトリックスはより好ましくは 25 ~ 35 % のアクリロニトリルと 65 ~ 75 % のスチレンとで構成される。A E S 樹脂は、アクリロニトリルとスチレンとを、大部分が飽和ゴムであるゴムの存在下で重合させることで生成される。好ましいおよびより好ましい A E S 樹脂は、ゴム成分の大部分が、ブタジエンゴム、または大部分がブタジエンであるゴムの代わりに、エチレン - プロピレンコポリマーで構成されることを除けば、好ましいおよびより好ましい A B S 樹脂と同じである。他の - オレフィンおよび不飽和部分が、エチレン - プロピレンコポリマーゴム中に存在してもよい。A B S および A E S のコポリマーはどちらも市販されており、当業者に周知の技術によって容易に調製することもできる。非晶質熱可塑性 A B S 樹脂は、(非特許文献 3) に詳細に記載されている。

#### 【0054】

本発明に有用な非晶質熱可塑性ポリカーボネートは当技術分野で周知であり、最も基本的には繰り返しのカーボネート基 - O - C (C O) - O - を有するとして定義することができ、さらに通常はカーボネート基に結合する C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> フェニレン部分を有する (米国特許公報 (特許文献 1) を参照されたい)。

#### 【0055】

非晶質熱可塑性ポリカーボネートは、市販されており、当業者に周知の技術によって容易に調製することもできる。市販されていることと利用可能な技術情報とに基づいた最も好ましい芳香族ポリカーボネートは、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2, 2 - プロパンポリカーボネートであり、ビスフェノール A ポリカーボネートとして知られている。非晶質熱可塑性ポリカーボネートは、(非特許文献 4) に詳細に記載されている。

#### 【0056】

本発明では、ポリカプロラク톤の使用も考慮される。ポリカプロラク톤は環状エステルポリマーである。好ましくは、好適なポリカプロラク톤は、数平均分子量が約 43, 000 であり、80 C および 44 p s i におけるメルトフローが 1.9 g / 10 分であるポリカプロラク톤である。

#### 【0057】

本発明に有用な非晶質および半結晶質の熱可塑性ポリアミドは当技術分野で周知である。それらは米国特許公報 (特許文献 2) に記載されている。特にこれらの非晶質熱可塑性ポリアミドは、8 ~ 18 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 つの芳香族ジカルボン酸と

、  
(i) 2 ~ 12 個の炭素のノルマル脂肪族直鎖ジアミン、  
(ii) 4 ~ 18 個の炭素の分枝状脂肪族ジアミン、および  
(iii) 少なくとも 1 つの脂環式部分、好ましくはシクロヘキシル部分を含有する 8 ~ 20 個の炭素の脂環式ジアミンからなる種類より選択される少なくとも 1 つのジアミンとから得られ、場合により、最大 50 重量 % の非晶質ポリアミドは、4 ~ 12 個の炭素原子を含有するラクタムまたは - アミノ酸から得られる単位、または 4 ~ 12 個の炭素原子を含有する脂肪族ジカルボン酸と 2 ~ 12 個の炭素原子を含有する脂肪族ジアミンとの重合塩から得られる単位からなっており、

## 【0058】

用語「芳香族ジカルボン酸」とは、フェニレンナフタレンなどの芳香環にカルボキシ基が直接結合していることを意味する。

## 【0059】

用語「脂肪族ジアミン」とは、アルキレンなどの非芳香族含有鎖にアミン基が結合していることを意味する。

## 【0060】

用語「脂環式ジアミン」とは、3～15個の炭素原子で構成される脂環式環にアミン基が結合していることを意味する。6個の炭素の脂環式環が好ましい。

## 【0061】

非晶質および/または半結晶質の熱可塑性ポリアミドの好ましい例としては、ナイロン6、610、612などのコポリマーおよびターポリマーなどの、融点が約180℃未満の熱可塑性ポリアミドが挙げられる。

## 【0062】

非晶質および半結晶質の熱可塑性ポリアミドは、剪断応力105ダイン/cm<sup>2</sup>で測定した200における溶融粘度が50,000ポアズ未満であり、好ましくは20,000ポアズ未満である。これらのポリアミドは市販されているし、前述の組成比で公知のポリマー縮合方法によって調製することもできる。高分子量ポリマーを生成するためには、使用される二酸の総モル数が、使用されるジアミンの総モル数とほぼ等しくなるべきである。

## 【0063】

通常の製造では、1-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンおよび1,3-または1,4-ビス(アミノメチル)-シクロヘキサンは、シスおよびトランス異性体の混合物である。本発明ではあらゆる異性体比を使用することができる。

## 【0064】

本発明非晶質熱可塑性ポリアミド中のジアミン成分の1つとして使用することができるビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン(以降PACM)は、通常3つの立体異性体の混合物である。本発明では、これら3つをあらゆる比率で使用することができる。

## 【0065】

イソフタル酸およびテレフタル酸以外に、塩化物などのそれらの誘導体を使用して非晶質熱可塑性ポリアミドを調製することもできる。

## 【0066】

非晶質熱可塑性ポリアミドを調製するための重合は、溶融重合、溶液重合、および界面重合技術などの公知の重合技術により実施することができるが、溶融重合手順により重合を実施することが好ましい。この手順によって、高分子量を有するポリアミドが生成される。この重合では、ジアミン成分およびジカルボン酸成分の比が実質的に等モルとなる量でジアミンおよび酸が混合される。溶融重合では、得られるポリアミドの融点よりも高温でそれらの分解温度よりも低温に成分が加熱される。加熱温度は約170～300の範囲である。圧力は真空から300psigまでの範囲とすることができる。出発モノマーの添加方法は重要ではない。たとえば、ジアミンと酸との組み合わせの塩を形成して混合することができる。ジアミン混合物を水中に分散させ、高温において規定量の酸混合物をこの分散体に加えて、ナイロン塩の混合物の溶液を形成し、その溶液で重合を行うことも可能である。

## 【0067】

希望するなら、一価のアミンまたは、好ましくは有機酸を、出発塩混合物またはその水溶液の粘度調整剤として加えることができる。

## 【0068】

本発明に有用な非晶質熱可塑性ポリフェニレンエーテル(PPE)およびポリフェニレンオキシド(PPO)は当技術分野で公知である。PPEホモポリマーはPPOと呼ばれることが多い。このホモポリマーの化学組成は、ポリ(2,6-ジメチル-4,4-フェ

10

20

30

40

50

ニレンエーテル)またはポリ(オキシ-(2-6-ジメチル-4,4-フェニレン)): -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-である。PPEおよびPPOは、(非特許文献5)に詳細に記載されている。PPEおよびPPOはどちらも市販されており、当業者により公知の技術によって容易に調製することもできる。

#### 【0069】

本発明に有用な非晶質熱可塑性耐衝撃性スチレン(HIPS)樹脂は当技術分野で周知である。HIPSは、通常、20%未満のポリブタジエンゴムまたは他の不飽和ゴムをスチレンモノマー中に溶解した後に重合反応を開始することで生成される。ポリスチレンはポリマーの連続相を形成し、ゴム層は、吸蔵されたポリスチレンを有する分離した粒子として存在する。HIPS樹脂は、(非特許文献6)に詳細に記載されている。HIPS樹脂は市販されているし、当業者によって公知の技術で容易に調製することもできる。

10

#### 【0070】

押出成形および射出成形グレードであり、本発明に有用なアクリルの非晶質熱可塑性ポリマーは当技術分野で周知である。非晶質熱可塑性アクリルポリマーには、主要モノマー成分がエステル-アクリレートおよびメタクリレートの2つの種類に属する多くの種類のポリマーが含まれる。非晶質熱可塑性アクリルポリマーは、(非特許文献7)に記載されている。標準的な既存の技術によって射出成形可能となるためには、アクリルの非晶質熱可塑性ポリマーの分子量は、200,000以下となるべきである。非晶質熱可塑性アクリルポリマーは市販されているし、当業者によって公知の技術で容易に調製することもできる。

20

#### 【0071】

本発明に有用なスチレン無水マレイン酸の非晶質熱可塑性コポリマーは当技術分野で周知である。スチレン無水マレイン酸のコポリマーは、スチレンモノマーをより少ない量の無水マレイン酸と反応させることによって生成される。非晶質熱可塑性スチレン無水マレイン酸コポリマーは、(非特許文献8)に詳細に記載されている。これらは市販されているし、当業者によって公知の技術で容易に調製することもできる。

#### 【0072】

本発明に有用な非晶質熱可塑性ポリスルホンは当技術分野で周知である。これは求核置換化学反応によってビスフェノールAと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとから生成される。これは、(非特許文献9)に詳細に記載されている。ポリスルホンは市販されているし、当業者によって公知の技術で容易に調製することもできる。

30

#### 【0073】

本発明に有用な非晶質熱可塑性スチレンアクリロニトリル無水マレイン酸コポリマーおよびスチレンアクリルコポリマーは当技術分野で公知である。これらは市販されているし、当業者によって公知の技術で容易に調製することもできる。

#### 【0074】

非晶質熱可塑性ポリマーは、このようなポリマー中に通常含まれる追加の成分、改質剤、安定剤、および添加剤も含むことができる。

#### 【0075】

スチレンアクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-エチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、およびポリカーボネートのいずれかをポリオキシメチレンに加えるだけで、ポリオキシメチレンの成形収縮が軽減されることに留意されたい。

40

#### 【0076】

(任意の熱可塑性結晶性ポリマー樹脂成分)

熱可塑性ポリマー樹脂の結晶化度は、当業者が容易に利用できるいくつかの技術によって求めることができる。このような技術としては、示差走査熱量測定(DSC)または他の熱的方法によって検出される結晶融点の存在の分析、顕微鏡手段により測定される光複屈折の分析、または結晶状態に典型的なX線回折効果の分析が挙げられる。後述の熱可塑性樹脂は当技術分野では一般に結晶性樹脂と呼ばれるが、これらの熱可塑性樹脂は、実際

50

には部分的にのみ結晶であることが知られており、各熱可塑性樹脂中に存在する結晶化度の分率は、種々の加工条件によってある程度変化しうることに注意されたい。

#### 【0077】

##### (他の成分)

理解すべきことであるが、本発明のブレンドは、ポリアセタール、熱可塑性ポリウレタン、および少なくとも1つの非晶質または半結晶質ポリマー以外に、ポリアセタール成形樹脂中、またはブレンド自体の個々の成分中に一般に使用される他の添加剤、改質剤、および成分を含むことができ、たとえば、安定剤および共安定剤（たとえば、米国特許公報（特許文献3）、米国特許公報（特許文献4）、米国特許公報（特許文献5）、米国特許公報（特許文献6））に開示されるもの、ならびに特に、同時係属中の米国特許公報（特許文献7）および米国特許公報（特許文献8）に開示されるもの（すなわち、ホルムアルデヒド反応性ヒドロキシ基またはホルムアルデヒド反応性窒素基またはその両方を含有する非溶融性ポリマー安定剤、および前記ポリマー安定剤を含有する安定剤混合物）、ならびに米国特許公報（特許文献9）および米国特許公報（特許文献10）に開示されるもの（すなわち、微結晶性または繊維状のセルロース、およびいずれかの種類のセルロースを含有する安定剤混合物）；酸化防止剤（特に、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミドなどのアミド含有酸化防止剤およびそれらの混合物）、エポキシ化合物、離型剤、顔料、着色剤、UV安定剤（特に、ベンゾフェノンおよびベンゾトリアゾールおよびそれらの混合物）、ヒンダードアミン光安定剤（特にトリアジン官能性を有するもの）、強化剤、核剤（タルクおよび窒化ホウ素など）、ガラス、無機物、潤滑剤（シリコン油など）、繊維（ガラス繊維およびポリテトラフルオロエチレン繊維など）、補強剤、および充填剤を含むことができる。一部の含量および着色剤は、それ自体がポリアセタール組成物の安定性に悪影響を与えることがあるが、物理的性質は比較的影響を受けずに維持されることも理解すべきである。

#### 【0078】

ポリアセタールポリマーは、ポリアセタールを不安定化させることが知られている化合物または不純物によって容易に不安定化することがある。したがって、本発明のブレンド中にこれらの成分または不純物が存在しても、ブレンドの靱性および伸張特性には大きな影響は生じないと推測されるが、酸化または熱安定性などの最大限の安定性がブレンドに望まれる場合は、ブレンドの成分、ならびにあらゆる添加剤、改質剤、または他の成分は、このような不安定化化合物または不純物を実質的に含有しないことが推奨される。特に、エステルでキャップされたまたは部分的にエステルでキャップされたポリアセタールホモポリマーを含有するブレンドの場合、ブレンドの個々の成分、および他の成分/添加剤/改質剤中の塩基性材料の量が減少すると安定性が増加する。さらに注意すべきであるが、実質的にすべてがエーテルでキャップされているポリアセタールコポリマーまたはホモポリマーは、より高い濃度の塩基性材料を許容でき、エステルでキャップされたまたは部分的にエステルでキャップされたポリアセタールホモポリマーで生じうるようには安定性が低下しない。さらに、この場合も安定性を最大限にしながら、物理的性質の維持を考慮しない場合は、ホモポリマーまたはコポリマーのいずれかのポリアセタールを含有するブレンドは、ブレンドの個々の成分、および他の成分/添加剤/改質剤中の酸性またはイオン性の不純物量が減少すると、安定性が増加する。

#### 【0079】

##### (追加層成分)

一般に、本発明の基材は、塗料、熱可塑性エラストマー、接着剤などをコーティングしたりオーバーモールドしたりすることができる。

#### 【0080】

前述したように、少なくとも1つの非晶質または半結晶質の熱可塑性でありおそらくは熱可塑性であるポリウレタンエラストマーが、基材の表面上または表面付近に存在し分散しているため、少なくとも1つの追加の不連続または共連続の層の基材への接着が促進される。

## 【0081】

オーバーモルディングに好適な材料の例としては、極性材料および非極性材料の両方が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このような非極性材料としては、熱可塑性オレフィン（TPO）、クレイトン（Kraton）（登録商標）、熱可塑性エラストマー（TPE-S）、ポリエチレン、およびポリプロピレンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。このような極性材料としては、熱可塑性ポリウレタン（TPU）、サーリン（Surllyn）（登録商標）、ハイトレル（Hytrel）（登録商標）、および極性オレフィンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0082】

印刷／塗装に好適な材料の例としては、溶剤（solvent）、水性ラテックス、エポキシ、ウレタン、粉末コーティングアクリル（powder coating acrylic）などを挙げることができる。

## 【0083】

接着に好適な材料の例としては、溶剤系接着剤（solvent-based glues）、ラテックス、エポキシ、強力接着剤（super glue）などが挙げられる。

## 【0084】

種々の従来方法を使用して、少なくとも1つの追加層を基材に接着することができ、たとえば、湿式塗装、粉末コーティング、2ショット成形、インサート成形、同時押出成形、接着、および金属化を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0085】

湿式塗装法では、水性塗料または溶剤系塗料のいずれかが使用され、吹き付け、はけ塗りなどの当技術分野で公知の方法により適用される。

## 【0086】

流動床または静電流動床中への浸漬、あるいは静電塗装などの当技術分野で周知の粉末コーティング法は、微粉碎された乾燥固体樹脂状粉末を使用し、これらは塗料または他のプラスチックであってよく、基材表面上に付着させ、続いて高温で硬化／溶融させることができる。

## 【0087】

2ショット成形法は当技術分野で周知であり、典型的には、2ショット射出成形機の第1のバレルからの基材材料をキャビティの一部に充填し、続いて型を開けて回転させるかまたはスライダーを開放してキャビティを変更して、型を再び閉じた後、この新しいキャビティに第2のバレルからの層材料を充填することで行われる。

## 【0088】

インサート成形法は当技術分野で周知であり、従来の成形機を使用することができ、成形された部品が、手作業または自動で別の型に挿入され、ここで層材料が基材の「表面」または周囲で成形される（この技術は、2つのステップの間で型から部品を取り出す必要があり、上記方法では、部品は2ショットの間で部品は取り出されない）。

## 【0089】

同時押出成形法は、当業者には周知であり、フィルム、シート、異形材、管材料、電線被覆、および押出コーティングの押出成形が可能である。

## 【0090】

接着は、手作業および／または機械的な方法などの当技術分野で公知のあらゆる方法で実施することができる。

## 【0091】

金属化法としては、当技術分野で周知の方法が挙げられ、たとえば、限定するものではないが、種々の層の堆積に化学的方法と電気化学的方法を組み合わせるクロムめっきなどの電気めっきなどが挙げられる。

## 【0092】

（製造方法）



本発明のブレンドは、個々の成分のペレットまたは他の同様の物品を互いに混転または混合し、続いて強力混合装置中で混合物を密接に溶融混合することによって製造されることが好ましい。言い換えると、成分は、互いにまたは個別に混合し溶融混合することができる。成形装置中で十分な混合を行えるのであれば、それぞれの個々の成分のペレットを成形装置中で溶融し混合することによってブレンドを製造することも可能である。

#### 【0093】

ブレンドの製造に使用される方法とは無関係に、個々の成分の軟化点より高温であるがポリマーブレンド成分の有意な分解が起こる温度よりも低温において、高剪断が得られるあらゆる強力混合装置で溶融混合を行うべきである。このような装置の例としては、ゴム用ロール機、「バンバリー (Banbury)」および「ブラベンダー (Brabender)」ミキサーなどの密閉式ミキサー、外部加熱されるまたは摩擦によって加熱されるキャビティを有する単刃または多刃密閉式ミキサー、「コニーダー (Kokneader)」、「ファレル連続ミキサー (Farrell Continuous Mixers)」などのマルチバレルミキサー、射出成形機、一軸スクリュウおよび二軸スクリュウの両方、同方向回転および逆回転の両方の押出機が挙げられる。これらの装置は、単独で使用することができるし、スタティックミキサー、混練トービード、および/または内圧および/または混合の強さを増加させるための種々の装置、たとえばこの目的で設計された弁、ゲート、またはスクリュウと併用することもできる。最大の効率、一貫性、および均一性で密接な混合が行われる混合装置を使用することが好ましい。したがって、連続装置が好ましく、二軸スクリュウ押出機、特に逆ピッチ要素および混連要素などの高強度混合区域が組み込まれた二軸スクリュウ押出機が特に好ましい。

#### 【0094】

一般に、ブレンドが製造される温度は、ポリアセタールが溶融加工される温度である。ポリアセタール組成物は通常 170 ~ 260 で溶融し、185 ~ 240 がより好ましく、200 ~ 230 が最も好ましい。処理量が補償されるように調整され、溶融しない生成物または分解生成物が生成しないのであれば、170 未満または 260 を超える溶融加工温度も可能である。

#### 【0095】

本発明のブレンドから製造される成形物品は、圧縮成形、射出成形、押出成形、ブロー成形、溶融紡糸、および熱成形などの一般的な方法のいずれかによって製造することができる。射出成形が特に好ましい。成形物品の例としては、シート、異形材、棒材、フィルム、フィラメント、繊維、ストラップ、テープ、管材料、およびパイプが挙げられる。このような成形物品は、配向、延伸、コーティング、アニーリング、塗装、積層、およびめっきによって後処理することができる。本発明の物品は研磨および再成形を行うことができる。

#### 【0096】

一般に、成形物品の製造に使用される条件は、溶融配合で前述した条件と同様である。より詳細には、溶融温度および滞留時間は、組成物の有意な分解が起こる点まで使用することができる。

#### 【0097】

好ましくは、溶融温度は約 170 ~ 250 、より好ましくは約 185 ~ 240 、最も好ましくは約 200 ~ 230 である。一般に型温は 10 ~ 120 、好ましくは 10 ~ 100 であり、最も好ましくは型温は約 50 ~ 90 である。一般に、溶融物の全滞留時間は約 3 ~ 15 分であり、高品質の成形物品が得られる短い時間が好ましい。溶融物の全滞留時間が長すぎる場合は、種々の相の分解および/または合体が生じうる。例として、本明細書で後述するアイゾッド (Izod) 試験に使用される標準的な厚さ 0.32 cm (1/8 インチ) 試験片は、他に明記しない限りは、6 オンスのバンドーン (Van Dorn) 往復スクリュウ射出成形機、モデル 150-RS-3 (オハイオ州クリーブランドのバンドーン・コーポレーション (Van Dorn Corporation, Cleveland OH)) で、シリンダー温度設定 180 ~ 210

の間、型温 60、背圧 0.3 MPa (50 psi)、スクリー速度 120 rpm、25 秒射出 / 30 秒保持の間のサイクル、ラム速度約 0.5 ~ 2 秒、成形圧 8 ~ 14 kpsi、および一般目的のスクリーを使用して作製した。溶融物の全滞留時間は約 5 分間であると推測された。試料は、成形から試験までの間に少なくとも 3 日間静置した。

#### 【実施例】

##### 【0098】

以下の実施例において本発明をさらに規定するが、これらの中のすべての部およびパーセント値は重量を基準にしている。これらの実施例は、本発明の好ましい実施態様を示すものであるが、単に説明の目的で与えられているものと理解されたい。以上の議論およびこれらの実施例から、当業者であれば、本発明の本質的な性質を見極めることができ、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、種々の使用および条件に適合させるために本発明の種々の変形および変更を行うことができる。

10

##### 【0099】

一般に、塗料 / 印刷層の接着係数は、クロスハッチ塗料接着試験で求めた。

##### 【0100】

通常は、クロスハッチ接着試験 (DIN EN ISO 2409、および ASTM - D 3359 - 83、方法 B の修正版) を実施し、そのために基材を作製し、続いて塗料をコーティングした。刃の付いた装置 (たとえば、ガードコ・コーポレーション (Guardco Corporation) 製造のガードコ (Guardco) (登録商標) モデル P - A - T カッター・ブレード (Model P - A - T Cutter Blades)) を使用して 90° の角度で 2 回切ることによって、100 個の小さな正方形 (約 1 / 16 インチ x 1 / 16 インチ) を、接着した層に切り込んだ。切れ目の深さを注意深く監視し、接着した層のみを切れ目が貫通し、基材中に有意な深さまでは切れ目が届かないようにした。次に、パーマセル 99 テープ (Permacelel 99 Tape) (ニュージャージー州ニューブランズウィックのパーマセル・コーポレーション (Permacelel Corporation, New Brunswick, NJ) 製造) などの好適なテープを、コーティングした基材上の正方形が切り込まれた領域の上に適用して、評価する全領域を覆った。次に、テープを除去し、テープの除去による塗料の剥離の程度を評価した。接着試験結果の分類において、ASTM D 3359 試験の修正を行った。本発明による試験では、剥離が全く起こらなかった試料を分類するために値「0」を使用し、したがってこれが最高レベルの接着を示しており、一方、65% を超える剥離が見られた場合に値「5」を割り当てた。この通常の ASTM の評価付けと逆の評価付けを、これ以外は同一の ISO 法と関連付けた。

20

30

##### 【0101】

##### (実施例 1)

表 1 に記載の試料タイプに記載される組成を有する基材を作製した。場合によっては、同じ組成を有する複数の基材を作製し、接着した層として塗料 K を使用して 2 回試験を行った。前述のクロスハッチ法を使用して基材を試験した。結果は、試料タイプ 1 ~ 22 の基材が、表面に適用した塗料層を有することができることを示しており、基材と接着された層との間に接着力が存在した。

40

##### 【0102】

表 1 は、試料 1 ~ 22 の濃縮物中の各成分の重量%、および各塗料 (すなわち塗料 B および塗料 K) のクロスハッチ試験結果を示している。この表において、COMPAT は相溶化剤を意味し、CONC は濃縮物を意味し、測定しなかったものは n.m. で表している。10% 濃縮物をすべての組成物に加えた。表 1 は、試料 18 ~ 20 において、濃縮物中の POM がタイプ 4 であり、他のすべての試料のように押出機側面から供給するのではなく押出機後部から供給したことを示している。表 1 の 3 つの比較例は 100% POM (濃縮物なし)。

##### 【0103】

表 1 において、塗料 K の列でアスタリスク (\*) の付いた値は、棒形に成形した 2 組の

50

試料について2つの異なる時間で測定したことを示している。これら2組の試料のそれぞれについて、3～5セットのクロスハッチ試験を行った。2回行ったこれらの試験は、試料14、16、および17に見られるように、Kの列に2つの値で示している。

【0104】

【表1】

表 1

試料	CONC中の%POM	CONC中のPOMの種類	CONC中の%COMPAT	CONC中のCOMPATの種類	CONC中の他の成分の%	CONC中の他の成分の種類	POMマトリックスへの添加	塗料 B	塗料 K
1(比較例)	-	-	-	-	-	-	タイプ1	5	n.m.
2(比較例)	-	-	-	-	-	-	タイプ2	5	n.m.
3(比較例)	-	-	-	-	-	-	タイプ3	n.m.	2
4	40	タイプ4	10	タイプ(i)	50	タイプa	タイプ2	5	1
5	40	タイプ4	10	タイプ(i)	50	タイプb	タイプ2	5	1
6	40	タイプ4	10	タイプ(i)	50	タイプc	タイプ2	5	1
7	40	タイプ4	10	タイプ(i)	50	タイプd		5	1
8	40	タイプ4	40	タイプ(i)	20	タイプc	タイプ1	5	0
9	40	タイプ4	40	タイプ(i)	20	タイプc	タイプ1	5	n.m.
10	40	タイプ4	10	タイプ(i)	50	タイプc	タイプ1	5	1
11	40	タイプ4	10	タイプ(i)	50	タイプc	タイプ1	5	n.m.
12	40	タイプ5	10	タイプ(i)	50	タイプd	タイプ5	0	n.m.
13	30	タイプ5	-	-	70	タイプe	タイプ5	1	n.m.
14	30	タイプ4	-	-	70	タイプe	タイプ1	n.m.	2,1*
15	10	タイプ2	30	タイプ(i)	60	タイプf	タイプ2	5	1
16	10	タイプ4	10	タイプ(i)	80	タイプf	タイプ1	n.m.	1,0*
17	10	タイプ2	10	タイプ(i)	80	タイプf	タイプ1	n.m.	2,0*
18	10	タイプ4RF	10	タイプ(i)	80	タイプb	タイプ2	n.m.	0
19	10	タイプ4RF	10	タイプ(i)	80	タイプf	タイプ2	n.m.	1
20	10	タイプ4RF	10	タイプ(i)	80	タイプa	タイプ2	n.m.	0
21	10	タイプ4	10	タイプ(i)	80	タイプa	タイプ2	n.m.	1
22	10	タイプ5	30	タイプ(i)	60	タイプf	タイプ5	1	n.m.

【0105】

(ポリアセタル成分)

タイプ 1 - 有核ポリアセタールホモポリマー (MW = 38,000)。

タイプ 2 - ポリアセタールホモポリマー (MW = 65,000)。

タイプ 3 - ポリアセタールホモポリマー (MW = 38,000)。

タイプ 4 - 4.5%のエチレンオキシド基を有するポリアセタールコポリマー (MN = 22,000)。

タイプ 5 - UVパッケージを有するポリアセタールホモポリマー (MW = 65,000)。

#### 【0106】

(相溶化剤成分)

タイプ (i) - ブチレンアジペートソフトセグメントおよび 4,4'-メチレンビスフェニルイソシアネートを有する熱可塑性ポリウレタン。 10

タイプ (ii) - ポリカプロラクトン (MW = 37,000)

#### 【0107】

(他の成分)

タイプ a - 41%のPBTハードセグメント / 59%のエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドソフトセグメント。

タイプ b - a ポリメタクリル酸メチル / メタクリル酸 98 / 2 (MW = 35,000)

タイプ c - ポリメタクリル酸メチル / メタクリル酸 98 / 2 (MW = 8000)。

タイプ d 融点 154 のナイロン 66 / 610 / 6 (Mn = 40,000)。

タイプ e - ポリカプロラクトン (MW = 37,000)

20

タイプ f - 押出成形グレード ABS (メルトフロー = 3.9)

#### 【0108】

(接着性を試験した塗料)

タイプ B - ラスト・オレウム・ハード・ハット (Rust-oleum Hard Hat)、スプレー、仕上 ACABADO セイフティ・ブルー V2124 (finish ACABADO safety blue V2124)

タイプ K - タミヤ・ヨーロッパ (Tamiya Europe GmbH) の TS-5 オリーブ・ドラブ (Olive Drab)

#### 【手続補正書】

【提出日】平成16年12月16日 (2004.12.16)

#### 【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】

(a) ポリアセタールポリマーマトリックスを形成するステップと、

(b) 濃縮物を前記ポリアセタールマトリックスに加えるステップであって、前記濃縮物が、0重量%～40重量%の熱可塑性ポリウレタンと20重量%～80重量%の少なくとも1種の非晶質または半結晶質のポリマーとをポリアセタール中に含む、ステップと、

(c) 基材を成形するステップであって、(a) + (b) の全重量を基準にして成分 (a) が 85～98重量%で存在し、成分 (b) が 2～15重量%で存在するステップとを含む基材の製造方法。

【請求項2】

前記ポリアセタールポリマーが、約10,000～約100,000の範囲の数平均分子量を有する分枝状または線状のポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記ポリアセタールポリマーがホモポリマー、コポリマー、またはそれらの混合物であ

ることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ホモポリマーが、エステルまたはエーテルから選択される基によってエンドキャップされている末端水酸基を有することを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記エステル基がアセート基であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記エーテル基がメトキシ基であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ポリアセタールマトリックスが、少なくとも 1 種の安定剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記濃縮物が少なくとも 1 種のペレットの形態であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つの非晶質または半結晶質のポリマーが、スチレンアクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂で強化されたスチレンアクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル - エチレン - プロピレン - スチレン樹脂で強化されたスチレンアクリロニトリルコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステル - ポリエーテルコポリマー、ポリアリーレート (polyarylates)、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンエーテル、耐衝撃性スチレン樹脂、アクリルポリマー、イミド化アクリル樹脂 (imidized acrylic resins)、スチレン無水マレイン酸コポリマー、ポリスルホン、スチレンアクリロニトリル無水マレイン酸樹脂、スチレンアクリルコポリマー、およびそれらの誘導体からなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つの非晶質または半結晶質のポリマーが、スチレンアクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂、アクリロニトリル - エチレン - プロピレン - スチレン樹脂、およびポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステル - ポリエーテルコポリマーからなる群より選択されることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記基材が、押出成形および射出成形からなる群より選択される方法を使用して成形され得ることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

(i) 請求項 1 に記載の基材を形成するステップと、

(ii) 少なくとも 1 つの追加層を前記基材に接着するステップと

を含むことを特徴とする物品の製造方法。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの追加層が、熱可塑性オレフィン、熱可塑性エラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、熱可塑性ポリウレタン、極性オレフィン、溶剤 (solvent)、水性ラテックス、エポキシ、ウレタン、粉末コーティングアクリル (powder coating acrylic)、溶剤系接着剤 (solvent-based glues)、ラテックス、エポキシ、塗料、印刷インク、および強力接着剤 (super glue) であることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記少なくとも 1 つの追加層が不連続であることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記少なくとも 1 つの追加層が共連続 (co-continuous) であることを特

徴とする請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 2 に記載の方法により製造されたことを特徴とする物品。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.  
PCT/US 03/40627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J3/22 C08L59/00		
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) IPC 7 C08J C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/96471 A (DU PONT) 20 December 2001 (2001-12-20)	1-8, 11
Y	page 4, line 11 -page 7, line 19; claims; examples page 10, line 15 -page 13, line 28	9, 10, 12-15
Y	EP 0 117 664 A (DU PONT) 5 September 1984 (1984-09-05)	12-15
X	page 5, line 15 -page 6, line 28 page 21, line 31 -page 22, line 16; claim 40	16
X	US 2002/115790 A1 (DOKI MAKOTO ET AL) 22 August 2002 (2002-08-22) paragraph '0005! - paragraph '0013! paragraph '0027! - paragraph '0035! paragraph '0037! - paragraph '0048!; claims	1-11
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *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  12 May 2004		Date of mailing of the international search report  28/05/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Otegui Rebollo, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No.  
PCT/US 03/40627

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/28510 A (DU PONT ;SHINOHARA KENICHI (JP)) 19 September 1996 (1996-09-19) page 2, line 24-29 page 4, line 18-24 page 6, line 22-31 page 8, line 4-13; claims; examples 3,4,8,12,15,19	1-8,11
X	WO 98/12259 A (DU PONT) 26 March 1998 (1998-03-26)	1-8,11
Y	page 2, line 9 -page 4, line 36  page 6, line 34 -page 8, line 3; claim 8	9,10, 12-15
Y	WO 99/50351 A (PLACHETTA CHRISTOPH ;BASF AG (DE); RIEGER PETER (DE)) 7 October 1999 (1999-10-07)	9,10, 12-15
X	page 2, line 6-20 page 11, line 32 -page 17, line 22; claims	16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 295 (C-0957), 30 June 1992 (1992-06-30) & JP 04 077528 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 11 March 1992 (1992-03-11) abstract	1-9,11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/US 03/40627

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0196471	A	20-12-2001	US 6433106 B1 AU 6818601 A CN 1434840 T EP 1287070 A2 JP 2004503647 T WO 0196471 A2	13-08-2002 24-12-2001 06-08-2003 05-03-2003 05-02-2004 20-12-2001
EP 0117664	A	05-09-1984	CA 1341215 C DE 3476551 D1 EP 0117664 A1 JP 1763533 C JP 3075574 B JP 59155452 A US 5286807 A	24-04-2001 09-03-1989 05-09-1984 28-05-1993 02-12-1991 04-09-1984 15-02-1994
US 2002115790	A1	22-08-2002	JP 2002194178 A	10-07-2002
WO 9628510	A	19-09-1996	JP 3315020 B2 JP 8245857 A AT 178632 T CA 2215168 A1 CN 1178544 A ,B DE 69602018 D1 DE 69602018 T2 EP 0815169 A1 WO 9628510 A1 US 5824742 A	19-08-2002 24-09-1996 15-04-1999 19-09-1996 08-04-1998 12-05-1999 11-11-1999 07-01-1998 19-09-1996 20-10-1998
WO 9812259	A	26-03-1998	US 6031039 A DE 69726299 D1 EP 0927228 A1 JP 2002514234 T KR 2000036183 A WO 9812259 A1 TW 496887 B	29-02-2000 24-12-2003 07-07-1999 14-05-2002 26-06-2000 26-03-1998 01-08-2002
WO 9950351	A	07-10-1999	DE 19814263 A1 WO 9950351 A1 EP 1080151 A1	07-10-1999 07-10-1999 07-03-2001
JP 04077528	A	11-03-1992	JP 2109312 C JP 8009686 B	21-11-1996 31-01-1996

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/00	(2006.01)	C 0 8 L 59/00	
C 0 8 L 75/04	(2006.01)	C 0 8 L 101:00	
		C 0 8 L 75:04	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, 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, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 エドモンド アーサー フレックスマン  
 アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア州 ウィルミントン クレストフィールド ロード 1  
 0

(72) 発明者 ステファン グロイリッヒ  
 スイス シーエイチ - 1 2 1 8 ル グラン サコネックス ル ソネックス 1 9

(72) 発明者 キンバリー エル . リッチマン  
 アメリカ合衆国 6 3 1 1 6 ミズーリ州 セントルイス フェーデラー プレイス 3 8 0 0

F ターム(参考) 4F070 AA06 AA32 AA42 AA52 AA53 AA54 FA03 FB03 FC05  
 4F100 AK03B AK04B AK07B AK12A AK12J AK27A AK27J AK41B AK43A AK45A  
 AK46A AK46B AK51B AK54A AK55A AK64A AK64J AK74A AL01A AL04A  
 AL09B CB00 EH46B EJ52 JA07A JK06 JL11 YY00A  
 4J002 AB014 BC042 BC062 BC072 BG002 BG072 BN152 CB001 CF002 CF102  
 CF162 CG012 CG022 CH072 CK023 CL002 FD034 FD040 FD070 GC00  
 GN00  
 4J040 EC001 JA02 JA03 MA10 PA11