

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-107000

(P2007-107000A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
C08J	5/04	(2006.01)	C08J	5/04	CEZ	4F072
C08F	2/38	(2006.01)	C08F	2/38		4J011
C08F	2/44	(2006.01)	C08F	2/44	A	

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-277186 (P2006-277186)	(71) 出願人	590002035
(22) 出願日	平成18年10月11日 (2006.10.11)		ローム アンド ハース カンパニー
(31) 優先権主張番号	60/725957		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(32) 優先日	平成17年10月12日 (2005.10.12)		アメリカ合衆国 19106-2399
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
			ンディペンデンス モール ウェスト 1
			00
		(74) 代理人	100117570
			弁理士 近藤 実
		(74) 代理人	100112586
			弁理士 橋本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】複合材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】ホルムアルデヒド非含有の硬化したバインダー組成物を含有する複合材料が開示されている。ホルムアルデヒド非含有のバインダー組成物を含有する複合材料の製造方法および使用方法も開示されている。複合材料は、(a) 繊維、スライバー、チップおよびその組み合わせから選択される基体物質；および

(b) 40重量%以下の硬化したバインダー組成物(該硬化したバインダー組成物が、(i) (メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン、およびその誘導体の少なくとも1つを含む成分A；(ii) 式 $R^b - Si - (OR^a)_3$ の少なくとも1つの有機シランモノマーを含む成分B；および(iii) 少なくとも1つの連鎖移動剤を含む成分Cから、フリーラジカル重合により製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物から製造される)：を含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 繊維、スライバー、チップおよびその組み合わせから選択される基体物質；および

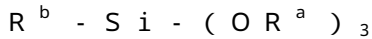
(b) 硬化したバインダー組成物；

を含む複合材料であって、

該硬化したバインダー組成物が、

(i) (メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン、およびその誘導体の少なくとも 1 つを含む成分 A；

(ii) 式



(式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよび tert-ブチルから選択され； R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される)

の少なくとも 1 つの有機シランモノマーを含む成分 B；および

(iii) 少なくとも 1 つの連鎖移動剤を含む成分 C；

から、フリーラジカル重合により製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物から製造され；

該複合材料は、40 重量%以下の硬化したバインダー組成物を含み；ただし、硬化したバインダー組成物は 1 重量% (固形分基準) 未満の重合可能な不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含み；かつ未硬化バインダー組成物は 0.5 重量% (固形分基準) 未満のコロイド状シリカを含有する；

複合材料。

【請求項 2】

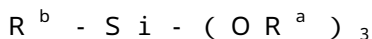
複合材料が、(a) 繊維、スライバー、チップおよびその組み合わせから選択される基体物質；および

(b) 硬化したバインダー組成物を含み；

該硬化したバインダー組成物が

(i) (メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン、およびその誘導体の少なくとも 1 つを含む成分 A；

(ii) 式



(式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよび tert-ブチルから選択され； R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される)

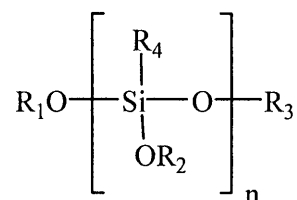
の少なくとも 1 つの有機シランモノマーを含む成分 B；および

(iii) 少なくとも 1 つの連鎖移動剤を含む成分 C；

から、フリーラジカル重合により製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物から製造され；

該複合材料が、40 重量%以下の硬化したバインダー組成物を含み；ただし、硬化したバインダー組成物は 1 重量% (固形分基準) 未満の重合可能な不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含み；未硬化バインダー組成物は 0.5 重量% (固形分基準) 未満のコロイド状シリカを含有し；かつ硬化したバインダー組成物は、式：

【化 1】



(式中、 n は2～10の整数であり； R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であるか、または異なってもよく、かつ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基から選択することができ；各 R_2 および R_4 は、各繰り返し単位について、それぞれ同一であっても、異なってもよい)の有機シランモノマー由来の単位を含有しない；請求項1記載の複合材料。

10

【請求項3】

成分Aが、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、またはイソブチルメタクリレートおよびその組み合わせから選択される請求項1記載の複合材料。

【請求項4】

成分Bが、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよびその組み合わせから選択される請求項1記載の複合材料。

20

【請求項5】

成分Cが、 n -ドデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸ブチルから選択される請求項1記載の複合材料。

【請求項6】

請求項1記載の複合材料を含む生成物。

【請求項7】

生成物がチップボード、ファイバーボード、自動車内装用内張、断熱材およびファイバーウェブから選択される、請求項6記載の生成物。

30

【請求項8】

生成物が、断熱材、屋根材または床材用強化マット、ロービング、プリント回路板のためのマイクロガラス系基体物質、バッテリーセパレータのためのマイクロガラス系基体物質、フィルターストック、テープストック、セメントまたは非セメント質石造コーティングのための強化スクリム、天井タイル、セルロース系屋根瓦、ウインドウトリートメントおよび壁装材から選択される請求項6記載の生成物。

【請求項9】

複合材料を製造する方法であって

(a)(i)(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレンおよびその誘導体の少なくとも1つを含む成分A；

40

(ii)式：



(式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよびtert-ブチルから選択され； R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される)の少なくとも1つのシランモノマーを含む成分B；および

(iii)少なくとも1つの連鎖移動剤を含む成分C；

から製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物を提供し；

(b)繊維、スライバー、チップ、およびその組み合わせから選択される基体物質を提供し；

50

(c) 基体物質を未硬化バインダー組成物で処理し；および

(d) 未硬化バインダー組成物を硬化させること；

を含み；

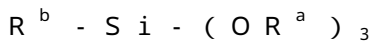
該複合材料が40重量%以下の硬化したバインダー組成物を含み；ただし硬化したバインダー組成物は1重量%（固形分基準）未満の重合可能な不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含み、かつ未硬化バインダー組成物は0.5重量%（固形分基準）未満のコロイド状シリカを含有する；

複合材料を製造する方法。

【請求項10】

方法が、(a)(i)(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン、およびその誘導体の少なくとも1つを含む成分A；

(ii)式：



（式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよびtert-ブチルから選択され； R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される）の少なくとも1つのシランモノマーを含む成分B；および

(iii)少なくとも1つの連鎖移動剤を含む成分C；

から製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物を提供し；

(b) 繊維、スライバー、チップ、およびその組み合わせから選択される基体物質を提供し；

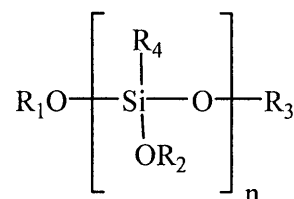
(c) 基体物質を未硬化バインダー組成物で処理し；および

(d) 未硬化バインダー組成物を硬化させること；

を含み；

該複合材料が40重量%以下の硬化したバインダー組成物を含み；ただし硬化したバインダー組成物は1重量%（固形分基準）未満の重合可能な不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含み；未硬化バインダー組成物は0.5重量%（固形分基準）未満のコロイド状シリカを含有し；かつ硬化したバインダー組成物は、式：

【化2】



（式中、 n は2～10の整数であり； R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、かつ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基から選択することができ；各 R_2 および R_4 は、各繰返し単位について、同一であっても、異なってもよい）の有機シランモノマー由来の単位を含有しない；

請求項9記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合材料およびその製造方法に関する。特に、本発明は、ホルムアルデヒド非含有のバインダー組成物を用いた複合材料および前記材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

複合材料、例えば繊維構造体（例えば、不織繊維断熱材）および成型品（例えば、ファイバーボードおよびチップボード）の製造は、通常、フェノール-ホルムアルデヒド（P

10

20

30

40

50

F) 樹脂または尿素でエクステンドされたフェノール - ホルムアルデヒド樹脂 (PFU) を用いて製造される。

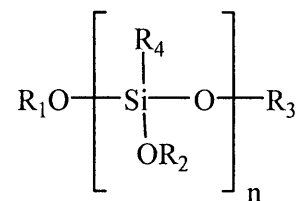
【0003】

PFまたはPFU樹脂の使用に関して考えられる一つの問題は、樹脂の製造中、樹脂を含む複合材料の製造中および複合材料のその後の使用中のホルムアルデヒド放出の可能性である。

【0004】

PFまたはPFU樹脂の一つの代替物は、米国特許出願公開番号2005/0165154 (Kosugeら) において開示されている。Kosugeらは、耐熱性繊維およびシロキサンポリマーを含む複合体を開示しており、ここにおいて、このシロキサンポリマーは、耐熱性繊維およびシロキサンポリマーを含む複合材料を開示しており、ここにおいて、このシロキサンポリマーは、次の式：

【化1】



(式中、nは2～10の整数であり；R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基から選択することができ；各R₂およびR₄は各繰り返し単位について同一であっても、異なってもよい)

のシロキサン化合物のポリ縮合により得ることができる架橋したシロキサンポリマーを含む。

【0005】

PFまたはPFU樹脂の別の代替物は、日本国特許公開番号JP602336433A (Masujiら) において開示されている。Masujiらは、必須成分としてシラン化合物、重合可能な不飽和カルボン酸およびアクリル酸エステルの乳化共重合により製造されるコポリマーの水性分散物を含むバインダー組成物を開示している。

【0006】

PFまたはPFU樹脂のもう一つ別の代替物は、日本国特許公開番号JP60155762Aに開示されている。出願者らは、水性コポリマー分散物および水性コロイド状シリカを含有する組成物を開示し；ここにおいて、水性コポリマー分散物は、(a)分子中に重合性不飽和基およびSiと直接結合した加水分解可能な基を有する、0.1～40重量%の有機シリコンモノマー；(b)C₁ - C₁₈アルキル基を有する1～30重量%の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；および(c)0～40重量%の他の重合可能なモノマーからなるモノマー混合物の乳化重合により製造される。

【特許文献1】米国特許出願公開番号2005/0165154号明細書

【特許文献2】特開昭60-2336433号公報

【特許文献3】特開昭60-155762号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

にもかかわらず、ホルムアルデヒド非含有である新規複合材料および新規のホルムアルデヒド非含有のバインダー組成物を用いてこのような複合材料を製造する新規方法を特定する必要がある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

本発明の一つの態様において、(a) 繊維、スライバー、チップおよびその組み合わせから選択される基体物質；および

(b) 硬化したバインダー組成物：を含む複合材料であって、該硬化したバインダー組成物が (i) (メタ) アクリル酸アルキルエステル、スチレン、およびその誘導体の少なくとも1つを含む成分 A；(ii) 式



(式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよび tert-ブチルから選択され； R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される) の少なくとも1つの有機シランモノマーを含む成分 B；および (iii) 少なくとも1つの連鎖移動剤を含む成分 C：からフリーラジカル重合により製造されるバインダーコポリマーを含む、未硬化バインダー組成物から製造され；ここにおいて、該複合材料は 40 重量% 以下の硬化したバインダー組成物を含み；ただし、硬化したバインダー組成物は 1 重量% (固形分基準) 未満の重合性不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含み；かつ未硬化バインダー組成物は 0.5 重量% (固形分基準) 未満のコロイド状シリカを含有する：複合材料を提供する。

10

【 0 0 0 9 】

本発明のもう一つ別の態様において、本発明の複合材料を含む生成物が提供される。

【 0 0 1 0 】

本発明のもう一つ別の態様において、複合材料を製造する方法であって：

20

(a) (i) (メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸アルキルエステル誘導体、スチレンおよびスチレン誘導体から選択される少なくとも1つモノマーを含む成分 A；(ii) 式：



(式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよび tert-ブチルから選択され； R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される) の少なくとも1つのシランモノマーを含む成分 B；および (iii) 少なくとも1つの連鎖移動剤を含む成分 C からフリーラジカル重合により製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物を提供し；(b) 繊維、スライバー、チップ、およびその組み合わせから選択される基体物質を提供し；(c) 基体物質を未硬化バインダー組成物で処理し；および (d) 未硬化バインダー組成物を硬化させることを含み；ここにおいて、前記複合材料は 40 重量% の硬化したバインダー組成物を含み；ただし、硬化したバインダー組成物は < 1 重量% (固形分基準) の重合可能な不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含み、かつ未硬化バインダー組成物は < 0.5 重量% (固形分基準) のコロイド状シリカを含有する：複合材料の製造方法が提供される。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられる場合、「エマルジョンコポリマー」なる用語は、少なくとも2つの異なるモノマーの水性媒体中での乳化重合により製造されるポリマーである。

40

【 0 0 1 2 】

ポリマーのガラス転移温度 T_g は、硬質ガラス状態から流体またはゴム状態へポリマーが移行する温度である。ポリマーの T_g は、Fox 式を用いて計算される。例えば、 T_g 、Fox、Bull. Am. Phys. Soc.、第1巻、第3号、123 ページ (1956) 参照。

【 0 0 1 3 】

本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられる場合、「コポリマー」なる用語は、少なくとも2つの異なるモノマーを用いて製造されるポリマーである。

【 0 0 1 4 】

本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられる場合、「硬化」なる用語は、

50

例えば、共有化学反応（例えば、架橋）、イオン性相互作用またはクラスター化、基体物質への改善された接着性、相変換および転相、水素結合、およびその組み合わせによる、未硬化バインダー組成物の性質を変えるために十分な化学的または形態学的変化を意味する。

【0015】

本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられる場合、「水性」なる用語は、水、ならびに実質的に水および水混和性溶媒からなる混合物を意味する。

【0016】

本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられる場合、「ホルムアルデヒド非含有」なる用語は、実質的にホルムアルデヒドを含まず、乾燥および/または硬化の間に実質的な量のホルムアルデヒドを遊離させない組成物を意味する。典型的には、ホルムアルデヒド非含有の組成物中には、組成物の重量基準で、1 ppm未満のホルムアルデヒドが存在する。

【0017】

本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられる「(メタ)アクリル」なる用語は、メタクリルおよびアクリルの両方を包含する。

【0018】

本発明のいくつかの具体例において、複合材料は、0.5～40重量%、あるいは1～40重量%、あるいは1～30重量%、あるいは1～20重量%、あるいは2～15重量%の硬化したバインダー組成物を含む。

【0019】

本発明のいくつかの具体例において、基体物質は、繊維、スライバー、チップおよびその組み合わせから選択される。これらの具体例のいくつかの態様において、基体物質は「耐熱性」である。本明細書および添付の特許請求の範囲において基体物質に関連して用いられる「耐熱性」なる用語は、基体物質が、100、あるいは120、あるいは100～350の温度に；少なくとも3秒間；あるいは少なくとも30分間さらされることにより実質的に影響を受けないことを意味する。

【0020】

本発明のいくつかの具体例において、基体物質は繊維である。これらの具体例のいくつかの態様において、繊維は、天然繊維（例えば、サイザル麻、黄麻、大麻、亜麻、綿、ココナツ繊維、バナナ繊維）；動物繊維（例えば、羊毛、毛）；プラスチック繊維（例えば、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維）；ガラス繊維；ガラスウール；鉱物繊維；鉱物ウール；合成無機繊維（例えば、アラミド繊維、炭素繊維）；およびその組み合わせから選択される。これらの具体例のいくつかの態様において、繊維は、セルロース繊維、酢酸セルロース繊維ならびにセルロースのエステルおよびエーテルの繊維を包含する。これらの具体例のいくつかの態様において、繊維は、鉱物繊維、アラミド繊維、セラミック繊維、金属繊維、炭素繊維、ポリイミド繊維、ポリエステル繊維、レーヨン繊維、ガラス繊維、ガラスウール、鉱物ウールおよびその組み合わせから選択される。これらの具体例のいくつかの態様において、繊維は、ガラス繊維、ガラスウール、鉱物ウールおよびその組み合わせから選択される。これらの具体例のいくつかの態様において、繊維は耐熱性である。

【0021】

本発明のいくつかの具体例において、基体物質は、繊維、スライバー、チップおよびその組み合わせから選択され、ここにおいて、繊維、スライバーおよびチップは、木材、金属、金属酸化物、プラスチック、鉱物、ガラスおよびその組み合わせからなる。これらの具体例のいくつかの態様において、繊維、スライバー、チップおよびその組み合わせは耐熱性である。

【0022】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、40、あるいは

10

20

30

40

50

60、あるいは80の T_g を有する。

【0023】

本発明のいくつかの具体例において、バインダーコポリマーは、60～95重量%（固形分基準）の成分Aを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、バインダーコポリマーは、80～95重量%（固形分基準）の成分Aを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、バインダーコポリマー組成物は85～95重量%（固形分基準）の成分Aを含む。

【0024】

本発明のいくつかの具体例において、成分Aは、少なくとも1つの（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、少なくとも1つの（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、またはイソブチルメタクリレートおよびその組み合わせから選択される。

10

【0025】

本発明のいくつかの具体例において、成分Bは式：



（式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよびtert-ブチルから選択されるか；あるいは各 R^a はメチルおよびエチルから選択され； R^b は置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択されるか；あるいは R^b はアクリレートおよびメタクリレートから選択されるか；あるいは R^b はメタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、およびその組み合わせから選択される）の少なくとも1つの有機シランモノマーを含む。

20

【0026】

本発明のいくつかの具体例において、バインダーコポリマーは、5～40重量%（固形分基準）の成分Bを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、バインダーコポリマーは5～20重量%（固形分基準）の成分Bを含む。

【0027】

本発明のいくつかの具体例において、成分Cは、n-ドデシルメルカプタン（n-DDM）、メチル-3-メルカプトプロピオネート（MMP）、ブチルメルカプトプロピオネート（BMP）、メルカプトプロピオン酸（MPA）、メルカプトエタノールおよびその組み合わせから選択される少なくとも1つの連鎖移動剤を含む。これらの具体例のいくつかの態様において、成分Cはn-DDMを含む。

30

【0028】

本発明のいくつかの具体例において、バインダーコポリマーは0.1～10重量%（固形分基準）の成分Cを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、バインダーコポリマーは1～5重量%（固形分基準）の成分Cを含む。

【0029】

本発明のいくつかの具体例において、バインダーコポリマーはコアシェルコポリマーである。これらの具体例のいくつかの態様において、成分Bはシェル中で濃縮される。

40

【0030】

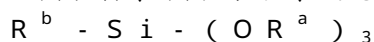
本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、0.45重量%（固形分基準）のコロイド状シリカを含有する。これらの具体例のいくつかの態様において、未硬化バインダー組成物は、0.4重量%；あるいは0.3重量%；あるいは0.25重量%；あるいは0.2重量%；あるいは0.1重量%；あるいは0.05重量%；あるいは0重量%（固形分基準）のコロイド状シリカを含有する。

【0031】

本発明のいくつかの具体例において、（a）繊維、スライバー、チップおよびその組み合わせから選択される基体物質；および（b）硬化したバインダー組成物：を含む複合材

50

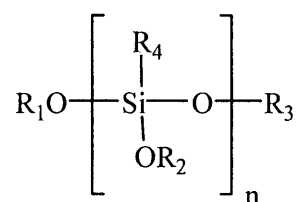
料が提供され、ここで該硬化したバインダー組成物は (i) (メタ) アクリル酸アルキルエステル、スチレン、およびその誘導体の少なくとも 1 つを含む成分 A ; (ii) 式 :



(式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよび tert - ブチルから選択され ; R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される) の少なくとも 1 つの有機シランモノマーを含む成分 B ; および (iii) 少なくとも 1 つの連鎖移動剤を含む成分 C からフリーラジカル重合により製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物から製造され ; ここにおいて、複合材料は 40 重量 % の硬化したバインダー組成物を含み ; ただし、硬化したバインダー組成物は < 1 重量 % (固形分基準) の重合可能な不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含有し ; 未硬化バインダー組成物は、< 0.5 重量 % (固形分基準) のコロイド状シリカを含有し ; かつ硬化したバインダー組成物は式 :

10

【化 2】



20

(式中、 n は 2 ~ 10 の整数であり ; R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一または異なってもよく、かつ水素原子または 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基から選択することができ ; 各繰り返し単位について各 R_2 および R_4 は同一であっても、異なってもよい)

の有機シランモノマーから誘導される単位を含有しない。

【0032】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は緩衝液をさらに含むことができる。これらの具体例のいくつかの態様において、緩衝液は pH 7 の中性緩衝液である。これらの具体例のいくつかの態様において、緩衝液は、 NaH_2CO_3 および NaH_2PO_4 の組み合わせを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、緩衝液は、本質的に NaH_2CO_3 および NaH_2PO_4 の組み合わせからなる。

30

【0033】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物はさらに促進剤を含むことができる。本発明に関する使用に好適な促進剤は、バインダーコポリマーおよび基体物質と適合性である任意の慣用の促進剤を包含する。これらの具体例のいくつかの態様において、未硬化バインダー組成物は、10 重量 % まで ; あるいは 0.01 ~ 10 重量 % ; あるいは 0.1 ~ 5 重量 % ; あるいは 0.5 ~ 2 重量 % (バインダー固形分基準) の促進剤を含むことができる。これらの具体例のいくつかの態様において、促進剤は、ターシャリアミン (例えば、ベンジルジメチルアミン)、イミダゾール、イミダゾリン、尿素、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、ハロゲン化ホウ素化合物およびその組み合わせから選択される。

40

【0034】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物はさらにシランカップリング剤を含むことができる。本発明に関する使用に好適なシランカップリング剤は、バインダーコポリマーおよび基体物質と適合性である任意の慣用のシランカップリング剤を包含する。これらの具体例のいくつかの態様において、未硬化バインダー組成物は、0.05 ~ 2 重量 % ; あるいは 0.1 ~ 2 重量 % ; あるいは 0.1 ~ 0.5 重量 % (固形分基準) のシランカップリング剤を含むことができる。これらの具体例のいくつかの態様において、シランカップリング剤は、アミノプロピルシラン、トリメトキシシラン、エポキシ含

50

有シランおよびその組み合わせから選択される。いくつかの代表的シランカップリング剤としては、例えば、Dow - Corning Corporationから入手可能なオルガノシリコン油；Petrarch Systemsから入手可能なA0700、A0750およびA0800；Dow Chemical Corporationから入手可能なA1160；GE Silicones - - OSi Specialtiesから入手可能なSilquest (商標) A - 187；およびその組み合わせが挙げられる。

【0035】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、添加剤をさらに含むことができる。本発明に関する使用に好適な添加剤は、バインダーコポリマーおよび基体物質と適合性の任意の慣用の添加剤を包含する。これらの具体例のいくつかの態様において、バインダー組成物は、任意の添加剤をさらに含むことができ、ここにおいて、添加剤は、促進剤（例えば、リン含有促進剤）；乳化剤；顔料；充填剤；増量剤（例えば、尿素および炭水化物、例えば、セルロースおよび糖）；移動防止助剤；硬化剤；造膜助剤；界面活性剤（例えば、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤および両性イオン性界面活性剤）；展着剤；ダスト抑制剤（例えば、鉱油ダスト抑制剤）；殺生剤；可塑剤；オルガノシラン；消泡剤（例えば、ジメチコン、シリコン油およびエトキシ化非イオン体）；腐食抑制剤（例えば、 $\text{pH} < 4$ で有効な腐食抑制剤、例えば、チオ尿素、シュウ酸塩およびクロム酸塩）；着色剤；静電防止剤；潤滑剤；ワックス；酸化防止剤；カップリング剤（例えば、Dow - Corning Corporationから入手可能なオルガノシリコン油；Petrarch Systemsから入手可能なA0700、A0750およびA0800；Dow Chemical Corporationから入手可能なA1160およびGE Silicones - - OSi Specialtiesから入手可能なSilquest (商標) A - 187）；ポリマー；防水剤（例えば、シリコンおよびエマルジョンポリマー、例えば、共重合単位として、エマルジョンポリマー固形分の重量基準で30重量%を超える、 C_4 以上のアルキル基を含有するエチレン性不飽和アクリルモノマーを含有するエマルジョンポリマー）；湿潤剤；リグニン；およびその組み合わせから選択される。

10

20

【0036】

本発明のいくつかの具体例において、バインダーコポリマーは 1000000；あるいは1000～1000000；あるいは1000～1000000；あるいは3000～1000000；あるいは3000～75000；あるいは3000～50000；あるいは5000～50000；あるいは3000～20000の重量平均分子量を示す。

30

【0037】

本発明のいくつかの具体例において、硬化したバインダー組成物は、複合材料の妥当な輸送および使用中の変形を許容するために十分な弾性および厚さ回復性を有する強力な結合を提供する。

【0038】

本発明のいくつかの具体例において、複合材料は、湿潤条件下で膨潤しないように耐湿性である。

【0039】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、無臭で、本発明の複合材料を製造するための処理の間に接触する金属に対して非腐食性である。

40

【0040】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物はホルムアルデヒドフリーである。

【0041】

本発明のいくつかの具体例において、複合材料はホルムアルデヒドフリーである。

【0042】

本発明のいくつかの具体例において、複合材料の製造方法は：(a)(i)(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル誘導体、スチレンおよ

50

びスチレン誘導体から選択される少なくとも1つのモノマーを含む成分A；(ii)式：
 $R^b - Si - (OR^a)_3$

(式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよびtert-ブチルから選択され； R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される)の少なくとも1つのシランモノマーを含む成分B；および(ii)少なくとも1つの連鎖移動剤を含む成分C：からフリーラジカル重合により製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物を提供することを含む；ただし、硬化したバインダー組成物は<1重量%(固形分基準)の重合可能な不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含有し、かつ未硬化バインダー組成物は<0.5重量%(固形分基準)のコロイド状シリカを含有する。これらの具体例のいくつかの態様において、バインダーコポリマーは、60~95重量%；あるいは80~95重量%；あるいは85~95重量%(固形分基準)の成分Aを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、成分Aは少なくとも1つの(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、少なくとも1つの(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレートおよびその組み合わせから選択される。これらの具体例のいくつかの態様において、バインダーコポリマーは、5~40重量%；あるいは5~20重量%(固形分基準)の成分Bを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、成分Bは、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、およびその組み合わせから選択される少なくとも1つのシランモノマーを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、バインダーコポリマーは、0.1~10重量%；あるいは1~5重量%(固形分基準)の成分Cを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、成分CはnDDM、MMP、MPAおよびBMPから選択される少なくとも1つの連鎖移動剤を含む。

10

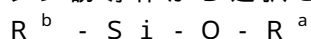
20

30

40

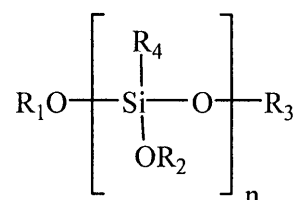
【0043】

本発明のいくつかの具体例において、複合材料の製造方法は：(a)(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル誘導体、スチレンおよびスチレン誘導体から選択される少なくとも1つのモノマーを含む成分A；(ii)式：



(式中、各 R^a は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチルおよびtert-ブチルから選択され； R^b は、置換または非置換のエチレン性不飽和ヒドロカルビル基から選択される)の少なくとも1つのシランモノマーを含む成分B；および(ii)少なくとも1つの連鎖移動剤を含む成分C：からフリーラジカル重合により製造されるバインダーコポリマーを含む未硬化バインダー組成物を提供し；(b)繊維、スライバー、チップ、およびその組み合わせから選択される基体物質を提供し；(c)基体物質を未硬化バインダー組成物で処理し；および(d)未硬化バインダー組成物を硬化させることを含み；前記複合材料は40重量%の硬化したバインダー組成物を含み；ただし硬化バインダー組成物は<1重量%(固形分基準)の重合可能な不飽和カルボン酸モノマー由来の単位を含み；未硬化バインダー組成物は<0.5重量%(固形分基準)のコロイド状シリカを含有し；ただし、硬化したバインダー組成物は、式：

【化3】



50

(式中、 n は2～10の整数であり； R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一であるか、または異なっているとしてもよく、水素原子または1～4個の炭素原子のアルキル基から選択することができ；各繰り返し単位について、各 R_2 および R_4 はそれぞれ同一であっても、異なっているともよい)の有機シランモノマー由来の単位を含有しない。

【0044】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、水性溶液または水性分散物として提供することができる。これらの具体例のいくつかの態様において、未硬化バインダー組成物は、水性溶液または水性分散物中のバインダーコポリマーの溶解度または分散性を促進するために添加することができる塩基または界面活性剤をさらに含むことができる。未硬化バインダー組成物中に存在する水は、複合材料を製造するための処理の間に実質的に除去することができる。水の除去(乾燥)は、硬化に続いて、または硬化と同時に行うことができる。すなわち、乾燥および硬化は、一工程段階において行うこともできるし、あるいは2以上の異なった工程段階において行うこともできる。

10

【0045】

本発明のいくつかの具体例において、方法はさらに：未硬化バインダー組成物に重合開始剤を添加することを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、未硬化バインダー組成物は、0.2～1重量%(固形分基準)の重合開始剤を含む。

【0046】

本発明のいくつかの具体例において、方法は：未硬化バインダー組成物に促進剤を添加することをさらに含む。これらの具体例のいくつかの態様において、未硬化バインダー組成物は、10重量%まで；あるいは0.01～10重量%；あるいは0.1～5重量%；あるいは0.5～2重量%(固形分基準)の促進剤を含む。

20

【0047】

本発明のいくつかの具体例において、方法はさらに、シランカップリング剤を未硬化バインダー組成物に添加することを含む。これらの具体例のいくつかの態様において、未硬化バインダー組成物は、0.05～2重量%、あるいは0.1～2重量%、0.1～0.5重量%(固形分基準)のシランカップリング剤を含む。

【0048】

本発明のいくつかの具体例において、方法はさらに：未硬化バインダー組成物に添加剤を添加することを含み、ここにおいて、添加剤は、バインダーコポリマーおよび基体物質と適合性である任意の慣用の添加剤から選択される。これらの具体例のいくつかの態様において、方法はさらに：未硬化バインダー組成物に添加剤を添加することを含み、ここにおいて、添加剤は、促進剤(例えば、リン含有促進剤)；乳化剤；顔料；充填剤；増量剤(例えば、尿素および炭水化物、例えば、セルロースおよび糖)；移動防止助剤；硬化剤；造膜助剤；界面活性剤(例えば、非イオン性界面活性剤)；展着剤；ダスト抑制剤(例えば、鉱油ダスト抑制剤)；殺生剤；可塑剤；オルガノシラン；消泡剤(例えば、ジメチコン、シリコン油およびエトキシ化非イオン体)；腐食抑制剤(例えば、 $pH < 4$ で有効な腐食抑制剤、例えば、チオ尿素、シュウ酸塩およびクロム酸塩)；着色剤；静電防止剤；潤滑剤；ワックス；酸化防止剤；カップリング剤(例えば、Dow-Corning Corporationから入手可能なオルガノシリコン油；Petrarch Systemsから入手可能なA0700、A0750およびA0800；Dow Chemical Corporationから入手可能なA1160；GE Silicones - OSi Specialtiesから入手可能なSilquest(商標)A-187)；ポリマー；防水剤(例えば、シリコンおよびエマルジョンポリマー、例えば、共重合単位として、エマルジョンポリマー固形分の重量基準で30重量%を超える、 C_4 以上のアルキル基を含有するエチレン性不飽和アクリルモノマーを含有するエマルジョンポリマー)；湿潤剤；リグニン；およびその組み合わせから選択される。

30

40

【0049】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、基体物質のコーティング、基体物質のサイジング、基体物質の飽和、基体物質の接着またはその組み合わせの

50

目的で、基体物質に施用される。

【0050】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、例えば、エアまたはエアレススプレー、パディング、飽和、ロールコーティング、カーテンコーティング、ピーター堆積、凝固およびその組み合わせをはじめとする慣用の技術により基体物質に施用される。

【0051】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、硬化したバインダー組成物が、複合材料の0.5～40重量%、あるいは1～40重量%、あるいは1～30重量%、あるいは1～20重量%、あるいは2～15重量%を構成するために十分な量で基体物質に施用される。

10

【0052】

本発明のいくつかの具体例において、(d)100より高い温度；あるいは100～350、あるいは100～300、あるいは100～250、あるいは125～250、あるいは100～200、あるいは125～200の温度に；3秒、あるいは3秒～30分、あるいは3秒～15分間、(c)の生成物を付すことにより、未硬化バインダー組成物を硬化させる。

【0053】

本発明のいくつかの具体例において、未硬化バインダー組成物は、基体物質に施用される4時間以上前に未硬化バインダー組成物の製造を容易にするために十分安定である。

20

【0054】

本発明のいくつかの具体例において、本発明の複合材料は、様々な生成物として、または様々な生成物において使用することができる。これらの具体例のいくつかの態様において、これらの生成物は、例えば、断熱材、屋根材または床材用強化マット、ローピング、プリント回路板のマイクロガラス系物質、バッテリーセパレーターのためのマイクロガラス系物質、フィルターストック、テープストック、セメントまたは非セメント質石造コーティングのための強化スクリム、天井タイル、セルロース系屋根瓦、ウインドウトリートメントおよび壁装材を包含する。これらの具体例のいくつかの態様において、生成物は、チップボード、ファイバーボード、自動車内装用内張、断熱材およびファイバーウェブ物質から選択される。これらの具体例のいくつかの態様において、生成物は、「耐熱性生成物」である。本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられる場合、「耐熱性生成物」なる用語は、耐熱性基体物質を含有する生成物である。これらの具体例のいくつかの態様において、耐熱生成物は「耐熱性繊維断熱生成物」である。本明細書および添付の特許請求の範囲において用いられる場合、「耐熱性繊維断熱生成物」なる用語は、耐熱性繊維基体物質を含有する断熱生成物である。これらの具体例のいくつかの態様において、耐熱性繊維断熱生成物は、マットまたはブランケットの形態において提供される。「マット」および「ブランケット」なる用語は、本明細書および添付の特許請求の範囲において、異なる厚さおよび密度の範囲を示す耐熱性繊維含有複合材料を包含するために使用される。いくつかの具体例において、これらのマットまたはブランケットは、絡み合った短繊維、連続長繊維またはその組み合わせを含むことができる。

30

40

【0055】

本発明のいくつかの具体例は以下の実施例において詳細に説明される。以下の実施例において記載されるすべての比および百分率は、他に特に記載しない限り重量基準である。

【実施例1】

【0056】

70MMA / 10BA / 20MATSの合成

スターラー、凝縮器、窒素インレットを備えた1Lの四つ口リアクターに、100gの水、2.5gのベータ-シクロデキストリン、0.2gの NaH_2PO_4 および0.2gの NaHCO_3 を攪拌しながら添加した。窒素パージをし、連続して攪拌しながら(～180rpm)、リアクターの内容物を次いで80℃まで加熱した。過硫酸ナトリウム(5

50

g、1%溶液)を次にリアクターに連続して攪拌しながら添加した。5分後、45nmサイズのシード粒子を次にリアクターに添加し;続いて、モノマーエマルジョンおよび開始剤溶液をそれぞれ1.39g/分および0.34g/分の速度でリアクターに2時間同時供給した。モノマーエマルジョンは、35gの水、0.05gの NaHCO_3 、5gの28%ラウリル硫酸ナトリウム、88gのメチルメタクリレート、12gのブチルアクリレート、25gのメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび1.8gのn-ドデシルメルカプタンを混合することにより調製した。開始剤溶液は、0.25gの過硫酸ナトリウムを40gの水中に溶解させることにより調製した。2時間の同時供給後、リアクターの内容物を引き続き攪拌しながら80で1時間保持した。リアクター内容物の温度を次に55に低下させた。次に、15gの水中に、5gの FeSO_4 、3gのターシャリーブチルヒドロペルオキシドおよび0.6gのヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩二水和物を含有する水性溶液をリアクターに30分かけて供給した。次にリアクターの内容物を室温に冷却し、生成物バインダーコポリマーを集めた。

10

【実施例2】

【0057】

80MMA/20MATSの合成

スターラー、凝縮器、窒素インレットを備えた1Lの四つ口リアクターに、100gの水、2.5gのベータ-シクロデキストリン、0.2gの NaH_2PO_4 および0.2gの NaHCO_3 を添加した。窒素パージをし、連続して攪拌しながら(~180rpm)、リアクターの内容物を次いで80まで加熱した。過硫酸ナトリウム(5g、1%)を次にリアクターに連続して攪拌しながら添加した。5分後、45nmサイズのシード粒子を次にリアクターに添加し;続いて、モノマーエマルジョンおよび開始剤溶液をそれぞれ1.39g/分および0.34g/分の速度でリアクターに2時間同時供給した。モノマーエマルジョンは、35gの水、0.05gの NaHCO_3 、5gの28%ラウリル硫酸ナトリウム、100gのメチルメタクリレート、25gのメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび1.8gのn-ドデシルメルカプタンを混合することにより調製した。開始剤溶液は、0.25gの過硫酸ナトリウムを40gの水中に溶解させることにより調製した。2時間の同時供給後、リアクターの内容物を引き続き攪拌しながら80で1時間保持した。リアクター内容物の温度を次に55に低下させた。次に、15gの水中に、5gの FeSO_4 、3gのターシャリーブチルヒドロペルオキシドおよび0.6gのヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩二水和物を含有する水性溶液をリアクターに30分かけて供給した。次にリアクターの内容物を室温に冷却し、生成物バインダーコポリマーを集めた。

20

30

【実施例3】

【0058】

コア-シェルポリマー80(100MMA)/20(20MMA/80MATS)の合成

スターラー、凝縮器、窒素インレットを備えた1Lの四つ口リアクターに、100gの水、2.5gのベータ-シクロデキストリン、0.2gの NaH_2PO_4 および0.2gの NaHCO_3 を添加した。窒素パージをし、連続して攪拌しながら(~180rpm)、リアクターの内容物を次いで80まで加熱した。過硫酸ナトリウム(5g、1%)を次にリアクターに連続して攪拌しながら添加した。5分後、45nmサイズのシード粒子を次にリアクターに添加し;続いて、同時供給を行った:(a)モノマーエマルジョン1を1.45g/分の速度で90分供給し、続いてモノマーエマルジョン2を1.21g/分の速度で30分供給する;および(b)開始剤溶液を0.34g/分の速度で2時間供給する。モノマーエマルジョン1は、25gの水、4gの28%ラウリル硫酸ナトリウム、1gのn-ドデシルメルカプタンおよび100gのメチルメタクリレートを混合することにより調製した。モノマーエマルジョン2は、10gの水、0.01gの NaHCO_3 、1gのラウリル硫酸ナトリウム、10gのメチルメタクリレート、0.4gのn-ドデシルメルカプタンおよび15gのメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを混合す

40

50

ることにより調製した。開始剤溶液は、0.25 gの過硫酸ナトリウムを40 gの水中に溶解させることにより調製した。2時間の同時供給後、リアクターの内容物を引き続き攪拌しながら80 で1時間保持した。リアクター内容物の温度を次に55 に低下させた。次に、15 gの水中に、5 gの FeSO_4 、3 gのターシャリーブチルヒドロペルオキシドおよび0.6 gのヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩二水和物を含有する水性溶液をリアクターに30分かけて供給した。次にリアクターの内容物を室温に冷却し、生成物バインダーコポリマーを集めた。

【実施例4】

【0059】

80 スチレン / 20 MATS の合成

スターラー、凝縮器、窒素インレットを備えた1 Lの四つ口リアクターに、約~45 nmサイズのシード粒子、100 gの水、2.5 gのベータ-シクロデキストリン、0.2 gの NaH_2PO_4 および0.2 gの NaHCO_3 を添加した。窒素パージをし、連続して攪拌しながら(~180 rpm)、リアクターの内容物を次いで80 まで加熱した。過硫酸ナトリウム(5 g、1%)を次にリアクターに連続して攪拌しながら添加した。5分後、釜に、モノマーエマルジョンおよび開始剤溶液をそれぞれ1.39 g/分および0.34 g/分の速度で2時間同時供給した。モノマーエマルジョンは、35 gの水、0.05 gの NaHCO_3 、5 gの23%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、88 gのメチルメタクリレート、12 gのブチルアクリレート、25 gのメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび1.8 gのn-ドデシルメルカプタンを混合することにより調製した。開始剤溶液は、0.25 gの過硫酸ナトリウムを40 gの水中に溶解させることにより調製した。2時間の同時供給後、リアクターの内容物を引き続き攪拌しながら80 で1時間保持した。リアクターの内容物の温度を55 に低下させた。次に、15 gの水中に、5 gの FeSO_4 、3 gのターシャリーブチルヒドロペルオキシドおよび0.6 gのヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩二水和物を含有する水性溶液をリアクターに30分かけて供給した。次にリアクターの内容物を室温に冷却し、生成物バインダーコポリマーを集めた。

10

20

【実施例5】

【0060】

ガラス繊維濾紙基体物質における機械的試験

実施例1~4にしたがって製造されたバインダーコポリマー生成物を別々に水で5%固形分に希釈した。表1に示すような慣用のバインダー配合物も5%固形分で試験した。別のガラスマイクロファイバー濾紙(20.3 x 25.4 cm、カタログ番号1820866、Whatman International Ltd.、英国、メードストーン)を次にバインダー溶液中に浸漬し、10 psiのロール圧、5 m/分の速度でロールパダー(roll padder)にかけた。コーティングされたシートを次にMathisオープン中、90 で90秒間加熱した。乾燥後重量を測定して、表1に記載する添加されたバインダー(濾紙重量のパーセンテージとしての乾燥バインダー重量)を計算した。乾燥されたシートを次にMathisオープン中、表1に記載された時間および温度で硬化させた。

30

40

【0061】

硬化したシートを次に1インチ(幅方向) x 4インチ(縦方向)片に切り出し、Thwing-Albert Intelect 500引っ張り試験機で縦方向における引っ張り強さについて試験した。固定具間隔は2インチであり、引っ張り速度は2インチ/分であった。試験片を「そのまま」(乾燥引っ張り強さ)または85%の水中に30分間浸漬した直後(湿潤引っ張り強さ)のいずれかで試験した。22%、55%の相対湿度および760 mmHgで分離する間に測定される最大力として引っ張り強さを記録した。実験を7回繰り返し、平均結果を表1に記載する。

【0062】

【表 1】

表 1

実施例	pH	添加 (%)	湿潤引張強さ (1bf/in)		
			30 秒 190℃ で硬化	60 秒 190℃ で硬化	180 秒 190℃ で硬化
1	6.8	14.40%	6.16	6.07	6.18
2	6.7	14.10%	5.82	5.77	5.24
3	6.5	14.50%	3.96	4.07	4.17
4	6.5	13.70%	4.24	4.22	5.18
慣用のバインダー配合物 (ポリアクリル酸、 Mw 4,000、トリエタノール アミンクロスリンカー、 次亜リン酸ナトリウム、 および硫酸触媒を使用)	3	13.40%	5.02	5.79	6.34

フロントページの続き

(72)発明者 チン・ルー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 4 5 4 , ノース・ウェールズ, サンタ・アニタ・ドライブ・
2 0 6

F ターム(参考) 4F072 AA07 AB03 AB04 AB05 AB06 AB09 AD05 AD09 AF06 AK05
AK06 AL02 AL13 AL17
4J011 AA10 NA25 NB04 PA15 PA53 PA64 PA66 PA88 PA96 PB04
PB22 PC08

【外国語明細書】

2007107000000001.pdf

2007107000000002.pdf

2007107000000003.pdf