

(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2015-522663

(P2015-522663A)

(43) 公表日 平成27年8月6日(2015. 8. 6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/16 (2006.01)	CO8L 23/16 ZAB	4F401
CO8L 67/02 (2006.01)	CO8L 67/02	4G035
CO8L 23/08 (2006.01)	CO8L 23/08	4J002
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	
BO1F 3/08 (2006.01)	BO1F 3/08 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-509050 (P2015-509050)
 (86) (22) 出願日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年10月24日 (2014. 10. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/037351
 (87) 国際公開番号 W02013/163031
 (87) 国際公開日 平成25年10月31日 (2013. 10. 31)
 (31) 優先権主張番号 61/637, 329
 (32) 優先日 平成24年4月24日 (2012. 4. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/637, 333
 (32) 優先日 平成24年4月24日 (2012. 4. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

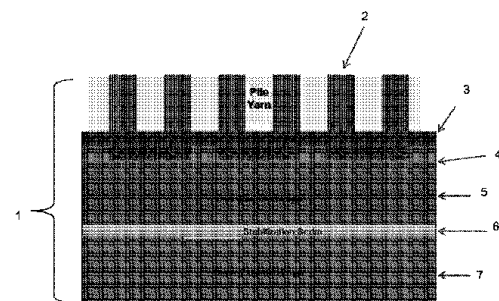
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ（トリメチレンテレフタレート）及び熱可塑性ポリオレフィン含有組成物、並びにこの組成物を用いる方法

(57) 【要約】

本発明は、ポリ（トリメチレンテレフタレート）繊維と、熱可塑性ポリオレフィンの裏打ちとを含む使用済みのカーペットタイルを再利用することに適した、組成物及び方法に関する。本明細書において開示される組成物は、ポリ（トリメチレンテレフタレート）と熱可塑性ポリオレフィン、鋳物が充填されていても又はされていなくてもよい組成物を含む。充填される又はされないにかかわらず、更なる量の熱可塑性ポリオレフィンと併用される場合、強い靱性がある物品が、通常の市販のカーペットタイルを成形又は押し出し成形することによって調製されることができる。

Figure 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

多層物品を縮小させて溶融混合機の供給要件に合う大きさの部片 t を形成する工程と、
前記部片を前記溶融混合機に供給する工程と、
前記部片を前記溶融混合機において溶融させて溶融物を形成する工程と、
前記溶融物を剪断力を利用して混合させる工程と、
前記溶融物に必要な期間の間、前記溶融物を混合させて均一にする工程と、
前記溶融物を前記溶融混合機から取り除く工程と、
を含む方法であって、前記多層物品は、熱可塑性ポリオレフィンと、ポリ(トリメチレンテレフタレート)とを含む、方法。

10

【請求項 2】

前記熱可塑性オレフィンと前記ポリ(トリメチレンテレフタレート)の総重量に対して、前記熱可塑性ポリオレフィンは、80～99重量%の濃度で存在し、且つ、前記ポリ(トリメチレンテレフタレート)は、20～1重量%の濃度で存在する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記溶融物を形状物に形成し、その後、前記形状溶融物を冷却して形状品を形成する工程を更に含む、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記形状品は、フィルム又はシートである、請求項3に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記フィルム又はシートは、カーペット裏打ちシートである、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

熱可塑性ポリオレフィンとポリエステルとの溶融ブレンド物の相溶化に使用するのに適する相溶化剤を、前記溶融物に加える工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

前記相溶化剤は、エチレン及びグリシジルメタクリレートから得られるモノマー単位を含むポリマーを含む、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記多層物品は、無機充填剤を更に含む、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記熱可塑性ポリオレフィンは、エチレンとより高級なアルケンとのコポリマーである熱可塑性ポリオレフィンエラストマーである、請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

前記より高級なアルケンはプロピレンである、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

前記熱可塑性オレフィンと前記ポリ(トリメチレンテレフタレート)の総重量に対して、80～99重量%の熱可塑性ポリオレフィンと20～1重量%のポリ(トリメチレンテレフタレート)の均一混合物を含む組成物。

40

【請求項 12】

相溶化剤を更に含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 13】

前記相溶化剤は、エチレン及びグリシジルメタクリレートから得られるモノマー単位を含むポリマーを含む、請求項4に記載の組成物。

【請求項 14】

無機充填剤を更に含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 15】

前記無機充填剤は、前記熱可塑性オレフィンとCaCO₃の総重量に対して、少なくとも50重量%の濃度でCaCO₃である、請求項7に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本出願は、CL5711として2012年4月24日付けで出願された米国特許出願第61/637329号明細書、及び、CL5721として2012年4月24日付けで出願された米国特許出願第61/637333号明細書に関する。

【0002】

本発明は、ポリ(トリメチレンテレフタレート)繊維と、熱可塑性ポリオレフィン裏打ちを含む使用済みのカーペットタイルを再利用することに適した組成物及び方法に関する。

【背景技術】

10

【0003】

E B A G M Aなどの相容化剤を使用して、熱可塑性オレフィン及びポリ(エチレンテレフタレート)の組成物を調製することが知られている。例えば、Benhamida et al., Macromolecular Engineering, DOI: 10.1002/mame.200900290を参照されたい。

【0004】

PTT及びその他のポリエステル並びにポリカーボネートのブレンド物は、当技術分野において周知である。

【0005】

Paul et al., "Mechanical Behavior of Poly(trimethylene Terephthalate) (PTT) - Polyolefin Blends for Thermoplastic Engineering Application," General Poster Session, Materials Solutions Conference and Exposition (October 18 - 21, 2004), Columbusでは、単軸押し出し成形機を使用して調製されたPTTにおける50重量%未満のLLDPEとPPのブレンド物を開示している。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

30

耐用年数の終わりににおいて商用加工品を再利用することに対して、広範囲にわたる切実な関心が存在する。広く使われている商用加工品として、カーペットタイルを含む敷物類がある。比較的最近、市場に加わったものとしては、デュボン社から入手可能であり、Sorona(登録商標)の商標名にて入手可能なものなどの、ポリ(トリメチレンテレフタレート)を含むカーペット繊維を含むカーペットタイルがある。通常、カーペットタイルは、ポリ(トリメチレンテレフタレート)から作製される繊維、及び熱可塑性オレフィンを含む裏打ちシート又はその他の裏打ちを有することになり、CaCO₃などの無機充填剤で高充填されることが多い。カーペットタイルを再利用して有用な製品にする技術を有することは、特に有用となるであろう。

【課題を解決するための手段】

40

【0007】

一態様においては、本発明は、熱可塑性オレフィンとポリ(トリメチレンテレフタレート)の総重量に対して、80~99重量%の熱可塑性ポリオレフィン(TPO)と20~1重量%のポリ(トリメチレンテレフタレート)(PTT)の均一混合物を含む組成物を提供する。

【0008】

別の態様においては、本発明は、多層物品を縮小させて溶融混合機の供給要件に合う大きさの部片tを形成する工程と、部片を溶融混合機に供給する工程と、部片を溶融混合機において溶融させて溶融物を形成する工程と、溶融物を剪断力を利用して混合させる工程と、溶融物に必要な期間の間、溶融物を混合させて均一にする工程と、溶融物を溶融混合

50

機から取り除く工程とを含み、多層物品は、熱可塑性ポリオレフィンと、ポリ(トリメチレンテレフタレート)とを含む、方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例において用いられるカーペットタイルの構造を表す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書において値の範囲が与えられる場合、特に記載のない限り、範囲の終点を包含することが意図される。本明細書において使用される数値は、与えられる有効数字の数の精度を有し、ASTM E29-08セクション6で概説される、有効数字に関する化学における標準プロトコルに従う。例えば、数40は、35.0から44.9までの範囲を包含し、一方、数40.0は、39.50から40.49までの範囲を包含する。

10

【0011】

本明細書において使用される場合、用語「コポリマー」は、例えば、ジポリマー、ターポリマー、及びテトラポリマーなどの、2つ以上の化学的に異なった反復単位を含むポリマーを意味する。

【0012】

本明細書において使用される場合、用語「均一な」は、ブレンダー物の形状品の断面の目視検査では、組成物において異なる特徴的な領域であることの証拠が明らかではないことを意味する。

20

【0013】

本明細書において使用される場合、用語「靱性がある」は、50%以上の破断伸びを呈する試験片を意味する。用語「可撓性がある」は、厚さ2mmの成形されたブランクが扱われる際の停止モードを意味する。可撓性がある試料は、不具合なく少なくとも20回繰り返し返して前後に曲げられることが観察される。対照的に、本発明のものではないが、脆い試料は、厚さ1/8"の成形されたブランクを曲げようとする1回目の試みで、脆くて失敗することになる。

【0014】

ポリマー組成物が本明細書において挙げられる場合、PTT及びTPOの濃度は、ポリマーの総重量、即ち、PTT及びTPOの重量の合計のパーセンテージとして表されると定める。以下に更に詳細に述べられるように、一般的に、カーペットタイルの当技術分野において使用されるTPOは、無機充填剤、通常はCaCO₃で大量に充填又は積み込まれている。TPOが無機充填剤で充填されるこうした場合に、ポリマー組成物における重量パーセンテージの算出に含まれるのは、TPOポリマー成分の重量のみであり、CaCO₃充填剤の重量ではない。

30

【0015】

本明細書において使用される場合、多層物品という用語は、少なくとも2つの層を含む物品を意味し、そのうちの1つは、適切なTPOを多く含み、且つ、そのうちのもう1つは、PTTを多く含む。TPOは、必要ということでないが、全体に分散する無機充填剤で充填されることができる。多層物品の一実施形態においては、PTTを多く含む層は、シートの形態であるTPO層に付着するPTT繊維から本質的になる。

40

【0016】

一実施形態においては、適切な多層物品は、カーペットタイルである。通常、カーペットタイルは、図1に表され、以下に記載されるような更なる層を有する。

【0017】

一態様においては、本発明は、熱可塑性オレフィンとポリ(トリメチレンテレフタレート)の総重量に対して、80~99重量%の熱可塑性ポリオレフィンと20~1重量%のポリ(トリメチレンテレフタレート)の均一混合物を含む組成物を提供する。

【0018】

組成物の一実施形態においては、組成物は、85~99重量%の熱可塑性ポリオレフィ

50

ンと、15～1重量%のポリ(トリメチレンテレフタレート)とを含む。更なる実施形態においては、組成物は、90～99重量%の熱可塑性ポリオレフィンと10～1重量%のポリ(トリメチレンテレフタレート)の均一混合物を含む。

【0019】

一実施形態においては、熱可塑性オレフィン、熱可塑性オレフィンエラストマーである。適切な熱可塑性オレフィンとしては、エチレンメチルアクリレート、エチレンブチルアクリレートエチレンエチレンアクリレート、エチレンビニルアセテート、エチレンメタクリル酸(EMAA)、エチレンアクリル酸(EAA)、並びに、亜鉛及びナトリウムの塩で部分的に中和されるEMAA及びEAAが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0020】

一実施形態においては、熱可塑性オレフィン、エチレン/プロピレンコポリマーとポリプロピレンホモポリマーの溶融ブレンド物である。更なる実施形態においては、溶融ブレンド物は、エチレン/プロピレンコポリマーとポリプロピレンホモポリマーの重量で1:1のブレンド物である。

【0021】

ポリオレフィンのポリ(エチレンテレフタレート)とのブレンド物に用いられる相溶化剤は、当技術分野において周知である。エチレンとグリシジルメタクリレートのコポリマーが、この目的のために広範囲わたって使用されている。EBAGMAとして知られる、エチレン、ブチルアクリレート、及びグリシジルメタクリレートのターポリマーが特に有効である。EBAGMAは、デュポン社からElvaloy(登録商標)の商標名で入手可能である。

20

【0022】

相溶化剤を添加することは、望ましくない追加の費用を意味する。ポリマーの総重量に基づいて、TPOを有するブレンド物中のPTT濃度が、10重量%以下である組成物において、相溶化剤を用いることなしに、適切な靱性があり可撓性がある溶融ブレンド物を調製することは(これは、25%のタイル、75%のTPOを有するものではないが、実際のPTTに基づいて算出したと仮定して)、特に驚くべき本発明の態様である。ブレンド物におけるPTTの濃度が増加するにつれて、相溶化剤、好ましくはEBAGMAを添加する必要性は、増加することが認められる。10%を超える、特に15%を超える量のPTTを含む組成物において適切な靱性及び可撓性を実現するには、相溶化剤の使用が必要になるであろうことが予想される。

30

【0023】

本発明の実践に適するPTTとしては、PTTホモポリマーと、30モル%までのモノマー単位の1つ以上のコモノマーを含むPTTコポリマーが共に挙げられる。好ましくはPTTホモポリマーである。PTTは、それ自体、縮合反応からの2つのモノマーである。

【0024】

大部分のカーペットタイルにおいて、TPOは、無機充填剤、特にCaCO₃で充填される。無機充填剤を表面処理してポリマーマトリックスと無機充填剤との間の接着力を減少させない限り、無機充填剤がポリマーの脆化を引き起こすことが、当技術分野において周知である。例えば、Moss、米国特許第4,698,372号明細書を参照されたい。この理由により、Moss、同文献に記載されているように、TPOにおいて使用されるCaCO₃が、表面処理剤と併用されることが重要である。適切な表面処理剤としては、脂肪酸、特にステアリン酸が挙げられる。

40

【0025】

CaCO₃濃度が、本発明の実施可能性に重要であるとは考えられない一方、TPOが、TPOとCaCO₃の総重量に基づいて、50重量%、更に67重量%のCaCO₃と同量の充填を含有する場合、本発明は実施可能であることが分かる。

【0026】

50

一実施形態においては、組成物は、熱可塑性オレフィンとポリ(トリメチレンテレフタレート)、E B A G M A、及び、エチレン/プロピレンとプロピレンとC a C O₃のブレンド物の総重量に対して少なくとも50重量%の濃度におけるC a C O₃の総重量に対して、80~99重量%のエチレン/プロピレンコポリマーとプロピレンのブレンド物と20~1重量%のポリ(トリメチレンテレフタレート)の均一混合物を含む。

【0027】

別の態様においては、多層物品を縮小させて溶融混合機の供給要件に合う大きさの部片tを形成する工程と、部片を溶融混合機に供給する工程と、部片を溶融混合機において溶融させて溶融物を形成する工程と、溶融物を剪断力を利用して混合させる工程と、溶融物に必要な期間の間、溶融物を混合させて均一にする工程と、溶融物を溶融混合機から取り除く工程とを含み、多層物品は、熱可塑性ポリオレフィンと、ポリ(トリメチレンテレフタレート)とを含む、方法が供給される。

10

【0028】

通常のカーペットタイルを溶融加工機の中に供給することは、実現困難であることから、これを縮小させる必要がある。切断、破砕、又は低温での粉砕などの、いかなる方法も適している。必要な生成した粒子の特定の大きさは、使用される加工ユニットに入る供給物の形状、及び操作の実用性によって決定されることになる。

【0029】

方法の一実施形態においては、多層物品におけるP T T濃度は20重量%を超え、更なる実施形態においては15重量%を超え、更なる実施形態において10重量%を超える場合、方法は、P T Tの濃度を、20重量%以下に、好ましくは15重量%以下に、最も好ましくは10重量%以下に調整するために、更なる量のT P O - 充填される又は充填されない - の添加を更に含む。

20

【0030】

一実施形態においては、方法は、相溶化剤の溶融物への添加を更に含み、この場合、相溶化剤は、熱可塑性ポリオレフィンとポリエステルとの溶融ブレンド物を相溶させることに使用するのに適している。このような薬剤は、当技術分野において周知であり、市販されているが、P T T及びT P Oのブレンド物への使用に対する適合性は、本発明以前では知られていなかった。適切な相溶化剤としては、エチレンとグリシジルメタクリレートのコポリマーが挙げられるが、これに限定されるものではない。E B A G M Aとして知られる、エチレン、ブチルアクリレート、及びグリシジルメタクリレートのターポリマーが、特に好ましい。

30

【0031】

ブレンド物を形成する溶融混合は、当技術分野において知られているような、いかなる方法及び装置をも使用して実施可能である。バッチ加工と連続加工のいずれも適している。しかしながら、いわゆる高剪断ミキサーが好ましい。適切な高剪断ミキサーとしては、例えば、F a r r e l l C o n t i n u o u s M i x e r s、共回転二軸押し出し成形機、及びB r a b e n d e rミキサーが挙げられる。単軸押し出し成形機は、構成によっては適切である場合があるが、好ましくない。

【0032】

所望の度合いの均一性を実施するために必要とされる特定の温度及び滞留時間は、特定の成分及び所望の最終用途の特性に依存することになる。

40

【0033】

一実施形態においては、方法は、溶融物を形状物に形成し、その後、冷却して形状品を形成する工程を更に含む。適切な形状品としては、成形された物品、及び押し出し成形されたシートが挙げられる。特に好ましい一実施形態においては、本方法によって調製される溶融ブレンド物は、カーペットタイルの製造におけるカーペットに対する裏打ちシートとして押し出し成形される。

【0034】

本発明は、以下の特定の実施形態によって更に説明されるが、これらに限定されるもの

50

ではない。

【実施例】

【0035】

出発材料

以下のそれぞれの実施例及び比較例において、以下に記載するように、実際の切断及び破碎したカーペットタイルを押し出し成形機に対する供給物として使用した。こうして使用したカーペットタイルを、図1に表す。カーペットタイル1は、100%PTT製の、1400デニールの溶融紡糸したBCF（バルク連続フィラメント）カーペット系2からなり、ふさ状にされて3.5oz/sq.yd.の不織基材3になり、24oz/sq.yd.の面繊維密度を有するふさ状の布地を形成した。こうしてふさ状にされたカーペットに対して、ビニルアセテートエチレンとCaCO₃のラテックス分散物を用いて被覆を行い、23oz/sq.yd.のVAEプレコート4を形成した。次いで、こうして調製したプレコートされた構造は、67重量%のCaCO₃を含有するTPOで押し出し被覆され、27.3oz/sq.yd.の層5を形成した。次いで、2oz/sq.yd.の繊維ガラスのスクリム6をTPO層に貼り付けた。最後に、第2のTPO層を、繊維ガラスのスクリムの上に貼り付けて、27.3oz/sq.yd.の第2のTPO層を形成した。

10

【0036】

次いで、こうして調製したカーペットタイルに対して、室温で破碎及び切断を実施して、約6mm×12mm×12mmの寸法の粗い小粒からなる混合物を形成した。

20

【0037】

67重量%のCaCO₃を含有する未使用のTPOを、Lyondell-Basellの1A147として得た。

【0038】

EBAGMAは、Elvaloyとしてデュポン社より得た。

【0039】

押し出し成形

表示した割合において表1に列挙した成分を、電気加熱式バレル、貫流式冷却水を有し、吸引孔を備えた30-mm Werner-Pfleiderer（ZSK-30）共回転二軸押し出し成形機の供給口に、別々に重量損失供給した。押し出し成形機のプロファイルを、表2に示すように設定した。溶融プローブ温度とは、押し出し成形溶融物の中に手で入れ込まれた熱電対を使用する定期的な測定を意味する。

30

【0040】

表1			
実施例	タイル小粒 (重量%)	未使用のTPO (重量%)	EBAGMA(重量%)
比較例A	100	0	0
比較例B	0	100	0
実施例1	25	75	0
実施例2	50	50	0
実施例3	75	25	0
実施例4	75	20	5
実施例5	90	10	0
実施例6	90	5	5

40

【0041】

表 2											
ゾーン	1	2	3	4	5	6	7	8	9	ダイ	溶融ブ ローブ
温度設 定点 (℃)	室温	25 0	24 0	24 0	24 0	24 0	22 0	22 0	22 0	22 0	222 -25 3

【 0 0 4 2 】

押し出しダイは、4 . 8 mmの孔を有する単一ストランドダイであった。押し出し成形機の総処理量は、時間当たり10ポンドに維持した。スクリー速度は、#4の中程度の作用スクリーを使用し125rpmであった。

【 0 0 4 3 】

溶融ストランドを、ストランドダイから延伸し、約100mmの距離内で冷やした水冷浴に浸漬させ、この浴からペレタイザーに向かい、ここでこうして冷却したストランドを約3mmの大きさのペレットに切り分けた。

【 0 0 4 4 】

成形

こうして調製したペレットを、1.5oz.のArburg Allrounder 221K/38-ton射出成形機を使用し、射出成形して4mmのISOバー及び2mmのISOブランク(60cm×60cm)にした。押し出し成形機及びノズルは、すべての試料において170に設定した。鋳型は加熱しなかった。成形したブランクの場合、射出時間は15秒であり、且つ、保持時間は15秒であった。サイクル時間は37.2秒であった。成形したバーの場合、射出時間は10秒であり、且つ、保持時間は10秒であった。サイクル時間は25.8秒であった。離型剤を使用した。

【 0 0 4 5 】

物理的特性

MTS ISO 527-2に従って、物理的特性を求めた。それぞれのデータは、5つの試験片の平均を表す。結果を表3及び4に示す。

【 0 0 4 6 】

表 3

実施例	引張り強度 最大応力	ヤング率 kpsi	引張り伸び 破断ひずみ %	CTE アルファ ($\mu\text{m}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$)
比較例B	639	44.0	160.3	124.7
実施例1	629	81.6	64.1	118
実施例2	684	118.7	6.3	113.8
実施例3	705	129.4	4.9	109.7
実施例5	689	125.9	8.1	110.9
比較例A	967	174.6	1.605	104.1

【 0 0 4 7 】

表 4

10

20

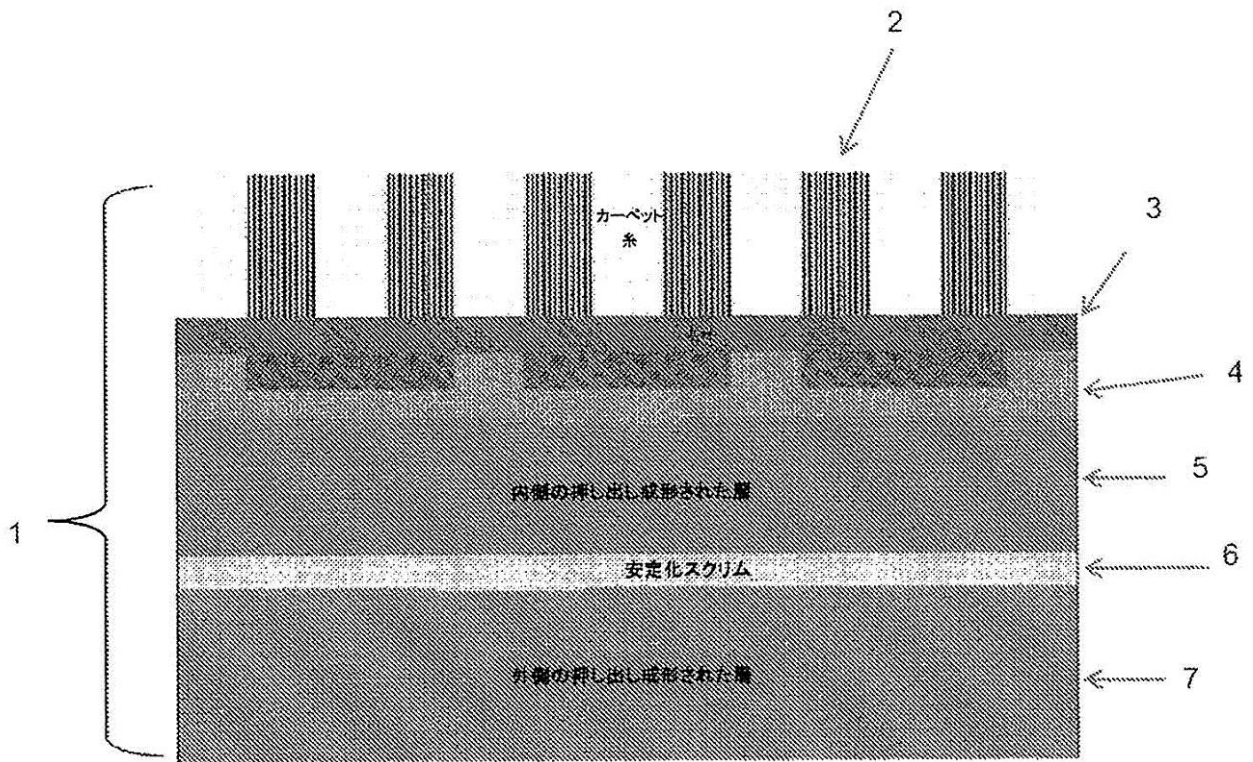
30

40



実施例	引張り伸び 破断ひずみ %	ヤング率 kpsi	ショア硬度	CTE
実施例 3	4. 9	1 2 9. 4	4 5	1 0 9. 7
実施例 4	9	7 1. 6	3 8	1 3 0. 8
実施例 5	8. 1	1 2 5. 9	4 7	1 1 0. 9
実施例 6	9. 5	6 6. 3	3 7	1 4 4. 4

【図 1】

Figure 1



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/037351
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
D06M 17/00(2006.01)i, B32B 27/12(2006.01)i, D06M 11/44(2006.01)i, A47G 27/02(2006.01)i		
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) D06M 17/00; B32B 31/16; C08L 77/00; B32B 3/26; C08L 23/02; B02C 11/08; C08G 63/48; B32B 27/12; D06M 11/44; A47G 27/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: carpet, scrap, recycle, diminution, melt, polyolefin, poly(trimethylene terephthalate), compounder, homogeneous.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95-06684 A1 (MASLAND INDUSTRIES, INC.) 9 March 1995 See abstract; page 10, lines 17-20; claims 1, 10, 13-16.	1-9, 11
A	US 6241168 B1 (YOUNG, D. C. et al.) 5 June 2001 See abstract; claims 1-8.	1-9, 11
A	EP 1698660 A1 (INNOVATIONS, INC.) 6 September 2006 See abstract; claims 1, 37.	1-9, 11
A	US 5719198 A (YOUNG, D. C. et al.) 17 February 1998 See abstract.	1-9, 11
A	US 2005-0058822 A1 (ITTEL, S. D.) 17 March 2005 See abstract; claims 1-3.	1-9, 11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 July 2013 (24.07.2013)		Date of mailing of the international search report 25 July 2013 (25.07.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM Dong Seok  Telephone No. +82-42-481-8647

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2013/037351

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 10,12-15
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 10 is unclear, since it refers to a claim which does not exist in the present application. Claims 12-15 are worded in reference to the composition of claim 1, 4 or 7. However, said composition has not been worded in claim 1, 4 or 7. Thus, it is not possible to define the subject matter for claims 10 and 12-15.

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/037351

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 95-06684 A1	09/03/1995	AT 202309 T AU 7407394 A CA 2170616 A1 DE 69427539 D1 DE 69427539 T2 EP 0719301 A1 EP 0719301 A1 EP 0719301 A4 EP 0719301 B1 US 05719198 A US 05852115 A US 05859071 A WO 95-06684 A1	15/07/2001 22/03/1995 09/03/1995 26/07/2001 04/04/2002 03/07/1996 20/01/1999 11/09/1996 20/06/2001 17/02/1998 22/12/1998 12/01/1999 09/03/1995
US 6241168 B1	05/06/2001	None	
EP 1698660 A1	06/09/2006	None	
US 05719198 A	17/02/1998	EP 0719301 A1 EP 0719301 B1 US 05852115 A US 05859071 A WO 95-06684 A1	20/01/1999 20/06/2001 22/12/1998 12/01/1999 09/03/1995
US 2005-0058822 A1	17/03/2005	None	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 B 17/04 (2006.01)	B 2 9 B 17/04	
C 0 8 J 11/04 (2006.01)	C 0 8 J 11/04	
B 2 9 B 17/02 (2006.01)	B 2 9 B 17/02	

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

(74) 代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74) 代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74) 代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72) 発明者 レンゲス ゲラルディン エム

アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 1 0 ウィルミントン パウアー レーン 3

(72) 発明者 コローズ ザ セカンド ポール エイ

アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 8 0 3 ウィルミントン フェアファックス ブールバード
1 3 2

F ターム (参考) 4F401 AA09 AA10 AA22 AC20 AD01 BA13 CA13 CA14 CA15 CA58

DC02 DC06 FA07Z

4G035 AB38 AE13

4J002 BB061 BB071 BB081 BB121 BB151 BB231 BG073 CD193 CF052 DE236

FD016 GK00