

(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2013-545636

(P2013-545636A)

(43) 公表日 平成25年12月26日(2013.12.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 5/28 (2006.01)	B 3 2 B 5/28 A	4 F 0 7 2
B 3 2 B 27/34 (2006.01)	B 3 2 B 27/34	4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/04 (2006.01)	C 0 8 J 5/04 C F G	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-536791 (P2013-536791)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成23年10月27日 (2011.10.27)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(85) 翻訳文提出日	平成25年4月8日 (2013.4.8)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/057946	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開番号	W02012/058346		
(87) 国際公開日	平成24年5月3日 (2012.5.3)		
(31) 優先権主張番号	61/410,108		
(32) 優先日	平成22年11月4日 (2010.11.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/410,104		
(32) 優先日	平成22年11月4日 (2010.11.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/410,100		
(32) 優先日	平成22年11月4日 (2010.11.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド複合構造及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、複合構造及びその製造方法の分野に関し、詳細には、ポリアミド複合構造の分野に関する。開示される複合構造は表面を含み、その表面は、少なくとも一部分が表面樹脂組成物でできており、不織構造、織物、繊維詰め物、及びこれらの組み合わせから選択される繊維状材料を含み、上記繊維状材料はマトリックス樹脂組成物により含浸されており、表面樹脂組成物は、少なくとも250の融点を有する2種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドを含むポリアミド組成物から選択され、マトリックス樹脂組成物は、少なくとも250の融点を有する1種以上の全脂肪族ポリアミドを含むポリアミド組成物から選択される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一部分が表面樹脂組成物でできている表面を有する複合構造であって、不織構造、織物、繊維詰め物、及びこれらの組み合わせから選択される繊維状材料を含み、前記繊維状材料がマトリックス樹脂組成物により含浸されており、前記表面樹脂組成物が、少なくとも 250 の融点を有する 2 種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドを含むポリアミド組成物から選択され、前記マトリックス樹脂組成物が、少なくとも 250 の融点を有する 1 種以上の全脂肪族ポリアミドを含むポリアミド組成物から選択される複合構造。

【請求項 2】

前記表面樹脂組成物が、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)と、少なくとも 250 の融点を有する 1 種以上の全脂肪族ポリアミドとのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される、請求項 1 に記載の複合構造。

【請求項 3】

前記表面樹脂組成物及び前記マトリックス樹脂組成物が、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)とポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA66)とのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の複合構造。

【請求項 4】

前記繊維状材料が、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、天然繊維、又はこれらの組み合わせでできている、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の複合構造。

【請求項 5】

前記繊維状材料がガラス繊維でできている、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合構造。

【請求項 6】

前記繊維状材料が、前記複合材料の 30 体積パーセントから 60 体積パーセントである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の複合構造。

【請求項 7】

熱安定剤、酸化安定剤、強化剤、及び難燃剤、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 種以上の添加剤をさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の複合構造。

【請求項 8】

前記 2 種以上の全脂肪族ポリアミドが、PA66、PA6/66、PA6/66/610、PA6/66/612、PA6/66/610/612、PAD6/66、PA46 からなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の複合構造。

【請求項 9】

前記マトリックスポリアミド組成物の 2 種以上のポリアミドと、表面ポリアミド組成物との重量比が、約 1 : 99 から約 95 : 5 である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複合構造。

【請求項 10】

前記マトリックスポリアミド組成物の 1 種以上のポリアミドと、表面樹脂組成物との重量比が、約 20 : 80 から約 30 : 70 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の複合構造。

【請求項 11】

自動車、トラック、民間飛行機、航空宇宙、レール、家電製品、コンピューターハードウェア、携帯用端末、レクリエーション及びスポーツ用の構成部品、機械の構造部品、建築物の構造部品、太陽光発電装置の構造部品、又は機械的装置の構造部品の形態である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の複合構造。

【請求項 12】

表面を有する複合構造を製造する方法であって、

i) 不織構造、織物、繊維詰め物、及びこれらの組み合わせから選択される繊維状材料を

10

20

30

40

50

マトリックス樹脂組成物により含浸する工程であって、前記繊維状材料がマトリックス樹脂組成物により含浸されており、

前記複合構造の表面の少なくとも一部分が表面樹脂組成物でできており、かつ

前記表面樹脂組成物が、少なくとも250の融点を有する2種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドを含むポリアミド組成物から選択され、前記マトリックス樹脂組成物が、少なくとも250の融点を有する1種以上の全脂肪族ポリアミドを含むポリアミド組成物から選択される、方法。

【請求項13】

前記表面樹脂組成物及び前記マトリックス樹脂組成物が、ポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド)(PA46)と、少なくとも250の融点を有する1種以上の全脂肪族ポリアミドとのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される、請求項12に記載の方法。

10

【請求項14】

前記表面樹脂組成物及び前記マトリックス樹脂組成物が、ポリ(テトラメチレンヘキサンジアミド)(PA46)と、ポリ(ヘキサメチレンヘキサンジアミド)(PA66)とのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される、請求項12又は13に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形複合構造及びその製造方法の分野に関し、詳細には、ポリアミド成形複合構造の分野に関する。

20

【背景技術】

【0002】

金属部品を、同等又は優れた機械的性能を持ったままで、軽量化及びコスト削減のために置換する目的で、繊維状材料を含むポリマーマトリックスを含む複合材料に基づく構造が開発されてきた。その関心が高まるなか、繊維強化プラスチック複合構造は、繊維状材料とポリマーマトリックスとの組み合わせから生じる優れた物性のために設計されており、種々の最終消費用途に使用されている。繊維状材料のポリマーマトリックスによる含浸を改善して複合材料の性質を最適化するために、製造技術が開発されてきた。

【0003】

例えば自動車及び航空宇宙用途における構造部品など、要求が厳しい用途において、複合材料は、軽量、高強度、及び耐熱性の独特な組み合わせのため望ましい。

30

【0004】

熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂をポリマーマトリックスとして使用することにより、高性能複合構造を得ることができる。熱可塑性プラスチック系の複合構造は、熱硬化性プラスチック系の複合構造に対していくつかの利点を示し、例えば、熱可塑性プラスチック系複合構造は、熱又は圧力を加えると後成形又は再処理ができる事実、硬化工程が不要であるため複合構造を作るのに要する時間が短いという事実、及び再生使用の可能性が高いことなどがある。実際に、熱硬化性樹脂の架橋という時間のかかる化学反応(硬化)は、熱可塑性プラスチックの加工の間には必要ない。熱可塑性樹脂の中で、ポリアミドは、複合構造の製造に特に適している。熱可塑性ポリアミド組成物は、その良好な機械的性質、耐熱性、耐衝撃性、及び耐薬品のため、かつ、簡便で柔軟に、様々な程度の複雑さと精緻さの種々の物品に成形可能であるため、自動車に使用される部品、電気/電子部品、家電製品、及び家具を含む幅広い用途における使用に望ましい。

40

【0005】

米国特許第4,255,219号明細書は、複合材の形成に有用な熱可塑性シート材料を開示している。開示された熱可塑性シート材料は、ポリアミド6及び二塩基性カルボン酸又はその無水物若しくはエステル、並びに前記層内に包まれた少なくとも1種のガラス長繊維の強化マットでできている。

【0006】

50

一体化複合構造を製造するために、かつポリマーの性能を高めるために、複合構造の表面の一部又は全部の上に、ポリマーでできた1つ以上の部品を、前記表面を包囲又は封入するように「オーバーモールド成形」することが、多くの場合望ましい。オーバーモールド成形は、例えば射出成形により、複合材料の1つ以上の表面の少なくとも一部分の上に第二のポリマー部品を直接付形し、二部品複合構造を形成するものであり、2つの部品は少なくとも1つの界面で互いに接着する。繊維状材料を含浸するのに使用されるポリマー組成物（すなわち、マトリックスポリマー組成物）及び含浸された繊維状材料をオーバーモールド成形するのに使用されるポリマー組成物（すなわち、オーバーモールド成形用ポリマー組成物）は、互いへの良好な接着性、極めて良好な寸法安定性を持つことが望ましく、かつ、熱サイクルなどの悪条件下でその機械的性質を保つことが望ましく、その結果複合構造が操作条件下で保護され、それにより寿命が延びる。

10

【0007】

残念なことに、1つ以上の繊維層を含浸し、1つ以上の含浸された繊維層をオーバーモールド成形するのに使用される従来の熱可塑性ポリアミド樹脂組成物は、型打ち、形成、又は付形の間には過剰の加熱を要することがあり、そのために、その表面が外観及び機能の点で劣ることがあり、かつ/又はオーバーモールド成形されたポリマーと繊維状材料を含む成分、すなわち複合構造の表面との間の接着性が低いことがある。低い接着性により、オーバーモールド成形複合構造の界面で亀裂が生じることがあり、機械的性質の低下、早期の老化、並びに使用に伴う経時的な物品の層間剥離及び劣化に関する問題につながる。

20

【0008】

そのような弱い接着の場合、複合構造とオーバーモールド成形用樹脂との間の界面が最初に壊れ、オーバーモールド成形複合構造を、その成分のどちらよりも弱くする。したがって、成分間の高い接着強度が非常に望ましい。しかし、接着強度が、界面が最初に壊れずに加えられた負荷に耐えうるほど高いと、その構造のさらに高い機械的性能が、最も要求が厳しい用途に必要とされるとおり非常に望ましい。これらの最も要求が厳しい用途において機械的性能が低いと、使用に伴い経時的に物品の耐久性及び安全性を損なうことがある。曲げ強さ、すなわち曲げ試験の間に試験片が耐える最大曲げ応力は、曲げられた時に負荷を支える（又は耐える、若しくは支持する）材料の能力の指標として通常使用される。複合構造の少なくとも一部分の上に樹脂組成物をオーバーモールド成形する場合、その構造の曲げ強さなどの高い機械的性能が、複合構造とオーバーモールド成形用樹脂との間の良好な接着強度により実現されるものを超えて望まれる。

30

【0009】

形成、付形、又は型打ちにおいて加工がより容易であり、良好な機械的性質、特に曲げ強さを示し、その表面の少なくとも一部分が、その表面とポリアミド樹脂を含むオーバーモールド成形用樹脂との間の良好な接着を可能とする、熱可塑性ポリアミド複合構造の必要性がある。

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】****【0010】**

少なくとも一部分が表面樹脂組成物でできている表面を有する複合構造であって、不織構造、織物、繊維詰め物、及びこれらの組み合わせから選択される繊維状材料を含み、前記繊維状材料がマトリックス樹脂組成物により含浸されており、表面樹脂組成物が、少なくとも250の融点を有する2種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドを含むポリアミド組成物から選択され、マトリックス樹脂組成物が、少なくとも250の融点を有する1種以上の全脂肪族ポリアミドを含むポリアミド組成物から選択される、複合構造が本明細書に開示される。好ましくは、表面樹脂組成物は、ポリ（テトラメチレンヘキサジアミド）（PA46）と、少なくとも250の融点を有する1種以上の全脂肪族ポリアミドとのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される。さらにより好ましくは、表面樹脂組成物は、ポリ（テトラメチレンヘキサジアミド）（PA46）と、ポリ（ヘキサメチレンヘキサジアミド）（PA66）とのブレンドを含むポリアミド組成物から選択さ

40

50

れる。さらにより好ましくは、表面樹脂組成物及びマトリックス樹脂組成物は、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)と、ポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA66)とのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される。

【0011】

上述の複合構造を製造する方法が本明細書にさらに記載される。上述の複合構造を製造する方法は、i)マトリックス樹脂組成物により、繊維状材料を含浸する工程を含み、ここで複合構造の表面の少なくとも一部分は表面樹脂組成物でできている。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明による複合構造は向上した衝撃耐性及び曲げ強さを有し、熱可塑性ポリアミドを含むオーバーモールド成形用樹脂組成物でできた部品が、複合構造の表面の少なくとも一部分に接着される場合に良好な接着を可能とする。複合構造の良好な衝撃耐性及び曲げ強さ及び複合構造とオーバーモールド成形用樹脂との間の良好な接着は、使用に伴う経時的な構造の劣化に対する良好な耐性及び層間剥離に対する耐性を示す構造を生み出す。

10

【0013】

いくつかの特許及び刊行物が本明細書に引用されている。これらの特許及び刊行物のそれぞれの開示全体は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0014】

本明細書では、「1つの(a)」という用語は、1つ並びに少なくとも1つを意味し、その指示する名詞を必ずしも単数に限定する冠詞ではない。

20

【0015】

本明細書では、「約」及び「~又は約~」という用語は、対象とする量又は値が、指定される値でも、ほぼ同じである他の値でもよいことを意味するものとする。この句は、類似の値が、本発明による等価な結果又は効果を促進することを伝えるものとする。

【0016】

本明細書では、ポリアミドに関連する「融点」という用語は、第一加熱走査における10 /分の走査速度での示差走査熱量測定(DSC)により決定される純粋な樹脂の融点を意味し、融点は吸熱ピークの極大でとられる。ポリマーのブレンドの融解挙動の通常測定において、2つ以上の加熱走査が1つの検体を実施されることがあり、第二及び/又は後の走査は、第一の走査とは異なる融解挙動を示すことがある。この異なる融解挙動は、吸熱ピークの極大の温度のずれ及び/又はおそらくは2つ以上のピークを持つ融解ピークのブロード化として観察されることがあり、2種以上のポリアミドの場合、起こりうるアミド基転移の効果でもありうる。しかし、本発明の範囲においてポリアミドを選択する場合、単一のポリアミドの第一加熱走査の融解吸熱のピークが常に使用される。本明細書では、走査速度は、単位時間あたりの温度の上昇である。融点の少なくとも30 上、好ましくは少なくとも50 上の温度に達するまで、十分なエネルギーを供給して、10 /分の一定の走査速度を維持しなくてはならない。

30

【0017】

本発明は、マトリックス樹脂組成物により含浸されている繊維状材料を含む。複合構造の表面の少なくとも一部分は、表面樹脂組成物でできている。マトリックス樹脂組成物と表面樹脂組成物とは同一でも異なってもよい。

40

【0018】

本明細書では、「マトリックス樹脂組成物により含浸されている繊維状材料」という用語は、マトリックス樹脂組成物により実質的に包囲されている繊維状材料の相互貫入ネットワークを形成するように、マトリックス樹脂組成物が繊維状材料を封入し、埋め込むことを意味する。本明細書における目的には、「繊維」という用語は、巨視的に均質な物体であって、その長さに対して垂直なその断面積にわたる幅に対する長さの比が高いものを意味する。繊維の断面はどのような形状でもよいが、典型的には円形である。繊維状材料は、当業者に公知である任意の好適な形態でよいが、好ましくは、不織構造、織物、繊維詰め物、及びこれらの組み合わせから選択される。不織構造は、ランダムな繊維配向及び

50

整列繊維構造から選択できる。ランダム繊維配向の例には、マット、ニードルドマット、又はフェルトの形態をとりうる細断材料及び連続材料があるが、これらに限定されない。整列繊維構造の例には、一方向繊維ストランド、二方向ストランド、多方向ストランド、多軸織物があるが、これらに限定されない。織物は、織布形態、ニット、ブレード、及びこれらの組み合わせから選択できる。繊維状材料は、その形態が連続的でも、不連続でもよい。

【0019】

複合構造の最終消費用途及び要求される機械的性質に応じて、いくつかの同じ繊維状材料又は異なる繊維状材料の組み合わせを使用することにより、2つ以上の繊維状材料を使用でき、すなわち、本明細書に記載される第一成分は2つ以上の繊維状材料を含んでよい。異なる繊維状材料の組み合わせの例は、例えば、中心層として配置される平坦ランダムマットなどの不織構造と、外層として配置される1つ以上の織布連続繊維状材料とを含む組み合わせである。そのような組み合わせにより、第一成分の加工及び均質性が改善可能であり、それにより向上した機械的性質がもたらされる。繊維状材料は、材料又は材料の混合物が、マトリックス樹脂組成物及び表面樹脂組成物による含浸の間に利用される加工条件に耐える場合、どのような好適な材料又は材料の混合物でできていてもよい。

10

【0020】

好ましくは、繊維状材料は、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、グラファイト繊維、金属繊維、セラミック繊維、天然繊維、又はこれらの混合物を含む。より好ましくは、繊維状材料は、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、天然繊維、又はこれらの混合物を含む。さらにより好ましくは、繊維状材料は、ガラス繊維、炭素繊維、及びアラミド繊維、又はこれらの組み合わせを含む。天然繊維とは、植物由来又は動物由来の材料のいずれかを意味する。使用される場合、天然繊維は、好ましくは、例えば種子毛（例えば、綿）、茎植物（例えば、麻、亜麻、竹；靱皮及び芯繊維の両方）、葉植物（例えば、サイザル及びアバカ）、農業繊維（例えば、穀類のわら、トウモロコシの穂軸、籾殻、及びココナツ繊維）、又はリグノセルロース繊維（例えば、木、木繊維、木粉、紙、及び木関連材料）由来の植物源から誘導される。上述のとおり、2種以上の繊維状材料を使用できる。異なる繊維でできた繊維状材料の組み合わせを使用することができ、例えば、ガラス繊維又は天然繊維でできた1つ以上の中心層及び炭素繊維又はガラス繊維でできた1つ以上の表面層を含む複合構造を使用できる。好ましくは、繊維状材料は、織布構造、不織構造、及びこれらの組み合わせから選択され、ここで、前記構造はガラス繊維でできており、ガラス繊維は、直径が8から30ミクロン、好ましくは直径が10から24ミクロンのEガラスフィラメントである。

20

30

【0021】

繊維状材料は、熱可塑性材料及び上述の材料をさらに含んでよく、例えば、繊維状材料は、混合された又は同時に織ったヤーンでも、後の織布形態又は不織形態への加工に適した熱可塑性材料でできた粉体により含浸されている繊維状材料でも、含浸の間にその部位で重合するオリゴマーにより含浸されている一方向材料又は繊維状材料として使用される混合物の形態でもよい。

【0022】

好ましくは、第一成分、すなわち、マトリックス樹脂組成物及び表面樹脂組成物と組み合わせた繊維状材料中の繊維状材料とポリマー材料との比は、少なくとも30体積パーセント繊維状材料、より好ましくは40から60体積パーセント繊維状材料であり、パーセンテージは第一成分の全体積に基づく体積パーセンテージである。

40

【0023】

表面樹脂組成物は、少なくとも250の融点を有する2種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される。好ましくは、表面樹脂組成物は、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)と、少なくとも250の融点を有する1種以上の全脂肪族ポリアミドとのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される。さらにより好ましくは、表面樹脂組成物は、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)

50

(PA46)とポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA66)とのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される。

【0024】

マトリックス樹脂組成物は、少なくとも250の融点を有する1種以上の全脂肪族ポリアミドを含むポリアミド組成物から選択される。好ましくは、マトリックス樹脂組成物は、少なくとも250の融点を有する2種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドを含むポリアミド組成物から選択される。さらにより好ましくは、マトリックス樹脂組成物は、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)、又はポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA66)、及びこれらの混合物若しくはブレンドを含むポリアミド組成物から選択される。マトリックス樹脂組成物及び表面樹脂組成物が、少なくとも250

10

【0025】

マトリックス樹脂組成物と表面樹脂組成物とが異なっている場合、それは、それらのそれぞれのポリアミドのブレンドが少なくとも1種の異なるポリアミドを含むか、或いは、それらのポリアミドのブレンドが同じポリアミドであるが異なる比でできていることを意味する。

【0026】

好ましくは、表面樹脂組成物及びマトリックス樹脂組成物は、約1:99から約95:5、より好ましくは約15:85から約85:15の重量比で、少なくとも250の融点を有する2種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドを含む。さらにより好ましくは、表面樹脂組成物及びマトリックス樹脂組成物は、約20:80から約30:70の重量比で、少なくとも250の融点を有する2種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドを含む。

20

【0027】

ポリアミドは、1種以上のジカルボン酸と1種以上のジアミン、及び/若しくは1種以上のアミノカルボン酸の縮合生成物、並びに/又は1種以上の環式ラクタムの開環重合生成物である。

【0028】

2種以上の全脂肪族ポリアミドは、ジアミン、ジカルボン酸、ラクタム、アミノカルボン酸、及びこれらのそれぞれの等価物などの脂肪族及び脂環式モノマーから形成される。好適なアミノカルボン酸は、11-アミノドデカン酸である。好適なラクタムには、カプロラクタム及びラウロラクタムがある。本発明の文脈において、「全脂肪族ポリアミド」という用語は、2種以上のそのようなモノマーから誘導されるコポリマー及び2種以上の全脂肪族ポリアミドのブレンドも意味する。直鎖、分岐鎖、及び環式モノマーを使用できる。

30

【0029】

全脂肪族ポリアミドに含まれるカルボン酸モノマーは、脂肪族カルボン酸であり、例えば、アジピン酸(C6)、ピメリン酸(C7)、スベリン酸(C8)、アゼライン酸(C9)、セバシン酸(C10)、ドデカン二酸(C12)、及びテトラデカン二酸(C14)などである。好ましくは、全脂肪族ポリアミドの脂肪族ジカルボン酸は、アジピン酸及びドデカン二酸から選択される。本明細書に記載される全脂肪族ポリアミドは、先に記載された脂肪族ジアミンを含む。好ましくは、本発明による2種以上の全脂肪族ポリアミドコポリマーの1種以上のジアミンモノマーは、テトラメチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミンから選択される。全脂肪族ポリアミドの好適な例は、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド6,6;ポリアミド66、PA66、又はナイロン66とも呼ばれる)、及びポリ(テトラメチレンアジパミド)(ポリアミド4,6、ポリアミド46、PA46、又はナイロン46とも呼ばれる)、並びに、コポリマーが少なくとも250の融点を有する条件で、これら2つの、又はこれら2つのいずれか若しくは両方と他のポリアミドとの任意のコポリマー及び組み合わせである。少なくとも250の融点を有する

40

50

好適なポリアミドは、ポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA66)、ポリ(-カプロラクタム/ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA6/66)、(PA6/66/610)、ポリ(-カプロラクタム/ヘキサメチレンヘキサジアミド/ヘキサメチレンヘキサジアミド/ヘキサメチレンヘキサジアミド/ヘキサメチレンヘキサジアミド/ヘキサメチレンヘキサジアミド/ヘキサメチレンヘキサジアミド/ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA6/66/610/612)、ポリ(2-メチルペンタメチレンヘキサジアミド/ヘキサメチレンヘキサジアミド/)(PAD6/66)、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)からなる群から選択されるポリアミドである。本発明のポリアミド組成物に有用な全脂肪族ポリアミドの好ましい例は、PA66及びPA46である。

10

【0030】

本発明の一実施形態は、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)と、少なくとも250の融点を有する1種以上の全脂肪族ポリアミドとのブレンドを含むマトリックス樹脂組成物及び表面樹脂組成物を含む。

【0031】

本発明の好ましい実施形態は、ポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)とポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA66)とのブレンドを含むマトリックス樹脂組成物を含む。

【0032】

本発明の他の好ましい実施形態は、50:50の比でポリ(テトラメチレンヘキサジアミド)(PA46)とポリ(ヘキサメチレンヘキサジアミド)(PA66)とのブレンドを含むマトリックス樹脂組成物を含む。

20

【0033】

本明細書に記載される表面樹脂組成物、及び/又はマトリックス樹脂組成物は、1種以上の耐衝撃性改良剤、1種以上の熱安定剤、1種以上の酸化安定剤、1種以上の紫外光安定剤、1種以上の難燃剤、又はこれらの混合物をさらに含んでよい。

【0034】

本明細書に記載される表面樹脂組成物、及び/又はマトリックス樹脂組成物は、1種以上の強化剤、例えば、ガラス繊維、ガラスフレーク、炭素繊維、カーボンナノチューブ、マイカ、珪灰石、炭酸カルシウム、タルク、焼成粘土、カオリン、硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、窒化ホウ素、硫酸バリウム、二酸化チタン、アルミニウム炭酸ナトリウム、バリウムフェライト、及びチタン酸カリウムなどをさらに含んでよい。存在する場合、1種以上の強化剤は、1又は約1から60又は約60重量%、好ましくは1又は約1から40又は約40重量%、又はより好ましくは、1又は約1から35又は約35重量%の量で存在するが、重量パーセンテージは、場合によって、表面樹脂組成物又はマトリックス樹脂組成物の総重量に基づく。

30

【0035】

上述のとおり、マトリックス樹脂組成物と表面樹脂組成物とは同一でも異なってもよい。繊維状材料の含浸速度を増す目的で、組成物の熔融粘度、特にマトリックス樹脂組成物の熔融粘度を下げるができる。

40

【0036】

本明細書に記載される表面樹脂組成物、及び/又はマトリックス樹脂組成物は、流動向上添加剤(flow enhancing additives)、潤滑剤、帯電防止剤、着色剤(染料、顔料、カーボンブラックなどを含む)、核化剤、結晶化促進剤(crystallization promoting agents)、及びポリマー配合分野に公知である他の処理助剤を含むが、これらに限定されない改質剤及び他の構成要素をさらに含んでよい。

【0037】

充填剤、改質剤、上述の他の構成要素は、当分野に周知である量で、粒子の寸法の少なくとも1つが1から1000nmの範囲にあるいわゆるナノ材料の形態を含む当分野に周

50

知である形態で組成物中に存在してよい。

【0038】

好ましくは、表面樹脂組成物及びマトリックス樹脂組成物は溶融混合ブレンドであり、ポリマー成分の全ては互いの中に良好に分散しており、非ポリマー構成要素の全てはポリマーマトリックス中に良好に分散し、かつポリマーマトリックスに結合して、ブレンドが一体化した全体を形成する。任意の溶融混合方法を利用して、本発明のポリマー成分と非ポリマー構成要素を混合することができる。例えば、ポリマー成分及び非ポリマー構成要素を、例えば、一軸若しくは二軸の押出機；ブレンダー；一軸若しくは二軸の混練機；パンパリーミキサーなどのメルトミキサーに、一段階の添加により全て一度に、又は段階的に加えて、次いで溶融混合できる。ポリマー成分及び非ポリマー構成要素が段階的に加えられる場合、ポリマー成分及び/又は非ポリマー構成要素の一部は最初に加えられて溶融混合され、それに続いて残りのポリマー成分及び非ポリマー構成要素が加えられて、よく混合された組成物が得られるまで、さらに溶融混合される。

10

【0039】

最終消費用途に応じて、本発明による複合構造はどのような形状を有してもよい。好ましい実施形態において、本発明による複合構造は、シート構造の形態である。複合構造は柔軟性があってもよく、その場合巻くことができる。

【0040】

複合構造は、繊維状材料をマトリックス樹脂組成物により含浸する工程を含む方法により製造できるが、その場合、複合構造の表面の少なくとも一部分は表面樹脂組成物でできている。好ましくは、繊維状材料は、サーモプレス(thermopressing)により、マトリックス樹脂により含浸されている。サーモプレスの間、繊維状材料、マトリックス樹脂組成物、及び表面樹脂組成物は、樹脂組成物が溶融して繊維状材料の中に侵入し、従って前記繊維状材料を含浸するために、熱及び圧力を受ける。

20

【0041】

典型的には、サーモプレスは、2から100バール、より好ましくは、10から40バールの圧力で、マトリックス樹脂組成物及び表面樹脂組成物の融点より上の温度、好ましくは、適切な含浸を可能にするために融点より少なくとも約20 上の温度でなされる。加熱は、接触加熱、放射ガス加熱(radiant gas heating)、赤外線加熱、対流若しくは強制対流空気加熱、誘導加熱、マイクロ波加熱、又はこれらの組み合わせを含む種々の手段により実施できる。

30

【0042】

含浸圧力は、静的プロセスによっても連続プロセスによっても(動的プロセスとしても知られる)加えることができ、連続プロセスが速度の理由から好ましい。含浸プロセスの例には、真空成形、インモールドコーティング、クロスダイ押出、引抜成形、針金被覆タイプのプロセス、ラミネーション、型打ち、ダイアフラム形成、又はプレス成形があるがこれらに限定されず、ラミネーションが好ましい。ラミネーションの間、熱及び圧力が、加熱ゾーンの対向加圧ローラー若しくはベルトにより、繊維状材料、マトリックス樹脂組成物、及び表面樹脂組成物に加えられ、好ましくは、それに続いて、冷却ゾーン中で圧力を引き続きかけて加圧手段により強化の仕上げがされ、含浸された繊維状材料が冷却される。ラミネーション技術の例には、カレンダー加工、フラットベットラミネーション(flatbed lamination)、及びダブルベルトプレスラミネーションがあるが、これらに限定されない。ラミネーションが含浸プロセスとして利用される場合、好ましくは、ダブルベルトプレスがラミネーションに使用される。

40

【0043】

マトリックス樹脂組成物と表面樹脂組成物とが異なる場合、表面樹脂組成物は、複合構造の上にオーバーモールド成形用樹脂組成物が塗布されるときに接近可能であるように、常に第一成分の環境に面している。

【0044】

表面樹脂組成物が、複合材料の、第一成分の環境に曝されている表面の少なくとも一部

50

分に塗布される場合、マトリックス樹脂組成物及び表面樹脂組成物は、例えば、粉体塗装、フィルムラミネーション、押出コーティング、又はこれらの2種以上の組み合わせなどの従来の手段により繊維状材料に塗布される。

【0045】

粉体塗装プロセスの間、従来の粉砕方法により得られたポリマー粉体が繊維状材料に塗布される。粉体は、繊維状材料の上に、散乱、散布、噴霧、熱スプレー若しくは火炎溶射、又は流動床コーティング法により塗布できる。粉体塗装プロセスは、繊維状材料への粉体の焼結後工程にある一工程をさらに含んでもよい。マトリックス樹脂組成物及び表面樹脂組成物は、第一成分の表面の少なくとも一部分が表面樹脂組成物でできているように、繊維状材料に塗布される。その後、加圧ゾーンの外での粉体塗装された繊維状材料の任意の予熱と共に、粉体塗装された繊維状材料にサーモプレスが実施される。

10

【0046】

フィルムラミネーションの間、インフレート法、キャストフィルム押出、及びキャストシート押出などの当分野に公知である従来の押出法により得られた、マトリックス樹脂組成物でできた1つ以上のフィルム及び表面樹脂組成物でできた1つ以上のフィルムが、例えば、レイヤリングにより、繊維状材料にあてがわれる。次いで、サーモプレスが、マトリックス樹脂組成物でできた1つ以上のフィルム、表面樹脂組成物でできた1つ以上のフィルム、及び1つ以上の繊維状材料を含む集成体を実施される。得られる第一成分において、フィルムは溶融して、繊維状材料を包囲するポリマー連続体として、繊維状材料の周囲に侵入する。

20

【0047】

押出コーティングの間、マトリックス樹脂組成物でできたペレット及び/又は顆粒、並びに表面樹脂組成物でできたペレット及び/又は顆粒は溶融され、1つ以上のメルトカーテンを形成するように1つ以上のフラットダイを通して押し出され、次いで、1つ以上のメルトカーテンをかけることにより繊維状材料上に塗布される。続いて、サーモプレスが、マトリックス樹脂組成物、表面樹脂組成物、及び1つ以上の繊維状材料を含む集成体を実施される。

【0048】

最終消費用途に応じて、工程i)で得られた複合構造は、所望の幾何学的形状又は構造に付形することができるが、シート形態で使用することもできる。本発明による複合構造を製造する方法は、含浸工程i)の後に起こる、複合構造を付形する工程ii)をさらに含むことがある。工程i)で得られた複合構造を付形する工程は、圧縮成形、型打ち、又は熱及び/若しくは圧力を利用する任意の技術により実施できる。好ましくは、油圧成形プレスの使用により、圧力が加えられる。圧縮成形又は型打ちの間に、複合構造は、表面樹脂組成物の融点より高い温度に予熱され、最終的な所望の幾何学的形状の形の空洞を有する型を含む成形プレスなどの形成又は付形手段に移され、そこで所望の構造に付形され、その後、表面樹脂組成物の融点より低い温度に、好ましくはマトリックス樹脂組成物の融点より低い温度に冷却した後に、プレス又は型から外される。

30

【0049】

本発明の複合構造は、ポリアミドオーバーモールド成形用樹脂組成物によるオーバーモールド成形に特に適している。任意のポリアミド樹脂を、オーバーモールド成形用樹脂組成物に利用できる。

40

【0050】

本発明による複合構造は、広範囲の用途、例えば、自動車、トラック、民間飛行機、航空宇宙、レール、家電製品、コンピューターハードウェア、携帯用端末、レクリエーション及びスポーツ用の構成部品、機械の構造部品、建築物の構造部品、太陽光発電装置の構造部品、又は機械的装置の構造部品として使用できる。

【0051】

自動車用途の例には、座席部品及び座席骨組み、エンジンカバーブラケット、エンジンクレードル、サスペンションアーム及びクレードル、スペアタイヤウエル、シャーシ補強

50

材、フロアパン、フロントエンド・モジュール、ステアリングコラム・フレーム、計器板、ドアシステム、ボディパネル（水平ボディパネル及びドアパネルなど）、テールゲート、ハードトップフレーム構造、コンバーチブルトップフレーム構造、屋根材構造、エンジンカバー、トランスミッション及び動力伝達部品用のハウジング、油受皿、エアバッグ用ハウジングキャニスター、自動車内部衝撃構造、エンジンサポートブラケット、クロスカービーム、バンパービーム、歩行者用安全ビーム、防火壁、リヤパーセルシェルフ、クロスビークル・バルクヘッド（cross vehicle bulkhead）、圧力容器、例えば、冷却剤ボトル及び消火器及びトラック圧縮空気ブレーキシステム容器、ハイブリッド内燃/電気自動車又は電気自動車のバッテリートレイ、自動車サスペンション・ウィッシュボーン及びコントロールアーム、サスペンションスタビライザーリンク、板ばね、車輪、レジャー用車及びオートバイ用スイングアーム、フェンダー、屋根フレーム及びタンクフラップがあるが、これらに限定されない。

10

【0052】

家電製品の例には、洗濯機、ドライヤー、冷蔵庫、空調装置、及び暖房装置があるが、これらに限定されない。レクリエーション及びスポーツの例には、インラインスケート部品、野球バット、ホッケー用スティック、スキー及びスノーボード締め具、リュックサックバック及びフレーム、及び自転車フレームがあるが、これらに限定されない。機械用構造部品の例には、例えば、携帯電子装置、コンピューター用のハウジングなどの電気/電子部品があるが、これらに限定されない。

20

【実施例】

【0053】

材料

実施例及び比較例に使用した組成物に下記の材料が含まれる。

ポリアミド1（表中のPA1）：脂肪族ポリアミド、ポリ（テトラメチレンヘキサジアミド）。このポリアミドはPA46と呼ばれ、例えばDSM corporationから市販されている。PA1は、約275 から約290 の融点を有する。

ポリアミド2（表中のPA2）：アジピン酸と1,6-ヘキサメチレンジアミンとでできた、重量平均分子量がおよそ32000ダルトンである脂肪族ポリアミド。このポリアミドはPA6,6と呼ばれ、例えば、E. I. du Pont de Nemours and Companyから市販されている。PA2は、約260 から約265 の融点を有する。

30

【0054】

フィルムの製造

実施例で使用した樹脂組成物（表1及び2において「E」と略記）及び比較例で使用した樹脂組成物（表1及び2において「C」と略記）を、E1及びC1のマトリックス樹脂及び表面樹脂組成物並びにE2及びC3の表面樹脂組成物の場合には約300 で、又はE2及びC2からC4のマトリックス樹脂組成物並びにC2及びC4のマトリックス、表面樹脂組成物の場合には約280 で、二軸押出機中で構成要素を溶融又は溶融ブレンドすることにより製造した。組成物を、押出機からアダプター及びそれぞれの温度のフィルムダイを通して出し、約100 のキャストドラムにキャストして、E1及びC1のマトリックス樹脂及び表面樹脂組成物並びにE2及びC3の表面樹脂組成物の場合には厚さ約125ミクロンのフィルムに、C2のマトリックス樹脂及び表面樹脂組成物並びにC4の表面樹脂組成物の場合には厚さ約250ミクロンのフィルムに、E2、C3、及びC4のマトリックス樹脂組成物の場合には厚さ約102ミクロンのフィルムにした。フィルムの厚さは、延伸速度により制御した。

40

【0055】

表1の複合構造E1、C1、及びC2の製造

表1の複合構造E1、C1、及びC2の製造は、表1に示される組成物のフィルムの複数の層と連続ガラス繊維織布（直径17ミクロン、0.4%シラン系サイズ剤により糊付け処理され、公称ローピングテックス1200g/kmのE-ガラス繊維から製造、2/

50

2 綾織り (バランス織り) に織られ、目付が 600 g/m^2) とを、E 1 及び C 1 では下記のシーケンス：表面樹脂組成物のフィルムの 4 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、マトリックス樹脂組成物のフィルムの 4 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、マトリックス樹脂組成物のフィルムの 4 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、及び表面樹脂組成物のフィルムの 4 層；C 2 では下記のシーケンス：表面樹脂組成物のフィルムの 2 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、マトリックス樹脂組成物のフィルムの 2 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、マトリックス樹脂組成物のフィルムの 2 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、及び表面樹脂組成物のフィルムの 2 層でラミネートすることにより達成した。

【 0 0 5 6 】

表 1 の複合構造は、8 インチ圧盤の付いた D a k e P r e s s (G r a n d H a v e n、M i c h) M o d e l 4 4 - 2 2 5 圧力範囲 $0 \sim 25 \text{ K}$ により、圧縮成形した。上述のフィルム及びガラス織布層の 6×6 インチの試験片を型に入れ、約 320 の温度に加熱し、圧力をかけずにその温度で 2 分間保持し、次いで、 320 の温度で下記の圧力：約 4 パールで約 2 分間、次いで、約 12 パールの圧力でさらに約 2 分間、次いで、約 20 パールの圧力でさらに約 2 分間、プレスした。その後、それらを周囲温度に冷却した。このように形成した複合構造は、厚さが約 1.6 mm であり、ガラス繊維含量が複合構造の総重量の 55 から 60 パーセントの範囲であった。

10

【 0 0 5 7 】

表 2 の複合構造 E 2、C 3、及び C 4 の製造

複合構造 E 2、C 3、及び C 4 は、厚さが約 102 ミクロンであり P A 2 でできている 8 層と、連続ガラス繊維織布の 3 層 (直径 17 ミクロン、 0.4% シラン系サイズ剤により糊付け処理され、公称ロービングテックス 1200 g/km の E - ガラス繊維から製造、 $2/2$ 綾織り (バランス織り) に織られ、目付が 600 g/m^2) とを下記のシーケンス：P A 2 でできている 2 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、P A 2 の 2 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、P A 2 の 2 層、連続ガラス繊維織布の 1 層、及び P A 2 の 2 層で重ねて、最初にラミネートを製造することにより、製造した。

20

【 0 0 5 8 】

ラミネートは、逆転スチールベルト (c o u n t e r r o t a t i n g s t e e l b e l t) を備えた等圧ダブルプレス機 (i s o b a r i c d o u b l e p r e s s m a c h i n e) を利用して製造したが、どちらも H e l d G m b H 製であった。異なるフィルムは、先に定義された積み重ねシーケンスで、巻出機から機械に入った。加熱ゾーンは約 2000 mm の長さであり、冷却ゾーンは約 1000 mm の長さであった。加熱及び冷却は、圧力を開放しないまま維持した。ラミネートを下記の条件で製造した：ラミネーション速度 1 m/分 、最大機械温度 360 、及びラミネート圧力 40 パール。そのように得られたラミネートは全体の厚さが約 1.5 mm であった。

30

【 0 0 5 9 】

表 2 に記載されるそれぞれの表面ポリアミド樹脂組成物 E 2、C 3、及び C 4 でできている、E 2 及び C 3 の場合には約 125 マイクロメートルのフィルムの 2 層、及び C 4 の場合には約 250 マイクロメートルのフィルムの 1 層を、上述のラミネートの 6×6 インチの試験片にあてがい、複合構造を形成した。複合構造を、8 インチ圧盤の付いた D a k e P r e s s (G r a n d H a v e n、M i c h) M o d e l 4 4 - 2 2 5 (圧力範囲 $0 \sim 25 \text{ K}$) により約 320 の温度で圧縮成形し、圧力をかけずにその温度で 2 分間維持し、次いで 320 の温度で下記の圧力：約 4 パールで約 2 分間、次いで約 23 パールでさらに約 2 分間、及び約 46 パールでさらに約 2 分間プレスした。その後、それらを周囲温度に冷却した。表 2 に記載される表面ポリアミド樹脂組成物 E 2 又は C 3 又は C 4 でできた表面、マトリックス樹脂組成物 P A 2、及び繊維状材料を含む複合構造は、全体の厚さが約 1.6 mm であった。

40

【 0 0 6 0 】

表 1 の複合構造 E 1、C 1、及び C 2 の曲げ強さ

表 1 の複合構造 E 1、C 1、及び C 2 を、ダイヤモンドエッジブレードを備えた M K -

50

377 Tile Saw及び潤滑剤として水を使用して、1/2インチ(約12.7mm)×2.5インチ(約64mm)の長さの試験片(バー)に切り出した。曲げ強さを、三点曲げ試験により試験片に対して試験した。装置及び幾何的形狀は、ISO法178に準拠し、負荷用エッジをスパンの中心にして2.0インチの支点幅で試験片を曲げる。試験は、1KNの負荷により、2mm/分で、破断まで行った。結果を表1に示すが、複合構造E1、C1、及びC2に対してそれぞれ428、408、及び332MPaであり、250より高い融点のポリアミドの群から選択される脂肪族ポリアミドのブレンドでできた複合構造の、同じ群のポリアミドから選択される単一のポリアミドでできた複合構造に比べた場合の、優れた曲げ強さを示す。

【0061】

表2の複合構造E2、C3、及びC4の結合強さ

複合構造E2、C3、及びC4を、PA2及び50重量パーセントのガラス繊維(オーバーモールド成形用樹脂の全組成物のパーセンテージ)を含むオーバーモールド成形用樹脂組成物によりオーバー射出成形した場合、結合強度はそれぞれ61、20、及び38MPaであり、融点が250を超える脂肪族ポリアミドの群から選択された2種以上のポリアミドのブレンドでできている表面樹脂組成物を含む複合構造が、同じ群から選択された単一のポリアミドでできている表面樹脂組成物を含む複合構造に比べた場合に、オーバーモールド成形用樹脂への強力な結合強度を形成する優れた能力を示す。

【0062】

オーバー射出成形は、1.8mmのオーバーモールド成形用樹脂組成物を、上述のとおり得られた複合構造上にオーバー射出することにより達成した。表2に列記した表面樹脂組成物でできている表面、表2に列記したマトリックス樹脂組成物、及び上述の繊維状材料を含む複合構造E2、C3、及びC4を、5×5インチ(約127mm×127mm)の試験片に切り出し、210の加熱チャンバーに3分間置いた。次いで、複合構造を、Engel縦型プレスの型穴中にロボットアームで素早く移し、Engel成形機により、PA2及び50重量パーセントのガラス繊維(オーバーモールド成形用樹脂の全組成物のパーセンテージ)を含むオーバーモールド成形用樹脂組成物によりオーバー射出成形した。加熱チャンバーを離れてからオーバーモールド成形用樹脂との接触までの移動時間は9秒であった。型を120に油加熱した。射出機を280に設定した。

【0063】

上述のとおり製造したE2、C3、及びC4を含むオーバーモールド成形複合構造の5×5インチの試験片を、1/2インチ(約12.7mm)×3インチ(約76mm)の試験片に切り出し、オーバーモールド成形された部品を、オーバーモールド成形された部品と複合構造との境界まで切ることにより、切込みを入れた。切込みは、試験片のほぼ真ん中(長手方向)でその幅にわたって入れた。オーバーモールド成形樹脂組成物の複合構造に対する結合強度は、ISO-178を変更した三点曲げ法により切込みを入れた試験片に対して測定した。装置及び幾何的形狀はISO法178に準拠し、負荷用エッジをスパンの中心にして2.0インチ(約51mm)の支点幅で試験片を曲げる。試験片のオーバーモールド成形された部分は引張側(外側スパン)で2つの両端支点(2インチ(約51mm)離れている)に載っており、1つの支点(負荷)により、試験片の複合構造面にある圧縮側(内部スパン)でへこんだ。この試験形状では、試験片の切込みは下向きであった(引張側)。切込みは、中心から1/4インチ外して(負荷から1/4インチ離れて)置いた。試験は、1KNの負荷により、2mm/分で実施した。試験は、試験片の2つの部品の間で分離又は破断(層間剥離)が見られるまで実施した。この点での応力を記録した。

【0064】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	E1	C1	C2
マトリックス樹脂組成物			
PA1	50	100	
PA2	50		100
表面樹脂組成物			
PA1	50	100	
PA2	50		100
ISO-178 三点曲げ			
破断時曲げ強さ (Mpa)	423	408	332

10

【 0 0 6 5 】

【表 2】

表 2

	E2	C3	C4
マトリックス樹脂組成物			
PA1			
PA2	100	100	100
表面樹脂組成物			
PA1	50	100	
PA2	50		100

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/057946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B5/26 B32B27/12 B32B27/34 B32B17/02 B32B17/10 C08J5/04 C08L77/00 C08L77/02 C08L77/04 C08L77/06 C08L77/08 B29C70/50 B29C70/68 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) B32B C08J C08L 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	DATABASE WPI Week 199131 Thomson Scientific, London, GB; AN 1991-228356 XP002670582, & KR 900 004 934 B (KOLON CO) 12 July 1990 (1990-07-12) abstract	1-6,8-10
A	----- US 4 255 219 A (DELLAVECCHIA MICHAEL P) 10 March 1981 (1981-03-10) cited in the application column 1, line 15 - line 49; claims 1-3; examples 1,3-7 ----- -/--	1,12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 February 2012		08/03/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kanetakis, Ioannis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/057946

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 920 879 A (SEGAL LEON ET AL) 18 November 1975 (1975-11-18) column 4, line 16 - line 27; claims; examples 1,3,5,6 column 5, line 31 - column 6, line 5 -----	1,12
A	FR 2 501 571 A1 (RENAULT [FR]) 17 September 1982 (1982-09-17) claims 1,3-6; figures -----	1,12
A	US 2010/256262 A1 (MASAKI TATSUNORI [JP] ET AL) 7 October 2010 (2010-10-07) Table 2, comparative example 2 -----	1,12
A	US 5 731 375 A (PARK BONG HYUN [KR] ET AL) 24 March 1998 (1998-03-24) comparative example 3; claim 1; examples 2,11; tables 1,2 -----	1,12
A	US 2010/249307 A1 (STOPPELMANN GEORG [CH]) 30 September 2010 (2010-09-30) claims 1,3,5,16-18,30,31,35,36 -----	1,12
A,P	WO 2011/014754 A1 (DU PONT [US]; WAKEMAN MARTYN DOUGLAS [CH]; KIRCHNER OLAF NORBERT [CH];) 3 February 2011 (2011-02-03) page 22, line 20 - page 26, line 14; claims 1,5-7,10,13-15 -----	1,12
A,P	US 2011/105655 A1 (HARDER PHILIPP [CH] ET AL) 5 May 2011 (2011-05-05) paragraph [0071]; claims 1,15,16-18 -----	1,12
A,P	US 2010/279111 A1 (PHILIPP HARDER [CH] ET AL) 4 November 2010 (2010-11-04) paragraphs [0029], [0045]; claims 1,2,14,17,18 -----	1,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/057946

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 900004934	B	12-07-1990	-----	
US 4255219	A	10-03-1981	NONE	
US 3920879	A	18-11-1975	CA 1015121 A1	09-08-1977
			DE 2253048 A1	03-05-1973
			FR 2158422 A1	15-06-1973
			IT 975423 B	20-07-1974
			JP 48052844 A	25-07-1973
			JP 56033428 B	04-08-1981
			US 3920879 A	18-11-1975
FR 2501571	A1	17-09-1982	NONE	
US 2010256262	A1	07-10-2010	CN 101796136 A	04-08-2010
			KR 20100049538 A	12-05-2010
			US 2010256262 A1	07-10-2010
			WO 2009031284 A1	12-03-2009
US 5731375	A	24-03-1998	DE 19532754 A1	07-03-1996
			US 5731375 A	24-03-1998
US 2010249307	A1	30-09-2010	AU 2008318209 A1	07-05-2009
			EP 2055743 A1	06-05-2009
			JP 2011503250 A	27-01-2011
			US 2010249307 A1	30-09-2010
			WO 2009055948 A1	07-05-2009
WO 2011014754	A1	03-02-2011	US 2011027571 A1	03-02-2011
			WO 2011014754 A1	03-02-2011
US 2011105655	A1	05-05-2011	CN 101910259 A	08-12-2010
			EP 2060596 A1	20-05-2009
			JP 2011503306 A	27-01-2011
			KR 20100098370 A	06-09-2010
			US 2011105655 A1	05-05-2011
			WO 2009062691 A1	22-05-2009
US 2010279111	A1	04-11-2010	CN 101861357 A	13-10-2010
			EP 2060607 A1	20-05-2009
			JP 2011503307 A	27-01-2011
			KR 20100098369 A	06-09-2010
			US 2010279111 A1	04-11-2010
			WO 2009062692 A2	22-05-2009

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/410,093

(32)優先日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 61/408,166

(32)優先日 平成22年10月29日(2010.10.29)

(33)優先権主張国 米国(US)

(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, MD, RU, T, J, 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, R, O, 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, 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, H, U, 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, 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, VN

(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 エリア アンドリ イー

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19317 チャッツ フォード リッジウェイ ドライヴ
4

(72)発明者 キルヒナー オラフ ノルベルト

スイス ツェーハー 1272 ジュノリエ シュマン ドトレ-シェ-ロジェ

(72)発明者 メサロス デヴィッド ヴイ

アメリカ合衆国 コロラド州 81201 サリダ テラス サークル 6395

(72)発明者 ウェイクマン マーティン ダグラス

スイス ツェーハー 1196 グラン リュー デュペロン 70

(72)発明者 ユェン シェンメイ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19711 ニューアーク ハリス サークル 51

Fターム(参考) 4F072 AB09 AB28 AD44 AG16 AK14 AL02 AL04 AL09 AL11 AL16

AL17

4F100 AA37B AD11B AG00B AG00E AJ01B AK01A AK01C AK01D AK01E AK48A

AK48B AK48C AK48D AK48E AL05A AL05B AL05C AL05D AL05E BA02

BA05 BA07 BA10A BA10E CA05 CA08 DG01B DG01E DG12B DG15B

EC01 EJ17 EJ42 EJ50 EJ82 EJ82B GB07 GB31 GB32 GB41

GB48 GB87 JA04A JK04 YY00A