

(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2020-528960

(P2020-528960A)

(43) 公表日 令和2年10月1日(2020.10.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 71/10 (2006.01)	CO8L 71/10	4J002
CO8G 65/40 (2006.01)	CO8G 65/40	4J005
DO1F 6/76 (2006.01)	DO1F 6/76	D 4L035

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2020-505884 (P2020-505884)
 (86) (22) 出願日 平成30年7月5日 (2018.7.5)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年2月3日 (2020.2.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/068314
 (87) 国際公開番号 W02019/025121
 (87) 国際公開日 平成31年2月7日 (2019.2.7)
 (31) 優先権主張番号 62/540,289
 (32) 優先日 平成29年8月2日 (2017.8.2)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(71) 出願人 512323929
 ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
 ユーエスエー, エルエルシー
 アメリカ合衆国 ジョージア 30005
 -3914, アルファレッタ, マクジ
 ニス フェリー ロード 4500
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 テイラー, ナルマンダフ
 アメリカ合衆国 イリノイ 60660,
 シカゴ, ノース ウィスロップ アヴ
 エニュー 6124, アパートメント
 202

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高流動性ポリマー組成物

(57) 【要約】

ポリ(エーテルエーテルケトン)(PEEK)と、10,000g/モル以下の数平均分子量(Mn)を有するポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)とを含有し、任意選択的に補強フィラーを含有していてもよいポリマー組成物、ポリマー組成物の製造方法、ポリマー組成物を含む成形物品、及び成形物品の製造方法が開示される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー組成物であって、

- ポリ(エーテルエーテルケトン)(PEEK)、
- ポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)であって、前記ポリ(エーテルエーテルケトン)(PEEK)及び前記ポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)の総重量を基準として3~30重量%のポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)、を含有し、前記ポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)が10,000g/モル以下の数平均分子量(Mn)を有し、Mnが以下の式：

$$Mn = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

10

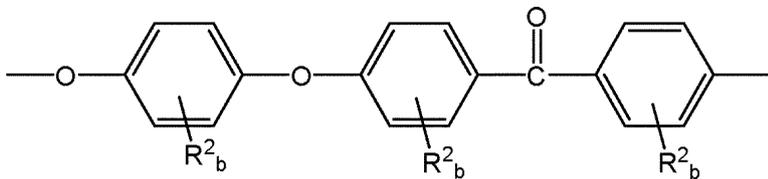
(式中：

[EG_i]はμモル/gでの前記PAESの末端基の濃度である)によって計算される、ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記ポリ(エーテルエーテルケトン)(PEEK)が、前記ポリ(エーテルエーテルケトン)(PEEK)中の繰り返し単位の総モル数を基準として少なくとも50モル%の以下の式：

20



(A-1)

(式中：

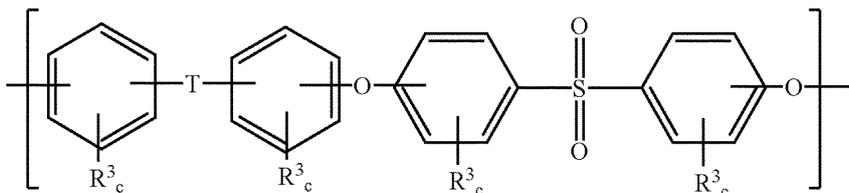
各R²は、独立して、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリ又はアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミン及び第四級アンモニウムからなる群から選択され；各bは0~4の範囲の整数であり、好ましくは0である)

30

の繰り返し単位(R_{PEEK})を含む、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記ポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)が、少なくとも50モル%の以下の式：



(B)

40

(式中：

各R³は、互いに等しいか又は異なり、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリ又はアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミン及び第四級アンモニウムからなる群か

50

ら独立して選択され；

各 c は、互いに等しいか又は異なり、0、1、2、3、及び4から独立して選択され；

T は、結合、スルホン基 [- S (= O)₂]、及び基 - C (R⁴) (R⁵) - (ここで、R⁴ 及び R⁵ は、互いに等しいか又は異なり、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリ又はアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミン、及び第四級アンモニウムから独立して選択される) からなる群から選択される)

の繰り返し単位 (R_{P A E S}) を含む、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

10

前記ポリ (アリアルエーテルスルホン) (P A E S) が、ポリスルホン (P S U)、ポリエーテルスルホン (P E S)、及びポリフェニレンスルホン (P P S U) からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記ポリ (アリアルエーテルスルホン) (P A E S) がポリフェニレンスルホン (P P S U) である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

前記ポリ (アリアルエーテルスルホン) (P A E S) の数平均分子量 (M_n) が、約 10,000 ~ 約 1,000,000 g / モル、好ましくは約 30,000 ~ 約 800,000 g / モルの範囲であり、M_n が以下の式：

20

$$M_n = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

(式中：

[E G_i] は μモル / g での前記 P A E S の末端基の濃度である)

によって計算される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

前記ポリマー組成物が、前記ポリ (エーテルエーテルケトン) (P E E K) 及び前記ポリ (アリアルエーテルスルホン) (P A E S) の総重量を基準として約 3 ~ 約 20 重量%、好ましくは約 8 ~ 約 15 重量%の前記ポリ (アリアルエーテルスルホン) (P A E S) を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 8】

少なくとも 1 種の補強フィラー、好ましくはガラス繊維又は炭素繊維を更に含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

前記ポリマー組成物が、

- 約 5,000 ~ 約 8,000 g / モルの範囲の分子量を有する約 8 ~ 約 15 重量%のポリフェニルスルホン (P P S U) であって、M_n が以下の式：

40

$$M_n = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

(式中、[E G_i] は μモル / g での前記 P A E S の末端基の濃度である)

によって計算されるポリフェニルスルホン (P P S U) ; 及び

- ガラス繊維

を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物。

【請求項 10】

50

前記ポリ(エーテルエーテルケトン)(PEEK)と、前記ポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)と、好ましくはポリフェニルスルホン(PPSU)と、任意選択的に補強フィラーとを溶融混合することを含む、請求項1~9のいずれか1項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項11】

請求項1~9のいずれか1項に記載のポリマー組成物を含む成形物品。

【請求項12】

前記成形物品が携帯型電子機器の部品である、請求項11に記載の成形物品。

【請求項13】

前記成形物品を形成するための前記ポリマー組成物の印刷層を含む、請求項11又は12に記載の成形物品の製造方法。

【請求項14】

前記層が選択的レーザー焼結(SLS)又は溶融フィラメント製造(FFF)により印刷される、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

請求項1~9のいずれか1項に記載のポリマー組成物を含むフィラメント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017年8月2日に出願された米国仮特許出願第62/540289号に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容はあらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、ポリ(エーテルエーテルケトン)(PEEK)と、ポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)であって、PEEK及びPAESの総重量を基準として約3~約30重量%の、10,000g/モル以下の数平均分子量(Mn)を有するポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)とを含有し、任意選択的に補強フィラー及び1種以上の追加的な添加剤も含有していてもよいポリマー組成物に関する。また、ポリマー組成物の製造方法、ポリマー組成物を含む成形物品、及び成形物品の製造方法も記述される。

【背景技術】

【0003】

ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)は、熱分解に高度に耐性があり、高温でさえも、優れた機械的特性及び耐化学薬品性を示す半結晶性の熱可塑性樹脂である。それにもかかわらず、特に補強フィラーを含有する場合、改善された溶融流動性を有するPEEK組成物が必要とされている。

【0004】

高い溶融流動性を有するポリマー組成物は、多くの用途及び製造技術において有利である。例えば、熱可塑性連続繊維(ガラス、炭素、アラミド)複合材料、及びより粘性の高いポリマーが適さない付加製造法において、薄肉部品を有する成形物品の射出成形のために高い溶融流動性を有するポリマーが必要とされる。例えば携帯型電子機器用の構造部品などのいくつかのそのような用途では、10mm未満、5mm未満、3mm未満、更には1mm未満の厚さを有する薄肉構造体を製造する必要がある場合がある。更に、選択的レーザー焼結(SLS)や溶融フィラメント製造(FFF)などの付加製造法では、印刷プロセスでポリマーの連続層を十分に堆積させて広げるために、高い溶融流動性が必須である。

【0005】

従来、PEEKの溶融粘度は、PEEKの分子量を小さくすることにより下げられてきた。しかし、これにより必然的に機械的特性の低下が生じる。したがって、その有利な機

10

20

30

40

50

械的特性を著しく低下させることなしに溶融粘度が低下した P E E K を主成分とする組成物が必要とされている。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本明細書では、P E E K と、P E E K 及び P A E S の総重量を基準として約 3 ~ 約 30 重量%の、10,000 g / モル以下の数平均分子量 (Mn) を有する P A E S とを含有し、任意選択的に 1 種以上の補強フィラー及び 1 種以上の追加的な添加剤も含有してもよいポリマー組成物が記載される。また、ポリマー組成物の製造方法、ポリマー組成物を含む成形物品、及び成形物品の製造方法も記述される。

【0007】

出願人は、驚くべきことに、P E E K と 10,000 g / モル以下の数平均分子量 (Mn) を有する本発明の P A E S とを含有するポリマー組成物が、P E E K とより大きい分子量を有する P A E S とのブレンドと比較して、機械的特性 (例えば弾性率、破断点引張強さ、及び破断点引張伸び) を損なうことなしに、及びいくつかの場合には実際には増加させながら、低下した溶融粘度を示すことを発見した。

【0008】

ポリマー組成物は、少なくとも P E E K と、10,000 g / モル以下の数平均分子量 (Mn) を有する P A E S とを含有し、P E E K / P A E S の重量比は、97 / 3 ~ 70 / 30、好ましくは 95 / 5 ~ 80 / 20、更に好ましくは 92 / 8 ~ 85 / 15 の範囲である。

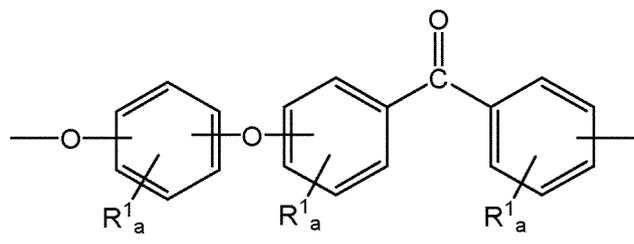
【0009】

いくつかの実施形態では、ポリマー組成物は、P E E K 及び 10,000 g / モル以下の数平均分子量 (Mn) を有する P A E S に加えて、1 種以上の熱可塑性ポリマーを含有する。

【0010】

ポリ(エーテルエーテルケトン)(P E E K)

本明細書において、「ポリ(エーテルエーテルケトン)(P E E K)」は、ポリ(エーテルエーテルケトン)(P E E K)中の繰り返し単位の総モル数を基準として、繰り返し単位 (R_{P E E K}) の少なくとも 50 モル%が、式：



(A)

(式中、各 R¹ は、互いに等しいか又は異なり、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリ又はアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミン及び第四級アンモニウムからなる群から独立して選択され；

各 a は、互いに等しいか又は異なり、0、1、2、3、及び 4 から独立して選択される) の繰り返し単位である任意のポリマーを意味する。好ましくは、各 a は 0 である。

【0011】

好ましくは、繰り返し単位 (R_{P E E K}) の少なくとも 60 モル%、少なくとも 70 モル%、少なくとも 80 モル%、少なくとも 90 モル%、少なくとも 95 モル%、又は少なくとも 99 モル%が、式 (A) の繰り返し単位である。

【0012】

好ましくは、繰り返し単位 (R_{P E E K}) 中のフェニレン部分は、1,3 - 又は 1,4 - 結合を有する。

10

20

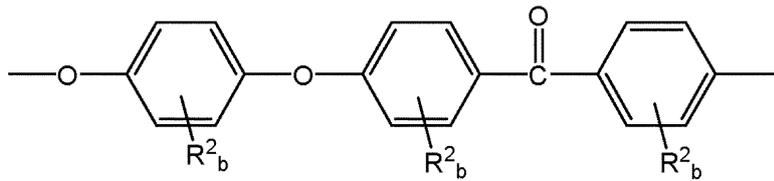
30

40

50

【0013】

いくつかの実施形態では、繰り返し単位 (R_{PEEK}) の50モル%超が、式：



(A-1)

(式中、各 R^2 及び b は、各場合において、それぞれ、 R^1 及び a について上に記載された群から独立して選択され、式 (A-1) 中の b は0~4の範囲の整数であり、好ましくは0である)

の繰り返し単位である。

【0014】

好ましくは、繰り返し単位 (R_{PEEK}) の少なくとも60モル%、少なくとも70モル%、少なくとも80モル%、少なくとも90モル%、少なくとも95モル%、又は少なくとも99モル%が、式 (A-1) の繰り返し単位である。

【0015】

ポリマー組成物の PEEK の量は、PEEK と10,000g / モル以下の数平均分子量 (M_n) を有する PAES の総重量を基準として、97~70重量%、好ましくは95~80重量%、更に好ましくは92~85重量%の範囲である。

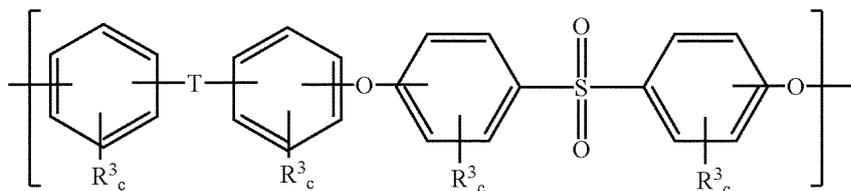
【0016】

いくつかの実施形態では、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の総重量を基準として約50~約97重量%、好ましくは約80~約95重量%の PEEK を含有する。いくつかの実施形態では、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の総重量を基準として約55~約65重量%の PEEK を含有する。

【0017】

本発明のポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)

本明細書において、「ポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)」は、その繰り返し単位の少なくとも50モル%が、式：



(B)

(式中、各 R^3 は、互いに等しいか又は異なり、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリ又はアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミン及び第四級アンモニウムからなる群から独立して選択され；

各 c は、互いに等しいか又は異なり、0、1、2、3、及び4、好ましくは0から独立して選択され；

T は、結合、スルホン基 $[-S(=O)_2-]$ 、及び基 $-C(R^4)(R^5)-$ (ここで、 R^4 及び R^5 は、互いに等しいか又は異なり、水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アルキニル、エーテル、チオエーテル、カルボン酸、エステル、アミド、イミド、アルカリ又はアルカリ土類金属スルホネート、アルキルスルホネート、アルカリ又はアルカリ土類金属ホスホネート、アルキルホスホネート、アミン、及び第四級アンモニウムから独立して選択される) からなる群から選択される)

の繰り返し単位 (R_{PAES}) である任意のポリマーを意味する。 R^4 及び R^5 は好まし

10

20

30

40

50

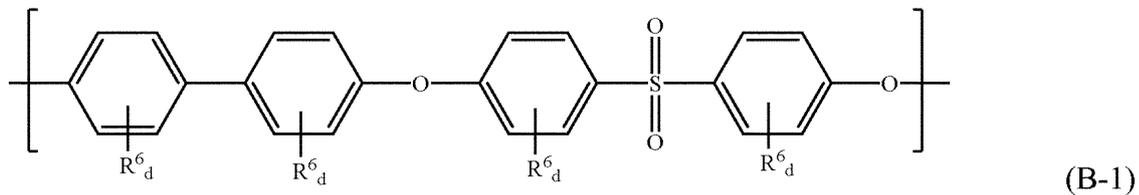
くはメチル基である。

【0018】

好ましくは、繰り返し単位 (R_{PAES}) の少なくとも60モル%、少なくとも70モル%、80モル%、90モル%、95モル%、99モル%が、式(B)の繰り返し単位である。

【0019】

いくつかの実施形態では、PAESはポリフェニルスルホン(PPSU)である。本明細書において、「ポリフェニルスルホン(PPSU)」は、その繰り返し単位 (R_{PAES}) の50モル%超が、式：



10

(式中、 R^6 及び d は、各場合において、それぞれ、 R^3 及び c について上に記載された群から独立して選択される)

の繰り返し単位である任意のポリマーを意味する。好ましくは、式(B-1)中の各 d はゼロである。

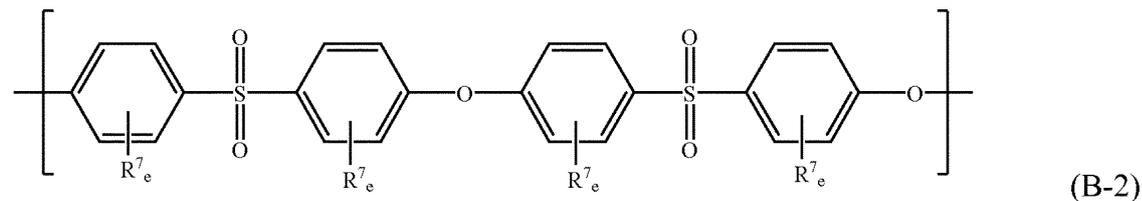
20

【0020】

好ましくは、繰り返し単位 (R_{PAES}) の少なくとも60モル%、少なくとも70モル%、80モル%、90モル%、95モル%、99モル%が、式(B-1)の繰り返し単位である。

【0021】

いくつかの実施形態では、PAESはポリエーテルスルホン(PES)である。本明細書において、「ポリエーテルスルホン(PES)」は、その繰り返し単位 (R_{PAES}) の少なくとも50モル%が、式：



30

(式中、各 R^7 及び e は、各場合において、それぞれ、 R^3 及び c について上に記載された群から独立して選択される)

の繰り返し単位である任意のポリマーを意味する。好ましくは、式(B-2)中の各 e はゼロである。

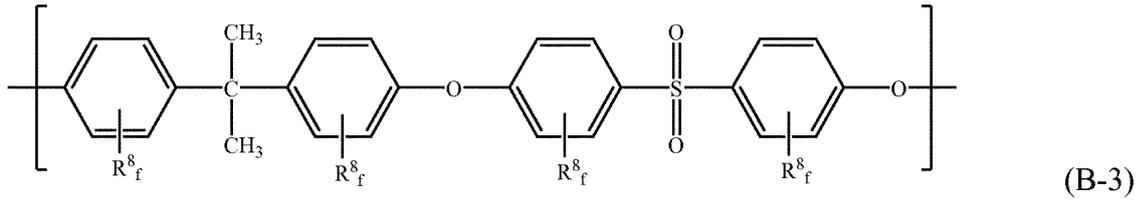
40

【0022】

好ましくは、繰り返し単位 (R_{PAES}) の少なくとも60モル%、少なくとも70モル%、80モル%、90モル%、95モル%、99モル%が、式(B-2)の繰り返し単位である。

【0023】

いくつかの実施形態では、PAESはポリスルホン(PSU)である。本明細書において、「ポリスルホン(PSU)」は、その繰り返し単位 (R_{PAES}) の少なくとも50モル%が、式：



(式中、各 R^8 及び f は、各場合において、それぞれ、 R^3 及び c について上に記載された群から独立して選択される)

の繰り返し単位である任意のポリマーを意味する。好ましくは、式 (B - 3) 中の各 f はゼロである。 10

【0024】

好ましくは、繰り返し単位 (R_{PAES}) の少なくとも60モル%、少なくとも70モル%、80モル%、90モル%、95モル%、99モル%が、式 (B - 3) の繰り返し単位である。

【0025】

好ましくは、 $PAES$ は、 $PPSU$ 、 PES 、 PSU 、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、 $PAES$ は、 $PPSU$ 、 PSU 、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。最も好ましくは、 $PAES$ は $PPSU$ である。 20

【0026】

ポリマー組成物中の10,000g/モル以下の数平均分子量 (M_n) を有する $PAES$ の量は、 $PEEK$ と10,000g/モル以下の数平均分子量 (M_n) を有する $PAES$ の総重量を基準として、好ましくは約3~約30重量%、好ましくは約3~約20重量%、好ましくは約5~約20重量%、好ましくは約5~約15重量%、好ましくは約8~約15重量%の範囲である。いくつかの実施形態では、ポリマー組成物中の10,000g/モル以下の数平均分子量 (M_n) を有する $PAES$ の量は、 $PEEK$ と10,000g/モル以下の数平均分子量 (M_n) を有する $PAES$ の総重量を基準として約5~約10重量%の範囲である。

【0027】

$PAES$ の数平均分子量 (M_n) は、10,000g/モル未満、好ましくは9,000g/モル未満、好ましくは8,000g/モル未満である。いくつかの実施形態では、 $PAES$ の数平均分子量 (M_n) は、7,000g/モル未満、好ましくは6,000g/モル未満である。 30

【0028】

いくつかの態様では、 $PAES$ の数平均分子量 (M_n) は、約1,000~10,000g/モル、好ましくは約2,000~約9,000g/モル、好ましくは約3,000~約8,000g/モル、好ましくは約4,000~約8,000g/モル、最も好ましくは約5,000~約8,000g/モルの範囲である。

【0029】

本明細書において使用される「数平均分子量 (M_n)」は、以下の式： 40

$$M_n = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

(式中、 $[EG_i]$ は μ モル/gでの $PAES$ の末端基 (鎖末端とも呼ばれる) の濃度に対応する)

によって計算される分子量を意味する。

【0030】

末端基は、特に、末端基の濃度を測定して所定量のサンプルの中の P A E S のモル数を決定することにより、P A E S ポリマーの数平均分子量 (M n) を評価するために使用される P A E S ポリマー鎖のそれぞれの末端の部位である。

【 0 0 3 1 】

P A E S を製造するために使用される方法、及びプロセス中に想定されるエンドキャップ剤の使用に応じて、P A E S は、例えば、モノマー及び / 又はエンドキャップ剤に由来する末端基を有していてもよい。P A E S は、高頻度でジハロ - 及びジヒドロキシル - 誘導体並びに / 又はハロ - ヒドロキシ誘導体の間の重縮合反応によって製造されるため、末端基は通常ヒドロキシル基及びハロ基 (塩素化末端基又はフッ素化末端基など) を含む。しかしながら、エンドキャップ剤が使用される場合、残りのヒドロキシル基は、少なくとも部分的にアルコキシ (例えばメトキシ) 又はアリアルオキシ末端基に変換されてもよい。

10

【 0 0 3 2 】

ヒドロキシル基の濃度は滴定により決定することができ、アルコキシ又はアリアルオキシ基の濃度は $C_2D_2Cl_4$ 溶媒を用いた N M R により決定することができ、ハロゲン基の濃度は実施例で後述するようにハロゲン分析装置により決定することができる。しかしながら、末端基の濃度を決定するために任意の適切な方法を使用することができる。例えば、滴定、N M R、又はハロゲン分析器を使用することができる。

【 0 0 3 3 】

任意選択的な補強フィラー

ポリマー層は、任意選択的に、繊維状又は粒子状のフィラーなどの補強フィラーも含んでもよい。繊維状補強フィラーは、平均長さが幅及び厚さの両方よりもかなり大きい、長さ、幅、及び厚さを有する材料である。好ましくは、そのような材料は、少なくとも 5 の、長さとの最小の幅及び厚さとの間の平均比と定義される、アスペクト比を有する。好ましくは、補強繊維のアスペクト比は、少なくとも 10、より好ましくは少なくとも 20、さらにより好ましくは少なくとも 50 である。粒子状フィラーは、最大でも 5、好ましくは最大でも 2 のアスペクト比を有する。

20

【 0 0 3 4 】

好ましくは、補強フィラーは、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの無機フィラー；ガラス繊維；炭素繊維、炭化ホウ素繊維；珪灰石；炭化ケイ素繊維；ホウ素繊維、グラフェン、カーボンナノチューブ (C N T) 等から選択される。最も好ましくは、補強フィラーは、ガラス繊維、好ましくはチョップドガラス繊維、又は炭素繊維であり、好ましくはチョップド炭素繊維である。

30

【 0 0 3 5 】

補強フィラーの量は、ポリマー組成物の総重量を基準として、粒子状フィラーの場合には、1重量% ~ 40重量%、好ましくは5重量% ~ 35重量%、最も好ましくは10重量% ~ 30重量%であり、繊維状フィラーの場合には、5重量% ~ 50重量%、好ましくは10重量% ~ 40重量%、最も好ましくは15重量% ~ 30重量%の範囲であってもよい。好ましくは、ポリマー組成物は、約25重量% ~ 約35重量%、最も好ましくは約30重量%のガラス繊維又は炭素繊維、最も好ましくはガラス繊維を含有する。いくつかの実施形態においては、ポリマー組成物は繊維状のフィラーを含まない。或いは、ポリマー層は粒子状フィラーを含まなくてもよい。

40

【 0 0 3 6 】

任意選択的な添加剤

P E E K、P A E S、及び任意選択の補強フィラーに加えて、ポリマー組成物は、二酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛、紫外光安定剤、熱安定剤、有機ホスファイト及びホスホナイトなどの酸化防止剤、酸捕捉剤、加工助剤、核形成剤、潤滑剤、難燃剤、発煙抑制剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、並びにカーボンブラックなどの導電性添加剤などの任意選択の添加剤を更に含んでもよい。

【 0 0 3 7 】

50

いくつかの実施形態では、ポリマー組成物は粘度調整剤を含まない。

【0038】

1種以上の任意選択の添加剤が存在する場合、それらの総濃度は、ポリマー組成物の総重量を基準として、好ましくは10重量%未満、より好ましくは5重量%未満、最も好ましくは2重量%未満である。

【0039】

ポリマー組成物の製造方法

例示的な実施形態は、ポリマー組成物の製造方法も含む。

【0040】

ポリマー組成物は、当業者に周知の方法により製造することができる。例えば、そのような方法としては、溶融混合プロセスが挙げられるが、それらに限定されない。溶融混合プロセスは、典型的には、熱可塑性ポリマーの溶融温度よりも上にポリマー成分を加熱し、それにより熱可塑性ポリマーの溶融物を形成することによって実施される。いくつかの実施形態では、処理温度は、約280~450、好ましくは約290~440、約300~430又は約310~420の範囲である。好適な溶融混合装置は、例えば、ニーダ、バンバリー(Banbury)ミキサー、一軸スクリュウ押出機、及び二軸スクリュウ押出機である。好ましくは、所望の成分を全て押出機に、押出機の供給口又は溶融物のいずれかに投与するための手段を備えた押出機が使用される。部品材料の調製プロセスでは、ポリマー組成物の成分、すなわちPEEK、PPSU、任意選択的な補強フィラー、及び任意選択的な添加剤が溶融混合装置に供給され、その装置内で溶融混合される。成分は、乾燥ブレンドとしても知られる、粉末混合物又は顆粒ミキサーとして同時に供給されてもよく、或いは別々に供給されてもよい。

10

20

【0041】

溶融混合中に成分を混ぜ合わせる順序は、特に限定されない。一実施形態では、成分は単一バッチで混合することができるため、所望量のそれぞれの成分と一緒に添加され、続いて混合される。他の実施形態では、最初のサブセットの成分を最初に一緒に混合し、残りの成分の1つ若しくは複数を、さらなる混合のために混合物に添加することができる。明確にするために述べておくと、それぞれの成分の全所望量を単一の量として混合する必要はない。例えば、1つ若しくは複数の成分について、一部の量を最初に添加し、混合し、続いて、残りの一部又は全てを添加し、混合することができる。

30

【0042】

成形物品及び製造方法

例示的な実施形態は、上述したポリマー組成物を含む成形物品及び成形物品の製造方法も含む。

【0043】

ポリマー組成物は、多種多様な用途に有用な物品の製造によく適し得る。例えば、ポリマー組成物の高流動性、靱性、耐薬品性のため、これは薄肉製品、携帯型電子機器の構造部品(例えば骨組み又はハウジング)、熱可塑性連続繊維複合材(例えば航空及び自動車の構造部品)、医療用インプラント及び医療用デバイス、並びに以下で説明する付加製造法により製造される成形物品における使用に特に適している。

40

【0044】

いくつかの態様では、成形物品は、射出成形、押出成形、回転成形、又はブロー成形などの、任意の適切な溶融加工方法を使用してポリマー組成物から製造することができる。

【0045】

例示的な実施形態は、成形物品がポリマー組成物から印刷される、付加製造による成形物品の製造方法にも関する。この方法は、以下に記載されるように、ポリマー組成物から成形物品の層を印刷することを含む。

【0046】

付加製造システムは、1つ以上の付加製造技術により成形体のデジタル表現から成形体を印刷又はその他の方法で構築するために使用される。商業的に利用可能な付加製造技術

50

の例としては、押出成形に基づく技術、選択的レーザー焼結、粉末/結合剤噴射、電子ビーム溶融及び光造形プロセスが挙げられる。これらの技術のそれぞれについて、成形体のデジタル表現は、最初に複数の水平層へとスライスされる。各層に対して、続いて工具経路が生成され、これは、所与の層を印刷するように特定の付加製造システムに命令を与える。

【0047】

例えば、押出に基づく付加製造システムにおいて、成形物品は、ポリマー組成物のストリップを押し出し、隣接させることによって層ごとに成形物品のデジタル表現から印刷され得る。ポリマー組成物は、システムの印刷ヘッドにより運ばれる押出先端部を介して押し出され、 $x-y$ 面の印字版上に一連の道として堆積される。押し出された材料はその前に堆積した材料と融合し、冷めるにつれて固化する。続いて、基材に対する印刷ヘッドの位置は、($x-y$ 面に垂直の) z 軸に沿って増分され、このプロセスが繰り返されて、デジタル表現に類似する成形物品を形成する。押出に基づく付加製造システムの1つの例は溶融フィラメント製造(FFF)である。

10

【0048】

別の例として、粉末に基づく付加製造システムにおいて、粉末を局部的に焼結して固体部品にするためにレーザーが使用される。成形物品は、粉末の層を順次堆積し、続いて画像をその層上へ焼結するためのレーザーパターンによって形成される。粉末に基づく付加製造システムの1つの例は選択的レーザー焼結(SLS)である。

20

【0049】

別の例として、炭素繊維複合材料成形物品は、連続繊維強化熱可塑性樹脂(FRTP)印刷法を使用して作製することができる。この方法は、熱溶解積層法(FDM)に基づいており、繊維と樹脂との組み合わせを印刷する。

30

【0050】

樹脂の流動性は、例えばポリマーが印刷ノズルから容易に流れ、冷却前に均一な表面を生じるために迅速且つ均一に広がらなければならない付加製造用途で特に重要である。しかしながら、印刷に必要とされる流動性が、得られる印刷された物体の樹脂の機械的特性を有意に損なわないことも重要である。上述したように、出願人は、驚くべきことに、PEEKと10,000g/mol以下の数平均分子量(M_n)を有するPAESとを含有するポリマー組成物が、PEEKとより大きい分子量のPAESとのブレンドと比較して、機械的特性を有意に低下させることなしに低下した溶融粘度を示し、そのためこのようなポリマー組成物が付加製造用途に特に適していることを発見した。

40

【0051】

したがって、いくつかの実施形態は、押出に基づく付加製造システム(例えばFFF)、粉末に基づく付加製造システム(例えばSLS)、又は連続繊維強化熱可塑性樹脂(FRTP)印刷法により、成形物品を形成するためにポリマー組成物の印刷層を含む成形物品を製造する方法を含む。

【0052】

いくつかの実施形態は、ポリマー組成物を含むフィラメントを含む。好ましくは、フィラメントは、FFFなどの上述した付加製造法における使用に適している。

40

【0053】

用語「フィラメント」は、ポリマー組成物を含む糸状の物体又は繊維を指す。フィラメントは、円筒形又は実質的に円筒形の形状を有していてもよく、或いはリボン形状のフィラメントなどの非円筒形の形状を有していてもよい。フィラメントは、中空であってもよく、或いはコア又はシェルのいずれかを含む異なるポリマー組成物を有するコア-シェル形状を有していてもよい。

【0054】

フィラメントが円筒形状を有する場合、繊維断面の直径は、好ましくは0.5~5mm、好ましくは0.8~4mm、好ましくは1mm~3.5mmの範囲である。フィラメントの直径は、具体的なFFF 3Dプリンターに供給するために選択することができる。

50

FFFプロセスで広く使用されているフィラメント直径の例は、約1.75 mm又は約2.85 mmである。フィラメントは、好ましくは、ポリマー組成物を押し出すことによって製造される。

【0055】

いくつかの実施形態によれば、ポリマー組成物は、例えば、1~200 μm、好ましくは10~100 μm、好ましくは20~80 μmの範囲の、電子顕微鏡により測定される平均径を有する微粒子又は粉末の形態である。

【0056】

例示的な実施形態は、上述したポリマー組成物を使用して少なくとも部分的に上述した付加製造方法により製造された成形物品も含む。そのような成形物品は、埋め込み型医療用デバイス、歯科補綴物、並びに航空宇宙産業及び自動車産業におけるブラケットや複雑な成形部品などの様々な最終用途において使用することができる。

10

【0057】

参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願及び刊行物の開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0058】

例示的な実施形態が下記の非限定的な実施例でこれから説明される。

【実施例】

【0059】

PEEKと10,000 g/モル以下の数平均分子量(Mn)を有するPAESとの異なる割合での様々なブレンドについて、溶融粘度及び機械的特性への影響を評価した。それぞれの場合で、PEEKとより大きい分子量を有するPAESとのそれぞれのブレンドと比較した。ガラスフィラー添加PEEK/PPSUブレンドの組成及び結果を表2に示す。ガラスフィラー添加PEEK/PESブレンドの組成及び結果を表3に示す。ガラスフィラー添加PEEK/PSUブレンドの組成及び結果を表4に示し、フィラー無添加PEEK/PPSUブレンドの組成及び結果を表5に示す。

20

【0060】

原材料

下記の原材料を実施例及び比較例に使用した：

Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C. から入手可能なKetaSpire (登録商標) (登録商標) PEEK KT-880及びKT-820

30

Solvay Specialty Polymers USA, L.L.C. から入手可能なRadel (登録商標) (登録商標) PPSU R-5600 NT、Veradel (登録商標) (登録商標) PES 3600P、及びUdel (登録商標) (登録商標) PSU P-3703P NT。これらの材料は、本明細書に記載の末端基分析により測定される12,000 g/モルより大きい数平均分子量(Mn)を有する。

ガラス繊維：Owens Corningから入手可能なOCV 910A。

【0061】

本発明によるPPSU、PES、及びPSUポリマーは、以下に記載の溶媒中、無機塩基の存在下で、モル過剰の4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとジフェノール(それぞれ4,4'-ピフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、及びビスフェノールA)との重合から調製した。各スルホンの数平均分子量(Mn)は、以下に記載の通りに末端基分析により決定した。

40

【0062】

本発明のポリ(アリールエーテルスルホン)(PAES)の調製

PPSU #1：以下のプロセスに従って、7550のMnを有するPPSUを調製した。

【0063】

PPSUの合成は、410.02(2.967モル)の乾燥K₂CO₃を添加した25

50

66.69 g のスルホランの混合物中に溶解した 511.50 g の 4,4'-ビフェノール (2.747 モル)、835.24 g の 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (2.909 モル) の 4 L の反応ケトル中での反応によって達成された。

【0064】

反応混合物を 210 まで加熱し、ポリマーが期待される M_n を有するまでこの温度に維持した。

【0065】

重合が完了した後、反応混合物を 180 まで冷却し、1833 g の NMP で希釈した。塩の濾過、凝固、洗浄及び乾燥によってポリ(ビフェニルエーテルスルホン)を回収した。

10

【0066】

末端基分析は、7,550 g / モルの数平均分子量 (M_n) を示した。

【0067】

PES # 1 : 以下のプロセスに従って、7,550 g / モルの M_n を有する PES を調製した。

【0068】

PES の合成は、216.13 (1.564 モル) の乾燥 K_2CO_3 を添加した 1645.2 g のスルホランの混合物中に溶解した 380.00 g の 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (1.518 モル)、468.90 g の 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (1.6223 モル) の 4 L の反応ケトル中での反応によって達成された。

20

【0069】

反応混合物を 227 まで加熱し、ポリマーが期待される M_n を有するまでこの温度に維持した。

【0070】

塩の濾過、凝固、洗浄及び乾燥によってポリ(エーテルスルホン)を回収した。

【0071】

末端基分析は、7,550 g / モルの数平均分子量 (M_n) を示した。

【0072】

PES # 2 : 478.47 g の 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (1.666 モル) を使用したことを除いては、PES # 1 と同じプロセスに従って、5,000 g / モルの M_n を有する PES を調製した。

30

【0073】

PSU # 1 : 以下のプロセスに従って、7,500 g / モルの M_n を有するポリスルホン (PSU) を調製した。

【0074】

PSU の合成は、1 L フラスコ内で、247 g のジメチルスルホキシド (DMSO) と 319.6 g のモノクロロベンゼン (MCB) との混合物中に溶解させた 114.14 g (0.5 モル) のビスフェノール A を、50.34 % の水酸化ナトリウム水溶液 79.38 g と反応させ、その後、溶液を 140 まで加熱することによって水を蒸留して、水を含みしないビスフェノール A ナトリウム塩の溶液を生じることによって達成された。次に、反応器内に MCB 143 g 中の 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 143.59 g (0.5 モル) の溶液を導入した。反応混合物を 165 まで加熱し、ポリマーが期待される M_w を有するまで 15 ~ 30 分間この温度に維持した。

40

【0075】

反応混合物を 400 mL の MCB で希釈し、次に 120 に冷却した。30 g の塩化メチルを 30 分かけて添加した。塩の濾過、洗浄及び乾燥によってポリスルホンを回収した。

【0076】

末端基分析は、7,500 g / モルの数平均分子量 (M_n) を示した。

【0077】

50

PSU#2：反応をより早く停止したことを除いては、PSU#1と同じプロセスに従って、4,950 g /モルのMnを有するPSUを調製した。

【0078】

末端基分析による数平均分子量の決定
ヒドロキシル滴定

ポリマーのサンプルを5mlのスルホラン：モノクロロベンゼン(50：50)に溶解することにより、ヒドロキシル基を分析した。55mlの塩化メチレンを溶液に添加し、これをMetrohm Solvotrode電極とMetrohm 665 Dosimatを備えたMetrohm 686 Titrprocessorを使用して、トルエン中の水酸化テトラブチルアンモニウムを用いた電位差滴定により滴定した。3つの考えられる当量点が存在していた。最初の当量点は強酸を示していた。2番目の当量点は、スルホン酸のヒドロキシルを示していた。3番目の当量点は、フェノール性ヒドロキシルを示していた。総ヒドロキシル数は、フェノール性とスルホン酸のヒドロキシルの合計として計算される。

10

【0079】

塩素分析

ThermoGLAS 1200 TOXハロゲン分析装置を使用して、塩素末端基を分析した。1mg～10mgのサンプルを石英ポートに量り入れ、加熱した燃焼チューブに挿入し、そこでサンプルを酸素流の中で1000で燃焼させた。燃焼生成物は、濃硫酸スクラバーを通過して滴定セルに入り、そこで燃焼プロセスからの塩化水素が75v/v%酢酸に吸収された。セルに入った塩化物を、その後電量的に生成した銀イオンで滴定した。サンプル中の塩素%は、積分電流及びサンプル重量から計算した。得られた塩素%値を、μ当量/gでの塩素末端基濃度へ変換した。

20

【0080】

末端基の濃度及び計算されたそれぞれの数平均分子量(Mn)を表1に示す。

【0081】

表1: 本発明のPPSU、PES、及びPSU

ポリマー	-Cl (μモル/g)	-OH (μモル/g)	Mn (g/モル)
PPSU#1	265	0	7550
PES#1	267	1	7450
PES#2	399	2	5000
PSU#1	260	7	7500
PSU#2	381	23	4950

30

40

【0082】

ポリマー組成物の調製

実施例及び比較例の組成を下の表2～5に示す。

【0083】

各配合物を、48：1のL/D比を有する直径26mmのCoperton(登録商標)ZSK-26共回転部分噛合二軸スクリー押出機を用いて溶融混練した。バレル区域2～12及びダイを以下の通りの設定温度に加熱した：

バレル2～6：350

50

バレル 7 ~ 12 : 360

ダイ : 360 。

【0084】

各場合において、樹脂ブレンドを、30ポンド/時~35ポンド/時の範囲の押出量で重量測定フィーダーを用いてバレル区域1に供給した。押出機を約200RPMのスクリュウ速度で運転した。真空を約27インチの水銀の真空レベルでバレルゾーン10に適用した。単一孔ダイを全ての化合物について使用して直径約2.6mm~2.7mmのフィラメントを生じさせ、ダイを出るポリマーフィラメントを水中で冷却し、ペレタイザーに供給して、長さ約2.7mmのペレットを生成した。ペレットを乾燥した後に射出成形した。

10

【0085】

機械的及びレオロジー特性の評価

機械的特性は、タイプI引張試験片からなる射出成形した0.125インチ(3.2mm)厚さのASTM試験検体を使用して調合物の全てについて試験した。下記のASTM試験方法を、調合物の機械的特性を評価する際に用いた：

D638：引張特性

D790：曲げ特性

D256：Izod耐衝撃性(ノッチあり及びノッチなし)

D3835：溶融粘度(400、1,000 1/s及び200 1/s)。

20

【0086】

実験結果

【0087】

表 2: PEEK/PPSU とガラス繊維とのブレンド

	C1	1	C2	2	C3	3
KetaSpire® PEEK KT880	65	65	60	60	55	55
Radel® R-5600 PPSU	5	-	10	-	15	-
PPSU#1	-	5	-	10	-	15
ガラス繊維	30	30	30	30	30	30
溶融粘度						
400°C、200 秒 ⁻¹ (Pa·s)	700.9	676.1	654.8	536.4	603.8	486.8
400°C 1000 秒 ⁻¹ (Pa·s)	337.0	324.4	326.4	285.6	328.7	261.4
機械的特性						
弾性率(ksi)	1600	1590	1570	1600	1570	1570
破断点引張強さ(psi)	25100	25500	25000	25500	24800	25300
破断点引張伸び(%)	2.7	2.7	2.8	2.7	2.8	2.7

30

40

【0088】

上の表2に示すように、PEEKとPPSU#1(Mn=7,550g/モル)との様々な割合のブレンド(実施例1、2、及び3)を、PEEKと高分子量の市販のPPSUとの各ブレンド(比較例C1、C2、及びC3)と比較した。それぞれの場合において、実施例1、2、及び3のブレンドの溶融粘度は、比較例C1、C2、及びC3と比較して、200秒⁻¹と1000秒⁻¹のせん断速度の両方で大幅に低下した溶融粘度を示した一方で、本発明の組成物の機械的特性は予想外に有意に変化しないままであった。例えば

50

、15重量%のPPSU#1を含む実施例3の組成物は、驚くべきことに、弾性率、破断点引張強さ、又は破断点引張伸びの有意な変化なしに、溶融粘度の約20%の低下を示した。

【0089】

表3: PEEK/PESとガラス繊維とのブレンド

	C4	4A	4B	C5	5A	5B
KetaSpire® PEEK KT880	65	65	65	60	60	60
Veradel® PES 3600P	5	-	-	10	-	-
PES#1	-	5	-	-	10	-
PES#2	-	-	5	-	-	10
ガラス繊維	30	30	30	30	30	30
溶融粘度						
400°C、200 秒 ⁻¹ (Pa·s)	506.8	479.8	421.5	483.4	442.1	334.4
400°C、1000 秒 ⁻¹ (Pa·s)	306.6	288.5	228.0	290.2	263.0	165.9
機械的特性						
弾性率(ksi)	1560	1560	1550	1540	1540	1590
破断点引張強さ(psi)	24700	24700	24800	24700	24600	25300
破断点引張伸び(%)	3.2	3.1	2.8	3.1	3.0	2.7

10

20

【0090】

上の表3に示すように、PEEKとPES#1 (Mn = 7, 450 g / モル) 又はPES#2 (Mn = 5, 000 g / モル) とのブレンド (実施例4A、4B、5A、及び5B) を、PEEKと高分子量の市販のPESとのそれぞれのブレンド (比較例C4及びC5) と比較した。それぞれの場合において、本発明の実施例のブレンドの溶融粘度は、比較例C4及びC5と比較して、200 秒⁻¹と1000 秒⁻¹のせん断速度の両方で大幅に低下した溶融粘度を示した一方で、本発明の組成物の機械的特性は、特に弾性率及び破断点引張強さについて、予想外に有意に変化しなかった。例えば、10重量%のPES#2 (Mn = 5, 000 g / モル) を含む実施例5Bの組成物は、驚くべきことに、弾性率又は破断点引張強さの有意な変化なしに、200 秒⁻¹のせん断速度で31%、1000 秒⁻¹のせん断速度で42%の溶融粘度の低下を示した。

30

【0091】

表 4: PEEK/PSU とガラス繊維とのブレンド

	C6	6A	6B	C7	7A	7B
KetaSpire® PEEK KT880	65	65	65	60	60	60
Udel® PSU P3703	5	-	-	10	-	-
PSU#1	-	5	-	-	10	-
PSU#2	-	-	5	-	-	10
ガラス繊維	30	30	30	30	30	30
溶融粘度						
400°C、200 秒 ⁻¹ (Pa·s)	541.5	526.6	457.2	533.0	522.4	439.4
400°C、1000 秒 ⁻¹ (Pa·s)	318.1	310.2	258.6	319.2	292.3	259.3
機械的特性						
弾性率(ksi)	1550	1570	1540	1530	1600	1560
破断点引張強さ(psi)	24900	25300	24900	24500	25400	25200
破断点引張伸び(%)	2.9	2.9	2.8	2.9	2.8	2.8

10

20

【 0 0 9 2 】

上の表 4 に示すように、PEEK と PSU # 1 ($M_n = 7, 500$ g / モル) 及び PSU # 2 ($M_n = 4, 950$ g / モル) とのブレンド (実施例 6 A、6 B、7 A、及び 7 B) を、PEEK と高分子量の市販の PSU とのそれぞれのブレンド (比較例 C 6 及び C 7) と比較した。それぞれの場合において、本発明の実施例のブレンドの溶融粘度は、比較例 C 6 及び C 7 と比較して、 200 秒⁻¹ と 1000 秒⁻¹ のせん断速度の両方で低下した溶融粘度を示し、本発明の組成物の機械的特性は、予想外に有意に変化しなかった。例えば、 10 重量%の低分子量 PSU # 2 ($M_n = 4, 950$ g / モル) を含む実施例 7 B の組成物は、驚くべきことに、機械的特性の有意な変化なしに、 200 秒⁻¹ のせん断速度で 18% 、 1000 秒⁻¹ のせん断速度で 19% の溶融粘度の低下を示した。

30

【 0 0 9 3 】

表 5: PEEK/PPSU ブレンド

	C8	8	C9	9
KetaSpire® PEEK KT820	92.9	92.9	78.6	78.6
Radel® R-5600	7.1		21.4	
PPSU#1		7.1		21.4
溶融粘度				
400°C、1000 秒 ⁻¹ (Pa·s)	393.7	369.9	357.8	308.9
機械的特性				
弾性率(ksi)	518	521	484	492
破断点引張強さ(psi)	10900	11000	10900	10800
破断点引張伸び(%)	36	38	54	48

40

50

【 0 0 9 4 】

上の表 5 に示すように、P E E K と P P S U # 1 (M n = 7 , 5 5 0 g / モ ル) と の フ ィ ラ ー 無 添 加 ブ レ ン ド (実 施 例 8 及 び 9) を 、 P E E K と 高 分 子 量 の 市 販 の P P S U と の それぞれのブレンド(比較例 C 8 及び C 9) と 比 較 し た 。 それぞれの場合において、実施例のブレンドの溶融粘度は、比較例 C 8 及び C 9 と 比 較 し て 、 1 0 0 0 秒⁻¹ の せん断速度で低下した溶融粘度を示し、本発明の組成物の機械的特性は、予想外に有意に変化しなかった。例えば、21.4 重量%の低分子量 P P S U (M n = 7 5 5 0 g / モ ル) を 含 む 実 施 例 9 の 組 成 物 は 、 驚 く べ き こ と 、 機 械 的 特 性 の 有 意 な 変 化 な し に 、 1 0 0 0 秒⁻¹ の せん断速度で 1 4 % の 溶 融 粘 度 の 低 下 を 示 し た 。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2018/068314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G65/40 C08K3/00 C08G75/00 C08G75/23 C08K7/00 C08L71/00 C08L71/12 C08L81/00 C08L81/06 ADD. 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) C08G C08K 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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 2016/097752 A1 (VICTREX MFG LTD [GB]) 23 June 2016 (2016-06-23) page 1, line 3 - page 17, line 36; claims 1-28; examples -----	1-15
X	WO 2013/092628 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 27 June 2013 (2013-06-27) page 1, line 5 - page 15, line 21; claims 1-15; examples -----	1-15
X	EP 2 738 219 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 4 June 2014 (2014-06-04) paragraph [0001] - paragraph [0151]; claims 1-14; examples ----- -/--	1-15
<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 application or patent 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
2 August 2018		09/08/2018
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 Kiebooms, Rafaël

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/068314

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 2016/102330 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA [US]) 30 June 2016 (2016-06-30) page 1, line 5 - page 29, line 3; claims 1-15; examples -----	1-15
X	WO 2008/116939 A2 (SOLVAY ADVANCED POLYMERS LLC [US]; EL-HIBRI MOHAMMAD JAMAL [US]; RYAN) 2 October 2008 (2008-10-02) page 1, line 5 - page 35, line 31; claims 1-18; examples -----	1-15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/068314

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016097752 A1	23-06-2016	CN 107001786 A	01-08-2017
		EP 3233967 A1	25-10-2017
		US 2017355819 A1	14-12-2017
		WO 2016097752 A1	23-06-2016
WO 2013092628 A1	27-06-2013	CN 104220530 A	17-12-2014
		EP 2794759 A1	29-10-2014
		JP 2015502441 A	22-01-2015
		KR 20140107465 A	04-09-2014
		US 2014322462 A1	30-10-2014
		WO 2013092628 A1	27-06-2013
EP 2738219 A1	04-06-2014	CN 105189654 A	23-12-2015
		EP 2738219 A1	04-06-2014
		EP 2943535 A1	18-11-2015
		JP 6262244 B2	17-01-2018
		JP 2016501927 A	21-01-2016
		KR 20150082498 A	15-07-2015
		US 2015259531 A1	17-09-2015
		WO 2014072447 A1	15-05-2014
WO 2016102330 A1	30-06-2016	CN 107250216 A	13-10-2017
		EP 3237493 A1	01-11-2017
		JP 2018501390 A	18-01-2018
		US 2018002524 A1	04-01-2018
		WO 2016102330 A1	30-06-2016
WO 2008116939 A2	02-10-2008	CN 101668814 A	10-03-2010
		CN 101679741 A	24-03-2010
		EP 2142599 A1	13-01-2010
		EP 2142600 A2	13-01-2010
		JP 5621172 B2	05-11-2014
		JP 2010525126 A	22-07-2010
		US 2010144955 A1	10-06-2010
		WO 2008116939 A2	02-10-2008
		WO 2008129059 A1	30-10-2008

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 ジェオル, ステファン

アメリカ合衆国 ジョージア 30041, カミング, グランビー サークル 4220

(72)発明者 ウォード, クリストファー

アメリカ合衆国 ジョージア 30350, サンディ スプリングズ, サンドルウッド ドライブ 3302

(72)発明者 レオ, ヴィート

ベルギー国 1315 (アンクール) グリーム, サンティエ ドゥ ボマル 8

Fターム(参考) 4J002 CH09W CH09X DA016 DE236 DJ036 DJ046 DJ056 DK006 DL006 FA046

FD016 GB00 GB01 GK01 GN00 GQ00

4J005 AA24 AA25 BA00

4L035 AA05 BB31 EE01 HH01 ME10 MF01