

(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2007-521342
(P2007-521342A)

(43) 公表日 平成19年8月2日(2007.8.2)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 23/06 (2006.01)		CO8L 23/06	4F201
B29B 13/02 (2006.01)		B29B 13/02	4J002
B29K 23/00 (2006.01)		B29K 23/00	

審査請求有 予備審査請求有 (全12頁)

(21) 出願番号	特願2005-500941 (P2005-500941)	(71) 出願人	505307806 スティッチング ダッチ ポリマー イン スティテュート オランダ, エヌエルー 5612 アーペ ー アインドホーヴェン, ジョン エフ . ケネディーラーン 2
(86) (22) 出願日	平成15年6月26日 (2003.6.26)	(74) 代理人	100094318 弁理士 山田 行一
(85) 翻訳文提出日	平成18年2月27日 (2006.2.27)	(74) 代理人	100123995 弁理士 野田 雅一
(86) 国際出願番号	PCT/NL2003/000473	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(87) 国際公開番号	W02004/113057		
(87) 国際公開日	平成16年12月29日 (2004.12.29)		

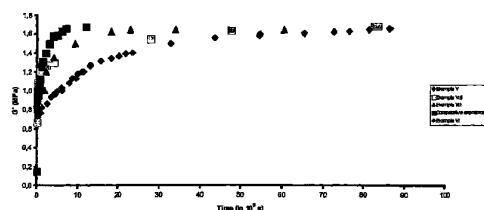
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超高分子量ポリエチレンの造形品の作製方法

(57) 【要約】

本発明は、融解加工を含む、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の造形品の製造方法に関する。本方法では、a) UHMWPEが、少なくとも 1×10^6 g/mol の重量平均分子量 (Mw) を有し、b) 造形時、UHMWPE の貯蔵プラトーモジュラス (G^*) が、多くとも 1.5 MPa の値に保持され、c) その後、冷却前、 G^* がその最終値まで増大される。本発明はさらに、本方法を用いて取得可能な造形品と、医療用途における造形品の使用と、に関する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

UHMWPEを融解温度超の温度まで加熱することと、得られた融解物を造形することと、融解物を融解温度未満の温度まで冷却することと、により、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)の造形品を作製する方法であって、

a) UHMWPEが、少なくとも 1×10^6 g/molの重量平均分子量(Mw)を有し、

b) 造形時、UHMWPEの貯蔵プラトーモジュラス(G^*)が、多くとも1.5 MPaの値に保持され、

c) その後、冷却前、 G^* がその最終値まで増大される、

方法。

10

【請求項 2】

が、350 Kの温度以降は多くとも1 K/分である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

加熱速度 が、多くとも5 K/分である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

MWDが、両端の値を含めて1.2 ~ 3.0である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

G^* の初期値が、多くとも0.75 MPaである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

G^* が、3 MPa/時未満の速度()で1.5 MPaの値までビルドアップする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

が、0.5 MPa/時未満である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

UHMWPEが、 1×10^{-4} mol/L未満の濃度で非担持触媒を用いて225 ~ 325 Kの温度で溶液重合または懸濁重合により得られる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

UHMWPEが、エチレンのホモポリマーまたはエチレンと他の α -オレフィンもしくは環状オレフィンとのコポリマーのいずれかである、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 10】

重合が、両端の値を含めて260 ~ 305 Kの温度で行われる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

UHMWPEが、加熱時に398 K以上かつ410 K以下の温度でアニーリングされる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法を用いて取得可能な造形品。

40

【請求項 13】

医療用途における、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に従って作製された造形品の使用。

【請求項 14】

造形品が、人工股関節または人工膝関節の要素である、請求項 13 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、UHMWPEを融解温度超の温度まで加熱することと、得られた融解物を造形することと、融解物を融解温度未満の温度まで冷却することと、により、超高分子量ポ

50

リエチレン (U H M W P E) の造形品を作製する方法に関する。本発明はさらに、この方法を用いて取得可能な造形品と、その使用、特に、医療用途におけるその使用と、に関する。

【発明の詳細な説明】

【0002】

そのような方法は、国際公開第03/037590号パンフレットから公知である。この公開では、鎖の絡み合いを少なくすることにより加工適性を得るべく U H M W P E を 130 ~ 160 の温度で少なくとも1時間アニーリングして、U H M W P E の造形品が作製される。

【0003】

合成ポリマーの加工適性は、多くの場合、加工の容易さと所望の製品特性との間の妥協点である。高分子工業で従来から適用されている加工手段は、射出成形、押出、およびブロー成形である。これらの手段はすべて、ポリマーの融解物から開始される。融解特性は、主に、ポリマーの分子質量により影響を受ける。

【0004】

比較的 low 分子質量のポリマー ($M_w < M_c$) よりなる融解物では、ゼロ剪断粘度 (η_0) と分子質量との間に正比例の関係が存在し、一方、高分子質量ポリマー ($M_w > M_c$) よりなる融解物では、粘度は分子質量にさらに強く依存する ($\eta_0 \sim (M_w)^{3.4}$)。本明細書中では、 M_w は、重量平均分子質量であり、 M_c は、絡み合いを形成しうる最短ポリマー鎖長に関連付けられる臨界分子質量である。2つの分子質量領域のこの粘度差は、融解物の流動性に制限を課す長鎖の絡み合い能力に起因する。

【0005】

高度絡み合い融解物内の鎖の運動は、ド・ジャンヌ (D e G e n n e s) 著、化学物理誌 (J . C h e m . P h y s .)、第55巻、572頁 (1971年) で導入されたレプテーションモデルにより記述される。このモデルでは、融解物内の鎖は、隣接する鎖により形成される絡み合いによって描出される仮想の管を通してミミズなどのように移動する。鎖がその管を更新するのに要する時間 (レプテーション時間)、すなわち、融解物内でその位置を変化させるのに要する時間もまた、分子質量に大きく依存する ($\tau_0 \sim M_w^3$)。これらの基本的制限が原因で、高分子質量ポリマーは、従来の加工手段による取扱いがかなり困難である。一方、靱性、強度、および耐摩耗性のような最終特性は、分子質量の増加に伴って改善される。要求の厳しい用途の要件を満たすために、優れた特性が必要とされる。

【0006】

非常に高い分子質量の他のポリマーの場合と同様に、U H M W P E の場合でも、高い分子質量値に関連付けられる固有特性と加工不良に起因する不十分な製品性能との相反性に遭遇する。U H M W P E は、高密度ポリエチレン (H D P E) と同じように線状グレードのポリエチレンであるが、少なくとも 7.5×10^5 g / m o l (A S T M D 4020 に準拠) の重量平均分子質量 (M_w) を有する。好ましくは、U H M W P E は、優れた機械的特性のために少なくとも 3×10^6 g / m o l の重量平均分子質量を有する。

【0007】

絡み合いの密度は、融解物から造形品を形成する過程できわめて重要な役割を果たすように思われる。絡み合い密度の効果は、ティー・オギタ (T . O g i t a) ら著、高分子 (M a c r o m o l e c u l e s)、第26巻、4646頁 (1993年) に報告されているように、U H M W P E から得た単結晶マットの延伸実験により確認された。融解結晶化 U H M W P E の場合、絡み合いは、結晶化時にトラップされ、鎖を延伸しうる度合を制限する。一方、準希薄溶液から長い分子鎖を結晶化させると、かなり絡み合いの少ない系が得られ、これにより、融解温度未満でこの材料を延伸することが可能になる。ひとたび U H M W P E の脱絡み合い状態が達成されると、長いレプテーション時間に起因して融解物内の絡み合いの形成は非常に遅くなるので、加工時に脱絡み合い状態にすれば、有益な結果が得られるであろうと常に考えられてきた。しかしながら、U H M W P E の高度脱絡

10

20

30

40

50

み合い溶液結晶化フィルムは、融解温度未満では延伸可能であるが、融解時にただちにその延伸性を失うことが、実験結果から明らかにされた。ピー・バラム (P. Barham) およびディー・サドラー (D. Sadler) 著, ポリマー (Polymer), 第3巻, p. 939 (1991年) で実験的に評価されたように、この現象は、「連鎖爆発」の現象に関連付けられてきた。in-situ 中性子散乱実験を利用して、彼らは、ポリエチレンの高度脱絡み合い折畳み鎖結晶の鎖が、融解時に瞬時に慣性半径を増大させることを観測した。したがって、鎖は、融解時にただちに絡み合い、それが原因となって、ひとたびサンプルを融解させると、加工適性および延伸性は、突然失われる。

【0008】

これらの結果から、分子質量へのゼロ切断粘度の強い依存性によって生じる基本的制限を容易には克服しえないことが明らかにされた。融解前の単なる鎖の脱絡み合いは、絡み合いの少ない融解物を与えないであろう。したがって、これは、UHMWPEの融解加工適性を改善するために使用しえない。

10

【0009】

本発明の目的は、融解加工を含む、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の造形品の製造方法を提供することである。ただし、この物品は、その融点未満で良好な加工適性を示し、かつ部分的にのみ絡み合った融解物としてそれを加工するのに十分な程度に長い時間にわたり融解物中で脱絡み合い状態が保持される。

【0010】

本発明によれば、この目的は、

20

a) UHMWPEが、少なくとも 1×10^6 g/mol の重量平均分子量 (Mw) を有し、

b) 造形時、UHMWPEの貯蔵プラトーモジュラス (G^*) が、多くとも 1.5 MPa の値に保持され、

c) その後、冷却前、 G^* がその最終値まで増大される、

ことを特徴とする方法により達成される。

【0011】

G^* は、パラレルプレートジオメトリー (直径 12 mm) を用いて回転粘度計 (レオメーター) により窒素下で測定される。圧縮成形を用いて回転粘度測定用のサンプルを作製した。約 8 mm の直径および 1 mm の厚さを有する円形プレフォームを 50 の温度で成形した。2分ごとに7工程で最大 50 kN までプレス力を増大させた。180 において 0.1 ~ 100 Hz の周波数範囲内で振動切断測定を行った。

30

【0012】

本発明に係る方法を用いて、超高分子量ポリエチレンから融解加工により造形品を作製すること可能である。こうして形成される物品は、その融点未満で依然としてきわめて延伸性が高いことから、たとえ指定条件下でUHMWPEを融解状態で加工したとしても、それは依然として低い絡み合い密度を有することが示唆される。

【0013】

驚くべきことに、指定条件下で指定のUHMWPEを使用したとき、独立したアニーリング工程を省略しうることが判明した。絡み合いを増大させる過程は、本発明の条件下で非常に遅延されるので、脱絡み合い熱力学的準安定融解物は、材料を加工するのに十分な程度に長い時間にわたり存在する。

40

【0014】

絡み合いが増大して貯蔵プラトーモジュラス G^* が約 2.0 MPa の最終値 (高度絡み合いUHMWPEの指標となる) までビルドアップされるまでの時間は、ほとんどの場合、ポリマーの加熱速度 () に依存する。依存性が観測される場合、ビルドアップ時間は、の減少に伴って増大する。加工時間ウィンドウを拡張することが必要とされるのであれば、多くとも 5 K/分であることが好ましく; 多くとも 1 K/分であることがさらに好ましい。

【0015】

50

したがって、 G^* の開始値もまた、重要である。使用される UHMWPE の G^* が低いほど、 $G^* = 2.0 \text{ MPa}$ 値に達するのに要する時間が長くなる。したがって、使用される UHMWPE の G^* の初期値は、多くとも 0.75 MPa であることが好ましい。特定の触媒系を用いる所与の重合では、得られる G^* 開始値は、典型的には、重合温度の低下に伴って減少する。機械的特性の観点から見て、所望の G^* 最終値は 2.0 (完全に絡み合った材料) であるが、UHMWPE を加工するには、 G^* は、 1.5 MPa 未満、より好ましくは 1.2 MPa 未満でなければならない。

【0016】

G^* ビルドアップ時間は、重合温度および/または加工加熱速度により、延長または削減することが可能である。実際には、造形時の G^* 値のビルドアップを遅くするほど、絡み合いの増大が遅くなるので、UHMWPE の加工適性は良好になる。したがって、 G^* が造形時にビルドアップする速度 () は、 3 MPa/時 未満であることが好ましく、 0.5 MPa/時 未満であることがより好ましい。

10

【0017】

造形後、そのときに達成された G^* の値を約 2.0 MPa のその最終値にまで増大させる。これを行う速度は、状況が許すかぎり高くすることが可能である。これは、加熱速度を増大させることにより達成しうる。最終温度は、好ましくは、 450 K を超えないようにすべきである。

【0018】

アニーリング工程を追加すれば、国際公開第 $03/037590$ 号パンフレットに教示されているように、そのビルドアップ時間が増大されるので、初期 G^* と高度絡み合い段階 (約 2.0 MPa の G^* を有する) との間の加工ウィンドウは拡張されるであろう。好ましくは、このアニーリングは、 398 K 以上かつ 410 K 以下の温度で行われる。このアニーリング工程に関するさらに詳しい内容を知りたい読者は、先に記載の特許公開を参照されたい。

20

【0019】

本発明に係る方法で使用される UHMWPE は、少なくとも以下の基準を満たさなければならない。

・重量平均分子量 (M_w) は、少なくとも 1×10^6 である。

・貯蔵プラトームジュラス (G^*) は、造形時に多くとも 1.5 MPa の値に保持される。

30

【0020】

このため、UHMWPE を製造する重合法に対して以下のような特定の条件が要求される。

・重合を行う温度は、 $225 \sim 325 \text{ K}$ 、より好ましくは $260 \sim 305 \text{ K}$ である。温度が高いほど、得られる UHMWPE の G^* 値は大きくなる。

・触媒は、エチレンから UHMWPE への重合用として公知である非担持シングルサイト触媒または非担持シングルサイト触媒の混合物である。

・触媒濃度は低く、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 未満、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 未満である。

40

・重合温度は、 325 K 未満、好ましくは 300 K 未満である。

・この性質のとき、重合は、最初は溶解状態で行われ、ポリマーの形成および沈殿の後には懸濁状態で行われる。

【0021】

UHMWPE は、エチレンのホモポリマーまたはエチレンと他の α -オレフィンもしくは環状オレフィンの形態のコモノマーとのコポリマーのいずれかでありうる。そのようなコモノマーの例は、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、(置換)ノルボルネンであり、組み込まれるコモノマーの量は、重合条件下でポリマーが依然として確実に結晶化されるように十分に少なくなければならない。当業者であれば、簡単な実験により、先に明記した基準を満たして UHM

50

W P E の調製を行う好適なプロセス条件を見いだすことが可能である。好ましくは、U H M W P E の M W D は、1 . 2 ~ 3 . 0、より好ましくは 1 . 2 ~ 2 . 5 である。

【 0 0 2 2 】

本発明はまた、本発明に係る方法を用いて取得可能な造形品と、さらには造形品の使用と、に関する。造形品は、フィラメント、フィルム、成形品、または押出品の形態をとらう。ポリマー融解物からそのような造形品を取得する方法については、当業者に公知である。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る造形品は、増強された靱性、耐摩耗性、および耐磨耗性、低減された酸素透過性を有し、かつ本質的に粒界をもたないので、医療用途で使用するのにきわめて適している。したがって、好ましくは、造形品は、人工股関節または人工膝関節の要素として使用しう。

10

【 0 0 2 4 】

また、ベアリングにおける U H M W P E を基材とした造形品の使用のように、造形品の向上した物理的および機械的特性が適用可能である他の用途を挙げることもできる。

【 0 0 2 5 】

以下の実施例および比較実験により本発明について明確に説明するが、これらに限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 2 6 】

20

実施例 I ~ I V および比較実験 A

E P - A - 1 , 0 5 7 , 8 3 7 の実施例 X X V に従って U H M W P E を調製した。生成物は、0 . 6 M P a の初期 G^* 、2 の M W D、および 4×10^6 の M w を有していた (A S T M D 4 0 2 0 に準拠)。

【 0 0 2 7 】

そのサンプルをレオメーター (レオメトリックス製のアレス 3 L S - 4 A (A r e s 3 L S - 4 A , R h e o m e t r i c s I n c .)) 中で融解させ、異なる加熱速度で 3 9 8 K から 4 1 8 K まで加熱した。異なる加熱速度に関連付けられる貯蔵プラトーモジュラス G^* の増大 (1 0 r a d / s で記録) を追跡した。

【 0 0 2 8 】

30

結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

表 1

実施例 実験	Θ (K/分)	G^*	
		8,000 秒後 (MPa)	16,000 秒後 (MPa)
I	0.25	0.7	0.8
II	1.00	1.0	1.1
III	5.00	1.3	1.5
A	20.00	1.7	1.8

40

50

【0030】

実施例 I V および 比較実験 B

実施例 I の U H M W P E を異なる加熱速度 で 4 5 3 K の温度まで加熱した。時間に対して G^* 値を記録した (1 0 r a d / s) 。結果を表 2 に示す。

【0031】

【表 2】

表 2

実施例 実験	Θ (K/分)	G^*	G^*
		10,000 秒後 (MPa)	80,000 秒後 (MPa)
IV	0.25	0.8	0.9
B	20.00	1.7	1.9

10

20

【0032】

比較実験 A および B から得られた生成物は、それらの高い G^* 値の結果として、劣悪な延伸性を有していた。実施例 I ~ I V から得られた生成物は、それらの低い G^* 値 (1 . 5 M P a) に基づいて、延伸性がきわめて良好であった。

【0033】

実施例 V ~ V I I I

実験：

空気および / または水の影響を受けやすい操作はすべて、アルゴン雰囲気下でシュレンク法を用いてまたは従来の窒素充填グローブボックス (ブラウン M B - 1 5 0 G I (B r a u n M B - 1 5 0 G I)) 中で行った。ウイトコ G m b H (W I T C O G m b H) から 1 0 重量 % のトルエン溶液としてメチルアルモキサンを購入した。エア・リキード (A i r L i q u i d e) からエチレンを入手した。重合溶媒として使用した石油エーテル (4 0 ~ 6 0) は、 $A l_2 O_3$ を用いて脱水したものであった。触媒 [3 - t B u - 2 - O - C₆H₃CH=N (C₆F₅)]₂TiCl₂ および (C₅Me₅)₂Sm (T H F)₂ を文献に基づいて合成した。溶媒として 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼンを用いてゲル浸透クロマトグラフィー (G P C ; G P C 2 1 0 、ポリマー・ラボ (P o l y m e r L a b s)) により 1 3 5 で分子量および分子量分布を測定した。

30

40

【0034】

重合：

実施例 V および V I : 触媒は (C₅Me₅)₂Sm (T H F)₂ である。

熱電対および機械的攪拌機を備えた 2 0 0 0 m l 丸底フラスコを用いて大気圧下において - 1 0 および 0 のそれぞれで重合を行った。アルゴンでパージした反応器に石油エーテル (1 0 0 0 m l) を導入し、その後、それぞれ - 1 0 および 0 で溶液中にエチレンを 4 5 分間バブリングすることにより、溶媒に飽和させた。激しく攪拌しながら触媒 (2 . 8 m o l) のトルエン溶液を反応器中に添加することにより、重合を開始させた。同一量の触媒を 1 分間隔で 1 0 回添加した。1 5 分後、メタノールで重合を停止させた。

50

固体 U H M W P E を濾過により回収し、水およびアセトンで洗浄し、そして乾燥させた (6 0 の真空オーブンで一晩) 。

【 0 0 3 5 】

実施例 V I I および V I I I : 触媒は [3 - t B u - 2 - O - C ₆ H ₃ C H = N (C ₆ F ₅)] ₂ T i C l ₂ である。

熱電対および機械的攪拌機を備えた 2 0 0 0 m l 丸底フラスコを用いて大気圧下で重合を行った。アルゴンでパージした反応器に石油エーテル (1 0 0 0 m l) を導入し、その後、それぞれ - 1 0 および + 2 0 で溶液中にエチレンを 3 0 分間バブリングすることにより、溶媒に飽和させた。メチルアルモキサン (2 0 m l) のトルエン溶液を添加することにより重合を開始させ、その後、激しく攪拌しながら触媒 (1 μ m o l) のトルエン溶液を反応器に導入することにより、重合を開始させた。2 0 分後、エチレンの供給を停止し、イソブチルアルコールを添加して重合を終了させた。得られた混合物に H C l および水を添加した。固体 U H M W P E を濾過により回収し、水およびアセトンで洗浄し、そして乾燥させた (6 0 の真空オーブンで一晩) 。

10

【 0 0 3 6 】

【表 3】

実施例	触媒	合成温度 (°C)	Mw	Mn	MWD 10
V	Sm	-10	1,225,500	607,700	2.0
VI		0	2,040,500	832,856	2.5
VII	Ti	-10	1,066,000	840,600	1.3
VIII		+20	1,089,000	794,800	1.4

20

【 0 0 3 7 】

G * 測定の結果を 1 2 頁の図 1 に示す (2 0 K / 分の加熱速度 で測定) 。

30

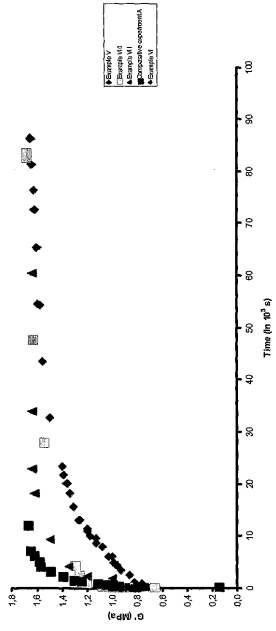
【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 8 】

【図 1】 G * 測定の結果を示す図である。

【 図 1 】

FIGURE 1



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Application No PCT/NL 03/00473
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B29C67/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/037590 A (DSM NV ; KURELEC LADA (NL); RASTOGI SANJAY (NL)) 8 May 2003 (2003-05-08) cited in the application	1-11
X	page 7, line 3 - line 6	12-14
A	BARHAM P J ET AL: "A NEUTRON SCATTERING STUDY OF THE MELTING BEHAVIOUR OF POLYETHYLENE SINGLE CRYSTALS" POLYMER, JORDAN HILL, OXFORD, GB, vol. 32, no. 3, 1991, pages 393-395, XP008001293 ISSN: 0032-3861 cited in the application the whole document	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *V* 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 29 March 2004		Date of mailing of the international search report 06/04/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Attalla, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

No

PCT/NL 03/00473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03037590 A	08-05-2003	EP 1308255 A1 WO 03037590 A1	07-05-2003 08-05-2003

フロントページの続き

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

(72) 発明者 ラストギ, サンジェイ
オランダ, エヌエル 5 6 1 2 エムエイチ アインドホヴェン, ルーデアモレン 9

(72) 発明者 ガルクヘイル, カーティ
オランダ, エヌエル 5 6 4 2 イーイー アインドホヴェン, タフェルベルグシュトラット 2
1

(72) 発明者 デュカトー, ロベルト
オランダ, エヌエル 5 6 4 4 ジーエイチ アインドホヴェン, ルーステンラーン 8 2

(72) 発明者 グルテル, ゲラルダス, ヨハネス, マリア
オランダ, エヌエル 2 1 0 6 ビーイー ヒームスティード, アステルケード 1 4

(72) 発明者 リピツ, ダーク, ライナー
オランダ, エヌエル 5 6 1 3 エムシー ゲルドロップ, ピカソホフ 2 2

Fターム(参考) 4F201 AA06 AR06 AR08 AR11 BA04 BC01 BC02 BN01
4J002 BB031 GB01