

(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2007-513235

(P2007-513235A)

(43) 公表日 平成19年5月24日(2007.5.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8J 3/24 (2006.01)</b>	CO8J 3/24	CESZ 4FO70
<b>CO8L 23/00 (2006.01)</b>	CO8L 23/00	4J002
<b>CO8L 15/00 (2006.01)</b>	CO8L 15/00	
<b>CO8K 5/14 (2006.01)</b>	CO8K 5/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2006-542517 (P2006-542517)	(71) 出願人	505307806
(86) (22) 出願日	平成16年12月2日 (2004.12.2)		スティッチング ダッチ ポリマー イン
(85) 翻訳文提出日	平成18年8月2日 (2006.8.2)		スティテュート
(86) 国際出願番号	PCT/NL2004/000839		オランダ, エヌエル-5612 アーベ
(87) 国際公開番号	W02005/054360		ー アインドホーヴェン, ジョン エフ
(87) 国際公開日	平成17年6月16日 (2005.6.16)		. ケネディーラーン 2
(31) 優先権主張番号	03078811.1	(74) 代理人	100094318
(32) 優先日	平成15年12月5日 (2003.12.5)		弁理士 山田 行一
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100123995
(31) 優先権主張番号	60/526, 994		弁理士 野田 雅一
(32) 優先日	平成15年12月5日 (2003.12.5)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 清水 義憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑エラストマー性加硫物を調製するための方法

## (57) 【要約】

本発明は、ポリオレフィンおよびゴムをベースとした、熱可塑エラストマー性加硫物を調製するための方法を扱う。そのゴムは、分子中に少なくとも1個の末端炭素 - 炭素二重結合を有する有機ペルオキシドを用いて加硫される。その結果、ブルーミング現象が抑制され、物理的性質が改良される。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリオレフィンおよび加硫ゴムの混合物を含む熱可塑エラストマー性加硫物（TPV）を調製するための方法であって、前記ゴムの加硫が、ペルオキシドの影響下高温で実施され、ここで前記ペルオキシドが、分子中に少なくとも 1 個の末端炭素 - 炭素二重結合を有する有機ペルオキシドである、方法。

## 【請求項 2】

前記ペルオキシドが、アリル官能性ペルオキシドである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記ペルオキシドが少なくとも 1 の相対溶解度（ $r$ ）を有し、ここで、 $r$  が、いずれも 453 K で測定した、ペルオキシドの溶解度パラメーター（ $p_{er}$ ）とポリオレフィンの溶解度パラメーター（ $p_o$ ）との比である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

$r$  が少なくとも 1.2 の値を有している、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

$p_{er}$  が、ゴムの溶解度パラメーター（ $r_{ub}$ ）に少なくとも等しい、請求項 3 又は 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記 TPV が動的加硫を介して調製される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記ポリオレフィンが、ポリエチレンおよびポリプロピレンを含む群より選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記ゴムが、EA(D)M、（水素化）、スチレン系ブロックコポリマー、および（H）NBR ゴムを含む群より選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記ペルオキシドが、分子中に少なくとも 2 個の炭素 - 炭素二重結合を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記ペルオキシドが、その分子中にトリアジン核を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記 TPV が、ポリプロピレン、EPM または EPDM、およびその分子中にトリアジン核を有するペルオキシドの混合物を動的加硫することにより調製される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記 TPV 中のゴムの架橋密度が、沸騰キシレン中でのゲル含量として求めて、少なくとも 90% である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記架橋密度が少なくとも 95% である、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記ペルオキシドの量が、ゴムの 100 重量部あたり、0.5 ~ 5.0 重量部である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法により得られる、熱可塑性加硫物（TPV）。

## 【請求項 16】

請求項 15 に記載の TPV、または請求項 1 ~ 14 に記載のいずれか一項の方法により調製される TPV、を含む物品。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリオレフィンおよび加硫ゴムの混合物を含む熱可塑エラストマー性加硫物（TPV）を調製するための方法に関し、ここでそのゴムの加硫は、ペルオキシドの影響下高温で実施される。

## 【背景技術】

## 【0002】

そのような方法は欧州特許出願公開第72,203A号明細書に記載されている。

## 【0003】

1950年代に登場した熱可塑性エラストマー（TPE）は、ポリマー科学および技術の分野において新しい展望を開いた。TPEは、通常の周囲温度においては、加硫ゴムに類似の物性と機能性を有するゴム状材料であって、しかも、高温においては熱可塑性ポリマーとして溶融状態で加工することが可能である。ポリオレフィンゴム/熱可塑性ポリマー組成物をベースとしたTPEの種類は、明らかに異なった二つの製品系列ないしはタイプに分かれて発展してきた。そのタイプの一つは、単純なブレンド物であって、一般に熱可塑エラストマー性オレフィン（TEO）と呼ばれており、もう一つのタイプにおいては、そのゴム相が（動的に）加硫されて、熱可塑性加硫物（TPV）を与える。モルホロジー的には、TPVの特徴は、連続の熱可塑性プラスチックマトリックス中に微細に分散された架橋ゴム粒子が散在している点にある。そのようなブレンド物のエラストマー粒子が十分に細かく、また十分に架橋されていれば、そのブレンド物の物理的および化学的物性は、一般的には改良される。

10

20

## 【0004】

ポリプロピレン（PP）とEPDM-ゴムブレンド物をベースとするTPVは、このタイプの材料の最も重要な典型例である。PP/EPDMブレンド物中のEPDMゴスを架橋させるためには、いくつかの架橋剤が使用される。それら架橋システムそれぞれに、長所と短所がある。このような目的のために使用される架橋システムの多くは、活性化フェノール-ホルムアルデヒド樹脂で、これは一般にレゾールと呼ばれている。しかしながら、それらレゾール樹脂をベースとするTPVには、二つの大きな問題がある：

（a）吸湿性（周囲温度においてさえ問題）；製品における欠陥を避けるためには、加工前に、吸収された湿分を、時間をかけて高温の乾燥操作によって除去しなければならない；および

30

（b）極めて暗褐色の着色の発生；マスキングすることが困難であって、場合によっては2種の異なる顔料システムを使用して所望の色としなければならない。

## 【0005】

レゾールにはこれらの欠点があるので、それに代わる架橋剤が必要とされている。ペルオキシドを使用してゴスを架橋させることは、50年以上前から周知となっている。架橋剤としてペルオキシドを使用する一般的な利点は、不飽和さらには飽和のエラストマーを架橋させることが可能であること、良好な高温耐久性および（特に高温時の）良好な弾性挙動（圧縮永久歪み）、非吸湿性、および最終製品での汚れや着色がないこと、である。多くの場合、架橋助剤を使用して、より堅固なネットワークを形成することによって、ペルオキシドの架橋効率を改良する。

40

## 【0006】

ペルオキシドには利点もあるが、欠点も存在する。用いるペルオキシドの組成によるが、その分解反応生成物が多かれ少なかれ揮発性である。後者の場合には通常、典型的な臭気がするし、ブルーミング現象が見られ、また、溶媒によってその架橋化合物から抽出することができる。たとえば、ジクミルペルオキシド（DCP）の分解反応生成物の一つであるアセトフェノンの典型的な甘い臭いは、よく知られている。ジ（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）-ベンゼンの分解によるジヒドロキシイソプロピルベンゼンの形成が原因で、ブルーミング現象が発生する。

50

## 【0007】

さらに、ペルオキシドを使用すると、そのペルオキシドがマトリックスとして使用しているポリオレフィンとも反応するために、最終的なTPVの物理的性質に悪影響が出る。ポリオレフィンがポリエチレンである場合には、ペルオキシドがポリエチレンを架橋させ、その結果、加工性が低下する。ポリオレフィンがポリプロピレンの場合には、ペルオキシドがポリマー鎖の分解を引き起こし、その機械的な性質に悪影響をおよぼす可能性がある。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

上述のような問題点を克服するための、新規な方法が見出され、それによって問題の程度が低下するか、さらには問題点が解消することとなった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明による方法の特徴は、ゴムの加硫のために使用するペルオキシドが、その分子中に少なくとも1個の末端炭素-炭素二重結合を有する有機ペルオキシドである点である。

## 【0010】

以下において、そのTPVを調製するための成分とプロセス条件を検討する。

## 【0011】

## A. ポリオレフィン

TPV中のポリオレフィン樹脂は、 $\alpha$ -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、ブテン-1、その他を(共)重合させて得られる1種または複数のポリオレフィン、さらには結晶性ポリシクロオレフィンを含む群より選択される。それらは、熱可塑性プラスチックのような挙動をすると共に、少なくとも15%のDSC結晶化度を有していなければならない。好ましいのは、ポリエチレンおよびポリプロピレンのホモポリマーおよびコポリマーであり、前記ポリオレフィンのコポリマーの場合には、前記コポリマー中のエチレンおよび/またはプロピレン含量は少なくとも75重量%である。

## 【0012】

## B. ゴム

本発明において使用されるTPV中のゴムは、当業者公知のいかなるゴムであってもよいが、ただし、そのゴムはペルオキシド架橋性がなければならない。ペルオキシド加硫可能なゴムについての総説としては、ペーター・R・ドルツネスキー(Peter R. Dluznieski)、ラバー・ケミストリー・アンド・テクノロジー(Rubber Chem. Techn.)第74巻、p. 451~、2001を参照されたい。使用するのに好適なゴムは、エチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーゴム(EAM)さらにはエチレン/ $\alpha$ -オレフィン/ジエンターポリマーゴム(EADM)、ならびにアクリロニトリル/ブタジエンゴム(NBR)およびそれを水素化させたもの(HNBR)を含む群より選択されるゴムである。そのゴムが、スチレンベースの熱可塑性エラストマー(STPE)であってもよい。STPEは、ポリ(ビニル芳香族モノマー)を実質的にベースとする少なくとも1種のブロック、典型的にはポリスチレンブロックと、実質的にポリ(共役ジエン)をベースとする少なくとも1種のエラストマー性ブロック、典型的にはポリブタジエンもしくはポリイソプレンブロックまたはポリ(イソブタジエン-コ-イソプレン)ブロックとを含む、ブロックコポリマーである。その(単一または複数の)エラストマー性ブロックには、他の共重合可能なモノマーが含まれていてもよく、また、部分的または全面的に水素化されていてもよい。

## 【0013】

ポリスチレンは、置換スチレン、たとえば $\alpha$ -メチルスチレンをベースとするものであってもよい。スチレン/ジエンのモル比は一般に、50/50~15/85までの範囲である。好適なSTPEの形態は、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー(SBS)およびそれらの部分的または全面的に水素化誘導体(SEBS)の少なくとも1

10

20

30

40

50

種である。また別のSTPEの好適な形態は、ポリスチレンとビニル結合されたポリイソブレンとをベースとするトリブロックコポリマー、およびその(部分的な)水素化誘導体(たとえば、クレイトン・ポリマーズ(Kraton Polymers)から市販されているコポリマー)である。さらに、ポリスチレンブロック-ポリ(エチレン-コ-プロピレン)-ブロックポリスチレン(SEEPSまたはSEPS)のようなポリスチレン系ブロックコポリマーもまた有利に使用することができる。EAMまたはEADMゴムの場合、そのようなゴム中の-オレフィンプロピレンであるのが好ましく、そのような場合、そのゴムはEP(D)Mと呼ばれる。上述のゴムの混合物を使用することも可能である。

## 【0014】

10

## C. TPV

TPVは、熱可塑性エラストマーの1種であって、(半)結晶性ポリオレフィン樹脂と、前記樹脂中に分散されたゴムのブレンド物を含む。一般的には、それらのブレンド物には、15~85重量部のポリオレフィン樹脂と、それに対応する85~15重量部のゴムとが含まれる。

## 【0015】

TPVにおいては、その分散されたゴムは、少なくとも部分的には硬化されて(すなわち、加硫されて)いる。一般的には、TPV中のゴムの加硫度は、そのTPVから抽出するゴムの量が(硬化可能なゴムの全量を基準にして)90%未満となるような程度とする。そのような抽出可能量を求めるための試験は一般に、ポリオレフィン、さらには非加硫ゴムが溶解可能な溶媒を用いて実施される。それに適して好ましい溶媒は沸騰キシレンである。

20

## 【0016】

加硫の効果を最大限に発揮させるためには、抽出可能なゴムの量が好ましくは15%未満、より好ましくは5%未満とする程度に、TPVを加硫させる。

## 【0017】

## D. ペルオキシド

ゴムを加硫させるために使用するペルオキシドは、その分子中に少なくとも1個の末端炭素-炭素二重結合を有する有機ペルオキシドである。そのペルオキシドがアリル官能性ペルオキシドであるような、ペルオキシドが好ましい。そのようなタイプのペルオキシドは、欧州特許出願公開第250,024A号明細書に見出すことができる。

30

## 【0018】

機械的性質、さらにはポリオレフィンへのペルオキシドによる攻撃に関して有利な結果が得られるのは、そのペルオキシドが少なくとも1の相対溶解度( $r$ )を有する場合であるということが判ったが、ここで「 $r$ 」は、(いずれも453Kで測定した)ペルオキシドの溶解度パラメーター( $p_{er}$ )とポリオレフィンの溶解度パラメーター( $p_o$ )との間の比である。

## 【0019】

溶解度パラメーター、特に $p_{er}$ と $p_o$ は、基寄与法(group contribution method)を用いて計算されるが、それは、異なった官能基のこの熱力学的性質に対する寄与には、加成性があるという仮定に基づいている(A.F.M. ブレイトン(A.F.M. Braton)『ハンドブック・オブ・ソリュビリティ・パラメーターズ・アンド・アザー・コヒージョン・パラメーターズ(Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters)』、CRC・プレス(CRC Press)、ボカ・ラトン(Boca Raton)、1985を参照されたい)。P.A.スモール(P.A. Small)、ジャーナル・オブ・アプライド・ケミストリー(J. Appl. Chem.)、第3巻、p.71(1953)に記載のモル誘引定数(molar attraction constant)の値を使用して、各種のペルオキシドおよびポリマーの298Kにおける溶解度パラメーターを計算することができる。それら298Kにおける値

40

50

を、加硫条件下の温度と関連づけるためには、ペルオキシドの453 Kにおける溶解度パラメーターを次式を用いて計算する：

$$\ln \tau = \ln \tau_{298} - 1.25 (T - 298) \quad (1)$$

ここで、 $\tau$  = 関連の化合物の線膨張係数、 $T = 453 \text{ K}$ 、である。これらの  $\tau$  の値は、353 Kまでの密度測定から推測され、約  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  である (A. H. ホークト (A. H. Hogt)、『プロシーディングズ・オブ・ザ・カンファレンス・オン・アドバンス・イン・アディティブズ・アンド・モディファイヤーズ・フォア・ポリマー (Proceedings of the Conference on Advances in Additives and Modifiers for Polymer)』参照)。453 Kにおけるポリマー (ポリオレフィンおよびゴム) の溶解度パラメーターの値は次式を用いて計算する：

$$\ln \tau = \ln \tau_{298} - (T - 298) \quad (2)$$

(S. クラウゼ (S. Krause)、『ポリマー・ブレンズ (Polymer Blends)』第1巻、p. 15~113、アカデミック・プレス (Academic Press)、ニューヨーク (New York) 1978年) 参照)；ここで  $T = 453 \text{ K}$  である。

#### 【0020】

ポリプロピレンの線膨張係数の値は  $6.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  であり、EPDMのその値は  $2.3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  である (D. W. ファン・クレベレン (D. W. Van Krevelen)、『プロパティーズ・オブ・ポリマーズ、ゼア・コリレーション・ウィズ・ケミカル・ストラクチャー；ゼア・ニューメリカル・エスティメーション・アンド・プレディクション・フロム・グループ・アディティブ・コントリビューション (Properties of polymers, their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from group additive contribution)』、p. 189~225 (エルスビア (elsevier)、アムステルダム (Amsterdam)、1990年)；および G. フェルストレイト (G. VerStrate) 『エチレン・プロピレン・エラストマーズ (Ethylene-Propylene Elastomers)』 (エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、第6版、第6巻、p. 522~564、ジョン・ワイリー・アンド・ソンス (John Wiley & Sons)、1986年、参照)。DCP、DTBT、TBCPおよびTBI B (実施例および比較例に使用したペルオキシド、表I参照) について計算した453 Kにおける  $\tau$  の値はそれぞれ、14.6、19.6、13.8および12.7 ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup> であるが、それに対してEPDMおよびPPの値は、16.6および15.1 ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup> である。これらの  $\tau$  のランキングを図1のグラフに示す。

#### 【0021】

これらの  $\tau$  の値から総合的に推論すると、TBI B、TBCPおよびDCPはポリオレフィン相に分配されやすく、それに対してDTBTはEPDM相に分配されやすいであろう。

#### 【0022】

$\tau$  が少なくとも1.2の値を有しているのがより好ましい。 $\tau_{\text{per}}$  がゴムの溶解度パラメーター ( $\tau_{\text{rub}}$ ) に少なくとも等しいか、次式が成立するのが、より好ましい。

$$\tau_{\text{per}} \geq \tau_{\text{rub}} \quad (3)$$

#### 【0023】

本発明に従う特定のペルオキシドを使用する有利な効果は好ましくは、ペルオキシドが分子中に少なくとも2個の炭素-炭素二重結合を有している場合に得られる。その分子中にトリアジン核を有するペルオキシドを使用するのも、また別な好ましい方法である。

#### 【0024】

10

20

30

40

50

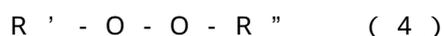
使用するペルオキシドの量は一般に、ゴム100部あたり0.01~15重量部の間である。その量を0.5~5.0部とするのが好ましい。

#### 【0025】

上述のような特定のペルオキシドを使用することに加えて、当業者に公知のような、公知の架橋助剤を使用して架橋に影響を与えることができる。架橋助剤としては、その溶解度パラメーター( $c_o$ 、上述の他の溶解度パラメーターと同様に測定)が $p_o$ に少なくとも等しいものが好ましく、 $r_{ub}$ に少なくとも等しければ、好ましい。極めて高い値を有するTACを、架橋助剤として添加することが可能で、それは最終的にはゴム相に入り、それによってゴム架橋の効果を促進する。

#### 【0026】

本発明において使用されるペルオキシド中に存在する末端炭素-炭素二重結合に関しては、次式の構造のペルオキシドであればさらに好ましい。



ここで、 $R'$ および $R''$ はいずれも、それらの末端炭素-炭素二重結合を有している。さらに、それらを使用することで、それらのペルオキシドからの揮発性副生物の生成が抑制され、その結果、製品のTPVからの揮発性分解反応生成物の放出が抑制される。

#### 【0027】

##### E. TPVの調製

TPVは、ポリオレフィン粒子の形態の加硫ゴムと混合するか、または動的加硫として知られるプロセスかのいずれかにより、調製することができる。第一のプロセスにおいては、上述のような特定のペルオキシドを用いて公知の条件下でそのゴムを加硫し、その後で、ゴムの粒径を低下させて、その結果、粒径を一般的には10 $\mu$ m未満、より好ましくは1 $\mu$ m未満とする。次いでそのようにして得られたゴム粒子を、公知の方法を用いてポリオレフィンと混合することができる。

#### 【0028】

より好ましいのは、ポリオレフィン、ゴム、およびペルオキシドの動的混合下にTPVを調製することで、その結果、ポリオレフィン中でのゴムの混合と、ゴムの加硫との両方が起きる。動的加硫に関する情報は、たとえば、コラン(Coran)およびパーテル(Patel)、ラバー・ケミストリー・アンド・テクノロジー(Rubber Chem. Techn.)第53巻、p.141~、1980年から得ることができる。

#### 【0029】

本発明によるプロセスによって、当業者公知のTPVと比較して、改良された物性を有するTPVが得られる。従来技術のペルオキシドの揮発性最終生成物のためと思われる、不快臭や表面のブルーミングが大幅に減少する。 $r_1$ であるペルオキシドを使用した場合は特に、ポリオレフィンのマトリックスの機械的性質の低下が防止される。

#### 【0030】

本発明により(調製される)TPVは、製品の傑出した物性、特に高温物性を特徴とするような用途において使用すると、満足いく結果が得られる。そのような例を挙げれば、自動車部品、特にボンネット内部品(たとえば、クリーンエアダクト、ケーブルコーティング、ブーツ・アンド・ベローズ、ホース)、機械部品、家庭用器具類などがある。それはまた、硬軟の組合せ、たとえば共押し、たとえばクリーンエアダクトのための連続3D/2C(すなわち、3次元2成分)押しにも使用することができる。

#### 【0031】

このTPVは特に、発泡熱可塑エラストマー性物品を調製するのに使用することができる。TPVを発泡させるには、当業者公知の各種の方法を使用することができる。1種または複数の、(たとえばアゾジカルボンアミド、低沸点炭化水素、水、 $N_2$ 、 $CO_2$ および水放出性化合物などの)化学的および物理的発泡剤を使用することができる。発泡剤はTPVとドライブレンドまたはメルトレンドするか(ただし、ブレンド温度はその発泡剤の活性化温度未満とする)、あるいは溶融TPVに気体状または液体状で混合することができる。TPVに発泡剤を加えるのが好ましい。発泡剤の量は、発泡剤のタイプに依存

10

20

30

40

50

し、一定の結果を得るためには、発泡剤の単位重量あたり発泡ガスが多く発生するものほど、少量でよい。特定のポリマーフォームのタイプに対して、適切な発泡剤の効果的な添加量は、当業者ならば容易に決めることができる。

【0032】

上述の化合物に加えて、本発明のTPVにはさらに、熱可塑性エラストマーにおいて使用されることが自体公知の追加の成分を加えることができるが、そのようなものとしては、充填剤、着色剤、(UV)安定剤、可塑剤、流動性改良剤、抗酸化剤などを挙げるることができる。

【0033】

本発明は、本発明の方法により得ることができるTPVを含む物品にも関する。

10

【0034】

本発明のTPVが使用可能な用途としては、たとえば以下のようなものを挙げるができる：ベルトストリップ；パッチシール；ソフトタッチ（ノブグリップ）；サンバイザー；ベントシール；カーペットバックング；ヘッドライナー；シート；ランフラットタイヤ；スポーツ用パッド；ウェットスーツ；履き物；救急装置；布のバックング；おしめ；テープ；各種玩具（different toys）；ブランケット/パッド；旅行鞆；ダクト材料；フロート/バンパー；バンドエイド；耳栓；コップ；パッド/マットレス；事務所用家具。

【0035】

インターナショナル・ラバー・カンファレンス・2003（International Rubber Conference 2003）（2003年6月30日～7月3日、ニュルンベルク（Nuerenberg）で開催）のポスター13において、TPV（を調製するための方法）が述べられているが、その場合には、ゴムとしてムーニー粘度52のENB-ベースのEPDM、そしてメルトインデックスが0.3g/10分のポリプロピレンを使用している。TBIおよびDTBTがペルオキシドとして使用されている。そのポスターでは、ペルオキシドが末端不飽和を有していることが肝要であることや、 $r_1$ の末端不飽和ペルオキシドが好ましいことについては、何の認識も示唆もない。他のポリオレフィンやゴムをベースにした場合に、TPVの改良が可能であることについての、示唆もない。

20

【実施例】

30

【0036】

以下の実施例および比較例を用いて本発明を説明するが、それらは本発明を限定することを目的とするものではない。

【0037】

材料

エチリデンノルボルネン（ENB）含有EPDMゴム（パラフィンオイル50重量%含有）は、オランダ国のDSM・エラストマーズ・B.V.（DSM Elastomers B.V.）から入手した。そのEPDMには、63重量%のエチレンと4.5重量%のENBが含まれ、125におけるそのムーニー粘度、ML（1+4）は52であった。ポリプロピレン（PP）は、オランダ国のサビック・ポリプロピレンズ・B.V.（SABIC Polypropylenes B.V.）から入手した。SEBS（タイプクレイトン（Kraton）G1651E）は、オランダ国のクレイトン・ポリマーズ・B.V.（Kraton Polymers B.V.）から入手した。そのPPのメルトフローインデックス（503K、2.16kgで測定）は0.3g/10分であった。2種の安定剤、イルガノックス（Irganox, 登録商標）1076、およびイルガフオス（Irgafos, 登録商標）168は、チバ・ガイギー（Ciba Geigy）から入手した。検討した4種のペルオキシドの化学名および構造を表1に示し、さらにクロロベンゼン溶液中で測定した、半減期1時間に相当するそれらの分解温度を示した。

40

【0038】

2種の多機能性ペルオキシドが、オランダ国のアクゾ・ノーベル・ポリマー・ケミカル

50

ズ (Akzo Nobel Polymer Chemicals) で合成された。それらは、単一の分子の中に、ペルオキシドと架橋助剤官能性を併せ持つものである。その多機能ペルオキシドと構造的に類似しているため、2種の従来からのペルオキシド、DCPおよびTBCPを参照として用いた。それらもまた、オランダ国のアクゾ・ノーベル・ポリマー・ケミカルズ (Akzo Nobel Polymer Chemicals) から入手した。トリアリルシアヌレート (TAC) 50%、および -メチルスチレン (-MeS) 99%を、架橋助剤のための参照として用いた。DCPの場合、DTBTと構造的に似ているという理由でTACを架橋助剤として使用したのに対し、TBCPの場合には、TBI Bと構造的に似ているという理由で、-MeSを架橋助剤として使用した。

10

#### 【0039】

各種のペルオキシドの間で公平な比較ができるようにするためには、純EPDMゴム100グラムあたりに添加するペルオキシドの量が等しい場合でも、ペルオキシドそのものから来る架橋助剤官能価の大きさに依存して、純EPDM100グラムあたりの架橋助剤官能価の大きさが変化する、ということに気を付けねばならない。たとえば、15ミリ当量のペルオキシドを使用したとすると、DTBTは本来的に二つの末端アリル基を有しているため、30ミリ当量の架橋助剤官能価を与えることになる。この架橋助剤官能価が30ミリ当量というレベルを基準として、表IIに示したように、他の処方では架橋助剤官能価の不足を補うために、TACまたは -MeSのいずれかを加えて、補正した。

#### 【0040】

20

##### PP/EPDMのTPVの調製

使用したPP/EPDMのTPV組成を表IIIおよびIVに示す。実験上の変数はペルオキシドおよび架橋助剤の濃度 (表III) およびPP/EPDMブレンド比 (表IV) であった。すべてのTPVは、混合チャンバー容積が50ccのブラベンダー・プラスチック・コーダー (Brabender Plasti-Corder) PL-2000中での、バッチプロセスで混合することにより調製した。バッチサイズは36グラムに保った。ミキサー温度は453~463Kに維持した。ローター (カムタイプ) 速度を80rpm一定になるようにした。第一のPP、安定剤 (イルガノックス (Irganox) 1076およびイルガフォス (Irgafos) 168) およびEPDMゴムを機械的に溶融混合した。混合開始4分後に、架橋助剤である、TACまたは -MeSのいずれかを添加し、それに続けてペルオキシドを加えた。混合をさらに5分間続けて、動的加硫プロセスを完了させた。混合終了後直ちに、組成物を溶融状態のまま混合機から取り出し、冷却2本ロールミルへ1回通すと、厚み約2mmのシートが得られた。そのシートを切断し、圧縮成形機 (WLP1600/5\*4/3ウィッカー (Wickert) 実験室プレス、473K、4分、圧力12.5MPa) 中で、圧縮した (厚み2mm)。アルミニウムフィルムを、溶融させたシートとプレス板の間に置いた。次いでそのシートを、加圧下に冷却して室温とした。その圧縮成形したシートからダイを用いて試験片を切り出し、室温で24時間置いてから試験に用いた。

30

#### 【0041】

##### 試験手順

40

TPVについての引張試験は、ISO37に従って、ダンベル形状の試験片 (タイプ2) について、ツビック (Zwick) 引張試験機Z020を用い、500mm/分のクロスヘッド速度で実施した。ヤング率は、50mm/分のクロスヘッド速度の場合の、歪み0.1~0.25%の間における応力-歪み曲線の初期勾配から求めた。試験片の硬度は、ツビック (Zwick) 硬度計 (ショアーAタイプ、ISO-R868) により測定した。

#### 【0042】

PP存在下におけるEPDM相の総合架橋密度は、平衡溶媒膨潤測定 (シクロヘキサン、296K) をベースにして求めた。厚み2mmの試験片をシクロヘキサン中に浸漬させた。24時間後にシクロヘキサンを更新して、抽出されたオイル分と有機安定剤を除去し

50

た。さらに24時間後に、膨潤させた試験片の重量を測定し、乾燥させてから、再度重量測定をした。膨潤度から、総合架橋密度を計算し、( + P P )として表した。

【0043】

実施例I~VIおよび比較実験A~F

PP/EPDMブレンド比をPP50phr一定とした場合の、ペルオキシドの種類と濃度がTPVの物理的性質に与える影響

各種の架橋剤を異なった濃度で用いて硬化させたPP/EPDMのTPVの機械的性質を表IIIに示す。DTBTの場合には明らかに、添加架橋剤を増やすほど、引張強さが高くなる傾向がある。

【0044】

架橋剤の添加量を増やすと、いずれの場合においても硬度の値が高くなることが判る(表III)。硬度の平均値は、ショアーAで60~70の間で変化する。DTBTの架橋システムでは、特に架橋助剤を加えなくても、他のものよりも高い値が得られている。

【0045】

実施例VII~XVIおよび比較実験G~R

ペルオキシドの濃度は固定し種類を変えた場合の、各種のPP/EPDMブレンド比を有するTPVの物理的性質に与える影響

各種の架橋剤を用い、各種のブレンド比で硬化させた、PP/EPDMのTPVの機械的性質を表IVに示す。50phrPPに相当するものの性質は、既に表IIIに出ている。

【0046】

これらのデータから、PPの量を増やすほど引張強さが高くなることが判る。PPが125phrの場合には、多機能性ペルオキシドであるDTBTが最高の引張強さを示す。

【0047】

検討した4種のペルオキシドにおいては、破断時伸びの結果はまったく別の挙動を示す。DTBTの場合には、PP含量を種々変更しても、破断時伸びの顕著な依存性は認められなかった。

【0048】

PPの量を増やすほどヤング率は高くなったが、PPが125phrのときに、DTBTが最大のヤング率を示した。PPの量を増やすほど、 $M_{300}$ もまた高くなる。PP含量を上げると硬度の値も高くなる。各種ペルオキシドの間では、総合的にはほとんど差が認められない。

【0049】

実施例XVII~VIIIIおよび比較実験S~T

実施例IIIおよびVI、ならびに比較実験CおよびFを繰り返したが、ただし、EPDMをSEBSに置きかえた。EPDMが油展されていたので、処方における比較を可能とするために、100部のオイルを添加した。結果を表Vに示す。

【0050】

不快臭副生物の回避

表VIから言えることは、DCPがまずクミルオキシラジカルを生成し、さらにそれが分解してアセトフェノンなるが、それが典型的な甘い臭いを有し、高い反応性のメチルラジカルを含む。同様にして、TBCPも大量のアセトフェノンを形成するが、それは、この化合物もDCPに半分似ているからである。TBI Bの分解反応生成物から推測できることは、芳香族アルコールおよび芳香族ケトンの量は検出限界未満であり( $< 0.01$ モル/モル(分解ペルオキシド))、その他の分解反応生成物も痕跡も見いだせなかった、ということである。このことは、最初に形成された芳香族分解反応生成物の大部分が、アダクトを形成する形で基材と反応してしまったということの意味している。DTBTも、TBI Bと同様に基本的なt-ブチルペルオキシド単位を含むので、その一次的な分解反応生成物も似ているであろうと予想できよう。このことは、DCPの場合とは異なって、多機能性ペルオキシドから得られる分解反応生成物がなぜ不快臭を発生しないか、の説明

10

20

30

40

50

となる。

【0051】

その結果、単一の分子の中にペルオキシドと架橋助剤官能性の両方を有する、多機能性ペルオキシドたとえば、DTBTおよびTBI Bを使用することにより、TPV特性を与えることが可能で、それは、通常用いられる架橋助剤を援用したペルオキシドに、十分に匹敵できる。PP/ゴムのTPVにおける物理的性質の総合的な組合せの基準として架橋助剤のTACを援用したDCPを採用すると、特にDTBTが他の二つよりも優れた性能を示す。DTBTはスペクトルでは高い側に溶解度パラメーターを有しているが、そのことが、ペルオキシド/架橋助剤の組合せが混合の間にゴム相に向かうようにしている。この化合物の架橋助剤官能価が、架橋効果の改良に役立ち、その結果、DCPに匹敵するものとなる。DTBTはさらに、 $t_{1/2} = 1$ 時間に関連させた分解温度がDCPに近く、それが架橋速度に表れるので、十分に匹敵できることとなる。多機能性ペルオキシドもその分解後には副生物を生じるではあるが、DCPとは異なって、不快臭は無い。

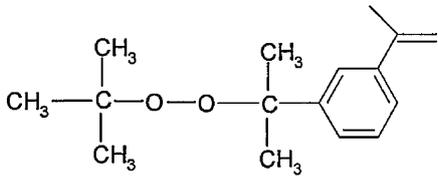
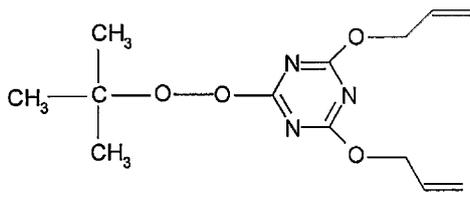
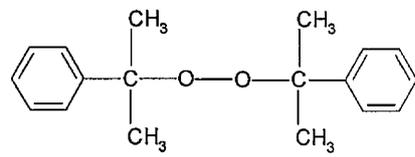
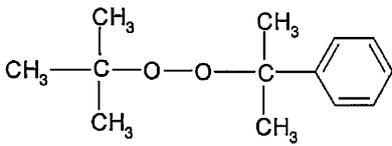
10

【0052】

## 【表 1】

## 表 1

検討したペルオキシドの化学名/商品名、1時間の半減期に対応させた温度、および構造

化学名/商品名	$t_{1/2} = 1$ 時間 となるT(K)	化学構造	
1-(2-tert-ブチルペルオキシイソ プロピル)-3-イソプロペニルベン ゼン(TBIB) (71%):多機能性	411		10
2,4-ジアリルオキシ-6-tert-ブチル ペルオキシ-1,3,5-トリアジン (DTBT) (95%):多機能性	405		20
ジクミルペルオキシド(DCP) (ペルカドックス(Perkadox® BC-40B) (40%)	401		
tert-ブチルクミルペルオキシド (TBCP) (トリゴノックス (Trigonox)® T (50%)	404		30

® アクゾ・ノーベル・ケミカルズ・B.V.(Akzo Nobel Chemicals B.V.)の登録商標

【 0 0 5 3 】

## 【表 2】

## 表 II

## 架橋助剤官能価の補正

ペルオキシド の名称	ペルオキシド の量 (mmol)	ペルオキシド の官能価 (meq)	架橋助剤 官能価 (meq)	架橋助剤 (meq)
TBIB	15	15	15	15( $\alpha$ -MeS)
DTBT	15	15	30	—
DCP	15	15	—	30(TAC)
TBCP	15	15	—	30( $\alpha$ -MeS)

10

【 0 0 5 4 】

【表 3】

表III: TPV組成(phr)および対応物性、ペルオキシドおよび架橋助剤濃度の变化

実施例/比較実験例 成分	I	II	III	IV	V	VI	A	B	C	D	E	F
EPDM	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
PP	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ペルオキシド:												
TBIB	1.7(5)	3.4(10)	5.1(15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DTBT	-	-	-	1.5(5)	3.0(10)	4.5(15)	-	-	-	-	-	-
DCP	-	-	-	-	-	-	3.4(5)	6.8(10)	10.1(15)	-	-	-
TBCP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1(5)	4.2(10)	6.3(15)
架橋助剤:												
TAC	-	-	-	-	-	-	1.7(10)	3.4(20)	5.1(30)	-	-	-
$\alpha$ -MeS	0.6(5)	1.2(10)	1.8(15)	-	-	-	-	-	-	1.2(10)	1.8(15)	3.6(30)
安定剤:												
イルガノックス(Irganox) 1076	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
イルガフォス(Irgafos) 168	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
機械的性質												
引張強さ(MPa)	4.0	4.1	4.3	3.0	4.3	5.2	4.7	5.5	5.1	3.4	5.1	5.3
破断伸び(%)	685	629	550	412	593	504	548	419	368	567	617	587
ヤング率(MPa)	10.1	11.1	12.7	13.2	14.0	18.4	16.6	19.0	21.1	11.8	15.9	19.2
300%モジュラス(MPa)	2.3	2.4	2.9	2.7	2.9	3.6	3.2	4.4	4.4	2.4	2.9	3.4
硬度(shore A)	60	62	64	66	67	68	63	66	68	59	63	65
総架橋密度(v+PP) $\times 10^5$ (mol/ml)	2.3	2.9	5.5	2.1	4.5	8.4	7.5	16.0	17.5	2.8	4.7	z7.8

# 50重量%のパラフィンオイルを含む

\* カッコ内の数字は、純EPDMゴム100部あたりのペルオキシドおよび架橋助剤のミリ当量を表す

【表 4】

表IV: 各種ポリオレフィン/ゴム比

実施例/比較実験例 成分	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
EPDM	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
PP	25	75	100	125	25	75	100	125	25	75	100	125	25	75	100	125	25	75	100	125
ペルオキシド																				
TBIB	5.1	5.1	5.1	5.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DTBT	-	-	-	-	4.5	4.5	4.5	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DCP	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	-	-	-	-
TBCP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.3	6.3	6.3	6.3
架橋助剤																				
TAC	-	-	-	-	-	-	-	-	5.1	5.1	5.1	5.1	-	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -MeS	1.8	1.8	1.8	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.6	3.6	3.6	3.6
安定剤																				
イルガックス 1076	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
イルガックス 168	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
機械的性質																				
引張強さ(Mpa)	2.6	6.9	7.0	7.3	2.3	5.3	6.8	8.6	2.2	6.2	7.8	8.1	2.2	5.6	5.8	6.8	3.4	6.2	6.7	7.9
破断伸び(%)	440	579	453	367	482	465	415	453	235	377	405	337	419	475	419	329	512	520	464	444
ヤング率(MPa)	2.9	45.6	93.2	115.0	1.9	43.0	80.4	134.0	3.2	54.0	90.0	123.0	2.0	30.3	49	78	3.5	44.8	81.1	120.8
300%モジュラス(MPa)	2.0	4.7	6.1	6.9	1.6	4.4	6.1	7.4	-	5.4	6.6	7.8	1.8	4.3	5.1	6.6	2.2	4.7	5.7	7.1
硬度(Shore A)	37	76	85	90	34	76	86	90	42	80	87	91	40	77	86	90	38	76	85	90
総架橋密度 ( $\nu$ +PP) $\times 10^5$ (mol/ml)	5.8	12.0	14.1	17.9	4.3	11.6	15.3	19.5	13.4	22.1	25.3	29.2	5.1	13.9	15.1	17.0	5.0	12.7	14.0	20.1

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

## 【表5】

表V: SEBSベースのTPV組成

実施例/比較実験例 成分	XVII	XVIII	S	
SEBS (KG1651E)	100	100	100	100
オイル(サンパール(Sunpar)150)	100	100	100	100
PP	50	50	50	50
ペルオキシド				
TBIB	5.1 (15)	-	-	-
DTBT	-	4.5(15)	-	-
DCP	-	-	10.1 (15)	-
TBCP	-	-	-	6.3 (15)
架橋助剤				
TAC	-	-	5.1 (30)	-
$\alpha$ -MeS	1.8 (15)	-	-	3.6 (30)
安定剤				
イルガノックス 1076	0.4	0.4	0.4	0.4
イルガフオス 168	0.4	0.4	0.4	0.4
機械的性質				
引張強さ(MPa)	14.1	16.1	15.4	12.0
破断時伸び (%)	590	570	430	530
ヤング率(MPa)	12	12.4	8.7	9.5
300%モジュラス(MPa)	4.6	4.67	5.29	4.39
硬度(Shore A)	68.3	69.1	70.1	66.5

10

20

30

【 0 0 5 7 】

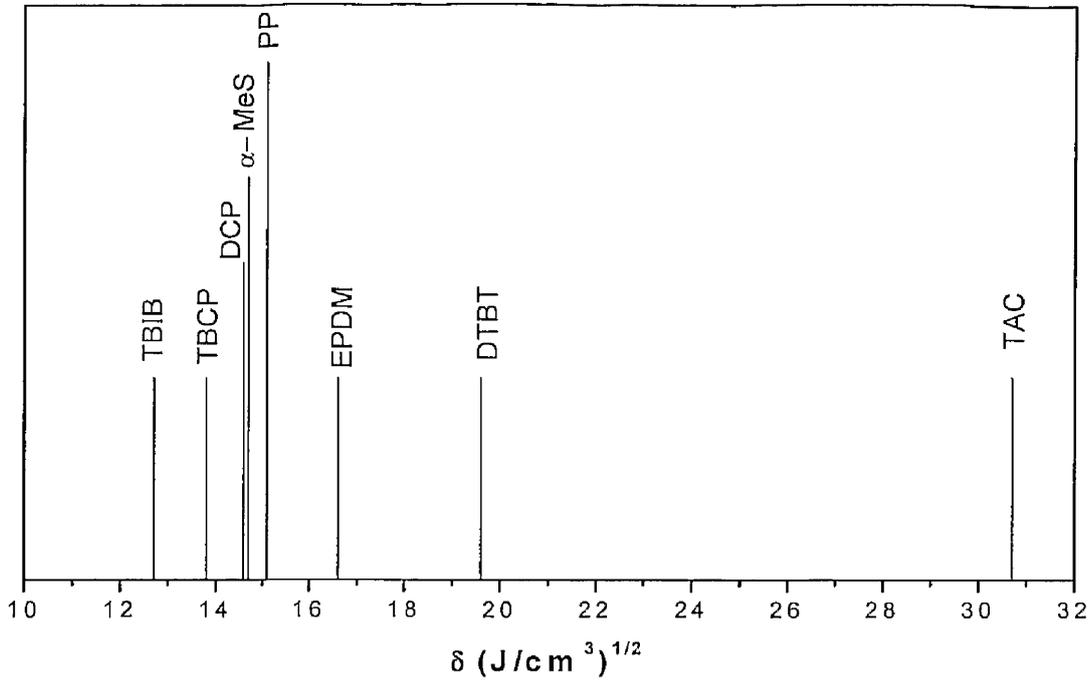
【表 6】

表VI

各種ペルオキシドからの分解反応生成物の相対量

ペルオキシドの 名称	実験温度 (K)	分解反応 生成物	相対量 (モル/モルペルオキシド)	
DCP	433	メタン	0.91	10
		アセトフェノン	0.91	
		2-フェニルプロパノール-2	1.06	
		$\alpha$ メチルステレン	0.01	
		水	0.01	
TBCP	428	メタン	0.57	
		アセトン	0.13	
		tert-ブタノール	0.79	
		アセトフェノン	0.44	
		2-フェニルプロパノール-2	0.53	
TBIB	428	メタン	0.63	20
		アセトン	0.11	
		tert-ブタノール	0.89	
		1-(2-イソプロパノール)-3- イソプロペニルベンゼン	< 0.01	
		1-アセチル-3-イソプロペニルベンゼン	< 0.01	
		水	0.04	
DTBP	425	メタン	0.24	30
		アセトン	0.36	
		tert-ブタノール	1.63	
		ペンタデカンダイマー	0.40	

【 0 0 5 8 】



☒ 1

10

20

30

40

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/NL2004/000839
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/04 C08L23/12 C08L23/16 C08L23/26 C08J3/24		
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 C08L C07D C08J		
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, PAJ, 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	US 4 143 099 A (DUNCAN DAVID J) 6 March 1979 (1979-03-06) column 2, line 41; claims 1-9; examples 1-6 column 1, lines 19-34 column 3, line 17 - column 4, line 11	1-16 1,8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0051, no. 11 (C-063), 18 July 1981 (1981-07-18) & JP 56 050945 A (TOAGOSEI CHEM IND CO LTD), 8 May 1981 (1981-05-08) abstract	15,16
	----- -/--	
<input checked="" 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 *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  30 May 2005		Date of mailing of the international search report  20/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Adams, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/NL2004/000839
---

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0080, no. 67 (C-216), 29 March 1984 (1984-03-29) & JP 58 219250 A (MITSUBISHI MONSANTO KASEI KK), 20 December 1983 (1983-12-20) abstract -----	15,16
Y	WO 91/00301 A (AKZO NV) 10 January 1991 (1991-01-10) page 6, lines 13-22; claims 1-9,11-13 page 7, lines 7-25 page 11, lines 8-20 -----	1-16
Y	US 5 770 670 A (MAILLARD BERNARD JEAN ET AL) 23 June 1998 (1998-06-23) column 4, lines 40-60 column 7, lines 23-26 -----	1-16
Y	EP 0 770 645 A (RIKEN VINYL IND) 2 May 1997 (1997-05-02) page 9, lines 29-38; claim 1; examples 1-9 -----	1-16
A	EP 1 203 790 A (RIKEN VINYL IND) 8 May 2002 (2002-05-08) page 7, lines 5-18; claim 1; examples 1,2 -----	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31 March 1995 (1995-03-31) & JP 06 306209 A (NIPPON OIL & FATS CO LTD), 1 November 1994 (1994-11-01) abstract -----	1-16
A	US 6 093 781 A (SLEECKX JOZEF JULIUS ET AL) 25 July 2000 (2000-07-25) claims 1-3,11,12; examples 15-19; table 1 -----	1-16
Y	EP 1 362 893 A (RIKEN TECHNOS CORPORATION) 19 November 2003 (2003-11-19) paragraphs '0059!', '0060!', '0103!; claims 1,12-15; examples 1-9 -----	1,8
Y	US 6 310 140 B1 (RAETZSCH MANFRED ET AL) 30 October 2001 (2001-10-30) claims 1,4; examples 1-4 -----	1,8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/NL2004/000839
---

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4143099	A	06-03-1979	GB 1489108 A	19-10-1977
			BE 841507 A1	08-11-1976
			CA 1074043 A1	18-03-1980
			DE 2620820 A1	25-11-1976
			FR 2311056 A1	10-12-1976
			IT 1081231 B	16-05-1985
			JP 1238958 C	13-11-1984
			JP 52000841 A	06-01-1977
			JP 59014063 B	03-04-1984
			NL 7604991 A ,B,	16-11-1976
JP 56050945	A	08-05-1981	JP 1271684 C	25-06-1985
			JP 59046535 B	13-11-1984
JP 58219250	A	20-12-1983	JP 1006663 B	06-02-1989
			JP 1523727 C	12-10-1989
WO 9100301	A	10-01-1991	WO 9100301 A1	10-01-1991
US 5770670	A	23-06-1998	AU 7042291 A	13-06-1991
			CA 2068718 A1	16-05-1991
			CA 2068721 A1	16-05-1991
			DE 69008186 D1	19-05-1994
			DE 69008186 T2	27-10-1994
			DE 69014899 D1	19-01-1995
			DE 69014899 T2	14-06-1995
			WO 9107387 A1	30-05-1991
			WO 9107440 A1	30-05-1991
			EP 0500624 A1	02-09-1992
			EP 0500627 A1	02-09-1992
			JP 5501549 T	25-03-1993
			JP 5501573 T	25-03-1993
			US 5247033 A	21-09-1993
US 5708104 A	13-01-1998			
EP 0770645	A	02-05-1997	JP 3102842 B2	23-10-2000
			JP 8225713 A	03-09-1996
			JP 3102844 B2	23-10-2000
			JP 9151295 A	10-06-1997
			JP 3102847 B2	23-10-2000
			JP 9278979 A	28-10-1997
			DE 69606489 D1	09-03-2000
			DE 69606489 T2	21-09-2000
			EP 0770645 A2	02-05-1997
			US 6048933 A	11-04-2000
			US 5929165 A	27-07-1999
			EP 1203790	A
US 6872768 B1	29-03-2005			
WO 0061682 A1	19-10-2000			
JP 2000351850 A	19-12-2000			
JP 06306209	A	01-11-1994	NONE	
US 6093781	A	25-07-2000	AU 695753 B2	20-08-1998
			AU 4139796 A	06-05-1996
			BR 9509490 A	14-10-1997
			CA 2201726 A1	25-04-1996

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/NL2004/000839
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6093781	A	CN 1336393 A	20-02-2002	
		CN 1160406 A , C	24-09-1997	
		DE 69502625 D1	25-06-1998	
		DE 69502625 T2	26-11-1998	
		EP 0785957 A1	30-07-1997	
		ES 2116112 T3	01-07-1998	
		JP 10507479 T	21-07-1998	
		WO 9611962 A1	25-04-1996	
EP 1362893	A	19-11-2003	JP 2003327822 A	19-11-2003
		EP 1362893 A1		19-11-2003
		US 2003216507 A1		20-11-2003
US 6310140	B1	30-10-2001	DE 19801687 A1	22-07-1999
		AT 252137 T	15-11-2003	
		BR 9903648 A	26-12-2000	
		DE 59907324 D1	20-11-2003	
		EP 0930336 A1	21-07-1999	

## フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, 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 ノーデルメール, ジャコブス, ウィルヘルムス, マリア  
オランダ, エヌエル - 6 1 1 8 ビーヴィ ニュースタッド, ミレネルウエグ 6

(72) 発明者 ナスカル, キンスク  
オランダ, エヌエル - 7 5 2 2 エムジェー エンシェド, カルスラーン 4 5 - 1 1

Fターム(参考) 4F070 AA15 AA16 AB16 AC48 AC56 AE03 AE08 GA05 GA06 GB02  
GC02  
4J002 AC07X AC11X BB02W BB05X BB11W BB15X BB16W BK00W BP01X EK006  
FD146 FD320 GC00 GJ01 GJ02 GN01