

(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2004-502013

(P2004-502013A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.C1.⁷

F 1

テーマコード(参考)

C08L 53/02

C08L 53/02

4 J 002

C08F 297/04

C08F 297/04

4 J 026

C08L 57/00

C08L 57/00

C08L 93/04

C08L 93/04

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2002-505905 (P2002-505905)	(71) 出願人	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテックス・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウェイ・ド ライブ 5200
(86) (22) 出願日	平成13年6月25日 (2001.6.25)	(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月20日 (2002.12.20)	(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/020289	(74) 代理人	100121762 弁理士 杉山 直人
(87) 國際公開番号	W02002/000787	(72) 発明者	デルム、ロジャー・ロバート ベルギー国、ペリンゲン ビー-1674 、ニーウェ・バーン 7
(87) 國際公開日	平成14年1月3日 (2002.1.3)		
(31) 優先権主張番号	09/603,530		
(32) 優先日	平成12年6月27日 (2000.6.27)		
(33) 優先権主張國	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	09/605,032		
(32) 優先日	平成12年6月27日 (2000.6.27)		
(33) 優先権主張國	米国(US)		
(81) 指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), BR, CN, JP, MX, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】テトラブロックコポリマー

(57) 【要約】

本発明は、一般的に線状テトラブロックコポリマー組成物及び路面標識用途におけるそれらの使用に関する。それらのテトラブロックコポリマーは、ポリスチレン、ポリイソブレン及びポリブタジエン成分を含有する。それらのコポリマーから製造される路面標識配合物はさらに炭化水素樹脂又はロジンエステル又は両方を含有する。それらのブロックコポリマーは、溶融混合技術を用いて容易に混合され、従って、粉碎も高剪断攪拌も回避する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) ポリスチレン(S)、ポリイソプレン(I)及びポリブタジエン(B)から独立して選ばれる4つのブロックを有する、少なくとも1つの線状テトラブロックコポリマー並びに

(b) 炭化水素樹脂、ロジンエステル、又はロジンエステルと炭化水素樹脂の混合物の少なくとも1つ

を含有する路面標識配合物。

【請求項 2】

ブロックの2つが同じであり、ポリスチレン(S)、ポリイソプレン(I)及びポリブタジエン(B)の1つである、請求項1に記載の路面標識配合物。 10

【請求項 3】

テトラブロックコポリマーが、式、S-I-S-B、S-I-S-I、S-B-S-B、又はS-B-S-I(式中、Sはポリスチレン、Iはポリイソプレン、Bはポリブタジエンである)により表わされる、請求項1に記載の路面標識配合物。

【請求項 4】

4つのブロックのそれぞれが、総コポリマー重量に基づいて10乃至90重量%の量で存在する、請求項3に記載の路面標識配合物。

【請求項 5】

コポリマーの総ピーク重量平均分子量が10,000乃至1,000,000の範囲である、請求項4に記載の路面標識配合物。 20

【請求項 6】

コポリマーが、残存のジブロックを1重量%未満しか含有しない、請求項1乃至5のいずれか1請求項に記載の路面標識配合物。

【請求項 7】

コポリマーが、残存のトリブロックを1重量%未満しか含有しない、請求項1乃至5のいずれか1請求項に記載の路面標識配合物。

【請求項 8】

コポリマーが、残存のS-Iジブロックを1重量%未満、及び残存のS-I-Sトリブロックを1重量%未満しか含有しない、請求項1乃至5のいずれか1請求項に記載の路面標識配合物。 30

【請求項 9】

残存のS-Iジブロック及びS-I-Sトリブロックコポリマーの合計が1重量%未満である、請求項8に記載の路面標識配合物。

【請求項 10】

炭化水素樹脂が実質的に非芳香族炭化水素樹脂である、請求項1乃至5又は請求項8のいずれか1請求項に記載の路面標識配合物。

【請求項 11】

炭化水素樹脂粘度が160において0.1乃至10Pa秒である、請求項1乃至5又は請求項10のいずれか1請求項に記載の路面標識配合物。 40

【請求項 12】

炭化水素樹脂軟化温度が少なくとも90である、請求項1乃至5、請求項8、請求項10又は請求項11のいずれか1請求項に記載の路面標識配合物。

【請求項 13】

コポリマーと炭化水素樹脂が、0.5:99.5乃至20:80の重量比で存在する、請求項1乃至5、請求項8、請求項10又は請求項12のいずれか1請求項に記載の路面標識配合物。

【請求項 14】

(a) 式、S-I-S-B、S-I-S-I、S-B-S-B、又はS-B-S-I(式中、Sはポリスチレン成分、Iはポリイソプレン成分、Bはポリブタジエン成分である) 50

により表わされる線状テトラブロックコポリマーであり、各コポリマー成分が、総コポリマー重量に基づいて10乃至90重量%の量で存在し、コポリマーの総ピーク重量平均分子量が10,000乃至1,000,000の範囲であり、コポリマーが、残存のS-Iジブロックを10重量%未満、及び残存のS-I-Sトリブロックを10重量%未満しか含有しない、線状テトラブロックコポリマー並びに

(b) 0.1乃至10Pa秒の範囲の粘度、190以下のワックス曇り点及び少なくとも90である軟化点を有する、実質的に非芳香族の炭化水素

を含有し、前記コポリマーと前記の非芳香族の炭化水素が0.5:99.5乃至20:80の重量比で存在する、路面標識配合物。

【請求項15】

式、S-I-S-B(式中、S成分はポリスチレン、I成分はポリイソプレン、B成分はポリブタジエンである)により表わされる線状ブロックコポリマーを含有するテトラブロックコポリマー組成物。

【請求項16】

S成分が、ブロックコポリマーの総重量に基づいてブロックコポリマーの10乃至90重量%の量で存在する、請求項15に記載のコポリマー。

【請求項17】

I成分が、ブロックコポリマーの総重量に基づいてブロックコポリマーの10乃至90重量%の量で存在する、請求項15に記載のコポリマー。

【請求項18】

B成分が、ブロックコポリマーの総重量に基づいてブロックコポリマーの10乃至90重量%の量で存在する、請求項15乃至17のいずれか1請求項に記載のコポリマー。

【請求項19】

(a) S成分が、ブロックコポリマーの総重量に基づいてブロックコポリマーの10乃至90重量%の量で存在し、

(b) I成分が、ブロックコポリマーの総重量に基づいてブロックコポリマーの10乃至90重量%の量で存在し、

(c) B成分が、ブロックコポリマーの総重量に基づいてブロックコポリマーの10乃至90重量%の量で存在する、

請求項18に記載のコポリマー。

【請求項20】

コポリマーの総ピーク重量平均分子量が10,000乃至1,000,000である、請求項19に記載のコポリマー。

【請求項21】

コポリマーが、残存のS-Iジブロックを10重量%未満しか含有しない、請求項20に記載のコポリマー。

【請求項22】

コポリマーが、残存のS-I-Sトリブロックを10重量%未満しか含有しない、請求項21に記載のコポリマー。

【請求項23】

コポリマーが、残存のS-Iジブロックを10重量%未満及び残存のS-I-Sトリブロックを10重量%未満しか含有しない、請求項22に記載のコポリマー。

【請求項24】

コポリマーが、残存のS-Bジブロックを10重量%未満しか含有しない、請求項15に記載のコポリマー。

【請求項25】

(a) (i) S成分がポリスチレンであり、ブロックコポリマーの総重量に基づいて10乃至90重量%で存在し、

(ii) I成分がポリイソプレンであり、ブロックコポリマーの総重量に基づいて10乃至90重量%で存在し、

10

20

30

40

50

(i i i) B 成分がポリブタジエンであり、ブロックコポリマーの総重量に基づいて 10 乃至 90 重量 % で存在する、

式、S - I - S - B により表わされる線状ブロックコポリマー

を含有するテトラブロックコポリマー組成物であり、コポリマーの総ピーク重量平均分子量が 200,000 乃至 1,000,000 の範囲であり、コポリマーが、残存の S - I デブロックを 10 重量 % 未満、残存の S - I - S トリブロックを 10 重量 % 未満、及び残存の S - B デブロックを 10 重量 % 未満しか含有しない、テトラブロックコポリマー組成物。

【請求項 26】

テトラブロックコポリマーを供給することを含む、請求項 34 乃至 46 のいずれか 1 請求項に記載の路面標識配合物を用いる方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

分野

本発明は、一般的に線状テトラブロックコポリマー組成物、及び路面標識用途におけるそれらの使用に関する。それらのテトラブロックコポリマー (tetra block copolymers) は、ポリスチレン、ポリイソブレン及びポリブタジエン成分を含有する。それらのコポリマーから製造される路面標識配合物は典型的にはさらに炭化水素樹脂、充填剤及びガラスピーブルを含有する。

【0002】

背景

ブロックコポリマーは、一般的に本技術分野で知られており、種々の用途において用いられている。2つの基本的な区別されるコポリマータイプ、線状及び放射状がある。

【0003】

放射状のブロックコポリマーは、中央のカップリング剤から放射するポリマー ブロック 分枝を含有する。そのようなポリマーは、例えば、米国特許第 5,399,627 号に記載されている。この特許には、感圧接着剤組成物における使用のためのポリマーが記載され、ポリスチレン、ポリイソブレン及びポリブタジエンブロックセグメントから構成される放射状ブロックコポリマーが記載されている。

【0004】

線状ブロックコポリマーは、放射する分枝を有せず、ブロック成分は、連続して配列されている。例えば、米国特許第 5,750,623 号には、ホットメルト接着剤において有用な線状のスチレン - イソブレン - スチレン及びスチレン - ブタジエン - スチレンブロックコポリマーが記載されている。

【0005】

線状ブロックコポリマーは又、路面又は舗道標識用の組成物を製造するのに用いられる。そのような組成物は、典型的には、コポリマーエラストマー及び炭化水素樹脂成分及び顔料及びガラスピーブルのような着色及び反射添加剤を含有する。

【0006】

米国特許第 5,213,439 号は、舗道標識に向けられており、2つのポリ(ビニル芳香族)ブロック及び1つの共役ジエンブロックを有する、線状又は放射状のトリブロックコポリマーを含有するドライブレンドされた粉末を記載している。このコポリマーは、炭化水素樹脂及び他の添加剤と混合する前に、粉末に粉碎されなくてはならない。この粉碎は、熱可塑性ゴムを炭化水素樹脂と混合するために高価な高剪断攪拌を用いる長時間の溶融ブレンド操作に取って替わる。

【0007】

本願発明者らは、特定の線状テトラブロックコポリマー組成物が容易に溶解し、炭化水素樹脂と混合し、従って、粉碎及び高剪断攪拌の両方を回避することを見出した。そのようなコポリマーは、より典型的な接着剤用途の他に路面標識用途における潜在的価値を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

概要

本発明は、SISBブロックコポリマーの線状SISIを含有するテトラブロックコポリマー組成物に関する。本ブロックコポリマーは、スチレン及びイソプレン及び/又はブタジエンのブロックコポリマーである。本発明において用いられるポリマーのスチレン含量は、10乃至27重量%であるべきであり、又は12乃至20重量%又は15乃至18重量%であるべきである。

【 0 0 0 9 】

分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定され、GPCシステムは、例えば、類似の、分子量が公知のポリマーの標準を用いることにより、適切に較正されて10いる。

【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、伝統的な熱可塑性路面標識ミキサー中で混合する場合良好な溶融を可能にするポリマーを選択する。いくつかのポリマーの態様は、10乃至27重量%の、又は12乃至20重量%の総スチレン含量という特性を有する。好ましいゴムは、100%テトラブロックである。

【 0 0 1 1 】

いくつかの本発明態様において用いられるスチレン系ブロックコポリマーは、45,000乃至250,000の分子量を有する。種々のコポリマーブロックの分子量は変わり得る。いくつかの態様では、4,000乃至35,000又は6,000乃至20,000又は8,000乃至20,000の分子量を有するスチレン系ブロックが選ばれる。20

【 0 0 1 2 】

不飽和ジエンブロックは、10,000乃至200,000又は10,000乃至150,000又は10,000乃至50,000の分子量を有しなくてはならず、イソプレンブロックが特に好ましい。20,000以上の分子量を有する不飽和ジエンブロックは適する強力なポリマーを提供する。200,000以下の分子量を有する不飽和ジエンブロックは適切に加工できる。SISI、SISB、SBSI又はSBSBポリマーが用いられる場合、2つの不飽和ジエンブロックの分子量は変わり得る。

【 0 0 1 3 】

詳細な記載30
本発明の線状テトラブロックコポリマーは、それらの流動性及び迅速な溶融性能のために路面標識配合物において特に有用である。それらのコポリマーは、炭化水素樹脂及び他の添加剤と、粉末化又は高剪断混合をせずに容易に溶融混合され得る。各ブロックは、ポリスチレン(S)、ポリブタジエン(B)又はポリイソプレン(I)のいずれかである。4つのブロックが存在しなくてはならないので、それらのブロックの1つは繰り返される。いくつかの態様において、テトラブロックコポリマーは、2つのSブロック+2つのBブロック、2つのIブロック又は1つのBブロック及び1つのIブロック、すなわち、S-I-S-I、S-I-S-B、S-B-S-B及びS-B-S-Iを含有する。

【 0 0 1 4 】

各ブロックは、コポリマーの総重量に基づいてブロックコポリマーの10乃至90重量%で存在する。いくつかの態様において、S成分は、テトラブロックコポリマーにおいて最少で5重量%又は最少で10重量%存在する。S成分は、コポリマーの70重量%以下、又は60重量%以下、40重量%以下又は30重量%以下で存在する。40

【 0 0 1 5 】

本発明のテトラブロックコポリマーの重量平均分子量は、コポリマーの組成により広範に変わる。一般的に、総ピーク重量平均分子量(overall peak weight-average molecular weight)は、最少で10,000又は最少で50,000又は100,000である。総ピーク重量平均分子量の最大は、1,000,000であり、又は500,000以下、300,000以下又は200,000以下である。50

【0016】

いくつかの態様において、本発明の線状テトラブロックコポリマーは、それらが測定可能な残存するトリブロック(triblock)又はジブロック(diblock)コポリマーを含有しないという意味で「純粋」である。しかし、本発明の線状テトラブロックコポリマーは、1重量%以下の残存するトリブロック又はジブロックコポリマーを含有し得る。

【0017】

路面標識用途では、それらの線状テトラブロックコポリマーを実質的に非芳香族の炭化水素樹脂のような炭化水素樹脂又はロジンエステル又はそれらの両方のブレンドと混合する。実質的に非芳香族のとは、芳香族炭化水素が存在する場合、それらのコポリマー組成物中でその芳香族炭化水素が機能するのには十分に低い量で存在する。好ましい非芳香族樹脂は、ジエン及び5乃至6の炭素原子を有するモノオレフィンの形態の脂肪族石油誘導体の流れから重合される。室温において、それらの炭化水素は、室温において、通常液体である物質から通常固体である物質までの範囲である。ESCOREZTM 1102RM (ExxonMobil Chemical)のような市販の樹脂が適している。多くの有用な樹脂は、90乃至110の、又は95乃至105の環球式軟化点(ASTM D 28-96)及び500乃至3,000mPa(ミリパスカル)秒の、又は1,000乃至2,500mPa秒の、160における溶融粘度(ETM-E-31)を有する。適する炭化水素樹脂は、よく知られており、市販されており、例えば、商標“ESCOREZTM”、“HERCULESTM”、“QUINTONETM”で市販されている。適するロジンエステルは、市販されており、例えば、商標“BEVILINETM”及び“SYLVATACTM”で市販されている。10 20

【0018】

テトラブロックコポリマーと炭化水素樹脂の相対量は、選択される成分に依存する。典型的には、ブロックコポリマーと炭化水素樹脂は、0.5:99.5から20:80までの重量比で、好ましくは2:98乃至15:85の重量比で存在する。

【0019】

本発明の路面標識組成物は、顔料、ガラスピーブ、充填剤、油、及び粘度調整剤のような添加剤をさらに含有し得る。二酸化チタンが特に有用な顔料であり、鉱物凝結体が特に有用な充填剤である。30

【0020】

組成物の個々の成分は、いくつかの方法で組み合わされるが、本発明のコポリマーは、炭化水素樹脂及びいずれかの望ましい添加剤と単純に溶融混合するのに特に適している。典型的には、溶融混合温度は、最低で170又は180を有する。典型的には、最高溶融混合温度は200であるが、210もの高い溶融混合温度も珍しくはない。

【0021】

テトラブロックコポリマーは、適する重合技術により製造され得る。2つ以上の予備生成されたブロックが互いに結合される重合系よりもブロックが順次製造される重合系が好ましい。

【0022】

実施例40

下記の実施例は、トリブロック及びジブロックコポリマーと比較して本発明のテトラブロックコポリマーの溶融挙動を示すために意図されている。試料を190において5分間及び10分間オープンに入れた。より迅速な溶融及びより高い流動性は、ポリマーが路面標識用途用に配合することをより容易にすることを意味する。

【0023】

本明細書において示されている分子量は、ポリスチレン較正を用いるサイズ排除クロマトグラフィーにより測定されるピーク分子量である。市販のポリスチレン標準物質は較正のために用いられ、コポリマーの分子量は、RunyonらによるJournal of Applied Polymer Science、13巻、359頁(1969年)及びT 50

ung, L. H. による Journal of Applied Polymer Science、24巻、953頁(1979年)により補正された。

【0024】

典型的には、溶融混合温度は、最低170 又は180 を有する。最高溶融混合温度は、通常、200 であるが、210 もの高い溶融混合温度も珍しくはない。

【0025】

溶融流量(MFR)は、ASTM D 1238、200/5.0を用いて決定された。

【0026】

比較試料1は、S I Sトリブロックコポリマー、VECTORTM 4111(Dexco Polymersから市販されている)である。 10

【0027】

比較試料2は、S I S/S Iトリブロック/ジブロックコポリマー配合物、VECTORTM 4113(Dexco Polymersから市販されている)である。

【0028】

比較試料3は、S I S/S Iトリブロック/ジブロックコポリマー配合物、VECTORTM 4114(Dexco Polymersから市販されている)である。

【0029】

比較試料4は、15%のスチレン、55%のSI及び44g/10分の溶融流量(条件G)を有するS I S/S Iトリブロック/ジブロックコポリマー配合物、DPX 5 59TM(Dexco Polymersから市販されている)である。 20

【0030】

比較試料5は、S I Sトリブロックコポリマー、DPX 562TM(Dexco Polymersから市販されている)である。DPX 562TMは、15%のスチレン及び25g/10分の溶融流量(ASTM 1238、200/5.0)を有する線状SISである。

【0031】

比較試料6は、S I S/S Iトリブロック/ジブロックコポリマー配合物、DPX 565TM(Dexco Polymersから市販されている)である。DPX 565TMは、下記の性質を有する。分子量 SIS: 176,000 g / モル、分子量 SI: 83,000 g / モル、スチレン含量 SIS: 16.1% (重量による)、スチレン含量 SI: 16.1% (重量による)、SI含量: ポリマーの 54%。 30

【0032】

本発明試料7は、順次重合によりDexco Polymersにおいて製造される本発明のS I S Iテトラブロックコポリマーである。本発明試料7は、g / モルにおいて、12,400、60,000、12,400、70,000のそれぞれの分子量及び16% (重量による)のスチレン含量を有する。

【0033】

本発明試料8は、順次重合によりDexco Polymersにおいて製造される本発明のS I S Bテトラブロックコポリマーである。本発明試料8は、g / モルにおいて、11,000、57,000、11,000、40,000のそれぞれの分子量及び19% (重量による)のスチレン含量を有する。 40

【0034】

比較試料9は、S I S/S Iトリブロック/ジブロックコポリマー配合物、TR 1107TM(Shell Oil Companyから市販されている)である。

【0035】

比較試料10は、S I S/S Iトリブロック/ジブロックコポリマー配合物、KRATONTM D 601P(Shell Oil Companyから市販されている)である。

【0036】

比較試料11は、S I S/S Iトリブロック/ジブロックコポリマー配合物、KRA 50

A T O NTM D 113 (Shell Oil Company から市販されている) である。

【0037】

比較試料12は、SIS/SIトリブロック/ジブロックコポリマー配合物、INTACTM 3433 (Nippon Zeon から市販されている) である。

【0038】

【表1】

表1

試料	5分における溶融等級*	10分における溶融等級	%スチレン	%ジブロック	MFR	MW
比較試料1	1	2	18	0	12	118000
比較試料2	2	4	15	18	10	154000
比較試料3	2	4	18	42	25	156000
比較試料4	2	5	15	58	37	162000
比較試料5	2	5	15	0	25	入手できず
比較試料6	1	2	16	54	12	176000
本発明試料7	2	5	16	0		154000
本発明試料8	4	5	19	0		126000
比較試料9	2	4	15	17	9	入手できず
比較試料10	3	4	15	19	12	入手できず
比較試料11	2	4	16	56	16	168000
比較試料12	2	4	17	55	12	172000

*1=試料において変化なし； 2=わずかに溶融した試料； 3=完全に溶融した試料、流動性なし； 4=完全に溶融した試料、限られた流動性； 5=完全に溶融した試料、良好な流動性

10

20

30

40

50

【0039】

本発明を例示するために特定の代表的な態様及び詳細を提供したが、特許請求の範囲で定義された本発明の範囲から逸脱せずに、本明細書において開示された方法及び生成物からの改変がなされ得ることは当業者には明らかであろう。それらは本発明の範囲内である。さらに、特定の特徴又は要素が本開示（すなわち、明細書及び特許請求の範囲）に記載されている。

【0040】

それらの要素又は特徴のすべての組み合わせは、その組み合わせが全体として把握された開示と矛盾しない限り、本発明の範囲内である。

【0041】

本明細書において引用されたすべての特許、試験操作及び他の文献は、そのような組み入れが本明細書と矛盾しない限り、引用により完全に組み入れられる。

【0042】

優先権が主張されているすべての出願は、組み入れが許されるすべての区域では、引用により完全に組み入れられる。

【0043】

特定の発明特徴が数的範囲又は上限又は下限として記載されている。本発明は、他に示されていなければ、特定して記載された上限又は下限のいずれかの間にに入るそれらの特徴の値を特に包含する。

【 0 0 4 4 】

本明細書及び特許請求の範囲は、本発明の異なる面を開示する。個々の成分又は要素は、特許請求の範囲が個々の組み合わせを列挙しているか否かにかかわらず、新規な組み合わせで組み合わせ得て、本出願人の意図した開示の範囲内にある。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/00787 A1(51) International Patent Classification⁷: C08L 53/02,
C08F 297/04, C09D 5/00, E01F 9/04, 9/08Robert [BE/BE]; Nieuwe Baan 7, B-1674 Bellingen (BE).
LECHAT, Jacques, Bernard [FR/FR]; Avenue Lord
Byron 2, B-1410 Waterloo (BE). MARTIN, Chantal,
Mathilde [BE/BE]; Baty Godin, 5, B-1471 Loupoignie
(BE).

(21) International Application Number: PCT/US01/20289

(22) International Filing Date: 25 June 2001 (25.06.2001)

(74) Agents: RUNYAN, Charles, E. et al.; ExxonMobil Chem-
ical Company, P.O. Box 2149, Baytown, TX 77522-2149
(US).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(81) Designated States (national): BR, CN, JP, MX, US.

(30) Priority Data:
09/603,530 27 June 2000 (27.06.2000) US
09/605,032 27 June 2000 (27.06.2000) US(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).(71) Applicant (for all designated States except US): EXXON-
MOBIL CHEMICAL COMPANY [US/US], 5200 Bay-
way Drive, Baytown, TX 77520-5200 (US).Published:
— with international search report

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): DELME, Roger,

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/00787 A1

(54) Title: TETRABLOCK COPOLYMERS

(57) Abstract: This invention relates generally to linear tetrablock copolymer compositions and their use in road-marking applica-
tions. These tetrablock copolymers contain polystyrene, polyisoprene and polybutadiene components. Road-marking compounds
prepared from these copolymers further contain a hydrocarbon resin or rosin ester or both. These block copolymer are readily mixed
using melt mixing techniques, thus, avoiding both powder grinding and high shear stirring.

TITLE: TETRABLOCK COPOLYMERS**FIELD**

This invention relates generally to linear tetrablock copolymer compositions and their use in road-marking applications. These tetrablock copolymers contain polystyrene, polyisoprene and polybutadiene components. Road-marking compounds prepared from these copolymers typically further contain hydrocarbon resin, fillers and glass beads.

10

BACKGROUND

Block copolymers are generally known in the art and have been used in a variety of applications. There are two basic, distinct block copolymer types: linear and radial.

15

Radial block copolymers contain polymer block branches radiating from a central coupling agent. Such polymers are described in, for example, U.S. Patent No. 5,399,627. This patent describes polymers for use in pressure sensitive adhesive compositions and describes radial block copolymers comprised of polystyrene, polyisoprene, and polybutadiene block segments.

20

Linear block copolymers do not have radiating branches; the block components are arranged sequentially. For example, U.S. Patent No. 5,750,623 describes linear styrene-isoprene-styrene and styrene-butadiene-styrene block copolymers useful in hot-melt adhesives.

25

Linear block copolymers are also used to prepare compositions for road or pavement marking. Such compositions typically comprise copolymer elastomer and hydrocarbon resin components as well as color and reflective additives such as pigments and glass beads.

30

U.S. Patent No. 5,213,439 is directed to pavement marking and describes a dry-blended powder containing linear or radial tri-block copolymers with two poly(vinylaromatic) blocks and a conjugated diene block. This copolymer must be ground to a powder before mixing with hydrocarbon resins and other additives. This grinding replaces prolonged melt-blending procedures using expensive high-shear stirring to mix thermoplastic rubbers with hydrocarbon resin.

WO 02/00787

PCT/US01/20289

-2-

We have discovered that certain linear tetrablock copolymer compositions are readily melted and mixed with hydrocarbon resin thus avoiding both powder grinding and high-shear stirring. Such copolymers have potential value in road-marking applications in addition to their more typical adhesive applications.

5

SUMMARY

The present invention relates to a tetrablock copolymer composition comprising a linear SISI or SISB block copolymer. The block copolymers are of styrene and isoprene and/or butadiene. The styrene content of the polymers used in the present invention should be from 10–27 percent by weight, alternatively from 12–20 or 15–18 percent by weight.

Molecular weights are measured by Gel Permeation Chromatography (GPC), where the GPC system has been appropriately calibrated for example by using standards of similar known-molecular-weight polymer.

Accordingly, the present invention selects polymers that enable good melting when mixed in traditional thermoplastic road-marking mixers. Some polymer embodiments have the following properties: an overall styrene content between 10–27 wt%, alternatively between 12–20 wt%. The preferred rubbers are 100% tetrablock.

The styrenic block copolymers used in some invention embodiments have a molecular weight of from 45,000–250,000. The molecular weights of the various copolymer blocks may be varied. Some embodiments select the styrenic blocks with a molecular weight of from 4,000–35,000, alternatively, 6,000–20,000 or 8,000–20,000.

The unsaturated diene blocks should have a molecular weight of from 10,000–200,000, alternatively, 10,000–150,000 or 10,000–50,000 which is particularly preferred with isoprene blocks. Unsaturated diene blocks with molecular weights of 20,000 or above provide a suitably strong polymer. Unsaturated diene blocks with molecular weights of 200,000 or less are suitably processable. Where SISI, SISB, SBSI, or SBSB polymers are used, the molecular weight of the two unsaturated diene blocks can be varied.

DETAILED DESCRIPTION

This invention's linear tetrablock copolymers are particularly useful in road-marking compounds due to their flowability and quick melting capability. They can easily be melt mixed with hydrocarbon resins and other additives without powdering or high-shear mixing. Each block may be either polystyrene (S), polybutadiene (B), or polyisoprene (I). Since there must be four blocks, one of the blocks will be repeated. In some embodiments, the tetrablock copolymer contains two S blocks plus two B blocks, two I blocks, or one B and one I block, i.e.: S-I-S-I, S-I-S-B, S-B-S-B and S-B-S-I.

Each block is present at 10–90 wt% of block copolymer based on the total copolymer weight. In some embodiments, an S component exists in a tetrablock copolymer at a minimum of 5 wt%, alternatively, a minimum of 10 wt%. The S component exists at up to 70 wt%, alternatively up to 60 wt%, up to 40 or up to 30 wt% of the copolymer.

The weight-average molecular weight of invention tetrablock copolymers varies widely depending on the copolymer's make-up. Generally, the overall peak weight-average molecular weight has a minimum of 10,000, alternatively, a minimum of 50,000, or 100,000. The overall peak weight-average molecular weight maximum is 1,000,000, alternatively not more than 500,000, not more than 300,000, or not more than 200,000.

In some embodiments, the invention linear tetrablock copolymers are "pure" in the sense that they contain no measurable residual triblock or diblock copolymer. But they may contain up to 1% by weight residual triblock and/or diblock copolymer.

For road-marking application, these linear tetrablock copolymers are mixed with a hydrocarbon resin, such as a substantially non-aromatic hydrocarbon resin, or with a rosin ester or a blend of both. Substantially non-aromatic means that if there is aromatic hydrocarbon present, it is at a low enough level to function in these copolymer compositions. Preferred non-aromatic resins are polymerized from a stream of aliphatic petroleum derivatives in the form of dienes and mono-olefins containing 5 to 6 carbon atoms. At room temperature, these hydrocarbons range from materials that are normally liquid to those that are normally solid at

WO 02/00787

PCT/US01/20289

-4-

room temperature. Commercially available resins, such as ESCOREZTM 1102RM (ExxonMobil Chemical), are suitable. Many useful resins have a Ring and Ball softening point (ASTM D 28-96) from 90–110°C, alternatively from 95–105°C, and a melt viscosity at 160°C (ETM-E-31) from 500–3000 mPa sec, alternatively from 1000–2500 mPa sec. Suitable hydrocarbon resins are well known and commercially available, e.g. under the trademarks "ESCOREZTM", "HERCULESTM", "QUINTONETM". Suitable rosin esters are commercially available, e.g. under the trademarks "BEVILINETM" and "SYLVATACTM".

The relative amounts of tetrablock copolymer and hydrocarbon resin depends on the selected components. Typically, the block copolymer and hydrocarbon resin are present in a weight ratio of from 0.5:99.5 to 20:80, preferably from 2:98 to 15:85.

Invention road-marking compositions may further contain additives such as pigments, glass beads, fillers, oils, and viscosity modifiers. Titanium dioxide is a particularly useful pigment, and mineral aggregates are particularly useful fillers.

The compositions' individual components may be combined in a number of ways, but the invention copolymers are uniquely suited to simple melt mixing with the hydrocarbon resin and any desired additive. Typically, the melt-mixing temperature has a minimum of 170°C or 180°C. Typically, the maximum melt-mixing temperature is 200°C, but melt-mixing temperatures as high as 210°C are not unusual.

The tetrablock copolymers may be prepared by any suitable polymerization technique. Polymerization systems in which the blocks are produced sequentially are preferred to those in which two or more pre-formed blocks are coupled to each other. The preferred, sequential, polymer development enables greater variation in the molecular weight of the blocks.

EXAMPLES

The following examples are intended to illustrate the melt behavior of invention tetrablock copolymers as compared to triblock and diblock copolymers. The samples were placed in an oven at 190 °C for 5 and 10 minutes. Faster

melting and higher flowability indicate that the polymer will be easier to mix for road-marking applications.

The molecular weights reported here are peak molecular weight as measured by size exclusion chromatography using polystyrene calibration. Commercially available polystyrene standards were used for calibration, and the molecular weights of copolymers corrected according to Runyon et al, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, Page 359 (1969) and Tung, L. H., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 24, Page 953 (1979).

Typically, the melt-mixing temperature has a minimum of 170 °C or 180 °C. The maximum melt-mixing temperature is usually 200 °C, but melt-mixing temperatures as high as 210 °C are not unusual.

Melt flow rate (MFR) was determined using ASTM D 1238, 200/5.0.

Comparative Sample 1 is an S-I-S triblock copolymer, VECTOR™ 4111 (commercially available from Dexco Polymers).

Comparative Sample 2 is an S-I-S/S-I triblock/diblock copolymer mix, VECTOR™ 4113 (commercially available from Dexco Polymers).

Comparative Sample 3 is an S-I-S/S-I triblock/diblock copolymer mix, VECTOR™ 4114 (commercially available from Dexco Polymers).

Comparative Sample 4 is an S-I-S/S-I triblock/diblock copolymer mix, DPX 559™, (commercially available from Dexco Polymers) having 15% styrene, 55% SI and a Melt Flow Rate (condition G) of 44 g/10 min.

Comparative Sample 5 is an S-I-S triblock copolymer, DPX 562™ (commercially available from Dexco Polymers). DPX 562™ is a linear SIS with 15% styrene and a Melt Flow Rate (ASTM 1238, 200/5.0) of 25 g/10 min.

Comparative Sample 6 is an S-I-S/S-I triblock/diblock copolymer mix, DPX 565™ (commercially available from Dexco Polymers). DPX 565™ has the following properties. Molecular weight SIS: 176000 g/mol; Molecular weight SI: 83000 g/mol; Styrene content SIS: 16.1% (by weight); Styrene content SI: 16.1% (by weight); SI content: 54% of the polymer.

Invention Sample 7 is an S-I-S-I tetrablock copolymer in accordance with this invention made at Dexco Polymers by sequential polymerization. It has the

WO 02/00787

PCT/US01/20289

-6-

following respective molecular weights, in g/mol: 12400, 60000, 12400, 70000, and styrene content of 16% (by weight).

Invention Sample 8 is an invention S-I-S-B tetrablock copolymer made at Dexco Polymers by sequential polymerization. It has the following respective molecular weights, in g/mol: 11000, 57000, 11000, 40000, and styrene content of 19% (by weight).

Comparative Sample 9 is an S-I-S/S-I triblock/diblock copolymer mix, TR 1107™ (commercially available from Shell Oil Company).

Comparative Sample 10 is an S-I-S/S-I triblock/diblock copolymer mix, KRATON™ D 601 P (commercially available from Shell Oil Company).

Comparative Sample 11 is an S-I-S/S-I triblock/diblock copolymer mix, KRATON™ D 113 (commercially available from Shell Oil Company).

Comparative Sample 12 is an S-I-S/S-I triblock/diblock copolymer mix, QUINTAC™ 3433 (commercially available from Nippon Zeon).

15

Table 1

Sample	Melt Rating @ 5 min.*	Melt Rating @ 10 min.	% Styrene	% Diblock	MFR	MW
Comp. 1	1	2	18	0	12	118000
Comp. 2	2	4	15	18	10	154000
Comp. 3	2	4	18	42	25	156000
Comp. 4	2	5	15	58	37	162000
Comp. 5	2	5	15	0	25	n/a
Comp. 6	1	2	16	54	12	176000
Inv. 7	2	5	16	0		154000
Inv. 8	4	5	19	0		126000
Comp. 9	2	4	15	17	9	n/a
Comp. 10	3	4	15	19	12	n/a
Comp. 11	2	4	16	56	16	168000
Comp. 12	2	4	17	55	12	172000

*1=no change in sample; 2=sample slightly melted; 3=sample completely melted, no flow;

4=sample completely melted, limited flow; 5=sample completely melted good flow.

20

While certain representative embodiments and details have been provided to illustrate the invention, it will be apparent to skilled artisans that various process and product changes from those disclosed in this specification may be made without departing from this invention's scope, which the appended claims define. These are within the scope of the invention. Furthermore, certain features or elements are described in the disclosure (i.e. specification and claims as filed).

25

WO 02/00787

PCT/US01/20289

-7-

All combinations of these elements or features are within the invention's scope to the extent that the combinations do not conflict with the disclosure taken as a whole.

5 All patents, test procedures, and other documents cited in this specification are fully incorporated by reference to the extent that this material is consistent with this specification and for all jurisdictions in which such incorporation is permitted.

All documents to which priority is claimed are fully incorporated by reference for all jurisdictions in which such incorporation is permitted.

10 Certain invention features are described as numerical ranges or upper limits or lower limits. The invention specifically encompasses values of those features that fall between any of the specifically mentioned upper or lower limits unless otherwise indicated.

15 The specification and claims as filed disclose different aspects of the invention. The individual components or elements may be combined in any novel combination, regardless of whether the claims recite each individual combination, and remain within Applicants' intended disclosure.

CLAIMS

1. A road-marking compound comprising:
 - 5 (a) at least one linear tetrablock copolymer having four blocks independently selected from polystyrene (S), polyisoprene (I) and polybutadiene (B); and
 - (b) at least one of hydrocarbon resin, rosin ester, or a mixture of rosin ester and hydrocarbon resin.
- 10 2. The road-marking compound of claim 1 wherein two of the blocks are the same and are one of polystyrene (S), polyisoprene (I), or polybutadiene (B).
- 15 3. The road-marking compound of claim 1 wherein the tetrablock copolymer is represented by the formula S-I-S-B, S-I-S-I, S-B-S-B or S-B-S-I wherein S is polystyrene, I is polyisoprene, and B is polybutadiene.
- 20 4. The road-marking compound of claim 3 wherein each of the four blocks is present in the amount of 10–90% wt% based on the total copolymer weight.
5. The road-marking compound of claim 4 wherein the copolymer's overall peak weight-average molecular weight ranges from 10,000–1,000,000.
- 25 6. The road-marking compound of claims 1–5 wherein the copolymer contains less than 1 wt% residual diblock.
7. The road-marking compound of claims 1–5 wherein the copolymer contains less than 1 wt% residual triblock.

8. The road-marking compound of claims 1-5 wherein the copolymer contains less than 1 wt% residual S-I diblock and less than 1 wt% residual S-I-S triblock.
- 5 9. The road-marking compound of claim 8 wherein the total residual S-I diblock and S-I-S triblock copolymer is less than 1 wt%.
10. The road-marking compound of claims 1-5 or 8 wherein the hydrocarbon resin is substantially non-aromatic.
- 10 11. The road-marking compound of claims 1-5 or 10 wherein the hydrocarbon resin viscosity is from 0.1-10 Pa sec at 160 °C.
- 15 12. The road-marking compound of claims 1-5, 8, 10, or 11 wherein the hydrocarbon resin softening temperature is at least 90°C.
13. The road-marking compound of claims 1-5, 8, 10, or 12 wherein the copolymer and hydrocarbon resin are present in a weight ratio of from 0.5:99.5 to 20:80.
- 20 14. A road-marking compound comprising:
 - (a) a linear tetrablock copolymer represented by the formula S-I-S-B, S-I-S-I, S-B-S-B or S-B-S-I wherein S is a polystyrene component, I is a polyisoprene component, and B is polybutadiene component; wherein each copolymer component is present in the amount of 10-90% wt% based on the total copolymer weight; the overall peak, weight-average molecular weight of the copolymer ranges from 10,000-1,000,000; and the copolymer contains less than 10 wt% residual S-I diblock and less than 10 wt% residual S-I-S triblock ; and
- 25
- 30

WO 02/00787

PCT/US01/20289

-10-

- (b) a substantially non-aromatic hydrocarbon, having a viscosity ranging from 0.1-10 Pa sec, a wax cloud point of up to 190°C, and a softening point that is at least 90°C;
5 wherein the copolymer and hydrocarbon resin are present in a weight ratio of from 0.5:99.5 to 20:80.
15. A tetrablock copolymer composition comprising a linear block copolymer represented by the formula S-I-S-B wherein the S component is polystyrene, the I component is polyisoprene and the B component is polybutadiene.
10
16. The copolymer of claim 15 wherein the S component is present in the amount of 10-90 wt% of the block copolymer based on the total weight of the block copolymer.
15
17. The copolymer of claim 15 wherein the I component is present in the amount of 10-90 wt% of the block copolymer based on the total weight of the block copolymer.
20
18. The copolymer of claims 15-17 wherein the B component is present in the amount of 10-90 wt% of the block copolymer based on the total weight of the block copolymer.
25
19. The copolymer of claim 18 wherein
(a) the S component is present in the amount of 10-90 wt% of the block copolymer based on the total weight of the block copolymer;
(b) the I component is present in the amount of 10-90 wt% of the block copolymer based on the total weight of the block copolymer,
and
30 (c) the B component is present in the amount of 10-90 wt% of the block copolymer based on the total weight of the block copolymer.

20. The copolymer of claim 19 wherein the overall, peak weight-average molecular weight of the copolymer is 10,000–1,000,000.
21. The copolymer of claim 20 wherein the copolymer contains less than 10 wt% residual S-I diblock.
5
22. The copolymer of claim 21 wherein the copolymer contains less than 10 wt% residual S-I-S triblock.
- 10 23. The copolymer of claim 22 wherein the copolymer contains less than 10 wt% residual S-I diblock and less than 10 wt% residual S-I-S triblock.
24. The copolymer of claim 15 wherein the copolymer contains less than 10 wt% residual S-B diblock.
15
25. A tetrablock copolymer composition comprising:
 - (a) A linear block copolymer represented by the formula S-I-S-B
wherein
 - (i) the S component is polystyrene and is present at 10–90 wt% based on the total copolymer weight,
 - (ii) the I component is polyisoprene and is present at 10–90 wt% based on the total copolymer weight, and
 - (iii) the B component is polybutadiene and is present at 10–90 wt% based on the total copolymer weight
20 wherein the overall peak weight-average molecular weight of the copolymer ranges from 200,000–1,000,000; and the copolymer contains less than 10 wt% residual S-I diblock, less than 10 wt% residual S-I-S triblock, and less than 10 wt% residual S-B diblock.
25
- 30 26. A method of using any of the road-marking compounds of Claims 34–46 comprising supplying the tetrablock copolymer.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		
<p style="text-align: right;">International Application No. PCT/US 01/20289</p>		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L53/02 C0SF297/04 C09D5/00 E01F9/04 E01F9/08		
<small>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</small>		
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC 7 C08L C09D C09J E01F C08F		
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>		
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</small> EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages X EP 0 499 326 A (SHELL INT RESEARCH) 19 August 1992 (1992-08-19) * claims 1-19 ; abstract ; page 3, line 40 - page 4, line 13 ; page 2, line 1-10* page 5, line 1-49 --- X US 5 627 235 A (HIMES GLENN R) 6 May 1997 (1997-05-06) * column 9, line 18 ; abstract * column 7, line 26 -column 8, line 16; claims 1-3 --- P, X WO 00 56796 A (BRIDGESTONE FIRESTONE INC) 28 September 2000 (2000-09-28) * claims 1-3 ; page 8, line 25-26 * page 5, line 8 -page 6, line 21 --- -/- -	Relevant to claim No.
<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.		
<small>* Special categories of cited documents :</small> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* early 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) *C* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means *T* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed <small>*'T' later document published after the international filing date or earlier than the priority date which may throw doubt on the priority of the invention but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small> <small>*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</small> <small>*Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered in combination with one or more other given documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</small> <small>*A* document member of the same patent family</small>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
1 October 2001	11/10/2001	
Name and mailing address of the ISA <small>European Patent Office, P.B. 5018 Patentkant 2 - 2200 HV-2200 The Hague Tel.: (+31-70) 340-3040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016</small>	<small>Authorized officer</small> Hammond, A	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 01/20289

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2 289 681 A (NISSIN KASEI CO LIMITED) 29 November 1995 (1995-11-29) * page 1, line 1-9 ; page 4, line 23 - page 5, line 7 ; page 2, line 3 - page 3, line 22 * page 5, line 33 -----	1-26
Y	GB 2 226 322 A (ENICHEM ELASTOMERS) 27 June 1990 (1990-06-27) claims 1-14 -----	1-26
A	WO 97 09385 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC ;DELME ROGER (BE)) 13 March 1997 (1997-03-13) * claims 1-11 ; page 3, line 10-17 * page 5, line 12 -page 6, line 13 -----	1-26
A	US 4 168 286 A (MOCZYGEMBA GEORGE A) 18 September 1979 (1979-09-18) * abstract ; claims 1-22 * column 6, line 33-36 -----	1-26
A	US 4 161 472 A (LEHR MARVIN H) 17 July 1979 (1979-07-17) * column 7, line 48 - column 8, line 3 * column 1, line 19-23 -----	1-26

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 01/2029

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0499326	A	19-08-1992	AT 140471 T BR 9200476 A CA 2061284 A1 DE 69212174 D1 DE 69212174 T2 DK 499326 T3 EP 0499326 A1 FI 920596 A JP 4318084 A KR 254104 B1 NO 303642 B1 RU 2089584 C1 US 5213439 A	15-08-1996 20-10-1992 15-08-1992 22-08-1996 12-12-1996 12-08-1996 19-08-1992 15-08-1992 09-11-1992 15-04-2000 10-08-1998 10-09-1997 25-05-1993
US 5627235	A	06-05-1997	US 5589542 A AT 163031 T AU 687131 B2 AU 1107395 A BR 9407936 A CN 1136821 A ,B DE 69408474 D1 DE 69408474 T2 DK 726927 T3 WO 9512645 A1 EP 0726927 A1 ES 2111966 T3 JP 9504566 T NO 961760 A US RE36757 E	31-12-1996 15-02-1998 19-02-1998 23-05-1995 26-11-1996 27-11-1996 12-03-1998 04-06-1998 11-05-1998 11-05-1995 21-08-1996 16-03-1998 06-05-1997 28-06-1996 27-06-2000
WO 0056796	A	28-09-2000	WO 0056796 A1	28-09-2000
GB 2289681	A	29-11-1995	NONE	
GB 2226322	A	27-06-1990	BE 1003108 A3 BR 8906764 A CA 2005285 A1 CN 1043512 A ,B CN 1158866 A ,B DE 3942668 A1 DK 623289 A ES 2021927 A6 FR 2640979 A1 MX 169895 B NL 8903136 A NO 177599 B NO 950562 A SE 502757 C2 SE 8904152 A US 5284915 A US 5304598 A	26-11-1991 18-09-1990 23-06-1990 04-07-1990 10-09-1997 28-06-1990 24-06-1990 16-11-1991 29-06-1990 29-07-1993 16-07-1990 10-07-1995 25-06-1990 08-01-1996 24-06-1990 08-02-1994 19-04-1994
WO 9709385	A	13-03-1997	DE 69613847 D1 WO 9709385 A1 EP 0850276 A1	16-08-2001 13-03-1997 01-07-1998
US 4168286	A	18-09-1979	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			
Information on patent family members			International Application No
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4161472	A 17-07-1979	NONE	

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1998)

フロントページの続き

(72)発明者 ルシャ、ジャーカ・ベルナルド

ベルギー国、ウォータールー ビー - 1410、アヴェニュー・ロード・バイロン 2

(72)発明者 マルタン、シャンタル・マティルド

ベルギー国、ロー・ポワギュ ビー - 1471、バティ・ゴディン 5

F ターム(参考) 4J002 AF022 BA012 BP011 GL00

4J026 HD05 HD15 HD16 HE02 HE03 HE04