

(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2018-505295

(P2018-505295A)

(43) 公表日 平成30年2月22日(2018.2.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 53/00 (2006.01)	CO8L 53/00	4J002
CO8L 53/02 (2006.01)	CO8L 53/02	
CO8K 5/13 (2006.01)	CO8K 5/13	
CO8K 3/32 (2006.01)	CO8K 3/32	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2017-561030 (P2017-561030)	(71) 出願人	517284382
(86) (22) 出願日	平成28年2月12日 (2016.2.12)		ダイナソル エラストメロス, ソシエダッ
(85) 翻訳文提出日	平成29年8月14日 (2017.8.14)		ト アノニマ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/052978		スペイン, 28045 マドリッド, プラ
(87) 国際公開番号	W02016/128535		ンタ バーハ, エディフィシオ アズル
(87) 国際公開日	平成28年8月18日 (2016.8.18)		ヌメロ 44, セ/メンデズ アルヴァー
(31) 優先権主張番号	15382058.4		ロ
(32) 優先日	平成27年2月12日 (2015.2.12)	(74) 代理人	110000338
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		特許業務法人HARAKENZO WOR
			LD PATENT & TRADEMA
			RK

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 向上した特性を有しているセグメント化共重合体組成物

(57) 【要約】

本発明は、N元素またはO元素によって直鎖状に結合されているビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの複数のブロックならびに熱可塑性ポリウレタンの複数のブロックの、ジブロック共重合体および/またはトリブロック共重合体に基づくセグメント化ブロック共重合体組成物、ならびに反応押出に基づいて当該組成物を得る方法に関する。さらに、本発明は、上記セグメント化ブロック共重合体組成物を含んでいる、向上された特性を有している熱可塑性組成物、積層構造およびポリウレタン発泡体に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セグメント化ブロック共重合体組成物であって、

・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体、ならびに熱可塑性ポリウレタンのブロックを含んでいる、ジブロック共重合体、

・および/または、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの2つの末端ブロック、ならびに熱可塑性ポリウレタンの中央ブロックを含んでいる、トリブロック共重合体、を含んでおり、

・共重合体ブロックおよび熱可塑性ポリウレタンブロックが、O原子またはN原子によって直鎖状に結合されており、

好ましくは、上記ジブロック共重合体が、セグメント化ブロック共重合体組成物の総重量に基づいて10重量%~50重量%にあり；および/または、上記トリブロック共重合体が、上記セグメント化ブロック共重合体組成物の総重量に基づいて10重量%~50重量%にある、

セグメント化ブロック共重合体組成物。

【請求項 2】

・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体、ならびに熱可塑性ポリウレタンのブロックを含んでいる、ジブロック共重合体、

・および、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの2つの末端ブロック、ならびに熱可塑性ポリウレタンの中央ブロックを含んでいる、トリブロック共重合体、を含んでおり、

・共重合体ブロックおよび熱可塑性ポリウレタンブロックが、O原子またはN原子によって直鎖状に結合されており、

好ましくは、上記ジブロック共重合体が、セグメント化ブロック共重合体組成物の総重量に基づいて10重量%~50重量%にあり；かつ上記トリブロック共重合体が、上記セグメント化ブロック共重合体組成物の総重量に基づいて10重量%~50重量%にある、

請求項1に記載のセグメント化ブロック共重合体組成物。

【請求項 3】

・上記ジブロック共重合体のピークMpの分子量が、 $60,000 \text{ g mol}^{-1} \sim 125,000 \text{ g mol}^{-1}$ ；好ましくは $70,000 \text{ g mol}^{-1} \sim 110,000 \text{ g mol}^{-1}$ ；より好ましくは $80,000 \text{ g mol}^{-1} \sim 105,000 \text{ g mol}^{-1}$ の範囲であり、

・上記トリブロック共重合体のピークMpの分子量が、 $110,000 \text{ g mol}^{-1} \sim 320,000 \text{ g mol}^{-1}$ ；好ましくは $120,000 \text{ g mol}^{-1} \sim 300,000 \text{ g mol}^{-1}$ ；より好ましくは $130,000 \text{ g mol}^{-1} \sim 285,000 \text{ g mol}^{-1}$ の範囲である、

請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体、および/またはビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、官能性が付加されているブロック共重合体

、
・および/または、熱可塑性ポリウレタン、
をさらに含んでいる、請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

・芳香族ビニル化合物重合体ブロックが、スチレンから得られる構造単位を含んでおり、および、

・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの上記ブロック共重合体におけるスチレン含量が、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの上記ブロック共重合体の総重量に基づいて25重量%~50重量%；好ましくは25重量%~40重量%にある、

請求項1~4のいずれかに記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの上記ブロック共重合体における水素化度が、70%を超え；好ましくは85%～約100%である、請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの上記ブロック共重合体が、ポリ（スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン）である、請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

以下の成分：

- ・ヒドロキシル基、1級アミノ基または2級アミノ基から選択される末端官能基を含んでいる、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、官能性が付加されているブロック共重合体、

- ・ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオール、好ましくはポリエステルジオールから選択される、ポリオール、

- ・エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、好ましくは1,4-ブタンジオールから選択される、重合体鎖伸長剤、

- ・イソシアン酸4,4'-ジフェニルメタン、ジイソシアン酸トルエン、ジイソシアン酸p-フェニレン、ジイソシアン酸キシレン、およびジイソシアン酸ナフタレンから選択される、有機ジイソシアン酸塩、

- ・有機スズ化合物またはアミン化合物、好ましくはジブチルジアセチルスズから選択される、ウレタン形成触媒、

- ・ならびに、フェノール性安定化剤、亜リン酸安定化剤、またはそれらの組み合わせから選択される、抗酸化剤、

の、反応押出に基づいており；

上記有機ジイソシアン酸塩のNCO基と、上記ポリオール、上記重合体鎖伸長剤、および官能性が付加されている上記ブロック共重合体（ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの）の組み合わせの官能基との間におけるモル比が、0.8：1.2～1.2：0.8、好ましくは1：1である、

請求項1～7のいずれかに記載のセグメント化ブロック共重合体組成物を得る方法。

【請求項 9】

以下のステップ：

a) 上記ポリオール、上記重合体鎖伸長剤および上記ウレタン形成触媒を予熱すること

b) 上記有機ジイソシアン酸塩成分を予熱すること、

c) ステップ(a)および(b)の予熱された複数の成分を、押出機、好ましくは二軸押出機に同時に加えること、ならびに、

d) 官能性が付加されている直鎖状の上記ブロック共重合体および上記抗酸化剤を、上記押出機に加えること、

を含んでいる、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

- ・請求項1～7のいずれかに記載のセグメント化ブロック共重合体組成物、

- ・ビニル芳香族単量体および水素化ジエン（好ましくは水素化ブタジエン）のブロック共重合体、

- ・熱可塑性ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、およびこれらの混合物；好ましくは熱可塑性ポリウレタンから選択される極性重合体、

- ・ならびに、パラフィン系石油、

を含んでいる、熱可塑性重合体組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

・上記セグメント化ブロック共重合体組成物が、5重量%～20重量%；好ましくは5重量%～15重量%の範囲であり；
 ・ビニル芳香族単量体および水素化ジエンの上記ブロック共重合体が、15重量%～30重量%；好ましくは15重量%～25重量%の範囲であり；
 ・上記極性重合体が、30重量%～60重量%；好ましくは40重量%～50重量%の範囲である熱可塑性ポリウレタンであり；
 ・ならびに、上記パラフィン系石油が、10重量%～30重量%；好ましくは15重量%～25重量%の範囲である、
 請求項 1 0 に記載の熱可塑性重合体組成物。

10

【請求項 1 2】

ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの上記ブロック共重合体が、水素化されたポリ(スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン)のブロック共重合体である、請求項 1 0～1 1 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物。

【請求項 1 3】

以下のステップ：

a) 上記極性重合体を乾燥させること；好ましくは当該極性重合体が熱可塑性ポリウレタンである、
 b) ビニル芳香族単量体および水素化ジエン(好ましくは水素化ブタジエン)のブロック共重合体と、上記パラフィン系石油とを混合すること、
 c) ステップ(a)において得られた上記極性重合体、ステップ(b)において得られた混合物、および上記セグメント化ブロック共重合体組成物を予熱すること、
 d) ステップ(c)において得られた、予熱された混合物を押出機、好ましくは二軸押出機に加えること、
 を含んでいる、請求項 1 0～1 2 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物を得る方法。

20

【請求項 1 4】

少なくとも以下の2層：

a) 極性重合体、ガラスまたは金属から選択される極性材料の基板、および、
 b) 請求項 1 0～1 2 のいずれかに記載の熱可塑性重合体組成物の層、
 を含んでいる、積層構造。

30

【請求項 1 5】

層 a) の上記極性材料は、熱可塑性ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリオキシメチレン、およびそれらの混合物から選択される極性重合体である、請求項 1 4 に記載の積層構造。

【請求項 1 6】

請求項 1～7 のいずれかに記載のセグメント化ブロック共重合体組成物を含んでいる、ポリウレタン発泡体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、N元素またはO元素によって直鎖状に結合されているビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの複数のブロックならびに熱可塑性ポリウレタンの複数のブロックの、ジブロック共重合体およびトリブロック共重合体に基づくセグメント化ブロック共重合体組成物、ならびに反応押出に基づいて当該組成物を得る方法に関する。本発明は、上記セグメント化ブロック共重合体組成物を含んでなる、向上した特性を有している熱可塑性組成物、積層構造およびポリウレタン発泡体にさらに関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性ポリウレタン(TPU)は、油および脂肪への耐性、引き裂き耐性および耐摩

50

耗性、低温における柔軟性、弾性および引っ張り強度について良好な能力を示す多用途のエラストマーである。しかしながら、この材料はまた、偏りの無い加水分解耐性に乏しく、相対的に高コストであることが知られている。TPUは、いわゆる「ハードブロック」および「ソフトブロック」の相分離のために弾性特性を有しているブロック共重合体である。ハードブロックは、物理的に架橋されている、重合体に硬さを与える堅固な構造であり；ソフトブロックは、重合体に弾性を与える伸縮可能な鎖である。TPU構造におけるつり合いの取れた極性および非極性の微小領域の存在が、その良好な化学耐性、特に耐油性および耐脂肪性の理由であることは、注目に値する。

【0003】

TPUは、履物、自動車および電子工学の製品に広く使用されている。さらに、TPUは、ホース、ベルト、チューブ、および工業機械などの構成要素であるが、乏しい加水分解耐性および耐候性という欠点を有しており、従ってその用途が制限される。

10

【0004】

TPUは、ウレタン基が重合体鎖に沿って形成されている、ジイソシアン酸塩、重合体鎖伸長剤（短鎖ジオール）およびポリオールの反応生成物である。TPUは種々の方法において製造され得るが、最も一般的なプロセスは、反応押出であり、当該プロセスでは、ポリヒドロキシル化合物を含むポリオール、重合体鎖伸長剤、添加剤およびイソシアン酸塩化合物が押出機に、最終用途に求められる特性を実現する正確な比率において供給される。しかし、反応押出法は、所望されるすべての特性を得るための適応性について十分ではない。

20

【0005】

一方で、スチレンブロック共重合体（SBC）は、その優れた機械特性、弾性および加水分解耐性のために産業におけるエラストマーとして広く使用されている。さらに、SBCは、水素化されているときに優れた耐候性を示す。またSBCは、硬さおよび弾性をそれぞれ重合体に与える「ハードブロック」および「ソフトブロック」の相分離のために弾性特性を有しているブロック共重合体である。しかし、SBCの用途は、他の欠点のなかでも、乏しい耐油性および耐摩耗性のために限られている。

【0006】

ポリウレタンのような極性樹脂は、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、またはジエンに基づくエラストマー（例えばSBC）と非相溶性であり、従って、これらとほとんどブレンドまたは混合できない（"Polymer Blends" by D.R. Paul and S. Newman, Volume 1, 2, Academic Press, Inc., 1978 // Thermoplastic Elastomers, RP Quirk）。これにも関わらず、TPUおよびSBCの混合加工法が、より密な混合を実現するために、機械的ブレンドまたは押出機（同時押出）を用いた混合によって試みられている。

30

【0007】

両方の重合体の非相溶性は、デラミネーションする傾向のある、乏しい機械特性を示す不均一なブレンドを生じさせる。混合プロセスは（これが比較的高温においてなされるので）、重合体が処理の間に熱変性を受けるので、そのように生成された改質TPUの物理特性に有害な影響を有していることが、他の不利益である。さらなる不利益は、製造に長時間を要することおよびコストが掛かることである。

40

【0008】

TPUからのSBCの分離を防ぎ、かつSBCの特性およびTPUの特性を組み合わせた特性を有している均質な混合物を得ることを目的として、相溶化剤が使用される。

【0009】

例えば、国際公開第99/29777号には、無水マレイン酸がグラフト化されているポリプロピレン、およびポリアミドの反応生成物として得られた共重合体の使用が記載されている。この相溶化剤は、非極性EPDMおよび熱可塑性フッ化ポリウレタンもしくは熱可塑性フッ化ポリビニリデンのブレンドに使用されている。国際公開第2011/077234号において、弾性ゴムの中央ブロックに対して無水マレイン酸によってグラフト

50

化されているスチレン/ブチレンおよびエチレン/ブチレンが、TPUとのこれらの重合体の相溶性を向上させるために使用されている。いずれの場合にも、重合体鎖に沿ったマレイン酸基の存在は、制御困難な架橋反応を導き、高い粘度および低い加工性を有している重合体混合物をもたらす。

【0010】

米国特許第5925724号および欧州特許第0994919号は、必要に応じて水素化されている、TPU形成に加えらるポリブタジエンジオール（従ってイソシアン酸基と反応し、かつTPU/ポリブタジエンのハイブリッド重合体を形成する）の使用を教示している。米国特許第5925724号では、TPU組成物はプレポリマー法によって調製される。欧州特許第0994919号では、生じた重合体は、ポリオレフィン化合物との向上した相溶性を有している。ポリウレタン成分との良好な混合を確実にするために、短鎖ポリブタジエンジオールが必要である。この特徴は、機械特性を低下させ、かつ最終生成物の乏しい相分離、従って限られた相溶性を導く。

10

【0011】

いくつかの他の生成物は、スチレンに基づくブロック共重合体を含んでいる。例えば、欧州特許第0611806号および米国特許第7138175号は、OH基によって官能性が付加されており、かつTPUと反応しているSBCを使用している。第1の文献においてイソプレンおよびOH基を含んでいるSBCは、200においてTPUとブレンドされる。反応速度を制御するために、リン酸ジステアリルのような触媒不活性化剤が必要である。この物質は、消泡剤として、またはブレンディングの間におけるエステル交換の過剰な発生を防ぐために、使用される。結果としてのプロセスは、コストが掛かり、ブレンディングの間における重合体の分解の問題を解決していない。米国特許第7138175号では、OH基を含んでいるSBCが、押出機の供給領域において、ポリオール化合物およびイソシアン酸塩化合物と反応させられ、官能性が付加されているスチレン共重合体が当該押出機の圧縮領域に加えらる。この文献によれば、ポリウレタン生成物と反応させるため、ならびにTPUおよびブロック共重合体の相溶性を向上させるために、SBC上のヒドロキシル官能基が必要である。これらの方法の主な不利益は、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40, 2310-2328 (2002)に述べられているような、ヒドロキシル官能基の、低い反応効率を示すイソシアン酸基との限られた反応性である。混合プロセスは（これが比較的高温においてなされるので）、重合体が処理の間に熱変性を受けるので、スチレンに基づくブロック共重合体の物理特性に有害な影響を有していることが、他の不利益である。さらなる不利益は、望まない反応生成物を除去することに長時間を要することおよびコストが掛かることである。

20

30

【0012】

上述のプロセスにあるいくつかの欠点のために、最終的な生成ブレンドにおける改善された特性を実現することを目的として、TPUおよびSBCエラストマーの相溶性を向上させる必要がある。

【0013】

熱可塑性ポリウレタンおよびスチレンブロック共重合体の間における相溶性によって改善され得る他の種類の製品は、ポリウレタン（PU）発泡体である。これらの材料は、内装、寝具、緩衝材、断熱板、履物、および他の多くの用途に広く使用されている。ポリウレタン発泡体および熱可塑性ポリウレタンの基本的な化学的性質は、同じく、ポリオールおよびイソシアン酸塩の反応に基づくウレタン結合の形成からなる。PU発泡体へのSBCの導入は、生じる材料に、より良好な特性（特に機械特性）を付与することが証明されている。

40

【0014】

この意味において、米国特許出願公開第2013/0316164号には、ポリウレタン発泡体を形成する成分の混合物（ポリオールおよびイソシアン酸塩を含んでいる）に、可塑化されているトリブロック共重合体ゲルを導入することによって調製されている、ポリウレタン発泡体が記載されている。可塑化されているトリブロック共重合体ゲルは、ス

50

チレン - エチレン / ブチレン - スチレントリブロック共重合体 (SEBS) を油と混合してあらかじめ調製されている。得られたPU発泡体は、向上した熱伝導性、向上した熱容量、およびより高い圧縮弾性率を有している。しかし、当該発泡体の合成は、エラストマーおよびポリウレタン発泡体を形成する成分の間における乏しい相溶性のために、起こらず；従って、発泡体の崩壊または不均質な特性を有している不均質なブレンドが、しばしば認められる。

【0015】

従って、SBCおよびポリウレタンの間における適切な相溶化剤の、PU発泡体への添加は、高性能材料を得るために望ましい。

【発明の概要】

10

【0016】

本発明は、N原子またはO原子によって直鎖状に結合されているビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの複数のブロックならびにTPUの複数のブロックの、ジブロック共重合体および/またはトリブロック共重合体に基づくセグメント化ブロック共重合体組成物に関する。このセグメント化ブロック共重合体組成物は、反応押出によるTPU合成の変更によって、さらなる精製無しに、得られる。

【0017】

さらに、本発明は、上記セグメント化ブロック共重合体組成物を含んでいる熱可塑性組成物に関する。上記熱可塑性組成物は、上記セグメント化ブロック共重合体組成物の存在によって得られるより良好な相溶性のために、優れた機械特性を有している。実際に、上記熱可塑性重合体組成物は、より良好な引っ張り強度、より良好な引き裂き耐性およびより良好な耐摩耗性を示す。さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、向上した接着性および非粘着性を示す。

20

【0018】

本発明は、上述の熱可塑性重合体組成物を含んでいる積層構造にさらに関する。上記熱可塑性組成物は、より良好な機械特性および接着特性を導く、極性基板に対する向上した接着特性を示す。従って、極性基板および上記熱可塑性重合体組成物の積層構造は、さらなる接着層の使用を避けつつ、作製され得る。

【0019】

ポリウレタン発泡体 (PU) は、本発明のセグメント化共重合体組成物の粒子を含んでいる。PU発泡体は、セグメント化ブロック共重合体組成物のうち、より良好な引っ張り特性を与える複数のSBC共重合体セグメントの存在によって向上した機械特性を示す。セグメント化ブロック共重合体組成物は、PU発泡体の崩壊無しにPU発泡体に組み込まれ得る。これは、ポリウレタン発泡体形成のポリオール成分におけるセグメント化ブロック共重合体組成物の高い分散度に寄与し、従って、ポリウレタン発泡体構造におけるブロック共重合体の組み込みを可能にしている。

30

【0020】

従って、本発明の第1の局面は、セグメント化ブロック共重合体組成物 (以下、「本発明の組成物」と記す) に関し、当該組成物は、

・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体、ならびに熱可塑性ポリウレタンのブロックを含んでいるジブロック共重合体、

40

・および/または、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの複数の末端ブロック、ならびに熱可塑性ポリウレタンの中央ブロックを含んでいるトリブロック共重合体、を含んでおり、

・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの共重合体の上記ブロック、および熱可塑性ポリウレタンの上記ブロックは、O原子またはN原子によって直鎖状に結合されており、

好ましくは、上記ジブロック共重合体は、上記セグメント化ブロック共重合体組成物の総重量に基づいて10重量% ~ 50重量%、より好ましくは20重量% ~ 40重量%であり；および/または上記トリブロック共重合体は、上記セグメント化ブロック共重合体組成

50

物の総重量に基づいて10重量%～50重量%、より好ましくは10重量%～40重量%である。

【0021】

好ましい実施形態において、本発明の組成物は、

・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体、ならびに熱可塑性ポリウレタンのブロックを含んでいるジブロック共重合体、

・およびビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの複数の末端ブロック、ならびに熱可塑性ポリウレタンの中央ブロックを含んでいるトリブロック重合体、

を含んでおり、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの共重合体の複数の上記ブロック、ならびに熱可塑性ポリウレタンの複数の上記ブロックが、O原子またはN原子によって直鎖状に結合されている。

10

【0022】

本発明の組成物の好ましい実施形態において、上記ジブロック共重合体およびトリブロック共重合体の重量比は、3:1～1:1、より好ましくは2:1～1:1、より好ましくは1.5:1～1:1の範囲である。

【0023】

本発明の組成物の好ましい実施形態において、上記ジブロック共重合体のゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)によって測定される、ピークMpの分子量は、60,000 g mol⁻¹～125,000 g mol⁻¹；好ましくは70,000 g mol⁻¹～110,000 g mol⁻¹；より好ましくは80,000 g mol⁻¹～105,000 g mol⁻¹の範囲であり、上記トリブロック共重合体のGPCによって測定される、ピークMpの分子量は、110,000 g mol⁻¹～320,000 g mol⁻¹；好ましくは120,000 g mol⁻¹～300,000 g mol⁻¹；より好ましくは130,000 g mol⁻¹～285,000 g mol⁻¹の範囲である。

20

【0024】

本発明において、「ピークMpの分子量」は、Mark-Houwink係数 $k = 0.0003253$ および $\alpha = 0.693$ を有している標準的なポリスチレン検量線を用いたゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)によって得られ、クロマトグラムのピークの極大において測定される分子量の値を指す。

【0025】

本発明の好ましい実施形態は、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体、および/または、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンおよび/または熱可塑性ポリウレタンの、官能性が付加されているブロック共重合体をさらに含んでいる組成物を指す。

30

【0026】

この実施形態は、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、未反応の官能性が付加されているまたは官能性が付加されていない、本発明の組成物の一部であり得るブロック共重合体を指す。

【0027】

用語「ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、官能性が付加されているブロック共重合体」は、ヒドロキシル基、1級アミノ基または2級アミノ基から選択される末端官能基を含んでいる、本発明に記載されているビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体を指す。

40

【0028】

好ましくは、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体、ならびにビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの官能性が付加されているブロック共重合体の重量%は、セグメント化共重合体組成物の総重量に基づいて0.1～40%；好ましくは10～35%の範囲である。

【0029】

熱可塑性ポリウレタンをさらに含んでいる本発明の組成物は、本発明の組成物の一部で

50

あり得る未反応の熱可塑性ポリウレタンに関する。好ましくは、熱可塑性ポリウレタンの重量％は、セグメント化ブロック共重合体組成物の総重量に基づいて0.1～40％；好ましくは10～35％の範囲である。

【0030】

本発明の好ましい実施形態において、本発明の組成物のうち、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体のピークMpの分子量は、40,000 g mol⁻¹～200,000 g mol⁻¹；好ましくは40,000 g mol⁻¹～100,000 g mol⁻¹の範囲である。

【0031】

好ましい他の実施形態において、本発明の組成物のうち、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体は、直鎖状、放射状、または部分的に放射状であり得る。好ましくは、本発明の組成物のうち、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体は、直鎖状である。

10

【0032】

本発明における用語「直鎖状」は、ビニル芳香族単量体および共役ジエンの連続的な重合によって得られる直鎖状の重合体構造を指す。

【0033】

用語「放射状」は、当該分野に周知の手法を用いた、カップリング剤を用いた直鎖状の重合体のカップリングによって入手され得る放射状の重合体を指す。これらのカップリング手法は、直鎖状の鎖の重合後に実施され；従って、いくつかの直鎖状の鎖のカップリングは、放射構造を有している新たな重合体分子をもたらす。

20

【0034】

用語「部分的に放射状」は、カップリング反応の100％未満の収率の結果としてカップリング反応後に得られる、またはカップリング剤が反応性の重合体鎖に対して不足して加えられるときの、放射状の重合体および直鎖状の重合体の混合物を指す。

【0035】

ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンを構成している芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、[アルファ]-メチルスチレン、[ベータ]-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、4-プロピルスチレン、t-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、およびメトキシスチレンが挙げられ得る。芳香族ビニル化合物重合体ブロックは、1つの芳香族ビニル化合物のみを含んでいる構造単位を有し得るか、または2つ以上の芳香族ビニル化合物を含んでいる構造単位を有し得る。それらのなかでも、芳香族ビニル化合物重合体ブロックは、スチレンに由来する構造単位を主に含んでいることが好ましい。

30

【0036】

また、本発明の組成物のうち、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体におけるスチレン含量は、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの当該ブロック共重合体の総重量に基づいて、25重量％～50重量％；好ましくは25重量％～40重量％であることが好ましい。

40

【0037】

本発明において、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体の「スチレン含量」は、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの当該ブロック共重合体を構成している芳香族ビニル化合物のうち、スチレンの構造単位を指す。

【0038】

ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの共重合体を構成しているスチレン単位は、複数のブロックまたはランダムに分配され得る。本発明において、スチレン単位は、ビ

50

ニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体における複数のブロックに分配されている。「スチレンブロック含量」は、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体のうち、スチレンの総含量に対する他のスチレン単位と反応しているスチレン構造単位の重量%を指す。本発明の組成物のうち、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの共重合体のスチレンブロック含量は、70%を超え、好ましくは85%を超え、より好ましくは85%~約100%である。

【0039】

スチレン含量およびスチレンブロック含量は、プロトンNMR技術を用いて測定される。

【0040】

好ましい他の実施形態において、本発明の組成物のうち、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体における水素化度は、70%を超え、好ましくは85%を超え、より好ましくは85%~約100%である。

【0041】

本発明において、用語「水素化度」は、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体におけるブタジエンの全部分に対する水素化ブタジエンのパーセンテージとして規定され、プロトン核磁気共鳴(¹H-NMR)技術によって測定される。

【0042】

好ましい他の実施形態において、本発明の組成物のうち、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体は、ポリ(スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン)(SEBS)である。

【0043】

本発明の第2の局面は、本発明のセグメント化ブロック共重合体組成物を得る方法(以下、「本発明の手順」と記す)に関する。当該方法は、以下の成分:

- ・ヒドロキシル基、1級アミノ基または2級アミノ基から選択される末端官能基を含んでいる、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、官能性が付加されているブロック共重合体、

- ・ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオール、好ましくはポリエステルジオールから選択される、ポリオール、

- ・エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、好ましくは1,4-ブタンジオールから選択される、重合体鎖伸長剤、

- ・ジイソシアン酸4,4'-ジフェニルメタン、ジイソシアン酸トルエン、ジイソシアン酸p-フェニレン、ジイソシアン酸キシリレン、およびジイソシアン酸ナフタレンから選択される、有機ジイソシアン酸塩、

- ・有機スズ化合物またはアミン化合物、好ましくはジブチルジアセチルスズから選択される、ウレタン形成触媒、

- ・ならびに、フェノール性安定化剤、亜リン酸塩安定化剤またはこれらの組み合わせから選択される、抗酸化剤、

の、反応押出に基づくTPU合成の変形である。ここで、有機ジイソシアン酸塩のNC O基と、ポリオール、重合体鎖伸長剤、および官能性が付加されているブロック共重合体(ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの)の官能基とのモル比は、0.8:1.2~1.2:0.8、好ましくは1:1である。

【0044】

好ましい実施形態において、本発明の手順は、以下のステップ:

- a) ポリオール、重合体鎖伸長剤およびウレタン形成触媒を予熱すること、
- b) 有機ジイソシアン酸塩成分を予熱すること、
- c) ステップ(a)および(b)の予熱された複数の成分を、押出機、好ましくは二軸押出機に同時に加えること、ならびに、
- d) 官能性が付加されている上記ブロック共重合体および上記抗酸化剤を、上記押出機

10

20

30

40

50

に加えること、
を含んでいる。

【0045】

本発明のセグメント化ブロック共重合体組成物を得るための方法は、原料を予熱するステップ；ウレタン形成触媒とともにポリオールおよび重合体鎖伸長剤を予熱することを含んでいる。別の容器によって、有機ジイソシアン酸塩が予熱される。両方の反応物流は、押出機、好ましくは二軸押出機に同時に加えられ、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、官能性が付加されているブロック共重合体、および上記抗酸化剤が、押出しプロセスの間に加えられる。

【0046】

官能性が付加されているブロック共重合体は、当業者に知られている方法によって入手され得る。ブロック共重合体の官能性化反応の収率が100%未満であり得るので、本発明の方法における他の成分は、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、官能性が付加されているブロック共重合体をともなった、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、官能性が付加されていないブロック共重合体であり得る。官能性が付加されていない、これらのブロック共重合体は、反応性ではなく、これらは本発明の組成物の一部であり得る。

【0047】

好ましい実施形態において、本発明の手順において成分として使用される官能性が付加されているブロック共重合体は、40,000~200,000、より好ましくは40,000~100,000の平均分子量Mpを有している。

【0048】

本発明のさらなる実施形態は、本発明の手順において成分として使用される官能性が付加されている直鎖状のブロック共重合体における、官能基を含んでいる鎖の数を指し、当該数は、鎖の総数に対して50%を超え、好ましくは70%を超え、より好ましくは70%~約100%である。

【0049】

用語「約100%」は、現在の技術および当業者の常識を考慮して100%に近い値、例えば、99.5~99.9%を指す。

【0050】

好ましい他の実施形態は、1,000~6,000、より好ましくは1,000~3,000の平均分子量を有しているポリエステルジオールである、本発明の手順において成分として使用されるポリオールに関する。

【0051】

好ましい実施形態において、本発明の手順は、220~260の温度において漸増する温度プロファイルに従って、押出機、好ましくは二軸押出機において実施される。

【0052】

好ましくは、本発明の手順において成分として使用される、ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンの、官能性が付加されているブロック共重合体は、ポリ(スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン)(SEBS)の、官能性が付加されている直鎖状のブロック共重合体である。

【0053】

本発明の第3の局面は、熱可塑性重合体組成物(以下、「本発明の熱可塑性組成物」と記す)を提供し、当該熱可塑性重合体組成物は、

- ・上述の本発明の組成物に係るセグメント化ブロック共重合体組成物、
- ・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体、
- ・熱可塑性ポリウレタン(TPU)、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリオキシメチレン(POM)、およびこれらの混合物から選択される極性重合体、

10

20

30

40

50

・ならびに、パラフィン系石油、
を含んでいる。

【0054】

好ましい実施形態において、本発明の熱可塑性重合体組成物の極性重合体は、熱可塑性ポリウレタン(TPU)である。

【0055】

好ましい実施形態において、上述の熱可塑性重合体組成物は、

・セグメント化ブロック共重合体組成物が、5重量%~20重量%；好ましくは5重量%~15重量%の範囲であり；

・ビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体が、15重量%~30重量%；好ましくは15重量%~25重量%の範囲であり；

・極性重合体が、30重量%~60重量%；好ましくは40重量%~50重量%の範囲の熱可塑性ポリウレタンでありであり；

・ならびに、パラフィン系石油が、10重量%~30重量%；好ましくは15重量%~25重量%の範囲である；

ことを特徴とする。

【0056】

好ましくは、本発明の熱可塑性組成物におけるビニル芳香族単量体および水素化ブタジエンのブロック共重合体は、ポリ(スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン)(SEBS)のブロック共重合体である。

【0057】

本発明の他の局面は、熱可塑性重合体組成物を得る、押出機によって実施される方法に関する。当該局面は、以下のステップ：

a) 極性重合体を乾燥させること；好ましくは当該極性重合体が熱可塑性ポリウレタンである、

b) ビニル芳香族単量体および水素化ジエン(好ましくは水素化ブタジエン)のブロック共重合体と、パラフィン系石油とを混合すること、

c) ステップ(a)において得られた上記極性重合体、ステップ(b)において得られた混合物、およびセグメント化ブロック共重合体組成物を予熱すること、

d) ステップ(c)において得られた、予熱された混合物を押出機、好ましくは二軸押出機に加えること、

を含んでいる熱可塑性重合体組成物を得る方法に関する。

【0058】

本発明の他の局面は、少なくとも2つの以下の層：

a) 極性重合体、ガラスまたは金属から選択される極性材料の基板、ならびに、

b) 本発明の熱可塑性組成物の層、

を含んでいる、積層構造(以下、「本発明の積層構造」と記す)を提供する。

【0059】

好ましくは、本発明の積層構造のうち、層a)の極性材料は、熱可塑性ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリオキシメチレン(POM)、およびこれらの混合物から選択される極性重合体である。

【0060】

本発明の他の局面は、オーバーモールドイング法によって好ましく実施される、本発明の積層構造を得る方法に関する。この手順は、当業者にとって周知であり、新たな重合体層が、あらかじめ成形されている部分の上または周囲に対する射出形成によって形成されることを可能にしている、射出形成プロセスの一種として説明されている。

【0061】

本発明の他の局面は、本発明の組成物を含んでいるポリウレタン発泡体に関する。

【 0 0 6 2 】

本発明のセグメント化ブロック共重合体組成物は、生じた発泡体に化学的耐性および物理的耐性を与える一方で、熱可塑性ポリウレタンブロックは、ポリウレタン発泡体およびブロック共重合体の間における相溶性を向上させる。このポリウレタン発泡体組成物を製造する好ましい方法は、発泡体形成にこれまで使用されている液体の長鎖ポリオールにおいて、セグメント化ブロック共重合体組成物を分散させること、および発泡手順を行うことにある。いくつかの場合において、発泡は、本発明のポリオールおよびセグメント化共重合体組成物の混合物のための、分散剤の存在下において達成される。

【 0 0 6 3 】

セグメント化ブロック共重合体を含んでいる上述の組成物はいずれも、他の重合体、および/または他の付加的な成分（例えば、無機充填剤、顔料、光安定化剤、難燃剤、抗酸化剤、油、およびUV吸収剤、等）を必要に応じて含み得る。

10

【 0 0 6 4 】

特に断りが無い限り、本明細書に使用されているすべての技術用語および科学用語は、本発明の属する技術における当業者によって一般的に理解されている通りの同じ意味を有している。本明細書に記載されている方法および材料と類似または等価の方法および材料は、本発明の実施に使用され得る。明細書および特許請求の範囲の全体を通して、単語「含んでいる」およびその変化形は、他の技術的な特徴、添加剤、成分またはステップを排除することを意図していない。本発明の付加的な目的、利点および特徴点は、明細書の検討によって当業者にとって明らかになるか、または本発明の実施によって確認され得る。以下の実施例および図面は、例示を目的として示されており、本発明を限定することを意図していない。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 5 】

【 図 1 】 T P U 合成手順に従って実施例 3 において得られた、セグメント化ブロック共重合体組成物 S E B S - N - T P U の G P C 分析。

【 図 2 】 T P U 合成手順に従って実施例 4 において得られた、セグメント化ブロック共重合体組成物 S E B S - O - T P U の G P C 分析。

【 図 3 】 プレンジング手順に従って実施例 5 において得られた、生成物の G P C 分析。

【 図 4 】 ALCUPOL F-2831 ポリオールに分散されている、本発明のセグメント化ブロック共重合体組成物、および官能性が付加されている S E B S 材料の、界面高さ。

30

【 図 5 】 ALCUPOL F-5511 ポリオールに分散されている、本発明のセグメント化ブロック共重合体組成物、および官能性が付加されている S E B S 材料の、界面高さ。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 6 6 】

〔 実施例 〕

〔 実施例 1 . アミノ官能性が付加されている S E B S の合成 〕

重合開始剤として n - ブチルリチウムを、極性調整剤としてテトラヒドロフランまたはジエトキシプロパンを用いた、シクロヘキサン中でのアニオン性重合によって、官能性が付加され、かつ水素化されるべき重合体を調製した。使用された単量体は、スチレンおよび 1 , 3 - ブタジエンであった。得られた重合体のサンプルを、溶液から単離し、分析し；微小構造を ¹ H - N M R によって決定し、分子量および多分散指数をゲルろ過クロマトグラフィー (G P C) によって測定した。

40

【 0 0 6 7 】

温度、攪拌および水素流量計、ならびに窒素および水素の流入口、ガス抜きおよび重合体溶液の排出のための制御系を有しており、内容量 2 L のオートクレーブ反応器において、重合体の水素化を実施した。重合体の水素化のパーセンテージを ¹ H - N M R によって分析した。

【 0 0 6 8 】

アミノ官能性が付加されている水素化されたスチレン - ブタジエン - スチレン (S E B

50

S - NH) を、内容量 2 L の反応器において、10 重量% の単量体濃度を用いたシクロヘキサン溶液中でのアニオン性重合によって、調製した。手順は、単量体の連続的な追加、極性調整剤としてのテトラヒドロフラン (THF) の使用、アミノ官能性付加剤としての 2.71 mmol の N - ブチリデンベンジルアミンの追加、および 2.71 mmol の 2,6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール (BHT) を用いたリビング重合体のフィニッシング、を含んでいた。

【0069】

重合体の組成および分子量は以下の通り：スチレン (30 重量%) およびブタジエン (70 重量%) (ポリブタジエンにおけるビニル含量：35 重量%)、 $M_w = 50,000$ g/mol、および多分散指数 = 1.1 であった。

10

【0070】

続いて、重合体溶液を 90 °C まで熱し、100 g の重合体につき 0.5 mmol のチタンビス (ブチルシクロペンタジエニル) - ビス (4 - メトキシフェニル) 触媒を加えた。

【0071】

オートクレーブを、水素を用いて 10 บาร์まで加圧し、水素の顕著な消費が観察され、溶液の温度が 125 °C まで上昇した。50 分後に、反応媒体は水素を消費しなくなり、水素化反応は終結したと見なされた。反応器を冷却し、減圧し、生じた重合体を、水 - 水蒸気混合物中での沈澱によって溶媒から分離し、オープンで乾燥させた。重合体の微小構造は、もとのブタジエンの不飽和の 99.7% が水素化され、スチレンの不飽和がそのまま残っていることを示していた。また、分子量が決定され、それは重合体の解重合または架橋の無いことを示していた。

20

【0072】

(実施例 2 . ヒドロキシル官能性が付加されている SEBS の合成)

ヒドロキシル官能性付加剤として 3.80 mmol の酸化プロピレンを用い、および 0.54 mmol の 2,6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール (BHT) を用いたリビング重合体のフィニッシングを行ったことを除いて、実施例 1 に記載されている手順に従って、ヒドロキシル官能性が付加されている水素化されたスチレン - ブタジエン - スチレン (SEBS - OH) を、調製した。

【0073】

(実施例 3 . アミノ官能性が付加されている SEBS からの、TPU 合成プロセスによる、セグメント化ブロック共重合体組成物 (TPU - N - SEBS) の合成)

30

セグメント化ブロック共重合体 (TPU - N - SEBS) を、アミノ官能性が付加されている SEBS を用い、以下の手順に従って、生成した：

3 - メチル - 1,5 - ペンタンジオールおよびアジピン酸の、分子量 2000 を有している 1009 g のポリエステルポリオール、ならびに 157.7 g の 1,4 - ブタンジオールを、80 °C まで熱して、ポリオールの粘度を低下させ、かつ重合体鎖伸長剤を融解させた。それから、アミノ官能性が付加されている SEBS の、TPU 重合の間における分解を回避するために、抗酸化剤 Irganox 1330 および Irgafos 168 を、合成プロセスに影響しない十分に少ない量において、混合物に分散させた。その後、混合物を減圧乾燥させた。最後に、1 ppm の二酢酸ジブチルスズを加えた。同時に、563.1 g の 4,4' - メチレンビス (フェニルイソシアン酸塩) (MDI) を、融解するまで 65 °C に予熱し、これも減圧乾燥させた。

40

【0074】

すべての単量体を、ポリオール / ブタンジオール混合物について 2.78 kg/h、および MDI について 1.35 kg/h の添加速度で、かみ合い型同方向回転二軸押出機 (L/D = 44) の供給領域に供給した。生じる共重合体が長鎖の TPU 重合体セグメントを含まないように、温度設定プロファイルを、TPU の緩徐な反応を促進するために 220 °C から 260 °C まで上昇させた。

【0075】

上述の実施例 1 において調製された、アミノ官能性が付加されている SEBS を、5 k

50

g / h の供給速度によって、圧縮領域の前方に、二軸押出機に連続して供給して、上述した T P U 形成の、生じた生成物と反応させた。反応生成物を、ペレット化機械によって水中において連続して、ペレットに切断した。生じた共重合体ペレットを乾燥させ、分析した。

【 0 0 7 6 】

共重合体の微小構造を、プロトンおよびカーボン N M R によって決定し、分子量および多分散指数を、ゲルろ過クロマトグラフィー (G P C) によって測定した。セグメント化ブロック共重合体である得られた T P U - N - S E B S の G P C クロマトグラムを、図 1 に示す。得られたジブロック共重合体およびトリブロック共重合体の重量含量は、ジブロック / トリブロック比を 1 として、70%であった。

10

【 0 0 7 7 】

(実施例 4 . ヒドロキシル官能性が付加されている S E B S からの、T P U 合成プロセスによる、セグメント化ブロック共重合体組成物の合成)

セグメント化ブロック共重合体 (T P U - O - S E B S) を、実施例 3 に記載の手順に従って生成させた。この場合に、上述の実施例 2 において調製された、ヒドロキシル官能性が付加されている S E B S を、5 k g / h の供給速度によって、圧縮領域の前方に、二軸押出機に連続して供給した。反応生成物を、ペレット化機械によって水中において連続して、ペレットに切断した。生じた共重合体ペレットを乾燥させ、分析した。

【 0 0 7 8 】

共重合体の微小構造を、プロトンおよびカーボン N M R によって決定し、分子量および多分散指数を、ゲルろ過クロマトグラフィー (G P C) によって測定した。セグメント化ブロック共重合体である得られた T P U - O - S E B S の G P C クロマトグラムを、図 2 に示す。合成プロセスの収率は、ジブロック共重合体 / トリブロック共重合体比を 1 . 3 として、43%であった。

20

【 0 0 7 9 】

(実施例 5 . T P U および S E B S - f ブレンディングによる T P U - X - S E B S セグメント化ブロック共重合体組成物 (X = N または O である) の合成)

本発明において請求されている生成物は、上述の実施例 3 および実施例 4 に記載の合成手順と異なる他の手順によって容易に得ることができない。

【 0 0 8 0 】

T P U - O - S E B S セグメント化ブロック共重合体の合成を、Haake Internal Mixer を用い、230、15 分間の、上述の成分の溶融混合によって試みた。原料は、市販のポリエステル型 T P U (AVALON (登録商標) 85 AB、Huntsman が提供している)、および 50,000 の分子量を有しているヒドロキシル官能性が付加されている水素化されたスチレン - ブタジエン - スチレン (S E B S - O H) にあった。これらの成分を、0.25 m l のエステル転移触媒であるジラウリル酸ジオクチルスズ (TIB-KAT (登録商標) -216、TIB Chemicals が提供している) と、重量比 60 : 40 で混合した。

30

【 0 0 8 1 】

共重合体の微小構造を、プロトンおよびカーボン N M R によって決定し、分子量および多分散指数を、ゲルろ過クロマトグラフィー (G P C) によって測定した。実施例 5 において得られた T P U - O - S E B S セグメント化ブロック共重合体混合物の合成プロセスの収率は、30%未満であった。図 3 に示されている G P C は、図 1 および図 2 にそれぞれ示されている、実施例 3 および実施例 4 の T P U 合成手順を用いて得られたサンプルの G P C と比べて、少ない量の高分子量共重合体を得られたことを示している。

40

【 0 0 8 2 】

ブレンディング手順は、再現不可能であり、分解された部位を有している不均一なサンプル (同じサンプルの一部は発泡しており、他の一部は融解しており、その他の一部は焦げていた) を生じた。

【 0 0 8 3 】

(実施例 6 . T P U - X - S E B S セグメント化ブロック共重合体 (X = N または O で

50

ある)、TPU/SEBSブレンドおよび純粋なTPUの機械特性の間における比較)

上述の実施例3(TPU-N-SEBSセグメント化ブロック共重合体組成物)および実施例4(TPU-O-SEBSセグメント化ブロック共重合体組成物)において得られた生成物を、45パールの圧力および190~220の温度において、SANDRETTO Nove 430 HP 100射出成型機を用いて、試験試料として射出成型した。

【0084】

一方、上記セグメント化ブロック共重合体組成物としてのSEBSおよびTPUと同じ重量比を有しているTPU/SEBSブレンドを、Haake internal mixerを用いて、200、10分間で得た。

【0085】

少なくとも、市販TPUサンプル(Huntsmanが提供しているAvalon 85AB)を、比較サンプルとして用いた。

【0086】

これらの材料を、以下の方法を用いて試験した；

- 硬度 ショアA (ASTM D2240)。この試験法は、デュロメータと呼ばれる測定装置を用いた、特定条件下における材料への圧入に基づく硬度測定を可能にする。

【0087】

- 永久圧縮歪み (ASTM D395B)。この試験は、圧縮応力の長期に亘る作用の後に弾性特性を維持する、ゴム化合物の能力を測定することを目的としている。試験試料は、曲がるまで圧縮され、規定の時間に亘って規定の温度においてこの条件に維持される。残留する変形が、適合する圧縮装置から取り外した後、30分間、測定される。

【0088】

- 耐摩擦性 (ASTM D5963)。この特性は、回転ドラムに取り付けられている摩擦シートの表面全体を通して、試験片を移動させることによって測定され、容積損失の立方メートル、または耐摩擦性指数のパーセンテージとして表される。容積損失については、より小さい数値が、より良好な耐摩擦性を示す。

【0089】

- 引き裂き強度 (ASTM D624)。試料が完全に裂けるまで、等速のクロスヘッド横断における妨害無しに作動される引張試験機械によって、引き裂き歪み(および応力)が試験試料に加えらる。この方法は、特定形状のゴムのシートを介して、裂ける、裂け始める、または裂け目が広がるのに必要な、単位厚さあたりの力を測定する。

【0090】

- 破断点引っ張り強度および破断点伸び (ISO 527)。試験は、一定の断面積を有している小さいサンプルを取り、それから、当該サンプルが破断するまで徐々に力を増大させながら、張力計を用いて引っ張ることに関する。引っ張り強度は、材料が、破損または破断するまでの、これらの条件下に耐え得る最大応力である。破断点伸びは、破損直前の試験試料の長さの、初期の長さに対する変化である。それは、割れ目を形成することなく形状の変化に抵抗する、材料の能力を表している。

【0091】

- メルトフローレート (ASTM D1238)。この試験法は、融解させた熱可塑性樹脂の押し出し速度の、押し出しプラストメータを用いた決定を対象にしている。規定の予熱時間の後に、規定の寸法を有し、規定の条件にあるダイによって、樹脂を押し出す。熱可塑性材料について、メルトフローレート(MFR)の単位は、10秒間の押し出しごとの、材料のグラム数(g/10分)である。

【0092】

結果を表1に示す。

【0093】

10

20

30

40

【表 1】

表 1. TPU-X-SEBS セグメント化ブロック共重合体組成物（カラム 2 X=0およびカラム 3 X=N）、純粋なTPU（カラム 4）およびTPU/SEBSブレンド（カラム 1）の機械特性

	(1) SEBS/TPU ブレンド	(2) SEBS- O-TPU	(3) SEBS-N- TPU	(4) 市販の TPU Avalon 85AB
硬度 (3s)、 ショア A	65	77	73	83
圧縮永久歪み (24時間、40°C)、%	70	79	67	43
破断点伸び、%	448	558	548	640
破断点引っ張り強度、 MPa	12	31	41	40
100%モジュラス、 MPa	5	5	4	6
300%モジュラス、 MPa	9	9	9	10
500%モジュラス、 MPa	15	20	29	-
摩耗量、mm ³	667	566	256	122
引き裂き強度、 KN/cm	65	66	81	110

10

20

30

【 0 0 9 4 】

カラム (4) に示されている純粋な T P U の値は、この材料が良好な機械抵抗（高い値の硬度、引っ張り強度、引き裂き強度および低い摩耗量）をもたらすことを表している。

【 0 0 9 5 】

硬い T P U および柔らかい S E B S エラストマーをブレンドする目的は、硬度の値を下げることである。カラム (1) にこれらの結果を示す。硬度の低下は、摩耗量の非常に大きな低下、ならびに引っ張り強度および引き裂き耐性の値の、顕著な落ち込みをともなう。両方の現象は、高い機械特性を必要とする用途にとって好ましくない。

40

【 0 0 9 6 】

これらの不利益は、T P U - X - S E B S セグメント化ブロック共重合体組成物（X = O または N、それぞれカラム 2 およびカラム 3）には見られない。それらはいずれも、硬度の予測される低下を示しており、両方のサンプルにおいて、引っ張り強度は、純粋な T P U の 1 つとより類似しており、優れた引っ張り特性を表している。

【 0 0 9 7 】

さらに、サンプル T P U - N - S E B S（カラム 3）について得られた低い値の摩耗量および高い引き裂き耐性は、T P U より柔らかいが、その機械特性を維持している材料を

50

表している。従って、SEBS-N-TPUセグメント化ブロック共重合体組成物は、機械強度の必要な用途における最良の選択である。

【0098】

(実施例7. 本発明のセグメント化TPU-X-SEBSブロック共重合体組成物(X=O, N)を含んでいるTPU/SEBS熱可塑性重合体組成物の調製、および機械特性の測定)

複数のTPU-SEBS熱可塑性組成物を、ポリエステル型の熱可塑性ポリウレタン(TPU)の市販サンプル(Huntsmanが提供しているAVALON(登録商標)85AB)、水素化されたスチレン/エチレン ブチレン/スチレンブロック共重合体(SEBS)の市販サンプル(Dynasolが提供しているCalprene H 6170)、ならびに実施例3および実施例4においてそれぞれ得られ、かつこの実施例において相溶化剤として使用されるTPU-X-SEBSセグメント化ブロック共重合体組成物を用いて調製した。結果を、ジブロックを主に形成しているポリウレタンおよび水素化されたスチレン-ジエン重合体の反応生成物である重合体の基準サンプル(クラレが提供しているTU S5265(登録商標))を用いて調製された同じ組成物と、比較した。

【0099】

以下の手順に従って、熱可塑性組成物を調製した。1時間、TPUを100のオープンにおいて予め乾燥させ、同時に、SEBSを予め、パラフィン系石油 KRISTOL M70と混合した。それから、TPU、SEBSおよびTPU-X-SEBSセグメント化ブロック共重合体混合物、または基準サンプルの混合物を、最高の軟化点を有している熱可塑性組成物の成分を融解させる、または軟化させるために十分な温度まで熱した。その後、すべての成分を、40~45パーセントにおいて動作している二軸押出機 BAKER PERKINS APV M P-2030に、温度設定プロファイルを150~220まで上昇させながら、供給した。

【0100】

表2は、このように調製された、4つの異なる熱可塑性重合体組成物を示している。

【0101】

【表2】

表2. TPU/SEBS 熱可塑性重合体組成物

	COMP1	COMP2	COMP3	COMP4
SEBS, Calprene H-6170	100	100	100	100
TPU-O-SEBS	0	50	0	0
TPU-N-SEBS	0	0	50	0
基準サンプル	0	0	0	50
TPU, AVALON® 85 AB	200	200	200	200
パラフィン系石油、KRISTOL M70	100	100	100	100
抗酸化剤、IGRANOX 1010	0,1	0,1	0,1	0,1

【0102】

調製された熱可塑性重合体組成物を、それらの特性を評価するために、実施例6に記載の手順に従って射出形成した。実施例6と同じ測定方法を使用し、得られた結果を表3に示す。

【0103】

- 硬度 ショア A (ASTM D2240)
- 圧縮永久歪み (ASTM D395B)
- 耐摩耗性 (ATSM D5963)

- 引き裂き強度 (ATSM D624)
- 破断点引っ張り強度および破断点伸び (ISO 527)
- メルトフローレート (ASTM D1238)。

【 0 1 0 4 】

【表 3】

表 3. 調製されたTPU/SEBS 熱可塑性重合体組成物の機械特性

	COMP1	COMP2	COMP3	COMP4
硬度、ショア A	58	55	62	60
永久圧縮歪み (24時間、70°C)、%	67	70	68	75
破断点伸び、%	479	535	550	471
破断点引っ張り強度、MPa	3,3	4,8	6,9	3,9
摩耗量、mm ³	564	239	421	208
引き裂き強度、(KN/cm)	29	34	37	38

10

【 0 1 0 5 】

20

得られた結果は、相溶化剤を有していない組成物 1 が最も悪い機械特性を示すことを表している。

【 0 1 0 6 】

相溶化剤を含んでいる 3 つの組成物は、類似の値の、硬度、永久圧縮歪みおよび引き裂き強度を示す。しかし著しく、本発明の T P U - X - S E B S ブロック共重合体組成物を含んでいる重合体組成物 (組成物 2 および組成物 3) は、組成物 1 および組成物 4 より高い値の、破断点引っ張り強度および破断点伸びを示す。従って、本発明のセグメント化ブロック共重合体の、T P U / S E B S 重合体組成物への添加は、より良好な引っ張り特性につながる。

【 0 1 0 7 】

30

組成物 4 における相溶化剤の市販サンプルの使用は、機械特性を向上させない。耐摩耗性において観察された、相溶化剤無しの組成物 1 に対するより良好な値は、本発明の T P U - O - S E B S ブロック共重合体組成物を含んでいる組成物 2 と対応している。

【 0 1 0 8 】

(実施例 8 . 本発明のセグメント化 T P U - X - S E B S ブロック共重合体組成物 (X = O , N) を含んでいる、積層構造における T P U / S E B S 熱可塑性重合体組成物の接着特性の測定)

実施例 7 に記載され、表 2 に詳述されている T P U / S E B S 重合体組成物を、本発明の積層構造を形成するために、純粋な T P U シート上にオーバーモールドした。オーバーモルディングを、実施例 6 に記載の射出手順を用いて行い、剥離耐性を、試験法 ASTM D903 に従って測定した。この試験法は、標準的な大きさの試料に対して、規定の条件において試験されたときの、接着ボンドの比較による剥離特性または除去特性の決定を対象にしている。剥離強度または除去強度は、一方の部材を他方の部材から徐々に分離するために必要な、ボンドラインのユニットごとの、平均負荷 (k g / m m) である。得られた結果を表 4 に示す。

40

【 0 1 0 9 】

【表 4】

表 4. 実施例 7 において調製された TPU/SEBS 熱可塑性重合体組成物の、TPU プローブに対する接着特性

	COMP1	COMP2	COMP3	COMP4
剥離強度、kgf	4,6	-	13,4	5,0
剥離耐性、kg/cm	1,9	-	5,4	2,0
破損型	接着	基板	凝集	凝集

10

【 0 1 1 0 】

表 4 の結果は、組成物 2 および組成物 3 を用いて TPU プローブ上に形成されたサンプルの非常に良好な接着能力を表している。これは、組成物 3 に基づくサンプルにおいて得られた、剥離強度および剥離耐性のより高い値によって証明されている。

【 0 1 1 1 】

特に、TPU-O-SEBS ブロック共重合体組成物を含んでいる組成物 2 を用いて形成されているサンプルは、基板の破損を示す。これは、プローブが試験の間に壊れ、かつ相が分離されないほどに、複数の相の間における接着強度が高いことを意味する。

20

【 0 1 1 2 】

基準の相溶化剤を含んでいる重合体組成物（組成物 4 から得られたサンプル）の剥離強度および剥離耐性の値は、相溶化剤無しの組成物 1 を用いて得られたサンプルと同等であり；従って、基準サンプルは、これらの特性について一切の利点を示さない。

【 0 1 1 3 】

（実施例 9 . ポリオール成分に対する TPU-X-SEBS セグメント化ブロック共重合体組成物の、PU 発泡体調製のための分散）

30

実施例 3 (TPU-N-SEBS) および実施例 4 (TPU-O-SEBS) において得られたセグメント化ブロック共重合体を、0.75 mm の粒子径に粉碎し、2 つの市販のポリオールに独立して分散させた。使用されたポリオールは、Repsol Quimica が提供している ALCUPOL F-2831 (25 における粘度 1,100 cP、ヒドロキシル数 28) および ALCUPOL F-5511 (25 における粘度 490 cP、ヒドロキシル数 55) であった。それぞれ 1 つの市販のポリオールの、セグメント化ブロック共重合体の濃度は、10% (w/w) であった。

【 0 1 1 4 】

セグメント化ブロック共重合体の、ポリオールへの分散のために、Static Mixer Silve rson L4R を、1 分間に亘って 2500 ~ 3500 rpm で使用した。このステップの後に、分散物の安定性を、続く 12 日間に亘って観察し、セグメント化ブロック共重合体およびポリオールの間における相分離を測定した (図 4 および図 5)。

40

【 0 1 1 5 】

結果は、TPU-N-SEBS および TPU-O-SEBS の、ALCUPOL F-2831 に対する分散物が、少なくとも 100 時間に亘って安定であることを表している (図 4)。対照的に、実施例 1 および実施例 2 において得られた、官能性が付加されている SEBS の分散物は、不安定であり、官能性が付加されている 2 つの SEBS は直ちに沈澱した。市販の SEBS である Calprene H 6110 (Dynasol が提供している) を分散させているときに、同じことが起こる：得られた分散物は不安定であり、SEBS は直ちに沈澱する。

【 0 1 1 6 】

50

セグメント化ブロック共重合体 T P U - O - S E B S の、ALCUPOL F-5511に対する分散物は、少なくとも 1 0 0 時間に亘って安定である（図 5）。セグメント化ブロック共重合体 T P U - N - S E B S の分散物は、同程度には安定でなく、セグメント化ブロック共重合体は、7 0 時間より前に沈澱する。最後に、実施例 1 および実施例 2 において得られた、官能性が付加されている S E B S の、ALCUPOL F-5511に対する分散物が不安定であるとき、官能性が付加されている S E B S は直ちに沈澱する。市販の S E B S である Calprene H 6110 を分散させているときに、同じことが起こる：得られた分散物は不安定であり、S E B S は直ちに沈澱する。

【 0 1 1 7 】

（実施例 1 0 . T P U - X - S E B S セグメント化ブロック共重合体組成物を用いたポリウレタン発泡体の合成）

異なる量の、市販の S E B S である Calprene H 6110（Repsol が提供している）、および実施例 3 において得られたセグメント化ブロック共重合体（T P U - N - S E B S）を、室温、2, 0 0 0 r p m においてサンプルを攪拌することによって、ポリオール混合物に分散させた。ポリオール混合物は、Repsol Quimica が提供している ALCUPOL F-2831（ヒドロキシル数 2 8）グレードおよび ALCUPOL F-3231（ヒドロキシル数 2 8）グレードによって構成されていた。

【 0 1 1 8 】

これらの組成物を、従来の高弾性発泡体の形成手順に使用した。ポリオールおよび上述の固体の他に、以下の成分を使用した：BASF が提供しているジイソシアン酸トルエン T80（異性体の混合物）、Evonik が提供しているアミン触媒（トリエチレンジアミン TEGOAMIN_33、およびビス（2 - ジメチルアミノエチル）エーテル TEGOAMIN-BDE）、シリコン界面活性剤（Momentive が提供している L_595）および水。調製された発泡体形成物は表 5 に詳述されている。

【 0 1 1 9 】

【表 5】

表 5：高弾性発泡体に使用されている成分

成分 (g)	形態 1	形態 2	形態 3
F2831	25	25	25
F3231	75	75	75
水	1,6	1,0	1,0
CH6110	0	5	0
SEGM-NH	0	0	5
TDI (T80)	17,2	17,2	17,2
TEGOAMIN_33	0,42	0,42	0,42
TEGOAMIN-BDE	0,1	0,1	0,1
L_595	1	1	1

【 0 1 2 0 】

発泡手順は、別の 2 つの相の調製によって開始した。一方では、ポリオール（必要に応じて固体重合体を含んでいる）、触媒および界面活性剤の混合物を、実施例 8 に記載の手順に従って 2 0 に調節した。また一方で、イソシアン酸塩を、2 0 に保った。両方の相を同時にプラスチック製の容器に加え、それらを、Heidolph 攪拌機を用いて 4, 0 0 0 ~ 5, 0 0 0 r p m において混合した。その直後に、反応混合物を、型に移し、発泡体を生じさせた。いったん発泡体が形成されると、揮発物を除去するために発泡体を 1 0 0

のオープンに 5 分間、入れた。

【 0 1 2 1 】

異なる発泡体サンプルの以下の特性を、括弧内の方法に従って測定した。

【 0 1 2 2 】

- 密度 (UNE EN ISO 845)。使用された方法は、プラスチックおよび多孔性のゴムの、見かけ密度および見かけコア密度を決定する。当該方法は、制御雰囲気における多孔性試料の正確な容積および重量を測定することからなる。

【 0 1 2 3 】

- 圧縮負荷歪み (UNE EN ISO 3386/1) は、発泡体の硬さの測定であり、その値は、所定のパーセンテージの歪みにおける 1 平方インチあたりのポンド数 (p s i) として表される。上記値を得るために、サンプル板が作製され、インデンタ試験台において圧縮される。

【 0 1 2 4 】

- 引っ張り強度および伸び (UNE EN ISO 1798)。これらの特性の定義付けは、実施例 6 に既に示されている。この場合に、使用された方法を、柔軟性のある多孔質材料に適用する。

【 0 1 2 5 】

結果を表 6 に示す。

【 0 1 2 6 】

【表 6】

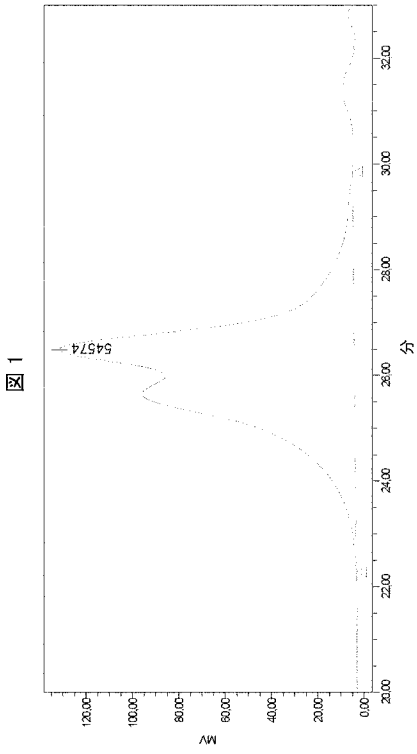
表 6 : 高弾性発泡体の機械特性

	形態 1	形態 2	形態 3
比重 (g/m ³)	60,5	61,9	60,8
CLD@25% (kPa)	2,8	2,54	2,4
CLD@40% (kPa)	3,35	3,06	2,92
CLD@60% (kPa)	6,67	6,27	6,04
引っ張り強度 (kPa)	53,1	49,6	56,8
伸び (%)	203	207	234

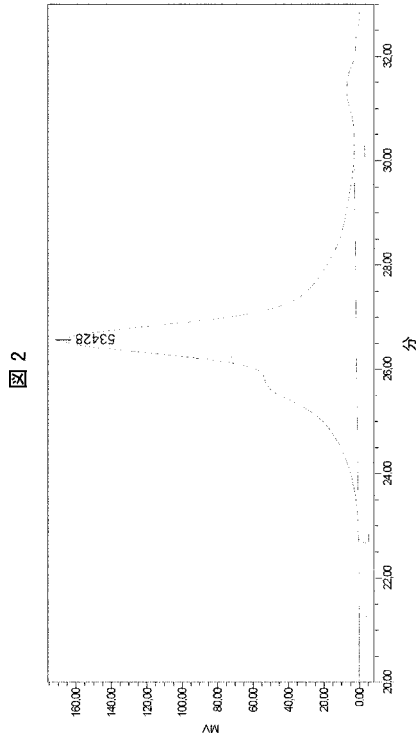
【 0 1 2 7 】

結果は、すべてのサンプルが類似の密度および CLD 値を示すことを表している。粒子のまったく添加されていない発泡体 1 から得られたサンプルは、引っ張り特性 (引っ張り強度および伸び) の比較のための値を示す。5% の従来の SEBS ゴムを含んでいる発泡体 2 から得られたサンプルは、発泡体 1 と比べて、引っ張り強度の低下、および類似の伸び値を示す。より良好な引っ張り性が、本発明の TPU - N - SEBS ブロック共重合体組成物を含んでいるサンプル発泡体 3 に観察される。

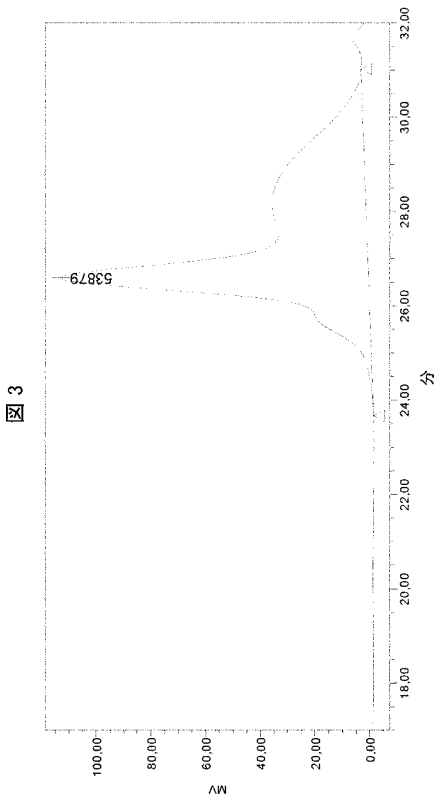
【 図 1 】



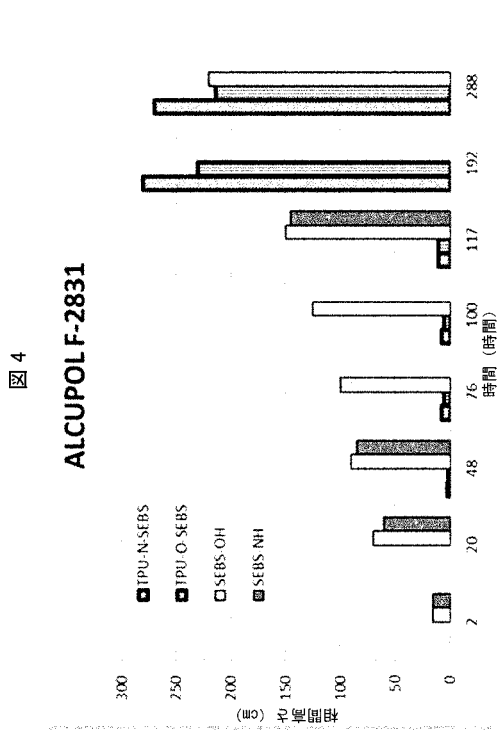
【 図 2 】



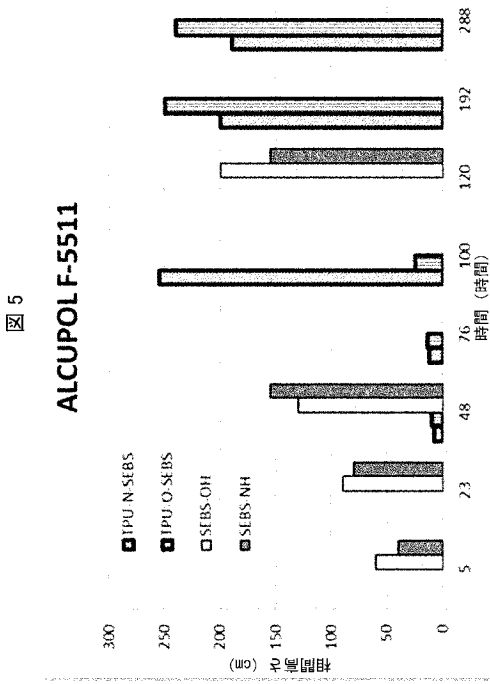
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/052978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08F297/04 B32B27/00 C08G18/62 C08G18/66 C08G18/69		
C08G18/76 C08G18/08 C08G18/42		
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) C08F B32B C08G 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 411 083 A1 (KURARAY CO [JP]) 21 April 2004 (2004-04-21) Referential Example 1; paragraphs [0014], [0018], [0030], [0049], [0144]; examples 11, 12 -----	1-15
X	JP 2004 059636 A (KURARAY CO) 26 February 2004 (2004-02-26) paragraphs [0087], [0088]; claims 1-3; example 4 -----	1-15
A	EP 0 796 899 A1 (KURARAY CO [JP]) 24 September 1997 (1997-09-24) the whole document -----	1-16
A	EP 0 522 658 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 13 January 1993 (1993-01-13) the whole document -----	1-16
<input 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 13 April 2016		Date of mailing of the international search report 19/04/2016
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 Madalinski, Maciej

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/052978

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1411083	A1	21-04-2004	CN 1553933 A	08-12-2004
			EP 1411083 A1	21-04-2004
			KR 20040028637 A	03-04-2004
			TW 1301844 B	11-10-2008
			US 2004171751 A1	02-09-2004
			WO 03008498 A1	30-01-2003

JP 2004059636	A	26-02-2004	NONE	

EP 0796899	A1	24-09-1997	DE 69716321 D1	21-11-2002
			DE 69716321 T2	10-07-2003
			EP 0796899 A1	24-09-1997
			US 5859131 A	12-01-1999

EP 0522658	A1	13-01-1993	BR 9202484 A	16-03-1993
			CN 1068340 A	27-01-1993
			EP 0522658 A1	13-01-1993
			JP H05194703 A	03-08-1993
			TW 238314 B	11-01-1995
			US H1564 H	02-07-1996
			US 6211292 B1	03-04-2001

フロントページの続き

(81)指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 セラノ アヴィレス, ルイス
 スペイン, 28045 マドリッド, プランタ バーハ, エディフィシオ アズル ヌメロ 44
 , セノメンデズ アルヴァーロ, ダイナソル エラストメロス, ソシエダット アノニマ

(72)発明者 マーティネス ヴィシュテル, ディアナ
 スペイン, 28045 マドリッド, プランタ バーハ, エディフィシオ アズル ヌメロ 44
 , セノメンデズ アルヴァーロ, ダイナソル エラストメロス, ソシエダット アノニマ

(72)発明者 フラガ トゥリッロ, ルイサ マリア
 スペイン, 28045 マドリッド, プランタ バーハ, エディフィシオ アズル ヌメロ 44
 , セノメンデズ アルヴァーロ, ダイナソル エラストメロス, ソシエダット アノニマ

Fターム(参考) 4J002 BP01W BP03X BP03Y EJ016 EW097 FD036 FD037 GT00