

(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2010-523779
(P2010-523779A)

(43) 公表日 平成22年7月15日(2010.7.15)

(51) Int.Cl.

CO8J	9/16	(2006.01)
CO8L	25/04	(2006.01)
CO8L	23/00	(2006.01)
CO8L	25/10	(2006.01)

F 1

CO8J	9/16
CO8L	25/04
CO8L	23/00
CO8L	25/10

C E T

テーマコード(参考)

4 F 0 7 4
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-502453 (P2010-502453)
(86) (22) 出願日	平成20年4月8日 (2008.4.8)
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月9日 (2009.12.9)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2008/002774
(87) 國際公開番号	W02008/125250
(87) 國際公開日	平成20年10月23日 (2008.10.23)
(31) 優先権主張番号	07105953.9
(32) 優先日	平成19年4月11日 (2007.4.11)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明 (72) 発明者
	シップス, カルステン ドイツ、6 7 3 4 2、シュパイア、アム、 レススブルング、1 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリオレフィン／スチレンポリマーに基づく弾性粒子フォーム

(57) 【要約】

【課題】本発明は、低い発泡剤の損失と高い発泡性能を有し、そして高い剛性と同時に良好な弾力性を有する粒子フォームを提供するために製造される熱可塑性ポリマー粒子、及びまたそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】上記目的は、20～500 μmの平均気泡サイズを有する熱可塑性粒子フォームであって、その中の気泡膜が1500 nmより小さい細孔径又は纖維径を持つナノセル性又は纖維状構造を有する熱可塑性粒子フォーム、及びまたそれらの製造方法によって達成される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

20 ~ 500 μm の平均気泡サイズの気泡を有する熱可塑性粒子フォームであって、
気泡膜が、1500 nm より小さい細孔径又は纖維径を持つナノセル性又は纖維状構造
を有することを特徴とする熱可塑性フォーム。

【請求項 2】

ナノセル性又は纖維状構造の平均細孔径又は纖維径が 10 ~ 1000 nm であることを
特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性粒子フォーム。

【請求項 3】

ポリマー母材が、スチレンポリマーが豊富な連続相と、ポリオレフィンが豊富な分散相
とを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性粒子フォーム。 10

【請求項 4】

ポリマー母材が、
A) 45 ~ 98 . 9 質量 % のスチレンポリマー、
B) 1 ~ 45 質量 % のポリオレフィン、及び
C) 0 . 1 ~ 10 質量 % の水素化又は非水素化スチレン - ブタジエンブロック共重合体
を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の熱可塑性粒子フォーム。

【請求項 5】

A) 45 ~ 98 . 9 質量 % のスチレンポリマー、
B) 1 ~ 45 質量 % のポリオレフィン、及び 20
C) 0 . 1 ~ 10 質量 % の水素化又は非水素化スチレン - ブタジエンブロック共重合体
を含むポリマー母材を含む発泡性の熱可塑性ポリマー粒子（但し、前記 A) ~ C) の合計
を 100 質量 % とする）であって、そして更に、
D) ポリマー母材に対して 1 ~ 15 質量 % の発泡剤
を含む発泡性の熱可塑性ポリマー粒子。

【請求項 6】

グリセリルステアレートを含むコーティングを有することを特徴とする、請求項 5 に記
載の発泡性の熱可塑性ポリマー粒子。

【請求項 7】

熱可塑性粒子フォームの製造方法であって、
a) 二種の不相溶の熱可塑性ポリマーの混合による連続相と分散相とを有するポリマー混合
物を製造する工程、
b) 発泡性の熱可塑性ポリマー粒子を製造するために、この混合物を発泡剤で含浸し、そ
れをペレット化する工程、
c) フォーム粒子を製造するために、発泡性の熱可塑性ポリマー粒子を予備発泡する工程
、及び
d) 粒子フォーム成形品を製造するために、予備発泡させたフォーム粒子を、気泡膜中の
ナノセル性又は纖維状構造を維持させるために十分に低く保たれた製造圧力下で、熱風又
は蒸気により成形型の中で融合させる工程
を含む請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の熱可塑性粒子フォームの製造方法。 40

【請求項 8】

熱可塑性粒子フォームの製造方法であって、
a) 二種の不相溶の熱可塑性ポリマーの混合により連続相と分散相とを有するポリマー混合
物を製造する工程、
b) 発泡性の熱可塑性ポリマー粒子の製造のために、この混合物をペレット化し、それを
水相中で高温の超大気圧下において発泡剤で後含浸する工程、
c) フォーム粒子を製造するために、発泡性の熱可塑性ポリマー粒子を予備発泡する工程
、及び
d) 粒子フォーム成形品を製造するために、予備発泡させたフォーム粒子を、気泡膜中の
ナノセル性又は纖維状構造を維持させるために十分に低く保たれた製造圧力下で、熱風又 50

は蒸気により成形型の中で融合させる工程
を含む請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の熱可塑性粒子フォームの製造方法。

【請求項 9】

ポリマー混合物の分散相の平均直径が 1 ~ 1 5 0 0 n m であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 a) 中でポリマー混合物が、

A) 4 5 ~ 9 8 . 9 質量 % のスチレンポリマー、

B) 1 ~ 4 5 質量 % のポリオレフィン、及び

C) 0 . 1 ~ 1 0 質量 % の水素化又は非水素化スチレン - ブタジエンブロック共重合体

10

の混合により製造されることを特徴とする請求項 7 ~ 9 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 b) 中で、ポリマー混合物に対して 1 ~ 1 0 質量 % の C₃ - C₈ - 炭化水素が発泡剤として使用されることを特徴とする請求項 7 ~ 1 0 の何れか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、2 0 ~ 5 0 0 μ m の平均気泡サイズを有する熱可塑性粒子フォームであって、その中の気泡膜が 1 5 0 0 n m より小さい細孔径又は纖維径を持つナノセル性又は纖維状構造を有する熱可塑性粒子フォームに関し、及びまたそれらの製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

スチレンポリマー、ポリオレフィン、及び、もし適切であれば、水素添加されたスチレン - ブタジエンブロック共重合体のような可溶化剤を含む発泡性ポリマー混合物が、例えば D E 2 4 1 3 3 7 5 、 D E 2 4 1 3 4 0 8 、又は D E 3 8 1 4 7 8 3 から公知である。そこから得ることができるフォームは、スチレンポリマーからなるフォームと比較して良好な機械的特性、特に、良好な弾力性、減少された低温脆性、及びまた、酢酸エチル及びトルエンのような溶媒に対する不感受性を持つと言われている。しかしながら、低密度の発泡性ポリマー混合物の発泡剤保持能力及び発泡性は、製造するには十分ではない。

30

【0 0 0 3】

WO 2 0 0 5 / 0 5 6 6 5 2 には、1 0 ~ 1 0 0 g / l の密度を有し、発泡性熱可塑性ポリマービーズから製造された予備発泡フォーム粒子の融合により得ることができる粒子フォーム成形品の記述がある。このポリマービーズはスチレンポリマーと他の熱可塑性ポリマーの混合物を含んでおり、溶融含浸及びその後の加圧下での水中ペレット化により得ることができる。

【0 0 0 4】

その上、発泡性共重合体粒子を含む弾力性粒子フォームが知られている（例えば、U S 2 0 0 4 / 0 1 5 2 7 9 5 A 1 より）。その共重合体は水性懸濁液中で、ポリオレフィンの存在下においてスチレンの重合により得ることができ、スチレンポリマーとオレフィンポリマーの相互侵入高分子網目を形成する。しかしながら、それらは低温で保存されなければならないため、発泡剤が発泡性ポリマー粒子の外へ急速に拡散し、短時間のみしか満足な発泡性を示さない。

40

【0 0 0 5】

WO 2 0 0 5 / 0 9 2 9 5 9 には、発泡剤を含み 5 ~ 2 0 0 n m の領域を有する多相高分子混合物から得ることができるナノセル性ポリマーフォームの記述がある。その領域は好ましくは乳化重合により得ることができるコア - シェル粒子を含む。前記コア - シェル粒子内の発泡剤の溶解性は隣接している相より少なくとも 2 倍高い。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0006】

【特許文献1】D E 2 4 1 3 3 7 5

【特許文献2】D E 2 4 1 3 4 0 8

【特許文献3】D E 3 8 1 4 7 8 3

【特許文献4】W O 2 0 0 5 / 0 5 6 6 5 2

【特許文献5】U S 2 0 0 4 / 0 1 5 2 7 9 5 A 1

【特許文献6】W O 2 0 0 5 / 0 9 2 9 5 9

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

本発明は、低い発泡剤の損失と高い発泡性能を有し、そして高い剛性と同時に良好な弾力性を有する粒子フォームを提供するために製造される熱可塑性ポリマー粒子、及びまたそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

私達は、その結果、上述した熱可塑性粒子フォームを発見した。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は本発明による熱可塑性粒子フォームの気泡の断面を示している。

20

【図2】図2は、図1で示されたナノセル性気泡壁を有する気泡構造の10倍に拡大された断面を示している。

【発明を実施するための形態】

【0010】

その熱可塑性粒子フォームは、好ましくは50～250μmの平均気泡サイズを有する気泡、及び10～1000nmの平均細孔径又は纖維径、特に好ましくは100～500nmの平均細孔径又は纖維径を有する熱可塑性粒子フォームの気泡壁中にナノセル性構造又は纖維状の細長い分散相構造を有する。

【0011】

ナノセル性気泡壁と支柱を有する気泡構造は、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察することができる。

30

【0012】

熱可塑性粒子フォームのポリマー母材は、好ましくはスチレンポリマーが豊富な連続相とポリオレフィンが豊富な分散相を含む。

【0013】

熱可塑性粒子フォームは、特に好ましくは、

A) 45～98.9質量%、特に55～89.9質量%のスチレンポリマー、特にポリスチレン、

B) 1～45質量%、特に4～37質量%のポリオレフィン、特にポリエチレン、及び

C) 0.1～10質量%、特に3～8質量%の水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体を含むポリマー母材を含む。

40

【0014】

本発明の熱可塑性粒子フォームは、

a) 二種の不相溶の熱可塑性ポリマー、及び、もし適切であれば、相溶化剤を混合することにより、連続相及び分散相を有するポリマー混合物を製造する工程、

b) この混合物を発泡剤で含浸させ、そしてそれを発泡性の熱可塑性ポリマー粒子を製造するためにペレット化する工程、

c) フォーム粒子を製造するために、発泡性の熱可塑性ポリマー粒子を予備発泡する工程、及び

d) 気泡膜中のナノセル性構造又は纖維状構造を維持するために十分に低く維持される、粒子フォーム成形品を製造するためには通常1.5～2.3バールである製造圧力下にお

50

いて、熱風又は蒸気を用いて成形型中で予備発泡フォーム粒子を融合させる工程、を含む製造方法により得ることができる。

【0015】

さらなる実施形態では、工程b)中でポリマー混合物は最初にペレット化することができ、そしてそのペレットはその後、発泡性の熱可塑性ポリマー粒子を製造する為に、水相中で、上昇された温度条件及び超大気圧下に発泡剤で後含浸することができる。これらは、その後ポリマー母材の融点より低い温度への冷却の後に単離することができ、又は減圧により予備発泡されたポリマー粒子(工程c)として直接得ることができる。

【0016】

温度、圧力、化学組成に依存して、生じるそれぞれの相の形成を脱混合するために、大部分のポリマーが混ざらない、又はお互いにほんのわずかしか混ざらないということ(フローリー)が多相高分子系の分野で知られている。もし不相溶のポリマーがお互いに共有結合的に結合するならば、脱混合は巨視的スケールでは起こらず、微視的スケールでのみ起こる、即ち、個々のポリマー鎖の長さのスケールで起こる。この場合、その現象はミクロ相分離として呼ばれる。これは、多くのメゾスコピック構造、即ち、リオトロピック相と強固な関係を有する薄層、六方晶系、立方体、及び共連続形態に結果としてなる。

【0017】

連続相及び分散相を有するポリマー混合物は、2種の不相溶の熱可塑性ポリマーを、例えば押出機中で混合することにより製造することができる。

【0018】

ポリマー混合物は、好ましくは45~98.9質量%の、特に好ましくは55~89.9質量%の熱可塑性ポリマーA)、特に一般用ポリスチレン(GPPS)又は耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)又はスチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)又はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)のようなスチレンポリマーを含む。特に好ましくは、平均分子量が120000~300000g/molであり、ISO 113に従った溶融体積流量(MVR)(200 / 5kg)が1~10cm³/10minである、例えばBASF AktiengesellschaftのPS158K、168N、又は148Gが一般用ポリスチレンのグレードのために提供される。成形品を製造する為の製造の間のフォーム粒子の融合性を改良するために、容易に流れるグレードのもの、例えばEmpera(登録商標)156L(innovene)を添加することができる。

【0019】

さらなる成分B)としては、ポリマー混合物は好ましくは1~45質量%の、特に4~37質量%の、熱可塑性ポリマーA)と不相溶の同様の熱可塑性ポリマーB)を含む。ポリマーB)としては、好ましくはポリオレフィンの使用が、即ち、エチレン及び/又はプロピレンの単独重合体又は共重合体、とりわけスチレンポリマーがポリマーA)として使用される時には特にポリエチレンの単独重合体又は共重合体の使用が提供される。ポリプロピレンとしては、特にBase11のAdstif(登録商標)RA748Tのような射出成形グレードのもの、又はBase11のClyrel11(登録商標)EM2484のような耐衝撃性グレードのものを使用することができる。ポリエチレンとしては、市販製品として入手できるLDPE(射出成形グレードのもの)、LLDPE、及びHDPEのようなエチレン単独重合体、又は、エチレン及びプロピレン(即ち、Base11のMoplen(登録商標)RP220、及びMoplen(登録商標)RP320)、エチレン及びオクテンEngage(登録商標)、又はエチレン及び酢酸ビニル(EVA)の共重合体、DuPontのSurlyn(登録商標)グレード1901及び2601のようなポリエチレンアクリレート(EA)、又は、Lucobit AGのLucofin(登録商標)1400HN、1400HMのようなエチレン-ブチレンアクリレート(EBAA)を使用することができる。そのポリエチレンのメルトボリュームインデックスMVI(190 / 2.16kg)は通常0.5~40g/10minであり、その密度は0.86~0.97g/cm³、好ましくは0.91~0.95g/cm³である。更

10

20

30

40

50

に、ポリイソブテン（P I B）を含むブレンド（即ち、B A S F A k t i e n g e s e 1 1 s c h a f t のO p p a n o l（登録商標）B 1 5 0）を使用することができる。

【0 0 2 0】

ポリオレフィンの割合が減少するに連れて、発泡剤を保持するための能力は有意に増加する。これは発泡性の熱可塑性ポリマー粒子の貯蔵安定性及び生産加工性を有意に改良する。ポリマーB）として4～20質量%のポリオレフィンで、より長い貯蔵期間を有する発泡性の熱可塑性ポリマー粒子が、そこから生産された粒子フォームの弾力性が弱められることなしに得られる。これは、例えば、25～35%のより低い圧縮永久歪み_{res}に反映される。

【0 0 2 1】

目的の方法で、求められる形態を設定するために、相溶化剤（成分C）がポリマー母材に対して通常0.1～10質量%、好ましくは3～8質量%の量で使用される。

【0 0 2 2】

相溶化剤はポリオレフィン豊富な相とポリスチレン豊富な相との間に改良された粘着性をもたらし、少量でも従来のE P S フォームと比較してそのフォームの弾力性を有意に改良する。ポリオレフィン豊富な相の領域の大きさの研究は、相溶化剤が界面張力を減少させることにより小さな溶滴を安定させることを示した。発泡剤を含む発泡性のポリスチレン／ポリエチレンの断面図の電子顕微鏡写真はポリスチレン母材中の分散されたポリエチレン領域を示している。

【0 0 2 3】

適切な相溶化剤は、例えば、水素化又は非水素化スチレン-ブタジエン又はスチレン-イソブレンブロック共重合体である。全体のジエン含有量は好ましくは20～60質量%、特に好ましくは30～50質量%であり、そしてそれゆえに全体のスチレン含有量は、好ましくは40～80質量%、特に好ましくは50～70質量%である。

【0 0 2 4】

少なくとも二種のポリスチレンブロックSと少なくとも一種のスチレン-ブタジエン共重合体ブロックS/Bとを含む適切なスチレン-ブタジエンブロック共重合体は、例えば、E P - A 0 6 5 4 4 8 8に記載されているような、星形の分岐したブロック共重合体である。

【0 0 2 5】

さらに適切な相溶化剤は、W O 0 0 / 5 8 3 8 0に記載されているように、ビニル芳香族モノマーを含む少なくとも一種のランダムな柔らかいブロックB/Sと共に、少なくともお互いにビニル芳香族モノマーを含む二種の硬いブロックS1及びS2を有するブロック共重合体であり、そして全体のブロック共重合体に対して硬いブロックの割合が40質量%を超える、かつ柔らかいブロックB/Sの1,2-ビニル含量が20質量%を下回るとともに、ジエンがそれらの間に位置する。

【0 0 2 6】

また、二つのSブロックの間に位置する任意のスチレン/ブタジエン分布を有する一以上の(S/B)_{random}ブロックを持つS-(S/B)-S一般構造の直鎖スチレン-ブタジエンブロック共重合体が相溶化剤として適切である。そのようなブロック共重合体は、例えばW O 9 5 / 3 5 3 3 5又はW O 9 7 / 4 0 0 7 9に記載されるように、極性共溶媒又はカリウム塩が添加された無極性溶媒中でアニオン重合により得ることができる。

【0 0 2 7】

本発明の目的のためのビニル含量は、ジエン単位の1,2,1,4-cis及び1,4-trans結合の合計に対する1,2結合の相対割合である。スチレン-ブタジエン共重合体ブロック(S/B)の1,2-ビニル含量は、好ましくは20%より下であり、特に10～18%、特に好ましくは12～16%である。

【0 0 2 8】

好ましくは20～60質量%のブタジエン含量、さらに好ましくは30～50質量%の

10

20

30

40

50

ブタジエン含量を有する、水素化又は非水素化することができるスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)3ブロック共重合体が相溶化剤として提供される。これらは、例えば、Styroflex(登録商標)2G66、Styrolux(登録商標)3G55、Styroclear(登録商標)GH62、Kraton(登録商標)D1101、Kraton(登録商標)G1650、Kraton(登録商標)D1155、Tuftec(登録商標)H1043、又はEuropren(登録商標)SOL6414という商品名で市販されている。これらはBブロックとSブロックの間にはっきりとした移行を有するSBSブロック共重合体である。相溶性の改良がブタジエンブロックの水素化、即ち、Kraton(登録商標)Gグレードによりさらに達成することができる。

【0029】

10

さらに、添加剤、核形成剤、可塑剤、難燃剤、可溶性及び不溶性の無機及び/又は有機染料及び顔料、充填剤、又は共発泡剤を、ドメイン形成とその結果のフォーム構造を損なわない量で多相高分子混合物に添加することができる。造核剤又は核形成剤として、付加的に、例えば、ポリオレフィンワックス又はタルクを、ポリマーA)~C)に対して0~5質量%の量で、好ましくは0.5~3質量%の量で添加することができる。

【0030】

20

発泡剤(工程bの成分D))としては、好ましくはA)~C)のポリマー混合物に対して1~15質量%の、より好ましくは3~10質量%の、C₃-C₈-炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、又はハロゲン化炭化水素のような物理的な発泡剤が使用される。好ましくは、イソブタン、n-ブタン、イソペンタン、n-ペンタン、又はイソヘキサンが使用される。

【0031】

適切な共発泡剤はドメインを形成する相に溶解性の低い選択性を有するものであり、例えば、CO₂、N₂、フッ素化炭化水素、又は貴ガスのようなガスである。これらは好ましくはポリマー混合物に対して0~10質量%の量で使用される。

【0032】

30

工程a)でポリマー混合物を製造するために、連続相を形成する熱可塑性ポリマーA)、例えばポリスチレンが、2軸押出機中で溶解され、そして分散相を形成するポリマーB)と混合され、そしてもし適切であれば、相溶化剤C)と混合され、そしてポリマー溶融液はその後一以上の静的(static)及び/又は動的(dynamic)混合素子を通して運搬され、そして工程b)で発泡剤に含浸されるという連続工程が提供されることが特に好ましい。発泡剤を含んだその溶融液はその後適切な押出型を通して押し出すことができ、フォームボード、押出成形品、又は粒子を提供するために切断することができる。

【0033】

また、押出型から出てくるその溶融液は、水中ペレット化(UWP)によって発泡性ポリマー粒子又は選ばれる範囲で部分的に発泡したポリマー粒子を提供するために、直接切断することができる。UWPの水浴中の適切な背圧及び適切な温度の設定がこのようにフォーム粒子の目標とした製造を可能にしている。

【0034】

40

発泡性ポリマー粒子を製造するために、水中ペレット化は一般的に1.5~10バールの圧力下で実施される。押出型のプレートは一般的に多数を孔を有する多数の入れ子構造を有する。0.2~1mmの孔径で、0.5~1.5mm、0.8mmの好ましい平均粒子径を有する発泡性ポリマー粒子が得られる。狭い粒子サイズ分布と0.6~0.8mmの平均粒子径を有する発泡性ポリマー粒子が、成形品が精密に組み立てられた形状を持つ際、自動成形機への良好な充填をもたらす。さらに、少ない量の割れ目を有する良好な成形品の表面が成し遂げられる。

【0035】

得られる円形又は橢円形の粒子は好ましくは0.2~10mmの直径で発泡される。それらのかさ密度は好ましくは10~100g/lである。

【0036】

50

工程 a) で製造されたポリマー混合物の分散相の平均直径は好ましくは 1 ~ 2 0 0 0 nm であり、より好ましくは 1 0 0 ~ 1 5 0 0 nm である。

【 0 0 3 7 】

工程 a) の好ましいポリマー混合物は、

A) 4 5 ~ 9 8 . 9 質量 % 、特に 5 5 ~ 8 9 . 9 質量 % のスチレンポリマー、特にポリスチレン、

B) 1 ~ 4 5 質量 % 、特に 4 ~ 3 7 質量 % のポリオレフィン、特にポリエチレン、及び、

C) 0 . 1 ~ 1 0 質量 % 、特に 3 ~ 8 質量 % の水素化又は非水素化スチレン - ブタジエンブロック共重合体、

を混合することにより製造される。

10

【 0 0 3 8 】

また、本発明は工程 b) で中間生成物として得ることができる発泡性の熱可塑性ポリマー粒子であって、

A) 4 5 ~ 9 8 . 9 質量 % 、特に 5 5 ~ 8 9 . 9 質量 % のスチレンポリマー、特にポリスチレン、

B) 1 ~ 4 5 質量 % 、特に 4 ~ 3 7 質量 % のポリオレフィン、特にポリエチレン、及び、

C) 0 . 1 ~ 1 0 質量 % 、特に 1 ~ 8 質量 % の水素化又は非水素化スチレン - ブタジエンブロック共重合体（但し、前記 A) ~ C) までの合計を 1 0 0 質量 % とする）であって、そして更に、

D) ポリマー母材に対して 1 ~ 1 5 質量 % 、特に 3 ~ 1 0 質量 % の発泡剤、

E) 0 ~ 5 % 、好ましくは 0 . 3 ~ 3 質量 % の核形成剤、

を含むポリマー母材を含む発泡性の熱可塑性ポリマー粒子を提供する。

20

【 0 0 3 9 】

加工性を改良するために、発泡性の熱可塑性ポリマー粒子の完成品はグリセロールエステル、帯電防止剤、又はアンチケーリング剤で被覆することができる。

【 0 0 4 0 】

成形品を製造するために予備発泡されたフォームビーズの融合及びその結果としての機械的特性は改良され、特に、グリセリルステアレートで発泡性ポリマー粒子を被覆することによって改良される。5 0 ~ 1 0 0 質量 % のグリセリルトリステアレート (G T S) 、0 ~ 5 0 質量 % のグリセリルモノステアレート (G M S) 、及び 0 ~ 2 0 質量 % のシリカを含むコーティングを使用することが特に好ましい。

30

【 0 0 4 1 】

本発明の発泡性の熱可塑性ポリマー粒子は、8 ~ 2 0 0 k g / m³ 、好ましくは 1 0 ~ 5 0 k g / m³ の密度を有するフォーム粒子を製造するために、熱風又は蒸気により予備発泡することができ、そしてその後フォーム成形品を製造するために密閉成形型の中で融合することができる。

【 実施例 】

【 0 0 4 2 】

実施例

出発物質 :

40

成分 A : B A S F S E のポリスチレン P S 1 5 8 K

成分 B : ポリエチレン

B 1 : P E - L L D (L L 1 2 0 1 X V , E x x o n M o b i l , 密度 = 0 . 9 2 5 g / l , M V I = 0 . 7 g / 1 0 m i n , 融点 = 1 2 3)

B 2 : P E - L L D (L L 1 0 0 1 X V , E x x o n M o b i l , 密度 = 0 . 9 1 8 g / l , M V I = 1 . 0 g / 1 0 m i n , 融点 = 1 2 0)

成分 C :

C : S t y r o l u x (登録商標) 3 G 5 5 , B A S F S E のスチレン - ブタジエンブロック共重合体

成分 D : 発泡剤 : p e n t a n e S (2 0 % のイソペンタン、8 0 % の n - ペンタン)

50

核形成剤：タルク (H P 3 2 0 , O m y a c a r b)

【 0 0 4 3 】

実施例 1

22 質量 % の L L D P E (L L 1 2 0 1 X V , E x x o n M o b i l) を 69.6 質量 % のポリスチレン (P S 1 5 8 K , B A S F) 、及び 4 質量 % の S B S ブロック共重合体 (S t y r o l u x (登録商標) 3 G 5 5 , B A S F) と共に、220 ~ 240 で L e i t r i t z の 2 軸押出機 Z S K 1 8 中で溶解した。その後、ポリマー溶融液にポリマー母材に対して 8 質量 % の s - p e n t a n e を流し込んだ。それから、ポリマー溶融液を二種のスタティックミキサ中で均質化し、そして 180 に冷却した。ポリマー母材に対して 2.2 質量 % のタルク (H P 3 2 0 , O m y a c a r b) を、2.2 質量 % のポリスチレン P S 1 5 8 K と共にマスター・バッチの形で、発泡剤を含んだ主な溶融液流にサイド押出機を介して添加した。二つのさらなるスタティックミキサを介した均質化の後、溶融液を加熱した穿孔を有するプレート (4 つの孔のは直径 0.65 mm であり、280 の温度の穿孔を有するプレート) を通して押し出した。ポリマーのより糸状物を、発泡剤を含んだ、狭い粒子径分布 ($d' = 1.2 \text{ mm}$) を有する小さいペレットを提供するために水中ペレット化 (水中圧力 = 12 バール、水温 = 45) により切断した。

10

【 0 0 4 4 】

発泡剤を含むペレットを、E P S 予備発泡体中で低い密度 (15 - 25 g / l) を有するフォームビーズを提供するために予備発泡し、そして成形品を製造するために自動 E P S 成形機で、0.7 - 1.1 バールのゲージ圧で製造した。

20

【 0 0 4 5 】

実施例 2、3、及び比較試験

表 1 で示された質量 % 構成を有する発泡性の熱可塑性混合物を実施例 1 と類似の方法により製造した。予備発泡後のフォーム粒子の密度及び気泡数を表 2 に示す。

30

【 0 0 4 6 】

小さいペレットの発泡剤含量を、製造直後、及び室温大気圧下での 7 日間のろ紙上での保管後で、G C 分析により決定した。

30

【 0 0 4 7 】

そのフォームの弾力性を確認するために、様々な機械的な測定を成形品に対して実施した。表 3 は、I S O 3 3 8 6 - 1 により 75 % 変形時のシングルヒステリシスとして測定されるそのフォーム成形品の圧縮永久歪み ϵ_{res} を示している。圧縮永久歪み ϵ_{res} は、75 % 変形の後に元の高さから変形したボディの高さが減少したその割合である。本発明による実施例では、圧縮後の非常に高い回復から見ることができるように、純粋な E P S と比較して有意な弾力性が観察された。

30

【 0 0 4 8 】

透過型電子顕微鏡 (T E M) が、弾力性に貢献するナノセル性の気泡壁及び支柱 (図 2) を伴う気泡構造 (図 1) を明らかにしている。細孔はほぼ 200 ~ 500 nm 程度の大きさを有し、発泡剤を含んだ小さいペレットの P E 領域に相当する。

30

【 0 0 4 9 】

【表1】

表1：発泡性の熱可塑性混合物の（質量%の）構成

	比較試験	実施例1	実施例2	実施例3
PS 158K	97.8	71.8	59.8	46.8
PE		22	33	44
3G55		4	6	8
タルク	2.2	2.2	2.2	2.2
発泡剤含量 (s-pentane)	6.8	6.5	6.5	8.2
7日後の発泡剤含量 (s-pentane)	5.7	4.8	4	3

10

20

【0050】

【表2】

表2：フォーム粒子の特性

20

	比較試験	実施例1	実施例2	実施例3
密度 [kg/m ³]	18	18	23	26
気泡数 [1/mm]	11.6	4.5	6.0	6.8

【0051】

【表3】

表3：75%変形時のフォーム成形品の圧縮永久歪み ϵ_{res}

30

製造圧力	比較試験	実施例1	実施例2	実施例3
0.8 バール	60	23	32	
0.9 バール	59	26	33	
1.0 バール	58	28	49	
1.1 バール	60	60	55	55

40

【0052】

実施例4及び5

フォーム粒子の融合を改良するために、0.3質量%のコーティング剤をレーディグミキサー(Loedige Mixer)中で実施例1由来の発泡剤を含むそのペレットの表面に適用した。4時間の貯蔵の後で、実施例1にあるように発泡剤を含む被覆ペレットを予備発泡し、成形品を形成するために融合した。

【0053】

コーティング成分として、グリセリルトリステアレート(GTS)を実施例4で使用し、60質量%のGTS、30質量%のグリセリルモノステアレート(GMS)、及び10質量%のシリカの混合物を実施例5で使用した。コーティング剤は成形品を製造するための予備発泡フォームビーズの融合にプラスの効果を有した。実施例4及び5で得られた成

50

形品の曲げ強度は、実施例 1 の被覆されていないペレットから得られた成形品の 150 kPa と比較して、それぞれ 220 及び 227 kPa に増加させることができた。

【0054】

実施例 6 ~ 12

成分 A ~ C を、Leitritz の 2 軸押出機 ZSK18 中で 220 ~ 240 / 130 バールの条件下で溶解した。8 質量部の pentane S (20 % のイソペンタン、80 % の n - ペンタン) をその後発泡剤としてポリマー溶融液中に注入し、そして 2 種のスタティックミキサを用いてポリマー溶融液中に均質に混和した。その温度はその後冷却器を介して 180 ~ 185 に下げられた。核成形剤として 2.2 質量部のタルク (HP 320, Omyacarb) を、50 質量 % のポリスチレンマスター バッチの形で、サイド押出機を通して発泡剤を含んだ主な溶融液流中に量り入れた。2 種のさらなるスタティックミキサを用いた均質化の後で、その溶融液を穿孔を有する加熱されたプレート (直径 0.65 mm の 4 つの穿孔を有し、280 に加熱されたプレート) を通して 4 kg / h で押し出した。ポリマーのより糸状物を、発泡剤を含み且つ狭い粒子サイズ分布 ($d' = 1.1 \text{ mm}$) を有する小さいペレットを提供するために、水中ペレット化により切断した。成分 A ~ C の質量割合を表 4 に示す。

【0055】

実施例 13

Leitritz の 2 軸押出機 ZE40 中で、成分 A ~ C を 240 ~ 260 / 140 バールで溶解し、2.2 質量部の核成形剤としてのタルク (HP 320, Omyacarb) と混合した。その後、8 質量部の pentane S (20 質量 % のイソペンタン、80 質量 % の n - ペンタン) を発泡剤としてポリマー溶融液中に注入し、2 種のスタティックミキサを用いてポリマー溶融液中に均質的に組み込んだ。その後、温度を冷却器を介して 180 ~ 195 に減少させた。2 種のさらなるスタティックミキサを用いたさらなる均質化の後で、ポリマー溶融液を 240 ~ 260 に維持された穿孔を有するプレート (7 つの入れ子構造を伴う 0.6 mm の孔径 × 7 個の孔、又は 7 つの入れ子構造を伴う 0.4 mm の孔径 × 10 個の孔) を通して 50 kg / h 及び 200 ~ 220 バールで押し付けた。そのポリマーのより糸状物を、発泡剤を含み、且つ狭い粒子分布 (直径 0.6 mm の孔では $d' = 1.1 \text{ mm}$ であり、直径 0.4 mm の孔では $d' = 0.8 \text{ mm}$ である) を有するミニペレットを提供するために、水中ペレット化により切断した。成分 A ~ C の質量割合は表 4 に示す。

【0056】

発泡剤を含むペレットを EPPS 予備発泡体中で低い密度 (15 ~ 25 g / l) を有するフォームビーズを提供するために予備発泡し、成形品を製造するために自動 EPPS 成形機中で、0.7 ~ 1.1 バールのゲージ圧で製造した。

【0057】

フォームの弾力性を確認するために、様々な機械的な測定を成形品に行った。表 4 は ISO 3386-1 により 75 % 変形時のシングルヒステリシス (前進速度 = 5 mm / min) として測定されたそのフォーム成形品の圧縮永久歪み ϵ_{res} を示している。圧縮永久歪み ϵ_{res} は、75 % 変形後に元の高さから変形したボディの高さが減少した割合である。本発明による実施例では、圧縮後の非常に高い回復から理解できるように、純粋な EPPS と比較して有意な弾力性が観察されている。

【0058】

透過型電子顕微鏡 (TEM) は発泡後のフォームの弾力性に貢献する発泡剤を含むミニペレット中のポリエチレンの分散分布を示している。発泡剤を含むミニペレットの PE 領域は約 200 ~ 1000 nm の大きさを有する。

【0059】

70 質量 % のグリセリルトリステアレート (GTS) と 30 質量 % のグリセリルモノステアレート (GMS) をコーティング成分として使用した。コーティング剤は成形品を製造するための予備発泡したフォームビーズの融合にプラスの効果を有した。成形品の曲げ

10

20

30

40

50

強度は被覆されていないペレットから得られた成形品の 150 kPa と比較して 250 又は 310 kPa へと増加させることができた。

【0060】

0.8 mm の小さい粒子サイズは、離型時間及びその手段の充填性能に関して、成形品を製造するための加工性の改良を示した。更に、その成形品の表面は 1.1 mm の直径を有する粒子の場合より均質となった。

【0061】

【表 4】

表 4 : 発泡性のポリマー粒子 (EPS) の構成の質量割合及びフォーム

成形品の特性

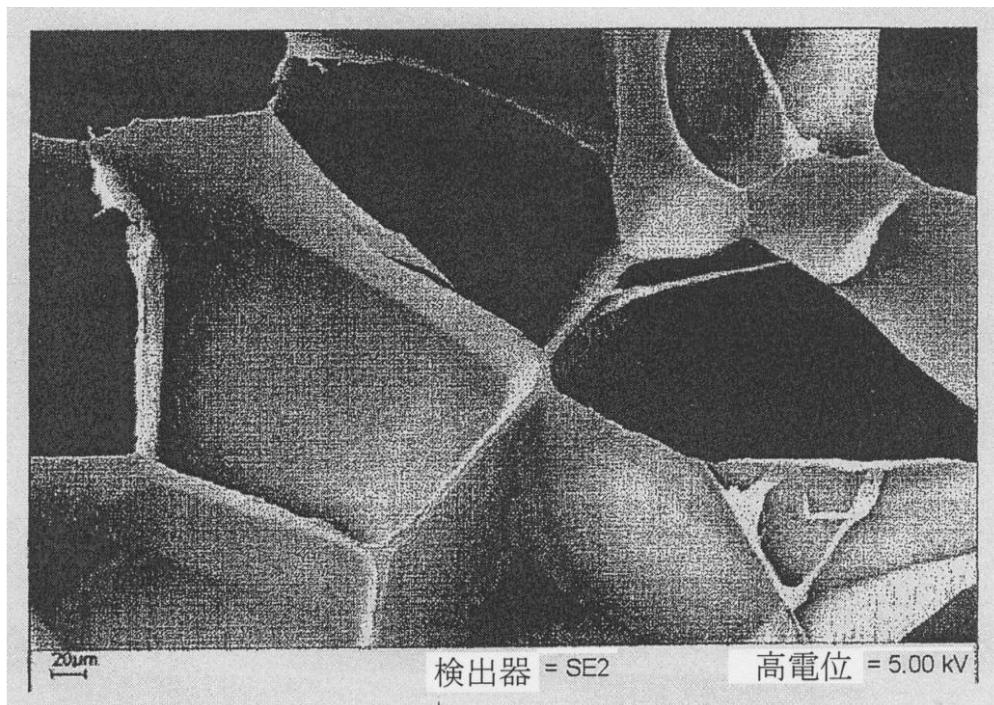
実施例	6	7	8	9	10	11	12	13
発泡性粒子の構成								
成分 A)	48	61	74	76.9	89.2	93	95.2	76.9
成分 B1)	44	33	22	19.6	9.1	6.2	4.1	
成分 B2)								19.6
成分 C)	8	6	4	3.5	1.7	1	0.8	3.5
フォーム成形品の特性								
フォーム密度 [g/l]	27.5	25.3	20.2	20.0	19.9	20.1	20.4	20.1
最小密度 [g/l]	23.9	21.7	16.7	17.0	15.5	15.0	14.5	17.0
圧縮強度 10% [kPa]	84	97	97	96	98	93	93	91
曲げ強度 [kPa]	180	230	223	261	230	226	236	296
曲げ仕事量 [Nm]	2.1	5.8	3.4	3.9	3.7	3.2	2.8	4.0
圧縮永久歪み [%]	55	44	28	30	31	28	29	31

10

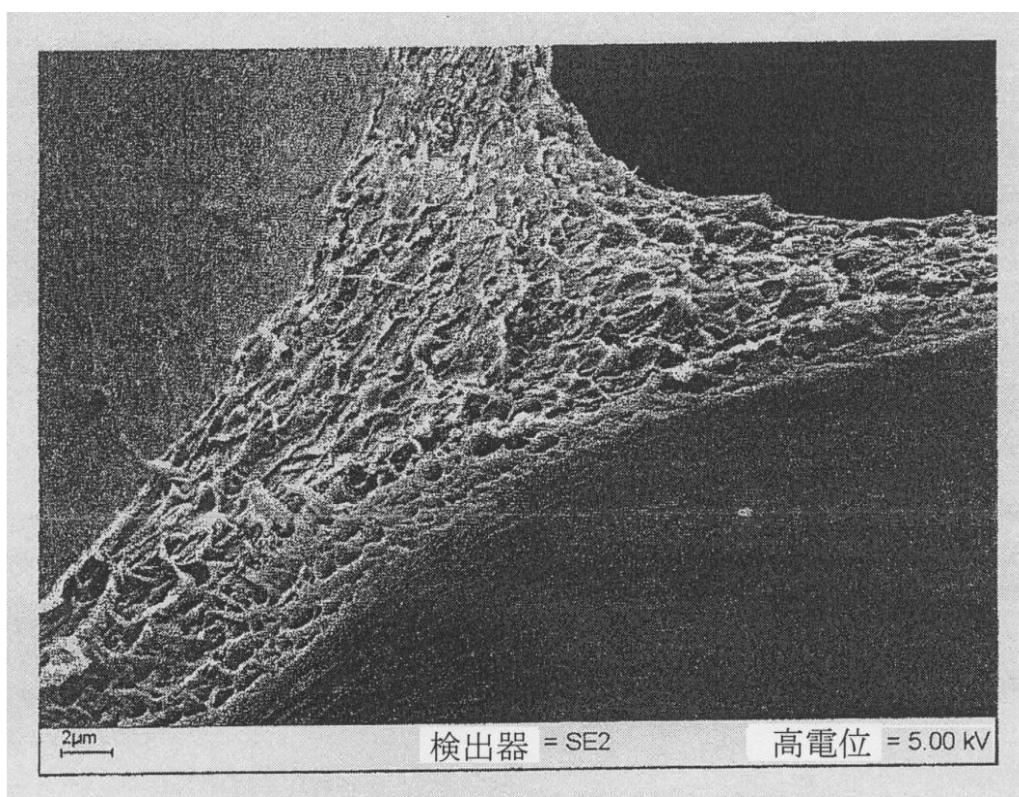
20

30

【図1】



【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/002774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J9/00 C08J9/16 C08J9/18		
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) 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, 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 0 682 079 A (BASF AG [DE] BASF AG) 15 November 1995 (1995-11-15) claims 1,4; examples 1,2	5
A	WO 02/14424 A (DOW CHEMICAL CO [US]; CHAUDHARY BHARAT I [US]; HOOD LAWRENCE S [US]; B) 21 February 2002 (2002-02-21) the whole document	1-11
A	WO 2005/092959 A (BASF AG [DE]; ALLMENDINGER MARKUS [DE]; GUERIN MOREIRA ANDRE [DE]; SCH) 6 October 2005 (2005-10-06) cited in the application the whole document	1-11
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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		
Date of the actual completion of the international search 23 July 2008		Date of mailing of the International search report 01/08/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Puttins, Udo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/002774

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/056652 A (BASF AG [DE]; HAHN KLAUS [DE]; EHRMANN GERD [DE]; RUCH JOACHIM [DE]; A) 23 June 2005 (2005-06-23) cited in the application the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/002774

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0682079	A 15-11-1995	CA	2149002 A1	14-11-1995
		DE	4416852 A1	16-11-1995
		JP	8059878 A	05-03-1996
		US	5496864 A	05-03-1996
WO 0214424	A 21-02-2002	AU	8127001 A	25-02-2002
WO 2005092959	A 06-10-2005	EP	1732975 A1	20-12-2006
WO 2005056652	A 23-06-2005	BR	PI0417383 A	10-04-2007
		CN	1890307 A	03-01-2007
		DE	10358801 A1	14-07-2005
		EP	1694753 A1	30-08-2006
		KR	20060109981 A	23-10-2006
		MX	PA06006088 A	11-08-2006
		US	2007112081 A1	17-05-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/002774

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J9/00 C08J9/16 C08J9/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J
--

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gattungen fallen
--

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 682 079 A (BASF AG [DE] BASF AG) 15. November 1995 (1995-11-15) Ansprüche 1,4; Beispiele 1,2	5
A	WO 02/14424 A (DOW CHEMICAL CO [US]; CHAUDHARY BHARAT I [US]; HOOD LAWRENCE S [US]; B) 21. Februar 2002 (2002-02-21) das ganze Dokument	1-11
A	WO 2005/092959 A (BASF AG [DE]; ALLMENDINGER MARKUS [DE]; GUERIN MOREIRA ANDRE [DE]; SCH) 6. Oktober 2005 (2005-10-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
---	--

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geziignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *W* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *E* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
23. Juli 2008	01/08/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Puttins, Udo

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002774

C. (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/056652 A (BASF AG [DE]; HAHN KLAUS [DE]; EHRMANN GERD [DE]; RUCH JOACHIM [DE]; A) 23. Juni 2005 (2005-06-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/002774

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0682079	A	15-11-1995	CA DE JP US	2149002 A1 4416852 A1 8059878 A 5496864 A	14-11-1995 16-11-1995 05-03-1996 05-03-1996
WO 02144424	A	21-02-2002	AU	8127001 A	25-02-2002
WO 2005092959	A	06-10-2005	EP	1732975 A1	20-12-2006
WO 2005056652	A	23-06-2005	BR CN DE EP KR MX US	PI0417383 A 1890307 A 10358801 A1 1694753 A1 20060109981 A PA06006088 A 2007112081 A1	10-04-2007 03-01-2007 14-07-2005 30-08-2006 23-10-2006 11-08-2006 17-05-2007

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,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,
BZ,CA,CH,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,IS,JP,KE,K
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ハーン, クラウス

ドイツ、6 7 2 8 1、キルヒハイム、イム、ビュゲン、9

(72)発明者 グレセル, ゲオルク

ドイツ、6 7 0 6 3、ルートヴィッヒスハーフェン、シュテルンシュトラーセ、4 0

(72)発明者 ロンゴ, ダニエラ

ドイツ、5 3 7 2 1、ズィークブルク、ボナー、シュトラーセ、4 7

(72)発明者 アスマン, イエンス

ドイツ、6 8 1 6 5、マンハイム、フーゴ - ヴォルフ - シュトラーセ、6

(72)発明者 ギートル, アンドレアス

ドイツ、6 8 1 6 5、マンハイム、クラインフェルトシュトラーセ、2 0

F ターム(参考) 4F074 AA16 AA32A AA98 BA39 CA32 CA38 CC04X CC04Y CC22X DA02

DA03 DA08

4J002 BB03X BB05X BB06X BB07X BB12X BC03W BC05W BC06W BN15W BP01Y