

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4382500号
(P4382500)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 L 83/04 (2006.01)
B 2 9 C 33/02 (2006.01)
B 2 9 C 33/38 (2006.01)
B 2 9 C 35/02 (2006.01)
C O 8 K 5/00 (2006.01)

C O 8 L 83/04
 B 2 9 C 33/02
 B 2 9 C 33/38
 B 2 9 C 35/02
 C O 8 K 5/00

請求項の数 31 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-584176 (P2003-584176)
 (86) (22) 出願日 平成15年4月11日(2003.4.11)
 (65) 公表番号 特表2005-527671 (P2005-527671A)
 (43) 公表日 平成17年9月15日(2005.9.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2003/001151
 (87) 国際公開番号 W02003/087227
 (87) 国際公開日 平成15年10月23日(2003.10.23)
 審査請求日 平成16年10月25日(2004.10.25)
 (31) 優先権主張番号 02/04633
 (32) 優先日 平成14年4月12日(2002.4.12)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (31) 優先権主張番号 02/14757
 (32) 優先日 平成14年11月25日(2002.11.25)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 390023135
 ロディア・シミ
 フランス国92512ブローニュビランク
 ール・セデックス、ケ・アルフォンス・ル
 ・ガロ26
 (74) 代理人 100067817
 弁理士 倉内 基弘
 (74) 代理人 100126527
 弁理士 遠藤 朱砂
 (74) 代理人 100130465
 弁理士 吉田 匠
 (74) 代理人 100129333
 弁理士 中島 拓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤの成形／離型用の、水素を放出しないシロキサンをベースとする組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の成分：

(a) 25°C で $5 \times 10^{-2} \sim 30 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の動力学粘度を有し且つ線状単独重合体又は共重合体からなる、潤滑性を有する少なくとも1種の非反応性線状ポリオルガノシロキサンオイル

(ここで、該ポリオルガノシロキサンにおいて、1分子につき、珪素原子に結合する互いに同一又は異なる1価の有機置換基がアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリーレン及びアリールアルキレン基から選択される)と、

(a') 1分子当たり少なくとも2個のOH基を含有し且つ 25°C で $5 \times 10^{-2} \sim 200000$ の範囲の動力学粘度を有する少なくとも1種の反応性線状ポリオルガノシロキサンオイルと、

(b) 縮合性ヒドロキシル置換基を保持し、しかも0.1～10重量%のヒドロキシ置換基含有量を有し、且つ、式： $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}(\text{M})$ 、 $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}(\text{D})$ 、 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}(\text{T})$ 及び $\text{SiO}_{4/2}(\text{Q})$ (式中、 R^1 は1価の有機置換基を表し、ここで、珪素原子に対する有機基 R^1 の1分子当たりの平均数は1～2である)から選択される少なくとも2個の異なるシロキシル単位であってそれらの単位の少なくとも1個がT又はQ単位であるものを含有する、少なくとも1種のポリオルガノシロキサン樹脂と、

(c) 該ポリオルガノシロキサン樹脂(b)と反応し得る少なくとも2種の官能基を含む、シリコーン相に可溶の少なくとも1種の架橋剤と、

10

20

- (d)該成分(b)と該成分(c)との反応を触媒できる少なくとも1種の縮合触媒と、
 (e)少なくとも1種の界面活性剤と、
 (f)水と

を含む、シロキサンを主体とし且つ水素を放出しない水中油型エマルジョン状の組成物であって、

該界面活性剤及び水の量が水中油型エマルジョンを生じさせるのに十分なものであり、該成分(a)/(a')重量比が0.1~1.0の範囲内にあり、しかも

成分(a)、(a')、(b)及び(c)が乳化前に互いに混合された、

シロキサンを主体とし且つ水素を放出しない水中油型エマルジョン状組成物。

【請求項2】

10

オイル(a)が、1分子当たり少なくとも1%のアリール、アルキルアリーレン及び/又はアリールアルキレン基を含有することを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

成分(a)+(a')+(b)+(c)+(d)の合計の100重量部当たり、

- ・成分(a)+(a')の合計を55~98.85重量部、
- ・成分(b)を1~30重量部、
- ・成分(c)を0.1~1.0重量部、
- ・成分(d)を0.05~5重量部

含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

20

オイル(a)が、線状ポリオルガノシロキサンであって、

- ・そのそれぞれの鎖にわたって、
- ・随意として式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $R^2R^3SiO_{2/2}$ の単位からなり、
- ・随意として式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $(R^3)_2SiO_{2/2}$ の単位からなり、又は
- ・随意として式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $R^2R^3SiO_{2/2}$ の単位及び式： $(R^3)_2SiO_{2/2}$ の単位からなり、且つ、

- ・そのそれぞれの鎖の末端で式： $(R^4)_3SiO_{1/2}$ の単位でブロックされたもの

[式中、基 R^4 は同一又は異なり、そして基 R^2 及び R^3 から選択され、ここで、

30

前記の様々なシロキシル単位の1価の有機置換基である基 R^2 及び R^3 は、次の定義：

- ・基 R^2 は互いに同一又は異なり、そして線状又は分岐 $C_1\sim C_6$ アルキル基、 $C_3\sim C_8$ シクロアルキル基及び線状又は分岐 $C_2\sim C_8$ アルケニル基から選択され、

- ・基 R^3 は互いに同一又は異なり、そして $C_6\sim C_{10}$ アリール基、 $C_6\sim C_{15}$ アルキルアリーレン基、 $C_6\sim C_{15}$ アリールアルキレン基から選択される

を有し、しかも

置換基 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも1% (数で表す) が芳香族基 R^3 である]

を含むことを特徴とする、請求項1、2又は3に記載の組成物。

【請求項5】

40

オイル(a)が、線状ポリオルガノシロキサンであって、

- ・そのそれぞれの鎖にわたって、
- ・式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $R^2R^3SiO_{2/2}$ の単位からなり、又は
- ・式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $(R^3)_2SiO_{2/2}$ の単位からなり、且つ
- ・そのそれぞれの鎖の末端で式： $(R^2)_3SiO_{1/2}$ の単位によってブロックされたもの

[式中、 R^2 及び R^3 は、次の定義：

- ・ R^2 基は互いに同一又は異なり、そしてメチル、エチル、プロピル及びイソプロピル基から選択され、

- ・ R^3 基は互いに同一又は異なり、そしてフェニル、トリル及びベンジル基から選択される

を有し、しかも

50

該置換基 R^2 及び R^3 の少なくとも 1 % (数で表す) がフェニル、トリル及び／又はベンジル基である]

を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

オイル(a)が、1 分子当たり少なくとも 0.04 に等しい芳香族置換基 R^3 / Si 比(数で表す)を有する線状ポリオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項 5 に記載の組成物。

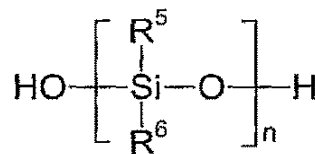
【請求項 7】

オイル(a')が、線状又は分岐アルキル基、線状又は分岐アルケニル基、シクロアルキル又はシクロアルケニル基、シクロアルキルアルキレン又はシクロアルケニルアルキレン基から選択される有機置換基であって随意として -OH 及び／又はアミノ及び／又はハロゲン及び／又はシアノ基で置換されたものを有する線状ポリオルガノシロキサンオイルであることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

オイル(a')が次式：

【化 1】



(式中、 n は 10 以上の整数であり、 R^5 及び R^6 は同一又は異なり、そして $(C_1 \sim C_6)$ アルキル、 $(C_3 \sim C_8)$ シクロアルキル、 $(C_2 \sim C_8)$ アルケニル、 $(C_5 \sim C_8)$ シクロアルケニルを表し、ここで、前記基のそれぞれは、ハロゲン原子又はシアノ残基で置換されていてよい)

に相当することを特徴とする、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

R^5 及び R^6 が独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロヘキシル、ビニル及び 3, 3-トリフルオルプロピルから選択され、これらの基の 80 % (数で表す) がメチル基であることを特徴とする、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

オイル(a')が α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンであることを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

オイル(a)及び／又はオイル(a')が 25℃ でオイル(a)については $5 \times 10^{-2} \sim 30$ Pa·s、そしてオイル(a')については 0.1～5 Pa·s の動力学粘度を有することを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

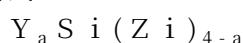
樹脂(b)が、少なくとも 20 重量% の T 単位を含み且つ 0.1～10 重量% の範囲のヒドロキシル基含有量を有するヒドロキシル化 DT 又は MD T 樹脂であることを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

樹脂(b)が 25℃ で 0.2～200 Pa·s の動力学粘度を有することを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 14】

成分(c)が次式：



[式中、

10

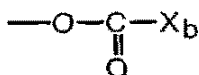
20

30

40

50

- ・ a は 0、1 又は 2 であり、
 - ・ Y は 1 価の有機基であり、
 - ・ Z_i は同一又は異なり、そして $-O X_a$ 、次式：
- 【化 2】



及び $-O-N=C X_1 X_2$ (ここで、 X_a 、 X_b 、 X_1 及び X_2 は独立して線状又は分岐 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり、ここで、 X_1 及び X_2 は更に水素を表してもよく、しかも X_a は随意として ($C_1 \sim C_3$) アルコキシで置換された基であるものとする) から選択される] の架橋剤であることを特徴とする、請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の組成物。 10

【請求項 15】

成分 (c) が式： $Y S i Z_3$ (式中、Y はアルキルであり、Z はアルコキシである) のアルキルトリアルコキシシランであることを特徴とする請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】

成分 (c) がオルガノトリアルコキシシラン、オルガノトリアシルオキシシラン、オルガノトリオキシモシラン及び珪酸テトラアルキルから選択されることを特徴とする請求項 14 に記載の組成物。 20

【請求項 17】

官能基 Fr (ここで、Fr は、随意として置換されたアミノ官能基、エポキシ官能基、随意として置換されたアクリロイル ($CH_2=CH-CO$) 官能基、随意として置換されたメタクリロイル ($CH_2=C(CH_3)-CO-$) 官能基、随意として置換されたウレイド ($NH_2-CO-NH-$) 官能基、随意として置換されたチオール官能基及びハロゲン原子から選択される) を有する少なくとも 1 個の有機基を保持するシランである水溶性架橋剤 (g) を、成分 (a) + (a') + (b) + (c) + (d) + (g) の合計の 100 重量部当たり 0.5 ～ 15 重量部の量で更に含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 18】

成分 (g) が式： $R_2 R_1 N-R_a-S i(OH)_3$ (式中、 R_a はアルキレンを表し、 R_1 及び R_2 は水素原子又はアルキル基を表す) を有することを特徴とする請求項 17 に記載の組成物。 30

【請求項 19】

スチレン・アクリル共重合体を更に含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 20】

40 ～ 95 重量%の水を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 21】

0.5 ～ 10 重量%の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の組成物。 40

【請求項 22】

成分 (a) / 成分 (a') 重量比が 1.5 ～ 10 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 23】

成分 (a) / 成分 (a') 重量比が 0.1 ～ 1 の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 24】

請求項 1 ～ 23 のいずれかに記載の組成物で被覆された物品。

【請求項 25】

請求項 2 4 に記載の物品を加熱することによって得られる物品。

【請求項 2 6】

請求項 1 ～ 2 3 のいずれかに記載の組成物で外部表面が被覆された、空気入り又は半空気入りタイヤを成形及び硬化させるための膨張式ゴムブラダー。

【請求項 2 7】

請求項 2 6 に記載のブラダーを 8 0 ～ 1 5 0 ℃の温度に加熱することによって得られ得る膨張式ゴムブラダー。

【請求項 2 8】

請求項 2 2 に記載の組成物で内部表面が被覆された、地面と接触するようになる外部トレッドを構成する構成部分を含む未加工の空気入り又は半空気入りタイヤ。

10

【請求項 2 9】

請求項 2 2 に記載の潤滑用組成物の、ある種の物品の潤滑のための使用。

【請求項 3 0】

請求項 2 2 に記載の潤滑用組成物の、空気入り又は半空気入りタイヤの成形及び硬化中に膨張式硬化用ブラダーを潤滑させるための使用。

【請求項 3 1】

請求項 2 3 に記載の組成物の、膨張式ブラダー上への結合プライマーとしての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

20

本発明は、空気入りタイヤの製造中の成形／離型を容易にするために、硬化用ブラダー及び／又は空気入り若しくは半空気入りタイヤに適用することを目的とするシリコンオイルエマルジョン状組成物に関する。

【0 0 0 2】

本発明は、特に、空気入り又は半空気入りタイヤの成形及び硬化中に使用される硬化用ブラダーを潤滑させるのに特に好適な潤滑用組成物としての用途に関する。

【0 0 0 3】

又、本発明は、結合プライマーとしての用途に関するものでもある。

【0 0 0 4】

又、本発明は、本発明に従う潤滑用組成物及び／又は結合プライマーで被覆された硬化用ブラダー並びに該潤滑用組成物で被覆された空気入り又は半空気入りタイヤに関するものでもある。

30

【0 0 0 5】

その特徴のうちの 2 つ以上によれば、本発明は、本発明の潤滑用組成物の製造方法及び該潤滑用組成物を硬化用ブラダーを潤滑させるために使用することに関する。

【背景技術】

【0 0 0 6】

車両用の空気入りゴムタイヤは、通常、未加工の又は未硬化及び未成形のトレッドを、該未加工トレッドが内部流体によって膨張し得るブラダーの手段によって型の表面に対して外側にプレスされる成形プレス内で成形及び硬化させることによって製造される。この方法により、未加工トレッドは、タイヤトレッドの模様及び側壁の形状を決める型の外部表面に対して成形される。このトレッドは、加熱により硬化する。一般に、ブラダーは、加温ガス、温水及び／蒸気のような流体(又、これは、硬化のための熱伝達にも関係する)によって与えられる内部圧力によって膨張する。次いで、このトレッドを型中で僅かに冷却させるが、この冷却は、時として冷水又は冷却水をブラダーに導入することによって高められる。次いで、型を解放し、ブラダーを内部流体の圧力を解放することによって収縮させ、そしてトレッドをトレッド型から取り出す。このトレッドを硬化させるためのブラダーの使用は斯界に周知である。

40

【0 0 0 7】

トレッドの完全な硬化前のブラダーの膨張段階中にブラダーの接触外部表面とトレッド

50

の内部表面との間に顕著な相対運動が生じることが認められる。同様に、トレッドが成形され且つ硬化した後のブラダーの収縮及び空気入りタイヤからの取り出し中にも、ブラダーの接触外部表面とトレッドの硬化内部表面との間に相当な相対運動が生じる。

【0008】

ブラダーとトレッドの内部表面との間に十分な潤滑が与えられていない場合には、このブラダーは、一般にねじれた状態になる傾向があり、これは型中でトレッドが変形し、そしてブラダー自体の表面が過度に摩耗し且つ艶がなくなる原因となる。又、ブラダーの表面は、トレッドの硬化後及びブラダーが収縮するトレッド硬化サイクルの一部分の間にトレッドの内部表面に貼り付く傾向もある。更に、ブラダーの表面とトレッドの表面との間に気泡が閉じこめられ、そしてこれは不十分な熱伝達によって生じるトレッド中の硬化不良の出現を促進させる。

10

【0009】

この理由のため、ブラダーの外部表面及び未加工又は未硬化トレッドの内部表面は、時として「ケーシングセメント」と呼ばれる好適な潤滑剤で被覆される。

【0010】

従来技術において多数の潤滑用組成物がこの効果のために提案されてきた。

【0011】

仏国特許第2494294号に記載された、主成分として、好ましくはヒドロキシル末端基を有する反応性ポリジメチルシロキサンと、好ましくはSi-H官能基を含む架橋剤と、随意として重縮合触媒とを含有する潤滑用組成物が知られている。

20

【0012】

Si-H官能基を有する架橋剤の例は、メチルヒドロゲノシラン、ジメチルヒドロゲノシラン及びポリメチルヒドロゲノシランである。このタイプの潤滑用組成物の不利益は、これらが貯蔵中に不安定であることである。実際に、この潤滑用組成物の輸送及び保管中に水素の放出に続きエマルジョンのクリーミングが観察される。従来技術の組成物の不安定性の原因となる水素の放出は、主としてSi-H官能基を有する成分の分解に起因する。

【0013】

従って、Si-H官能基を含まない成分からの潤滑用組成物であって、付随的に優れた耐久性、潤滑性及び弾性を有するものを製造することが非常に望ましい。欧州特許第635559号の主題である組成物は、これらの要件を部分的に満たすシロキサンベースの潤滑用組成物である。これらの組成物は、貯蔵中に水素を放出しない点で特に好適である。

30

【0014】

エマルジョンとして与えられるこれらの組成物は、主成分として、非反応性ポリジメチルシロキサンと、好ましくはヒドロキシル又はアルコキシ末端を有する反応性ポリジメチルシロキサンと、架橋剤とを含む。しかしながら、これらの耐久性は、空気入り又は半空気入りタイヤの製造において実際に使用するには不十分である。

【0015】

国際公開WO01/40417号には、次の成分：

- (a) 25℃でほぼ $5 \times 10^{-2} \sim 30 \times 10^2$ Pa・sの動力学粘度を有する、潤滑性の非反応性ポリオルガノシロキサンオイル、
- (b) 乳化前に、縮合性ヒドロキシル置換基と、次式： $(R^0)_3SiO_{1/2}(M)$ 、 $(R^0)_2SiO_{2/2}(D)$ 、 $R^0SiO_{3/2}(T)$ 及び $SiO_{4/2}(Q)$ (式中、 R^0 は1価の有機置換基を表し、ここで、シリコン原子に対する有機基 R^0 の1モル当たりの平均分子数は1～2である)の単位から選択される少なくとも2個の異なるシロキシル単位であってこれらの単位の少なくとも1個がT又はQ単位であるものとを有するポリオルガノシロキサン樹脂(該樹脂は、0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%のヒドロキシル置換基含有量を有する)、
- (c) ポリオルガノシロキサン樹脂(b)と反応し得る少なくとも2個の官能基を含む、シリコン相に可溶の架橋剤、

40

50

(d)成分(b)と成分(c)の反応を触媒できる縮合触媒、
(e)界面活性剤、及び
(f)水

を含む、シロキサンを主体とし且つ水素を放出しない水中油型エマルジョンの形の潤滑用組成物において、該組成物が、成分(a)+(b)+(c)+(d)の合計の100重量部当たり、成分(a)を5～95重量部、成分(b)を0.5～50重量部、成分(c)を0.1～20重量部、成分(d)を0.05～10重量部含む潤滑用組成物が記載されている。

【0016】

これらの組成物において、非反応性オイル(a)は、アルキル、アルケニル、アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、アラルキル及びアルキルアリールから選択される有機基を含有する線状単独重合体又は共重合体である。好ましいオイル(a)は、反復単位(CH_3)₂SiO_{2/2}を有し且つ末端に(CH_3)₃SiO_{1/2}単位を有する線状ポリジメチルシロキサンである。

【0017】

又、WO01/40417号は、この潤滑用組成物に、1分子当たり少なくとも2個のOH基を有し且つ25℃で $5 \times 10^{-2} \sim 30 \times 10^2$ Pa・sの動力学粘度を有する反応性線状ポリオルガノシロキサンオイルを添加することが可能であることも予測している。このときに、この反応性オイルは、潤滑用組成物の全重量に対して、非常に広範囲の値で、即ち0.5～30重量%、好ましくは1～10重量%の量で存在し得る。

【0018】

WO01/40417号に記載された線状のポリジメチルシロキサンベースの潤滑用組成物は、欧州特許第635559号についての改善をなす。しかしながら、これらの潤滑用組成物の滑り特性及び耐久性を更に改善させることが望ましい。

【0019】

慣例として、膨張式ブラダーは、ある種の潤滑用組成物でその外部表面(タイヤと接触するところ)を被覆される前に、いわゆるプライマー或いは結合プライマー組成物の一様な層を塗布することからなる予備処理に付され得る。

【0020】

又、使用される潤滑用組成物との良好な結合特性及び良好な相容性を有するプライマーを開発することも有用である。

【特許文献1】 仏国特許第2494294号明細書

【特許文献2】 欧州特許第635559号明細書

【特許文献3】 国際公開第01/40417号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

従って、本発明の目的は、水素を放出せず且つ更に優れた滑り特性及び耐久性を有する改善された潤滑用組成物であって、空気入り及び半空気入りタイヤの硬化中に使用されるブラダーを潤滑させるのに完全に適したものを提供することである。

【0022】

又、本発明の目的は、結合プライマーとして役立つ組成物を提供することでもある。

【課題を解決するための手段】

【0023】

一般に、本発明の主題は、シロキサンをベースとするシリコン水中油型エマルジョン状の組成物であって、水素を放出せず、且つ、空気入りタイヤの成形／離型において使用できるものである。より正確に言えば、この組成物は、次の成分(a)、(a')、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)：

(a)随意成分として、25℃で約 $5 \times 10^{-2} \sim 30 \times 10^2$ Pa・sの動力学粘度を有し且つ線状単独重合体又は共重合体からなる、潤滑性を有する少なくとも1種の反応性線状ポリオルガノシロキサンオイル

10

20

30

40

50

(ここで、該ポリオルガノシロキサンオイルにおいて、

・ 1 分子につき、珪素原子に結合する同一又は異なる 1 価の有機置換基がアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリーレン及びアリールアルキレン基から選択され、ここで、好ましくは、アリール、アルキルアリーレン及び／又はアリールアルキレン基が存在するものとし、

・ より好ましくは、1 分子につき、珪素原子に結合する該 1 価有機置換基の少なくとも 1 %又は 2 %、特に 5 ～ 50 %、好ましくは 8 ～ 35 % (数で表す) がアリール、アルキルアリーレン及びアリールアルキレン基である。)と、

(a') 1 分子当たり少なくとも 2 個の OH 基を含有し、且つ、25 °C で $5 \times 10^{-2} \sim 200000$ 、特に $5 \times 10^{-2} \sim 150000$ 、好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 30 \times 10^2$ Pa · s の範囲の動力学粘度を有する少なくとも 1 種の反応性線状ポリオルガノシロキサンオイルと、

10

(b) 縮合性ヒドロキシル置換基を有し、且つ、式: $(R^1)_3SiO_{1/2}(M)$ 、 $(R^1)_2SiO_{2/2}(D)$ 、 $R^1SiO_{3/2}(T)$ 及び $SiO_{4/2}(Q)$ (式中、 R^1 は 1 価の有機置換基を表し、ここで、珪素原子に対する有機基 R^1 の 1 分子当たりの平均数は 1 ～ 2 である。) の単位から選択される少なくとも 2 個の異なるシロキシル単位であってその少なくとも 1 個が T 又は Q 単位であるものを含有する少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサン樹脂 (ここで、該樹脂は、有利には 0.1 ～ 10 重量%、好ましくは 0.2 ～ 5 重量% のヒドロキシル置換基含有量を有するものとする) と、

(c) 該ポリオルガノシロキサン樹脂 (b) と反応し得る少なくとも 2 個の官能基を含む、シリコーン相に可溶の少なくとも 1 種の架橋剤と、

20

(d) 成分 (b) と成分 (c) の反応を触媒できる少なくとも 1 種の縮合触媒と、

(e) 少なくとも 1 種の界面活性剤と、

(f) 水と

を含み、ここで、

この界面活性剤及び水の量は、水中油型エマルジョンを生じさせるのに十分なものであり、

該成分 (a) / 成分 (a') 重量比は、0 ～ 10、特に 0 ～ 9 の範囲内にあり、しかも、成分 (a) 及び (a')、より一般的には (a)、(a')、(b) 及び (c) は、乳化前に互いに混合されるものとする。

30

【0024】

組成物が非反応性オイル (a) を殆ど又は全く含有しないときに、このものは、その支持材上での加熱及び架橋後に幾分結合プライマー特性を持つようになる。成分 (a) の量が比較的多い場合には、該組成物は潤滑性を持つようになる。理論に拘泥されることを望まないが、該組成物が支持材上で架橋した後に、該組成物は、架橋していないオイル (a) が十分な量で存在する結果として潤滑性を持つようになるのではないかと考えられる。一般に、0 ～ 1、特に 0 ～ 0.7 である (a) / (a') 比は結合プライマーを規定するが、1.5 ～ 10 である比はむしろ潤滑用組成物を規定すると推定される。1 ～ 1.5 の範囲は、小さいクリアカット特性に相当する。当業者であれば、場合に応じて、プライマー又は潤滑剤としての成形／離型活性において該特性を評価及び利用できる。

40

【0025】

第 1 の具体例によれば、組成物、特に潤滑用組成物は、その (a) / (a') 重量比が 1.5 ～ 10、特に 1.5 ～ 9、好ましくは 2 ～ 6、より好ましくは 3 ～ 5、更に好ましくは 3.5 ～ 4.5 の範囲内にあるようなものである。

【0026】

エマルジョンの成分 (a)、(a')、(b)、(c)、(d) 及び (e) は、それらの初期の化学構造を基準にして定義される (即ち、乳化前にこれらのものを特徴付ける)。これらのものがいったん水性媒体中に置かれたならば、これらの構造は、おそらく加水分解及び縮合反応の結果として非常に変性すると思われる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0027】

本発明において、表現「動力学粘度」とは、所定の温度で、ある剪断速度勾配であって測定される粘度がその速度勾配とは無関係であるほど十分に低いもので、それ自体知られた態様で測定されるニュートン型粘度、即ち動力学粘度を意味する。

【0028】

好ましくは、本発明に従う潤滑用組成物は、成分(a)+(a')+(b)+(c)+(d)の合計の100重量部当たり、

- ・成分(a)+(a')の合計を55～98.85重量部、
- ・成分(b)を1～30重量部、
- ・成分(c)を0.1～10重量部、
- ・成分(d)を0.05～5重量部

含む。

【0029】

成分(a)の非反応性ポリオルガノシロキサンオイルのそれぞれは、一般に25℃で $5 \times 10^{-2} \sim 30 \times 10^2$ Pa・sである動力学粘度を有する。好ましくは、この動力学粘度は、 $5 \times 10^{-2} \sim 30$ Pa・s、好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 5$ Pa・sの間で変化する。

【0030】

本発明において、表現「非反応性」とは、乳化、潤滑用組成物の製造及び使用のための条件下で、該組成物の成分のうち任意のものと化学的に反応しないオイルを意味するものとする。

【0031】

好ましい成分(a)としては、線状ポリオルガノシロキサンであって、そのそれぞれの鎖にわたって、

・随意として式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $R^2R^3SiO_{2/2}$ の単位からなり、

・随意として式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $(R^3)_2SiO_{2/2}$ の単位からなり、又は

・随意として式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $R^2R^3SiO_{2/2}$ の単位及び式： $(R^3)_2SiO_{2/2}$ の単位からなり、且つ、

そのそれぞれの鎖の末端で、式： $(R^4)_3SiO_{1/2}$ の単位でブロックされたもの

[式中、 R^4 は同一又は異なっていてよく、基 R^2 及び R^3 から選択され、ここで、

・上記の様々なシロキシル単位の1価の有機置換基である R^2 及び R^3 は、次の定義：

・ R^2 基は互いに同一又は異なり、線状又は分岐 $C_1 \sim C_6$ アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシルのような)、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル、シクロヘキシルのような)及び線状又は分岐 $C_2 \sim C_8$ アルケニル基(例えば、ビニル、アリルのような)から選択され、

・ R^3 基は互いに同一又は異なり、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基(例えば、フェニル、ナフチルのような)、 $C_6 \sim C_{15}$ アルキルアリーレン基(例えば、トリル、キシリルのような)、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールアルキレン基(例えば、ベンジルのような)から選択される

を有し、そして、

・置換基 R^2 、 R^3 及び R^4 の少なくとも1%又は2%、特に5～50%、好ましくは8～35%(数で表す)は、芳香族基 R^3 であるものとする)

が挙げられる。

【0032】

上記の一致するシロキシル単位と混合される、成分(a)を形成するポリオルガノシロキサン中に異なる構造を有する単位、例えば式： $R^4SiO_{3/2}$ 又は $SiO_{4/2}$ の単位が存在することは、せいぜい2%(この%は、100個の珪素原子当たりの $R^4SiO_{3/2}$ 及び/又は $SiO_{4/2}$ 単位の数を表す)の割合であれば除外されない。

【0033】

10

20

30

40

50

より好ましくは、成分(a)は、少なくとも1種の線状ポリオルガノシロキサンであって、

- ・そのそれぞれの鎖にわたって、
 - ・式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $R^2R^3SiO_{2/2}$ の単位からなり、
 - ・式： $(R^2)_2SiO_{2/2}$ の単位と結合した式： $(R^3)_2SiO_{2/2}$ の単位からなり、且つ、
 - ・そのそれぞれの鎖の末端で式： $(R^2)_3SiO_{1/2}$ の単位でブロックされたもの
- (ここで、
- ・該 R^2 及び R^3 基は、次の定義：
 - ・ R^2 基は互いに同一又は異なり、メチル、エチル、プロピル及びイソプロピル基から選択され、
 - ・ R^3 基は互いに同一又は異なり、フェニル、トリル及びベンジル基から選択される
- を有し、そして
- ・該置換基 R^2 及び R^3 の少なくとも1%又は2%、特に5~50%、好ましくは8~35%(数で表す)は、フェニル、トリル及び／又はベンジル基であるものとする)
- からなる。

10

【0034】

有利には、1分子当たり、少なくとも0.04に等しく、好ましくは0.09~1の範囲にあり、更に好ましくは0.16~0.7の範囲にある芳香族置換基 R^3/Si 比(数で表す)を有する少なくとも1種の線状ポリオルガノシロキサンを成分(a)として使用する。

20

【0035】

本発明の一態様によれば、1分子当たり少なくとも2個のOH基を有する成分(a')の反応性線状ポリジオルガノシロキサンオイルのそれぞれは、25℃で一般に $5 \times 10^{-2} \sim 30 \times 10^2 Pa \cdot s$ の動力学粘度を有する。好ましくは、この粘度は、 $5 \times 10^{-2} \sim 30 Pa \cdot s$ 、好ましくは0.1~5 Pa・sの間で変化する。

【0036】

本発明において、用語「反応性」とは、エマルジョン中に存在する架橋剤(c)及び／又は(g)(この随意成分(g)は後に定義する)に対する成分(a')の反応性をいう。

【0037】

好ましくは、成分(a')は、エマルジョンの製造条件下で架橋剤と反応する。

30

【0038】

オイル(a')の1価の有機置換基は、線状又は分岐アルキル基、線状又は分岐アルケニル基、シクロアルキル又はシクロアルケニル基、シクロアルキルアルキレン又はシクロアルケニルアルキレン基であり、これらの基は、随意として、-OH及び／又はアミノ(随意として置換された)及び／又はハロゲン及び／又はシアノ基で置換されている。アミノ基の置換基は、アルキル基、シクロアルキル基又はシクロアルキルアルキレン基であることができる。

【0039】

ハロゲンとしては、塩素、弗素、臭素又は沃素が挙げられるが、弗素が特に好適である。

40

【0040】

有利には、オイル(a')の有機置換基は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_2 \sim C_8$ アルケニル基又は $C_5 \sim C_8$ シクロアルケニル基であり、該基は、随意として、ヒドロキシル及び／又はアミノ(随意として置換された)及び／又はハロ及び／又はシアノで置換されている。

【0041】

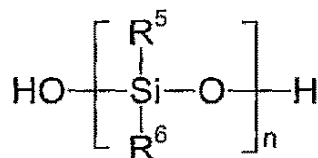
アミノ基の置換基は、例えば、($C_1 \sim C_6$)アルキル、($C_2 \sim C_8$)アルケニル、($C_3 \sim C_8$)シクロアルキルである。

【0042】

好ましい成分(a')としては、次式：

50

【化 1】



(式中、 n は10以上の整数であり、 R^5 及び R^6 は同一又は異なり、 $(\text{C}_1\sim\text{C}_6)$ アルキル、 $(\text{C}_3\sim\text{C}_8)$ シクロアルキル、 $(\text{C}_2\sim\text{C}_8)$ アルケニル、 $(\text{C}_5\sim\text{C}_8)$ シクロアルケニルを表し、ここで、上記基のそれぞれは、随意として、ハロゲン原子(好ましくは弗素)又はシアノ残基で置換されている)

10

の線状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。

【0043】

産業用製品における有用性のために最も幅広く使用される成分(a')のオイルは、 R^5 及び R^6 が独立してメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロヘキシル、ビニル及び3, 3, 3-トリフルオルプロピルから選択されるようなものである。最も好ましくは、これらの基の少なくとも約80%(数で表す)がメチル基である。

【0044】

実際には、オイル(a')として、 α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン、特に、上記の米国特許第2891920号及び特に米国特許第3294725号(参考として引用)に記載された陰イオン重合方法によって製造されるこのタイプのオイルが選択されるであろう。

20

【0045】

成分(b)は、乳化前に縮合性ヒドロキシル基を有する少なくとも1種のポリオルガノシロキサン残基からなる。

【0046】

これらの樹脂の構成単位では、それぞれの置換基 R^1 は1価の有機基を表す。

【0047】

一般に、 R^1 は、随意として1個以上の置換基を有する $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 炭化水素基である。

30

【0048】

炭化水素基の例は、1～6個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキル基、2～8個の炭素原子を有する線状又は分岐アルケニル基、3～8個の炭素原子を有するシクロアルキル基又は5～8個の炭素原子を有するシクロアルケニル基である。

【0049】

炭化水素基の置換基は、基 $-\text{OR}'$ 又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$ (式中、 R' は R^1 について上に定義したような、非置換の炭化水素基である)であることができる。

【0050】

炭化水素基のその他の置換基は、アミノ化、アミド化、エポキシ化又はウレイド官能基であることができる。

40

【0051】

炭化水素基の置換基の例としては、
次式：

・ $-\text{R}_a-\text{NR}^7\text{R}^8$ (式中、 R_a は原子価結合を表し、又は線状又は分岐 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の2価アルキレン基を表し、そして R^7 及び R^8 は、独立して、 H 、 $(\text{C}_1\sim\text{C}_6)$ アルキル基、 $(\text{C}_3\sim\text{C}_8)$ シクロアルキル基又は $(\text{C}_6\sim\text{C}_{10})$ アリール基を表す)、

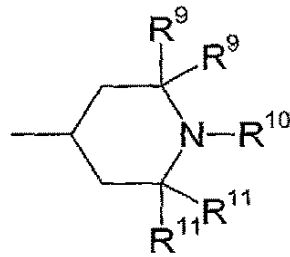
・ $-\text{R}_b-\text{NH}-\text{R}_c-\text{NR}^7\text{R}^8$ (式中、 R_b 及び R_c は同一又は異なり、 R_a について上に定義されるようなものであり、 R^7 及び R^8 は上に定義されるようなものである)

のアミノ化官能基、

次式：

50

【化 2】



10

(式中、

R^9 及び R^{11} は同一又は異なり、($C_1 \sim C_3$)アルキル、例えばメチル、又は($C_6 \sim C_{10}$)アリール、例えばフェニルを表し、

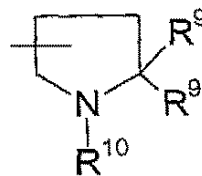
R^{10} は、水素原子、($C_1 \sim C_6$)アルキル、例えばメチル、($C_2 \sim C_7$)アルキルカルボニル、($C_6 \sim C_{10}$)アリール、例えばフェニル、($C_6 \sim C_{10}$)アリール($C_1 \sim C_6$)アルキレン、例えばベンジルを表し、或いは R^{10} は O を表す)

の官能基、

次式：

【化 3】

20



(式中、 R^9 及び R^{10} は上に定義されるようなものである)

の官能基

が挙げられる。

30

【0052】

しかしながら、樹脂中に存在するときに、 $-OR'$ 、 $-O-CO-R'$ 、アミノ化、アミド化、エポキシ化又はウレイド官能基の濃度は、許容閾値を超えないように(それ以上では、エマルジョンの安定性が損なわれるであろう)制限することが好ましい。

【0053】

シリコン樹脂(b)は、周知の分岐オルガノポリシロキサン重合体であり、その製造方法は多数の特許文献に記載されている。使用できる樹脂の具体例としては、ヒドロキシル化されたMQ、MDQ、DQ、DT及びMDT樹脂及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの樹脂において、それぞれのOH基は、単位M、D又はTに属する珪素原子によって保持される。

40

【0054】

好ましくは、使用できる樹脂の例としては、構造中に単位Qを含まないヒドロキシル化オルガノポリシロキサン樹脂が挙げられる。より好ましくは、T単位を少なくとも20%含み且つ0.1~10%、好ましくは0.2~5%の範囲のヒドロキシル含有量(重量)を有するヒドロキシル化DT及びMDT樹脂が挙げられる。この好ましい樹脂群では、珪素1原子当たりの置換基 R^1 の平均数が、1分子当たり1.2~1.8であるものが特に好適である。より有利には、このタイプの樹脂であって、その構造において置換基 R^1 の少なくとも80%(数で表す)がメチル基であるものが使用される。

【0055】

樹脂(b)は室温では液状である。好ましくは、この樹脂は、25℃で0.2~200P

50

a. s、特に0.5～50 Pa. s、更に好ましくは0.8～5 Pa. sの動力学粘度を有する。

【0056】

この樹脂は、エマルジョンに、成分(a)、(a')、(b)、(c)及び(d)の合計の100重量部当たり1～30重量部の量で、好ましくは3～20、更に好ましくは5～15重量部の量で取り入れられる。

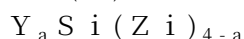
【0057】

シリコン相に可溶の少なくとも1種の架橋剤からなる成分(c)は、樹脂(b)の架橋を生じさせるように該樹脂と反応し得る少なくとも2個の官能基を含む。有利には、架橋剤の該反応性官能基は、エマルジョンの製造条件下で該樹脂と反応する。

10

【0058】

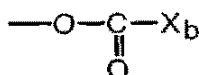
好ましい成分(c)の例としては、次式：



[式中、

- ・ aは0、1又は2であり、
- ・ Yは1価の有機基であり、
- ・ 基Z_iは同一又は異なり、—OX_a、次式：

【化4】



20

及び—O—N=CX₁X₂

(ここで、X_a、X_b、X₁及びX₂は独立して線状又は分岐C₁～C₁₀アルキル基であり、X₁及びX₂は、随意として水素を表してよく、しかもX_aは随意として(C₁～C₃)アルコキシで置換された基であるものとする)

から選択される]

の架橋剤が挙げられる。

【0059】

30

本発明の更に好ましい具体例によれば、aは、架橋剤が式：Si(Z_i)₄又はYSi(Z_i)₃を有するように、0又は1を表す。

【0060】

更に好ましくは、基Z_iは互いに同一である。

【0061】

より好ましい架橋剤の群は、数ある中で、特に、オルガノトリアルコキシシラン、オルガノトリアシルオキシシラン、オルガノトリオキシモシラン及び珪酸テトラアルキルからなる。

【0062】

基Yに関して、より具体的には、(C₁～C₆)アルキル、(C₂～C₈)アルケニル、(C₃～C₈)シクロアルキル、(C₆～C₁₀)アリール、(C₆～C₁₅)アルキルアリーレン又は(C₆～C₁₅)アリールアルキレン基が選択できる。

40

【0063】

基Yの例としては、メチル、エチル、ビニル又はフェニル基が挙げられる。

【0064】

基Z_iは、有利には、(C₁～C₁₀)アルコキシ、(C₁～C₁₀)アルコキシ(C₁～C₃)アルコキシ、(C₁～C₁₀)アルキルカルボニルオキシ又はオキシム基—O—N=CX₁X₂(式中、X₁及びX₂は独立してH又は(C₁～C₁₀)アルキルである。)から選択される。

【0065】

好ましくは、Z_iは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、メトキシエトキシ、アセトキ

50

シ又はオキシム基を表す。

【0066】

特に好ましい成分(c)の例としては、式： $YSi(Zi)_3$ (式中、Yは(C₁～C₆)アルキル又は(C₂～C₈)アルケニルであり、Ziは(C₁～C₁₀)アルコキシである)のアルキルトリアルコキシシランが挙げられる。

【0067】

これらの中では、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン及び／又はビニルトリメトキシシランが挙げられる。

【0068】

最終エマルジョンは、成分(a)+(a')+(b)+(c)+(d)の合計の100重量部当たり、成分(c)を0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部、更に好ましくは0.5～3重量部含む。

10

【0069】

縮合触媒(d)は、斯界において上に定義したタイプ(c)の架橋剤を使用したタイプ(b)の樹脂の架橋を触媒するために慣用されているものから選択される。

【0070】

本発明において使用できる触媒の例は、有機金属塩、o-チタン酸テトラブチルのようなチタン酸エステルである。有機金属塩としては、ナフテン酸ジルコニウム及びオクチル酸ジルコニウムが挙げられる。

【0071】

触媒は、好ましくは、触媒錫化合物、一般には有機錫塩である。使用できる有機錫塩は、特に、書籍「Chemistry and Technology of Silicones Academic Press」, NOLL著, 1968年, p. 337に記載されている。又、米国特許第3862919号に記載されるように、触媒錫化合物として、ジスタンノキサン又はポリオルガノスタンノキサンのいずれか、或いは、錫塩、特に錫ジカルボキシレートとポリ珪酸エチルとの反応の生成物を定義することもできる。

20

【0072】

又、ベルギー国特許第842305号に記載されるような珪酸アルキル又はアルキルトリアルコキシシランとジブチル錫ジアセテートとの反応の生成物も好適である。

【0073】

別の可能性によれば、SnCl₂又はオクタン酸第一錫のような錫(II)塩を使用する。

30

【0074】

有利には、触媒は、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸コバルト及びジオクチル錫ジイソメルカプトアセテートのような有機酸の錫塩である。

【0075】

好ましい錫塩は、錫ビスキレート(欧州特許第147323号及び欧州特許第235049号)、ジオルガノ錫ジカルボキシレート、及び、特にジブチル又はジオクチル錫ジベルサテート(英国特許第1289900号、ジブチル若しくはジオクチル錫ジアセテート、ジブチル若しくはジオクチル錫ジラウレート又は上記種の加水分解生成物(例えばオルガノ及びポリスタンノオキサン)である。

40

【0076】

触媒(d)は、一般に、成分(a)+(a')+(b)+(c)+(d)の合計の100重量部当たり、0.05～5重量部の量で、好ましくは0.08～3重量部、更に好ましくは0.1～2重量部の量でエマルジョンに導入される。

【0077】

ジオクチル錫ジラウレートが最も好ましい。

【0078】

界面活性剤(e)の性質は、当業者であれば容易に決定できるであろう。この目的は、安

50

定なエマルジョンを製造することである。

【0079】

陰イオン性、陽イオン性、非イオン性及び両性イオン性界面活性剤を単独で又は混合物として使用することができる。

【0080】

陰イオン性界面活性剤としては、芳香族炭化水素スルホン酸のアルカリ金属塩又はアルキル硫酸のアルカリ金属塩が挙げられる。

【0081】

本発明においては、非イオン性界面活性剤が特に好ましい。これらの中では、ポリアルキレンオキシドのアルキル又はアリールエーテル、ポリオキシエチレン化ソルビタンヘキサステアレート、102～108の鹸化価及び25～35のヒドロキシル価を有するポリオキシエチレン化ソルビタンオレエート並びにセチルステアリルとポリエチレンオキシドのエーテルが挙げられる。

10

【0082】

ポリアルキレンオキシドのアリールエーテルとしては、ポリオキシエチレン化アルキルフェノールが挙げられる。ポリアルキレンオキシドのアルキルエーテルとしては、1分子当たり3～15個のエチレンオキシド単位を含有する、ポリエチレングリコールのイソデシルエーテル及びポリエチレングリコールのトリメチルノニルエーテルが挙げられる。

【0083】

又、エトキシ化イソトリデシルアルコールであって、例えば1モルのトリデシルアルコール当たり8～9モルのエチレンオキシドを有するものも挙げられる。

20

【0084】

界面活性剤(e)の量は、存在する成分のそれぞれのタイプ及び使用される界面活性剤の実際の性質に依存する。原則として、エマルジョンは、0.5～10重量%の界面活性剤(好ましくは0.5～5重量%)及び40～95重量%の水(好ましくは45～90重量%)を含む。

【0085】

有利には、最終エマルジョンは、少なくとも1種の水溶性架橋剤(特にシラン)からなる成分(g)を更に含むことができ、ここで、該架橋剤は、1分子当たり、少なくとも1個のOH基に加えて、官能基Fr(Frは、随意として置換されたアミノ官能基、エポキシ官能基、随意として置換されたアクリロイル($-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$)官能基、随意として置換されたメタクリロイル($-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$)官能基、随意として置換されたウレイド($\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$)官能基、随意として置換されたチオール官能基又はハロゲン原子を表す)を有する少なくとも1種の有機基を保持する。

30

【0086】

本発明の目的上、水溶性とは、25℃の室温で、ある物質を少なくとも5重量%の量で水に溶解させることができることを意味するものと理解すべきである。

【0087】

見込まれる架橋剤の有機置換基であってOH基又は官能基Frを有する有機基以外のは、1～6個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキル基、3～8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、2～8個の炭素原子を有する線状又は分岐アルケニル基、6～10個の炭素原子を有するアリール基、6～15個の炭素原子を有するアルキルアリーレン基又は6～15個の炭素原子を有するアリールアルキレン基である。

40

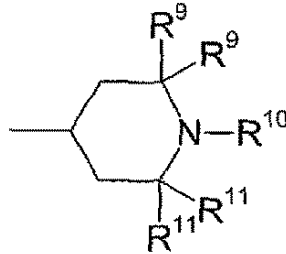
【0088】

本発明の好ましい具体例によれば、Frは、随意として置換されたアミノ官能基である。

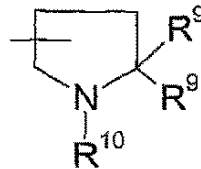
【0089】

しかして、官能基Frを有する好ましい有機基は、次式：

【化 5】



10



20

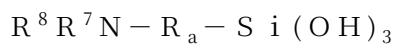
(式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、成分(b)の定義に関連して上に定義されるようなものである。)

から選択される基である。

【0090】

30

本発明の更に好ましい具体例によれば、水溶性架橋剤は、次式：



(式中、 R_a 、 R^7 及び R^8 は上に定義されるようなものである)

を有する。更に好ましくは、 R_a は、($C_1 \sim C_{10}$)アルキレンを表し、 R^7 及び R^8 は独立して水素原子又は($C_1 \sim C_6$)アルキル基を表す。

【0091】

例としては、3-アミノプロピルトリヒドロキシシランが挙げられる。

【0092】

この成分(g)は、エマルジョン中に存在するときには、成分(a)+(a')+(b)+(c)+(d)+(g)の合計の100重量部当たり、0.5～15重量部の量で、好ましくは0.6～5重量部の量で、更に好ましくは0.8～3重量部の量で使用される。

40

【0093】

成分(g)が存在すると、特に潤滑用組成物の耐久性が向上する。

【0094】

又、エマルジョンは、例えば、皮膜形成用重合体、追加の潤滑剤、減摩剤、融合助剤、浸潤剤又は分散剤、無機充填剤、脱気剤、消泡剤、増粘剤、安定剤、防腐剤、例えば殺生物剤及び抗真菌剤のような1種以上の追加成分を、相当に変化し得る量、例えば、エマルジョンの0.2～50重量%の量で含有することもできる。

【0095】

皮膜形成用重合体としては、例えばスチレン・アクリル共重合体が挙げられる。

50

【0096】

増粘剤の例は、セルロース系増粘剤(カルボキシメチルセルロース)、アクリル系増粘剤、ポリウレタン、ヒドロコロイドガム(キサンタンガム)及びこれらの2種以上の混合物である。

【0097】

融合助剤としては、グリコール及び／又は脂肪族石油留分(石油の蒸留画分)が使用できる。

【0098】

本発明において使用できる浸潤剤又は分散剤は、例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム及びポリアクリル酸ナトリウムのようなリン酸塩及び／又はポリアクリル酸である。

10

【0099】

本発明の組成物は、通常、親油性成分(a)、(a')、(b)及び(c)を含む予備混合物から、最先端の慣用方法を使用して製造できる。この目的は、非反応性オイル、反応性オイル及びエラストマーネットワークを形成させることを目的とする成分が同一の油性粒子中に存在するエマルジョンを達成することである。

【0100】

乳化は直接であってよく、又は逆で続行してもよい。

【0101】

直接乳化に関して、この方法は、界面活性剤(e)を含有する水性相中で、成分(a)、(a')、(b)及び(c)の混合物を乳化させることからなる。水中油型エマルジョンが直接得られる。次いで、不足成分をエマルジョンに直接(水溶性成分の場合)又はその後にエマルジョンの形で(シリコン相に可溶の成分の場合)に添加できる。別法として、後者のものを初期の(a)、(a')、(b)、(c)混合物に添加してもよい。

20

【0102】

しかして、触媒(d)及び随意成分の皮膜形成用重合体は、乳化前又はエマルジョンを形成した後に追加のエマルジョンの形でシリコン相に直接添加できる。

【0103】

上で得られたエマルジョンの粒度は、当業者に周知の慣用方法によって、特に、反応器内で好適な時間にわたって攪拌を実施することによって調節できる。目標は、特に、0.1~0.5 µm、好ましくは0.2~0.4 µmの粒度である。

30

【0104】

この手順が逆で実施される場合において、好ましい具体例としては、少ない割合の水(界面活性剤(e)及び随意として水溶性成分を含有する)及び成分(a)、(a')、(b)、(c)のみしか含有しない予備混合物を攪拌しつつ調製し、その逆転を実施し(例えば摩砕によって)、即ち、該予備混合物を水中油型エマルジョンに変換させ、次いでこのエマルジョンを随意として1種以上の水溶性成分を補足した残りの水で希釈することが考えられる。この摩砕は、有利には、好ましくは直接乳化に関して上に示されるような所望の粒度を直接得ることを可能にする。

【0105】

一般に、本発明の方法は室温で実施される。好ましくは、摩砕及び攪拌工程によって生じる得る温度の上昇は、低く維持される。特に、これは60又は65℃以下にとどまるように選択される。これは、特に、本発明の好ましい具体例に従って陰イオン性界面活性剤が使用される場合である。

40

【0106】

本発明の方法は、随意として、得られた潤滑用組成物を、例えば30~40℃の範囲の温度に加熱する追加工程を含むことができる。この工程は、架橋プロセスを促進させるのを可能にする。この工程の代わりに、潤滑用組成物を完全な架橋が得られるまで室温(23℃)で保存する工程を使用することができる。

【0107】

オイル及び樹脂(a)、(a')、(b)並びに架橋剤(c)及び(g)は市販されており、又は

50

、当業者であれば、従来技術に記載された慣用方法を使用して容易に入手できる。

【0108】

樹脂(b)又は架橋剤(c)を官能化させる場合には、この官能化は、適切な置換又は付加反応によって容易に実施される。

【0109】

又、本発明の主題は、このようにして得られた潤滑用組成物を、様々な物品を潤滑させるために使用することである。

【0110】

より具体的には、本発明は、潤滑用組成物を、好ましくはゴムなどから作られた膨張式の硬化用ブラダーを空気入り又は半空気入りタイヤの成形及び硬化中に潤滑させるために使用することに関する。

10

【0111】

本発明の潤滑用組成物は、任意の態様で、例えば、噴射、はけ塗り又はスポンジ若しくはブラシを使用することによって適用できる。被覆されるべき物品を均一な被覆層で覆うように続行することが好ましい。

【0112】

空気入り又は半空気入りタイヤの成形及び硬化中に使用される硬化用ブラダーを潤滑させることは、2つの異なる方法で実施できる。

【0113】

空気入り又は半空気入りタイヤの製造中に、未加工タイヤをタイヤ型中に置き、膨張式ブラダーを該型中に置き、この型を閉じ、そしてこのブラダーをタイヤが型に対して適合し、成形され、そして硬化するように加温流体の内部圧力を加えることによって膨張させる。次いで、型を解放し、ブラダーを収縮させ、そして成形且つ硬化したタイヤを回収する。同一のブラダーは、約100個のタイヤの製造のために使用される。

20

【0114】

タイヤの製造中に使用される膨張式ゴムブラダーは、最初に、本発明に従う潤滑用組成物で被覆される。

【0115】

最初は、このブラダーの潤滑は直接的である。次に、このブラダーの潤滑効果が消耗する現象が起こる。

30

【0116】

このその後の段階は、潤滑用組成物で被覆されたタイヤの内部表面(ブラダーと接触するところ)である。タイヤからの移行によってブラダーの潤滑が再生する。

【0117】

一般に、タイヤの製造中に使用される成形プレス／ブラダー解放サイクルは、次の方法：

- ・最初に潤滑用組成物で被覆されたブラダー(直接潤滑)を80～180℃、好ましくは130～170℃に加熱し、そしてこれを5～10サイクル(それぞれのサイクルが異なるタイヤの製造になる)中に使用(その後にブラダーを被覆しないが、第1のタイヤ又は第1の2個のタイヤを被覆することによって)し、次いで、
- ・次のサイクルを、この同一のブラダー(潤滑被覆が消耗したもの)を使用し、本発明に従う潤滑用組成物でそのたび毎に被覆される空気入り又は半空気入りタイヤで開始して実施すること(この場合にはブラダーの潤滑は移行によって生じる)で行う。

40

【0118】

従って、本発明は、地面と接触するようになる外部タイヤトレッドを構成するであろう外部表面構成部分を含む又はそれを含まない未加工の空気入り又は半空気入りタイヤを潤滑させるための潤滑用組成物の使用に関するものでもある。

【0119】

本発明の潤滑用組成物は、貯蔵又は輸送中に水素を放出する危険性がゼロであるように

50

S i-H結合を有する成分を全く含まない。

【0120】

本発明の潤滑用組成物は、更に、優れた滑り特性、耐久性及び弾性を有する。

【0121】

又、本発明は、上で説明した方法を使用して得られ得る潤滑用組成物で潤滑された物品に関するものでもある。

【0122】

より具体的には、本発明は、
・空気入り又は半空気入りタイヤの形成及び硬化用の、本発明に従う組成物で外部表面が被覆された膨張式ゴムブラダー、
・上に定義された膨張式ブラダーを、エマルジョンの架橋性成分の完全な架橋をもたらすように、特に80～180℃(好ましくは130～170℃)に加熱することによって得られ得る膨張式ゴムブラダー、
・本発明に従う潤滑用組成物で内部表面が被覆された、地面と接触するようになる外部トレッドを構成する構成部分を含む又はそれを含まない未加工の空気入り又は半空気入りタイヤに関するものである。

【0123】

本発明の第2の具体例によれば、本発明に従う水中油型エマルジョンは、今度は成分(a)/成分(a')重量比が0～1、特に0～0.7の範囲にあるようなものである。第1の態様によれば、プライマーとして機能する水中油型エマルジョンは、オイルとしてはOH基を有するオイル(a')のみしか含有せず、オイル(a)は存在しない。プライマーの別の具体例によれば、2つのタイプのオイルが存在し、このときには、成分(a)/成分(a')重量比は、0以外、例えば0.1～1、特に0.1～0.7、好ましくは0.1～0.5、より好ましくは0.2～0.3であることが好ましい。

【0124】

プライマーとして機能するこの水中油型エマルジョンは、潤滑用組成物に関して説明したその他の成分(b)、(c)、(d)、(e)及び(f)を含有する。全般的に、これらその他の成分の量は、潤滑用組成物について説明したものに等しい。特に、該組成物は、成分(a)+(a')+(b)+(c)+(d)の合計の100重量部当たり、

- ・成分(a)+(a')の合計を55～98.85重量部、
- ・成分(b)を1～30重量部、
- ・成分(c)を0.1～10重量部、
- ・成分(d)を0.05～5重量部

含む。プライマーとして機能する水中油型エマルジョンの組成物に入り得る成分についてのさらなる詳細に関しては、潤滑用組成物についてなされたこれらの成分の上記説明を参照されたい。同様に、潤滑用組成物について与えられた追加の成分も同一の条件下で結合プライマーに導入できる。

【0125】

プライマーは、補強充填剤、特にシリカ、例えば、沈降シリカ、ヒュームドシリカ又は天然シリカ、炭酸カルシウム、クレー、マイカ或いは官能化された重合体のタイプの有機重合体を更に含むことができる。

【0126】

同様に、水中油型エマルジョンの製造方法も潤滑用組成物の製造について説明した製造方法と同じである。

【0127】

このプライマーは、特に、本発明に従う潤滑用組成物又は標準的な潤滑用組成物を使用する前に、膨張式ブラダーに適用することを目的とする。このプライマーの適用は、噴射、はけ塗り、スポンジ又はブラシによる塗布のような慣用方法によって実施できる。

【0128】

この結合プライマーは、特に、(S i H)基を含有する潤滑用組成物との組合せが、(S i H)基を有しないもの、より具体的には本発明に従う潤滑用組成物と同様に有用であることが分かった。

【0129】

従って、本発明の主題は、既に説明した水中油型エマルジョンを結合プライマーとして膨張式ブラダーの表面に適用することからなる方法でもある。適用後に、架橋を、特に80～180℃、好ましくは130～170℃に加熱することによって実施する。

【0130】

又、本発明の主題は、このようにして被覆された膨張式ブラダーなどでもある。

【0131】

本発明を例示する次の実施例は、本発明の組成物の優れた潤滑性を実証するものである。

【実施例】

【0132】

例1

この例は、水溶性架橋剤(成分(g))を含む、本発明に従う潤滑用組成物を例示する。

成分(a')／成分(a)重量比は4に選択する。

水中油型エマルジョンであるこの組成物の組成は、次の表に与える。

【表1】

表1

成分の性質	確認	エマルジョン中の重量%
25℃で 10^{-1} Pa・sの動力学粘度を有するフェニル化シロキサンオイル $M-(D^{Ph/Me})_{20}-D_{80}-M^{(1)}$	成分(a)	31.94
$(CH_3)_2(OH)SiO_{1/2}$ 末端を有し25℃で0.75Pa・sの動力学粘度を有するヒドロキシル化線状ポリジメチルシロキサン	成分(a') (a)／(a')重量比=4	7.98
MDT-OH樹脂 ⁽²⁾	成分(b)	5.71
メチルトリエトキシシラン	成分(c)	0.38
ジオクチル錫ジラウレートエマルジョン ⁽³⁾	成分(d)	0.24
ポリエトキシ化イソトリデシルアルコール ⁽⁴⁾	成分(e)	2.71
$NH_2-(CH_3)_3-Si(OH)_3^{(5)}$	成分(g)	2.42
消泡剤		0.20
酸化防止剤		0.05
殺菌剤		0.02
増粘剤(キサンタンガム)		0.11
浸潤剤		0.30
蒸留水	成分(f)	47.94 ----- 100

(1) フェニル化シロキサンオイル：

$M=(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位

$D=(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 単位

$D^{Ph/Me}=(C_6H_5)(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位

$Ph=C_6H_5$ 。

(²) 0.5重量%のヒドロキシル化レベル、1分子当たり1.5の珪素原子当たりの有機基平均数及び次の割合のシロキシル単位：

M：17モル%

D：26モル%

T：57モル%

を有するMDT樹脂。

(³) 界面活性剤としてポリビニルアルコールを使用して製造された水中37.5重量%のジオクチル錫ジラウレートエマルジョン。

(⁴) 15%の水と、イソトリデシルアルコールであって1モルのイソトリデシルアルコール当たり8～9モルのエチレンオキシドでエトキシ化されたものとの混合物。

(⁵) 23重量%のシランを含有する水性溶液。

【0133】

表1の潤滑用組成物は、2工程で製造した。

工程1

非反応性フェニル化オイル、ヒドロキシル化ポリジメチルシロキサンオイル、MDT-OH樹脂、メチルトリエトキシシラン、界面活性剤及び水の一部(1.2の水/界面活性剤比、即ち、2.35重量%の水)からなる混合物を予め室温(23℃)で15分間穏やかに攪拌しつつ均質化させる。

このようにして得られた混合物を、水/オイル流動相からオイル/水濃厚相に変化するように転相が得られるまでMoritz(登録商標)を使用して摩砕することによって処理する。

得られた濃厚相の希釈を、乾物含有量が50%(即ち、45.59重量%の水)であるエマルジョンを得るように、規定量の蒸留水を使用して40分間にわたって穏やかに攪拌しつつ実施する。この希釈中に殺菌剤及び酸化防止剤を添加する。

工程2

シラン(g)及び触媒(d)を予め製造されたエマルジョンに添加し、次いで均質化を10分間にわたって穏やかに攪拌しつつ実施し、その後ろ過する。

次いで、殺生物剤と消泡剤をこのエマルジョンに添加し、その混合物を更に10分間攪拌する。このようにして得られたエマルジョンは、平均粒度が0.4μmであることを特徴とする。

キサンタンガムと浸潤剤を別の容器に装入し、強く攪拌しながら10分間にわたって混合し、次いで予め製造されたエマルジョンに添加する。この混合物を穏やかな速度で30分間にわたって更に攪拌する。

最終エマルジョンは、48.8重量%の乾物含有量(60分、120℃)によって特徴付けられる。

【0134】

例2

この例は、例1と同等の潤滑用組成物であるが、ただし、2.3に等しい成分(a)/成分(a')重量比を選択することによって製造されたものを例示する。

得られたエマルジョンは、0.401μmの平均粒度及び48.6重量%の乾物含有量(60分、120℃)によって特徴付けられる。

【0135】

例3

この例は、例1と同等の潤滑用組成物であるが、ただし、1.5に等しい成分(a)/成分(a')重量比を選択することによって製造されたものを例示する。

得られたエマルジョンは、0.398μmの平均粒度及び48.7重量%の乾物含有量(60分、120℃)によって特徴付けられる。

【0136】

例4

この例は、例1と同等の潤滑用組成物であるが、ただし、9に等しい成分(a)/成分(

10

20

30

40

50

a')重量比を選択することによって製造されたものを例示する。

得られたエマルジョンは、0.405 μmの平均粒度及び48.8重量%の乾物含有量(60分、120℃)によって特徴付けられる。

【0137】

比較例 5

この例は、ヒドロキシル化線状ポリジメチルシロキサンオイルが存在しない点で例1とは異なる潤滑用組成物を例示する。このエマルジョンの組成を次の表2に与える。

【表2】

表2:潤滑用組成物5

成分の性質	確認	エマルジョン中の重量%
25℃で 10^{-1} Pa・sの動力学粘度を有する フェニル化シロキサンオイル $M-(D^{Ph/Ms})_{20}-(D)_{80}-M^{(1)}$	成分(a'')	39.92
MDT-OH樹脂 ⁽²⁾	成分(b)	5.71
メチルトリエトキシシラン	成分(c)	0.38
ジオクチル錫ジラウレートエマルジョン ⁽³⁾	成分(d)	0.24
ポリエトキシ化イソトリデシルアルコール ⁽⁴⁾	成分(e)	2.71
$NH_2-(CH_3)_3-Si(OH)_3^{(5)}$	成分(g)	2.42
消泡剤		0.20
酸化防止剤		0.05
殺菌剤		0.02
増粘剤(キサンタンガム)		0.11
浸潤剤		0.30
蒸留水		47.94 ----- 100

記号⁽¹⁾～⁽⁵⁾:表1の下記参照

【0138】

潤滑用組成物5を製造するために使用した方法は、例1について説明した2工程方法と同じである。

得られたエマルジョンは、0.405 μmの平均粒度及び48.9重量%の乾物含有量(60分、120℃)によって特徴付けられる。

【0139】

比較例 6

【表 3】

表3

仏国特許第2494294号に従う組成物	重量部
末端ヒドロキシル基を有するポリジメチルシロキサン	40. 4
メチルヒドロゲノシロキサン(30%)	175. 0
酢酸亜鉛／ステアリン酸亜鉛(20%)	43. 7
消泡剤	1. 3
水	610. 8

10

【0140】

結果

例1～6の組成物の特性は、摩擦係数及び耐久性を評価することによって測定した。

低い摩擦係数は良好な滑り特性を示す。

摩擦係数及び耐久性を測定するための試験は、該潤滑用組成物の膨張式ゴムブラダーへの適用に適合した。

【0141】

滑り試験

20

この試験の目的は、膨張式ブラダーと空気入りタイヤのトレッドの内部表面との間の界面に位置した潤滑用組成物の滑り力を評価することである。

この試験を、所定重量の金属ブロックであってそれに空気入りトレッドのフィルム(50×75mm)が固定されたものを膨張式ブラダーの組成のゴムの表面で滑らせることによって実施する。

膨張式ブラダーの表面を、製造に使用される手順と同様の手順に従って、潤滑用組成物で、165℃に加熱することによって架橋させつつ予め処理する。

その摩擦係数を、張力計を使用して測定する(50mm／分の速度で)。10回の連続した実施を同一の膨張式ブラダーの試料について空気入りトレッドの試料をその都度変更することによって行う。

30

摩擦係数の値が小さければ小さいほど潤滑用組成物の滑り特性は良好である。

10回の実施は、連続成形中の潤滑用組成物の消耗についての情報を与える。

この滑り試験は、産業用器具で達成される性能を表すものであり、選択のための第1の基準である。

【0142】

耐久性試験

潤滑用組成物の耐久性は、膨張式ブラダーの表面の劣化なしに作られる空気入りタイヤの数に依存する。評価されるべき潤滑用組成物で予め処理された膨張式ブラダーのフィルムを、未硬化空気入りトレッドフィルムと接触させて、産業用器具での空気入りタイヤの製造工程をシミュレートする一連の圧力及び温度サイクルでプレスする。

40

空気入りトレッドのフィルムをそれぞれの成形時に取り換える。この試験は、接触する2つの表面が結合した状態を保持するときに完了する。膨張式ブラダーのフィルムの表面での潤滑用組成物は消耗し、そしてもはや界面を潤滑させる役割を果たさない。

以下の表4は、例1～4及び比較例5と6の組成物のそれぞれについての実施で得られた摩擦係数を示している。

【0143】

【表 4】

表4

		例1	例2	例3	例4	比較例5	比較例6
摩擦係数	第1実施	0.03	0.18	0.46	0.04	0.07	0.11
	第2実施	0.06	0.23	0.48	0.06	0.11	0.16
	第3実施	0.08	0.24	0.51	0.07	0.17	0.21
	第4実施	0.09	0.23	0.51	0.09	0.21	0.27
	第5実施	0.10	0.26	0.52	0.11	0.23	0.38
	第6実施	0.12	0.25	0.51	0.13	0.25	0.52
	第7実施	0.13	0.28	0.53	0.16	0.28	0.62
	第8実施	0.13	0.31	0.54	0.18	0.29	0.71
	第9実施	0.14	0.30	0.57	0.29	0.34	0.77
	第10実施	0.15	0.32	0.57	0.41	0.45	0.83

10

【0144】

20

表5は、本発明の例1～4及び比較例の組成物の耐久性を示している。

【表 5】

表5

例	耐久性
例1	>20
例2	>20
例3	>20
例4	10
比較例5	10
比較例6	8

30

【0145】

結論

例1及び2の組成物は、滑り性能と耐久性の最高の妥協を提供する。例3及び4の組成物は、 $(a)/(a')$ 比の最大値に相当するが、この場合には、基準の一つである滑り性能又は耐久性は最適ではない。

40

比較例の組成物の性能は、本発明に従う組成物に対して退行した状態にある。

最後に、本発明に従う組成物(例1～4)は、WO-A-01/40417号に従う組成物と比較して少なくとも2倍の耐久性を提供する。本発明に従う比率のオイル(a)及び(a')の組合せは、先行技術と比較して著しく改善された耐久性と一体になった滑り特性を得るのを可能にする。

【0146】

例7

この例は、結合プライマーを例示する。

0.25に等しい $(a)/(a')$ 比を選択することによって例1を繰り返した。その他の例については、ゴムの表面上での架橋後に、滑り試験を適用した。2回の実施後に、その

50

摩擦係数は1.12であった。

【0147】

請求の範囲に係る発明は、上記の説明で示された特定の具体例に限定されるものではなく、本発明の範囲又は精神から逸脱しない様々な改変を包含することを明白に理解すべきである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D 5/02	(2006.01)	C 0 9 D 5/02
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 125/14	(2006.01)	C 0 9 D 125/14
C 0 9 D 183/04	(2006.01)	C 0 9 D 183/04
C 0 9 D 183/06	(2006.01)	C 0 9 D 183/06
C 0 9 D 183/08	(2006.01)	C 0 9 D 183/08

(72)発明者 ジェラルール ギンシャル
フランス国 エフ 6 9 7 0 0 ジヴォル、リュ デュ ピラ、1 3

(72)発明者 イアン ホーキンス
フランス国 エフ 6 9 6 7 0 ヴォグネレイ、リュ ド ラ バヴィオディエル、6

(72)発明者 ナディア マルタン
フランス国 エフ 6 9 0 0 6 リヨン、リュ デュゲ克蘭、1 4 8

(72)発明者 サージ モンタルナル
フランス国 エフ 0 1 8 0 0 ブール サンクリストフ、アンパス デュ マス ショケ 8 9

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 3 1 4 1 3 (J P, A)
特開平 0 2 - 3 1 1 5 6 4 (J P, A)
特開昭 5 7 - 1 1 1 3 9 4 (J P, A)
国際公開第 0 2 / 0 9 4 9 7 1 (W O, A 1)
特開平 0 7 - 1 4 5 3 9 7 (J P, A)
国際公開第 0 1 / 0 4 0 4 1 7 (W O, A 1)
国際公開第 0 1 / 0 4 4 4 1 6 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08K3/00-13/08
C08L1/00-101/16
C08G77/00-77/62
C09D1/00-201/10
B29C 33/02
B29C 33/38
B29C 35/02