

(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2012-502148

(P2012-502148A)

(43) 公表日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8G 79/00	(2006.01)	CO8G 79/00	4J002
CO8L 21/00	(2006.01)	CO8L 21/00	4J030
CO8L 85/00	(2006.01)	CO8L 85/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-526415 (P2011-526415)	(71) 出願人	509126003
(86) (22) 出願日	平成21年9月14日 (2009. 9. 14)		ユミコア ソシエテ アノニム
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月16日 (2011. 5. 16)		Umicore S. A.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/006631		ベルギー国 ブリュッセル リュ デュ
(87) 国際公開番号	W02010/028851		マレ 31
(87) 国際公開日	平成22年3月18日 (2010. 3. 18)		Rue du Marais 31, B
(31) 優先権主張番号	08016087.2		-1000 Brussels, Bel
(32) 優先日	平成20年9月12日 (2008. 9. 12)		gium
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	61/136, 596		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成20年9月18日 (2008. 9. 18)	(74) 代理人	100061815
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト含有ポリマー組成物

(57) 【要約】

本発明はコバルト含有ポリマー組成物、特にタイヤ、ベルト及びホースにおける金属 - ゴム接着促進剤 (RAPs) としての使用のための前記組成物に関する。公知の活性成分は、例えばステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、樹脂酸コバルト、デカノン酸コバルト、コバルトボロデカノエート及びアシレートの多くの他の形である。これらの物質は金属 - ゴム接着を増強させるが顕著な欠点、例えば、前記物質中の相対的に高いバイオアベイラビリティと結びつく。本発明は、特に Co - カルボキシレート配列を含むポリマーに関し、この際、少なくとも 3 質量 % の Co 含量及び 2000 を上回る平均分子量を有し、本発明で説明したようにポリマー中でかなり高い Co 濃度を達成しうる。本発明のポリマーは、水性浸出試験により実証されたように、市販の製品と比較してかなり減少した Co のバイオアベイラビリティを示す。RAPs としては、これらは引き抜き試験で示したように市販の製品と同様に機能する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 3 質量 % の C o 含量及び 2 0 0 0 を上回る平均分子量を有する、C o - カルボキシレート配列を含むポリマー。

【請求項 2】

さらに 1 個又はそれ以上のボラート基を含有する、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

残留不飽和結合を有する、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のポリマー及びゴムを含有する、未加硫エラストマー組成物。 10

【請求項 5】

1 種又はそれ以上の金属部分の存在下で、請求項 4 に記載の組成物を加硫することによって得ることが可能なゴム - 金属複合材料。

【請求項 6】

前記複合材料がタイヤ、ベルト又はホースである、請求項 5 に記載のゴム - 金属複合材料。

【請求項 7】

ゴム - 金属接着促進剤としての、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のポリマーの使用。 20

【請求項 8】

未加硫エラストマー組成物及び 1 種又はそれ以上の金属部分を含有する複合材料を製造するための、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のポリマーの使用。

【請求項 9】

加硫ゴム - 金属複合材料を製造するための、特にタイヤ、ベルト又はホースを製造するための、請求項 8 に記載のようにして製造された複合材料の使用。

【請求項 10】

以下の工程：

- 1 種又はそれ以上の $C_4 \sim C_{36}$ を有するモノカルボン酸又は相当する前駆体の第 1 の量 x モルを選択し； 30
- $C_4 \sim C_{36}$ を有する n - 塩基性ポリカルボン酸又は相当する前駆体の第 2 の量 y モルを選択し；
- Co^{2+} 源の第 3 の量 z モルを選択し、それにより $1.0 < (x + ny) / 2z < 1.2$ 及び $0 < x / y < 1$ ；であり；かつ、カルボン酸及び Co^{2+} 源を 100 ~ 250 で混合及び加熱して、揮発性の反応副生成物を排除する、を含む、請求項 1 に記載のポリマーを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コバルト含有コポリマー組成物、特にタイヤ、ベルト及びホースのような製品における金属 - ゴム接着促進剤 (RAPs) として使用するための前記組成物に関する。 40

【0002】

多くの配合物が、このタイプの適用のために試験されている。近年の実施によれば、コバルト含有物質が典型的に使用されている。実際にコバルトは、所望の接着性の達成における本質的な機能を生じうる。公知の活性物質は、たとえばステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、樹脂酸コバルト、デカノン酸コバルト、コバルトボロデカノエート及びアシレートの多くの他の形である。例は、GB 1338930、EP 0065476、US 4340515 及び GB 972804 中で見出すことができる。

【0003】

10

20

30

40

50

これらの物質が金属 - ゴム接着性を増強しうる一方で、これらすべては顕著な欠点を生じうる。これら R A P s の多くは、例えば水滲出試験により示されるように、例えば、コバルトの相対的に高いバイオアベイラビリティを示す。これは、コバルトの公知の毒性の点に関連する。他の R A P s、例えば天然の生成物をベースとするものは、それどころか可変の品質のみを提供しうる。

【 0 0 0 4 】

R A P s をゴムに添加した場合には、これらは一定の環境下で、かつ不所望の副作用として、ゴムの性質の妨げとなる。したがって、ゴム中での十分なコバルト濃度を保証しながら、一般には R P A P S の添加を最小限にする傾向にある。これは、相対的に高いコバルト濃度を有する R A P s の使用を招き、その毒性をさらに増強させる傾向にある。

10

【 0 0 0 5 】

したがって本発明の目的は、高いコバルト濃度と水性媒体中での低いコバルト溶解性を組み合わせた、R A P 配合物を提供することである。この目的のために、かつ本発明によれば、高いコバルト (C o) 濃度のポリマーのファミリーが存在し、これは低いコバルト溶解性を示すにもかかわらず、接着促進剤として良好な性質を提供するものである。

【 0 0 0 6 】

本発明によるポリマーは、C o - カルボキシレート配列を含有し、その際、C o 含量は少なくとも 3 質量 % であり、かつ平均分子量は 2 0 0 0 を上回る。

【 0 0 0 7 】

1 0 % を上回るかあるいはさらには 1 2 % を上回る C o 濃度を有するポリマーが好ましい。

20

【 0 0 0 8 】

反復する C o - カーボネート配列が、少なくとも 2 個、好ましくは 3 個又はそれ以上の C o - ジカルボキシレート基を有するポリマー分子に相当し、これは、ポリマー分子骨格の不可欠な部分を形成するものと理解される。

【 0 0 0 9 】

他の実施態様において、さらにポリマーは 1 個又はそれ以上のボラート基を含有する。

【 0 0 1 0 】

ポリマーは、好ましくは残留不飽和結合を含有する。

【 0 0 1 1 】

さらに本発明は、前記ポリマー及びゴムを含有する未加硫エラストマー組成物に関する。さらに本発明は、前記ポリマーを含有する加硫組成物に関する。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の他の実施態様は、前記未加硫エラストマー組成物を、1 種又はそれ以上の金属部分の存在下で加硫することによって得ることが可能なゴム - 金属複合材料に関する。このようにして得られた対象物は、典型的にはタイヤ、ベルト又はホースであってもよい。

【 0 0 1 3 】

他の実施態様は、前記ポリマーのゴム - 金属接着促進剤としての使用、特に未加硫エラストマー組成物及び 1 種又はそれ以上の金属部分を含有する複合材料を製造するための使用に関する。

40

【 0 0 1 4 】

他の実施態様は、加硫ゴム - 金属複合材料を製造するための、特にタイヤ、ベルト又はホースを製造するための前記未加硫複合材料の使用に関する。

【 0 0 1 5 】

さらに C o - カルボキシレート配列を含有する前記ポリマーを合成する方法が開示されており、その際、前記ポリマーは、少なくとも 3 質量 % の C o 含量及び 2 0 0 0 を上回る平均分子量を有する。この方法は、以下の工程を含む：

1 種又はそれ以上の C ₄ ~ C ₃₆ を有するモノカルボン酸又は相当する前駆体の第 1 の量 x モルを選択し；

C ₄ ~ C ₃₆ を有する n - 塩基性ポリカルボン酸又は相当する前駆体の第 2 の量 y モルを

50

選択し；

Co^{2+} 源の第 3 の量 z モルを選択し；

それにより、 $1.0 < (x + ny) / 2z < 1.2$ 及び $0 < x / y < 1$ であり；かつ、カルボン酸及び Co^{2+} 源を、 $100 \sim 250$ で混合及び加熱し、それにより、揮発性反応副生成物を排除する。

【0016】

250 を上回る合成温度は、カルボン酸の分解を生じるため回避すべきである。したがって、250 未満の融点を有するポリマーを選択することは有利であり、それにより、熱分解を最小限にしながら、通常の工業装置を用いて反応生成物の適切な攪拌を可能にする。さらに、10000 未満の平均分子量を有するポリマーは、合成の間の顕著に低い粘度を保証するのに好ましい。

10

【0017】

新たに開発された生成物は、十分に高い Co 含量を含む。これらは、水性媒体中での低い Co 溶解性を示すにもかかわらず、RAP としての良好な活性が実証される。したがって、ポリマー鎖中の Co の存在が、RAP としてのその活性を損なうことなしに、 Co の水溶性を顕著に減少させることが考えられる。

【0018】

合成方法は、モノカルボン酸及びポリカルボン酸と、塩基性コバルト反応成分、例えば水酸化コバルトとの反応をベースとする。さらに、ポラート基はカルボキシレート基の一部に関して置換されていてもよい。生じるポリマーは、典型的にはゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により実証されるように、広範囲の分子量を示す。

20

【0019】

GPC 測定のために、Polymer Laboratories (登録商標) からの PL-GPC-50 を使用する。カラムを固定相としてのポリスチレンゲルで充填し、かつ応答を標準として提供されたポリスチレン溶液を用いてキャリブレーションする。試料を、テトラヒドロフラン中に溶解し、これはさらに溶離液として使用される。検出は、標準 RI-検出器により実施された。

【0020】

平均分子量は、例えばポリエステル及び油変性ポリエステルの配合物中で通常使用される標準的な算定方法によって測定された。このような方法は、"Alkyd Resin Technology", T.C. Patton, Interscience Publ.1962, pp82, 83, 106, 及び107に記載されている。

30

【0021】

合成方法は、多くの改質及び置換が可能である。これは、生じる化合物の物理的及び化学的特性を調整するために使用することができる。実際に、モノ-及びジ-カルボン酸のみを使用する場合には、低融点の直鎖の構造が得られる。トリカルボン酸又はテトラカルボン酸の使用は、3次元構造を生じ、一般にはさらに高い融点を示す。融点は、所望の量の RAP 及びゴムを均一に混合するための好ましい技術を定めるのに適切なパラメータである。

【0022】

不飽和ポリマー分子は、出発生成物として相当する不飽和カルボン酸を選択することによって合成することができる。このようにして得られた不飽和ポリマーは共加硫 (co-vulcanize) する傾向にあり、それによってゴムの不可欠な部分となる。これは、ゴムの最終的な特徴において添加した RAP の有害作用のリスクを減少させる。

40

【0023】

さらに本発明の化合物は、ユーザーの自由裁量により単独で又は混合物として使用することができる。物質は、反応性希釈剤又は非反応性希釈剤と一緒に混合することによりさらに改質化することができる。

【0024】

図 1 ~ 3 は、以下実施例にしたがって得られるべき、特別な構造の例を示す。M により示される原子はコバルトである。

50

【 0 0 2 5 】

図 1 は、ほぼ直鎖のポリマーの構造式を示す。R₁、R₂ 及び R₃ は 5 ～ 36 個の炭素原子を有するアルキル基であり、その際、直鎖又は分枝、飽和又は不飽和であってもよい。R₂ はジカルボン酸の中心部分である。例 1 は、このような化合物の合成を例証する。

【 0 0 2 6 】

図 2 は、三次元の分枝ポリマーの構造式を示す。R₁、R₂、R₃、R₄ 及び R₅ は、5 ～ 36 個の炭素原子を有するアルキル基であり、その際、直鎖又は分枝、飽和又は不飽和であってもよい。R₂、R₃、R₄ 及び R₅ は、ジエン添加後の R₂ の側鎖である。例 2 は、このような化合物の合成を例証する。

【 0 0 2 7 】

図 3 は、ホウ素を含有するポリマーの構造式を示す。R₆、R₇ 及び R₈ は、図 3 a、3 b 及び 3 c の構造による置換基であり、その際、R_i は、R₁、R₂ 又は R₃ である。例 3 は、このような化合物の合成を例証する。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図 1】 ほぼ直鎖のポリマーの構造式を示す図

【図 2】 三次元の分枝ポリマーの構造式を示す図

【図 3】 ホウ素を含有するポリマーの構造式を示す図

【図 3 a】 図 3 のポリマーの置換基を示す図

【図 3 b】 図 3 のポリマーの置換基を示す図

20

【図 3 c】 図 3 のポリマーの置換基を示す図

【 0 0 2 9 】

例 1

合成のために使用される装置は、攪拌器、加熱手段、水冷コンデンサ、及び窒素流のための手段を備えた、2 L 容量の丸底ガラス反応容器を含む。以下のものを添加する：

350 g のネオデカン酸；及び

590 g のダイマー脂肪酸。

【 0 0 3 0 】

混合物を窒素下で攪拌し、かつ温度を 120℃ まで上昇させる。水酸化コバルト 190 g を、少量ずつ 6 時間に亘って添加し、その間、反応温度を 160℃ ～ 170℃ にゆっくりと上昇させ、それにより、粘度を、攪拌器を通常運転するための範囲に維持する。反応混合物は、反応を完了するために、2 時間に亘って 180℃ に維持する。

30

【 0 0 3 1 】

得られた生成物は均一であり、暗い青みがかった溶融塊である。これをその後に注ぎだして脆い固体に冷却し、これはその後に粉碎されるか、あるいはペレット化される。

【 0 0 3 2 】

Ball & Ring 法によって測定された融点は 120℃ であった。生成物は 11.2% の C_o (質量%) を含む。その平均分子量は 3700 である。

【 0 0 3 3 】

例 2

40

例 1 と同様の装置中に以下のものを添加した：

576 g のタル油脂脂肪酸；及び

98 g の無水マレイン酸。

【 0 0 3 4 】

温度を 90℃ まで上昇させながら、混合物を攪拌した。その後に以下のものを添加した：

40 g の水。

【 0 0 3 5 】

反応混合物を、約 100℃ まで 30 分に亘って加熱した。その後に、以下のものを少量ずつ添加した：

50

190 g の水酸化コバルト。

【0036】

水酸化コバルトの最初の50 gを添加した後に、温度をゆっくりと120 まで上昇させ、それにより、過剰量の水及び反応水を沸騰させて除去した。その後、6時間に亘って添加し、攪拌可能にするのに必要な温度に増加させた。最終的な添加により、温度は約250 に達した。この温度をさらに2時間に亘って維持した。

【0037】

得られた生成物は、暗い青みがかった溶融塊であり、これを注ぎ出して暗い青みがかった脆い固体生成物として冷却した。これは粉末に粉碎するか、あるいはペレット化することができる。

10

【0038】

融点は220 であり、かつCo濃度は14.6%であった。平均分子量は2800である。

【0039】

例3

例1と同様の装置中に以下のものを添加した：

365 g のネオデカン酸；

490 g のダイマー脂肪酸；及び

15.25 g の氷酢酸。

【0040】

成分を混合し、かつ温度を80 まで上昇させた。その後、以下のものを少量ずつ添加した：

180 g の水酸化コバルト。

【0041】

添加の間に、攪拌器の通常運転のために必要不可欠な温度に上昇させた。最終的に、165 の温度を達成した。この温度で、反応混合物を1時間に亘って維持した。

【0042】

その後、以下のものをゆっくりと添加した：

39.40 g のトリブチルオルトボラートエステル。

【0043】

この温度をゆっくりと230 まで増加させ、そこで1時間に亘って維持した。

20

30

【0044】

得られた生成物は、暗い青みがかった溶融塊であり、これを注ぎ出して暗い青みがかった脆い固体生成物として冷却した。これは粉末に粉碎するか、あるいはペレット化することができる。

【0045】

融点は150 であり、かつCo濃度は11.4%であった。平均分子量は4900である。

【0046】

例4

試験は、本発明によるポリマー中のCoの水溶解性を測定するために実施した。これらの試験は、Coのバイオアベイラビリティのための指標として適している。

40

【0047】

純水並びに0.9 g/lのNaClを含有する生理的水溶液を、溶剤として使用した。浸出試験を、OECD-105標準フラスコ法にしたがって、化学物質試験のためのOECDガイドライン、採択27 July 1995及びOfficial Journal of the European Communities L 383 A, 54-62 (1992)中で記載されたように実施した。

【0048】

本発明による3種の典型的なポリマーの溶解性は、3種の市販の製品の溶解性と比較した。この実験結果を、第1表にまとめる。

50

【 0 0 4 9 】

【 表 1 】

第 1 表：水及び 0.9% NaCl 溶液中の Co の溶解性

生成物	溶剤	Co (mg/l)
例 1 からのポリマー	水	65
	0.9% NaCl	40
例 2 からのポリマー	水	170
	0.9% NaCl	164
例 3 からのポリマー	水	44
	0.9% NaCl	20
コアセチルアセトネート (*)	水	1600
	0.9% NaCl	1400
コーボローネオデカノエート(*)	水	990
	0.9% NaCl	1080
Manobond® 680C (*)	水	830
	0.9% NaCl	790

(*) 比較例

【 0 0 5 0 】

本発明によるポリマーは、極めて制限された量の Co のみを放出する。200 mg / l 未満の結果は、許容可能であるとみなされる。

【 0 0 5 1 】

例 5

この例において、本発明によるポリマーの R A P s としての有効性を評価し、かつ市販の生成物における有効性と比較する。

【 0 0 5 2 】

この目的のために、ゴムとプラスチックとの間の最大接着応力を、種々の R A P S を含むゴム化合物について測定する。すべての R A P s は、0.2 phr (ゴム重量 100 に対する) Co に相当するレベルで添加し、これは典型的な濃度である。

【 0 0 5 3 】

第 2 表は、ゴムの組成を示し、第 3 表は、引き抜き応力 (pullout forces) の観点からの結果を示す。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

第2表：ゴムの組成

生成物	相対量 (phr)
天然ゴム SMR CV20	100
カーボン HAF 326	50
酸化亜鉛	8
ステアリン酸	0.5
TMQ (1)	1
DCBS (2)	1
硫黄（粉砕）	5
芳香族系プロセスオイル	4

10

(1) 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンポリマー（老化防止剤）

(2) N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンズチアジルスルホンアミド（促進剤）

20

【0055】

RAPを含むゴム化合物を、工業的標準手順にしたがって1.5Lの規格容量のインターナルミキサ中で製造する。ダンプ温度（The dump temperature）は157～162である。

【0056】

硫黄及びDCBSを、2軸オープンミキサ上で60の温度で工業的標準手順にしたがって混合した。

【0057】

それぞれの10個のコードを有する試験片は、ロシア標準規格GOST 14863-69にしたがって製造され、かつ引き続いて23で7日間に亘って5%NaClを含む水中にこれを維持することによって老化させた。加硫温度は160で、t95+8分に亘って行った。これは、化合物に依存して約14～18分に相当する。使用されたコードは、Bekeart（登録商標）3*7*0.22 プラスコードスチールである。

30

【0058】

試験片の老化前後の双方における、ワイヤをゴムから引き抜くのに必要な最大応力を、第3表に示した。

【0059】

【表 3】

第3表：引き抜き応力

生成物	引き抜き応力 (N)	
	老化前	老化後
空試料 (RAP なし) (*)	195 +/- 8	195 +/- 4
例1からのポリマー	471 +/- 26	429 +/- 19
例2からのポリマー	592 +/- 20	501 +/- 31
例3からのポリマー	480 +/- 24	406 +/- 12
Manobond® 680C (*)	536 +/- 22	518 +/- 26

(*) 比較例

10

【0060】

この結果は、本発明によるRAPsを使用した場合に、老化前後の双方において、工業的標準規格の製品のレベルに匹敵する接着性の顕著な増加を示す。この性能レベルは、十分なレベルを上回るものと考えられる。

【0061】

20

例6

この例は、例5と同様の材料及び条件を用いて実施するが、しかしながら以下の点において異なる：

- Bek a e r t (登録商標) 7*4*0.22ワイヤを使用する；
- 加硫温度及び時間が162 及び15.5分である；
- RAP濃度が0.15 phr Coである；
- 試験方法はASTM 2229-04による；
- 試験当たりのワイヤ数は7である；
- 老化を100 の空气中で72時間に亘って実施する。

【0062】

30

さらにゴム組成は、第4表によれば例5とはかなり異なる。

【0063】

【表 4】

第4表：ゴムの組成

生成物	相対量 (phr)
天然ゴム TSR 10	100
カーボン HAF 326	55
酸化亜鉛	8
ステアリン酸	0.5
6PPD	1
TMQ (1)	1
DCBS (2)	1.1
Sulfur Crystex OT 20	5
SP 1068 樹脂	2

(1) 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンポリマー (老化防止剤)

(2) N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンズチアジリルスルホンアミド (促進剤)

【0064】

試験片の老化前後の双方における、ゴムからワイヤを引き抜くのに必要な最大応力を、第5表に示した。

【0065】

【表 5】

第5表：引き抜き応力

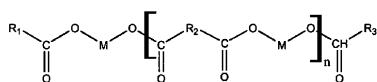
生成物	引き抜き応力 (N)	
	老化前	老化後
空試料 (RAPなし) (*)	364 +/- 27	235 +/- 14
例1からのポリマー	708 +/- 53	568 +/- 50
例2からのポリマー	611 +/- 69	546 +/- 91
例3からのポリマー	644 +/- 63	647 +/- 21
コーポローネオデカノエート(*)	806 +/- 50	626 +/- 38
コーレジネート (*)	824 +/- 97	695 +/- 66

(*) 比較例

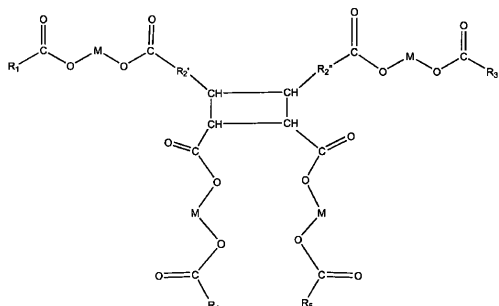
【0066】

この結果は、本発明によるRAPsを使用した場合に、老化前後の双方において、工業的標準規格の製品のレベルに匹敵する接着性の顕著な増加を示す。この性能レベルは、十分なレベルを上回るものと考えられる。

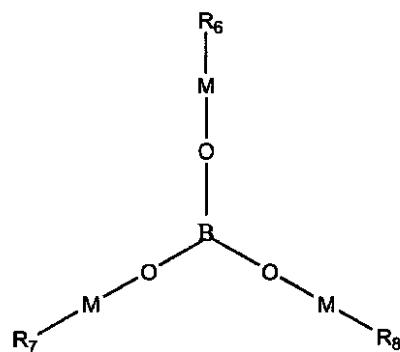
【 図 1 】



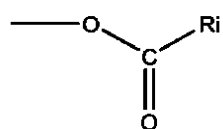
【 図 2 】



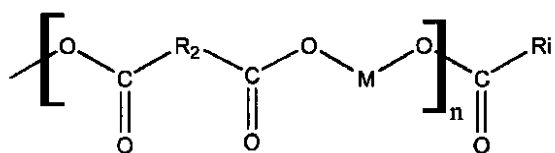
【 図 3 】



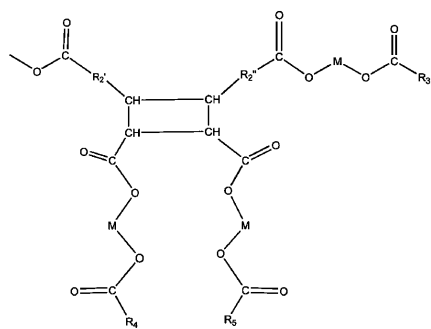
【 図 3 a 】



【 図 3 b 】



【 図 3 c 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/006631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L85/00 C08L21/00 C08K5/55 C08G79/00 C08J5/10 C08K5/098 C08G83/00		
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) C08K C08J C08G C08L		
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	WO 02/28944 A (CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO [US]) 11 April 2002 (2002-04-11) abstract; claims 1,7,22,23; example 1 page 3, line 10 - page 4, line 13 page 9, line 23 - line 24	1,4,10
X	GB 1 393 005 A (SHELL INT RESEARCH) 7 May 1975 (1975-05-07) page 2, line 46 - line 92 claims 1-3,6,7; examples I,III	1
X	GB 1 232 194 A (KANSAI PAINT CO LTD) 19 May 1971 (1971-05-19) page 1, line 85 - page 2, line 64 examples 1,2,35,46,57; tables 2,8,10,12 ----- -/-	1,10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 October 2009		Date of mailing of the international search report 01/04/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlean 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mettler, Rolf-Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/006631

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 059 883 A (FIRESTONE TIRE & RUBBER CO [US]) 15 September 1982 (1982-09-15) abstract; claims page 4, line 30 - page 5, line 18 -----	1,4-9
A	GB 972 804 A (HARDMAN & HOLDEN LTD) 14 October 1964 (1964-10-14) cited in the application claims 1,6; examples 12,30 page 1, line 42 - line 55 page 3, line 7 - line 25 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2009/006631**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1, 10 (completely); 4-9(partially)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2009 /006631

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 10(completely); 4-9(partially)

polymer comprising Co-carboxylate sequences, elastomeric composition, use of the polymer as adhesion promoter, use of the polymer in rubber metal composites, preparation of the polymer.

2. claims: 2(completely); 4-9(partially)

polymer comprising Co-carboxylate sequences and borate groups, elastomeric composition, use of the polymer as adhesion promoter, use of the polymer in rubber metal composites.

3. claims: 3(completely); 4-9(partially)

polymer comprising Co-carboxylate sequences and residual unsaturation or polymer comprising Co-carboxylate sequences, borate groups and residual unsaturation, elastomeric composition, use of the polymer as adhesion promoter, use of the polymer in rubber metal composites.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/006631

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0228944	A	11-04-2002	AR 030975 A1 AU 9077501 A US 6437086 B1	03-09-2003 15-04-2002 20-08-2002
GB 1393005	A	07-05-1975	BE 780674 A2 CA 958150 A1 CA 971692 A1 CA 967934 A1 CH 582544 A5 DE 2213485 A1 FR 2130465 A5 IT 950392 B JP 57020015 B NL 7203665 A SE 392574 B US 3758418 A US 3775352 A US 3779952 A	15-09-1972 19-11-1974 22-07-1975 20-05-1975 15-12-1976 28-09-1972 03-11-1972 20-06-1973 26-04-1982 26-09-1972 04-04-1977 11-09-1973 27-11-1973 18-12-1973
GB 1232194	A	19-05-1971	DE 1903366 A1	04-06-1970
EP 0059883	A	15-09-1982	AR 243570 A1 BR 8201234 A CA 1182607 A1 DE 3265948 D1 ES 8302531 A1 JP 1019416 B JP 1533629 C JP 57159830 A NO 820716 A NZ 199863 A ZA 8201223 A	31-08-1993 18-01-1983 19-02-1985 10-10-1985 16-04-1983 11-04-1989 12-12-1989 02-10-1982 10-09-1982 06-07-1984 26-01-1983
GB 972804	A	14-10-1964	BE 628730 A CH 422782 A DE 1252685 B NL 289227 A NO 116369 B US 3296242 A	31-10-1966 17-03-1969 03-01-1967

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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), 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, 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, IS, JP, KE, KG, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 エディ クラウヴェルト

ベルギー国 ブルッヘ スイント パーフスストラート 5 1

(72)発明者 ベルト - ヤン カンプハイス

ベルギー国 フォセラル ゼヘラーン 9

F ターム(参考) 4J002 AC011 CQ032 FD202 GM00 GM01 GN01

4J030 CA01 CA02 CB03 CC30 CD11 CE02 CG21