

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4598853号
(P4598853)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl. F I
CO8C 1/02 (2006.01) CO8C 1/02
CO8L 7/00 (2006.01) CO8L 7/00

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-318710 (P2008-318710)	(73) 特許権者	000183233
(22) 出願日	平成20年12月15日(2008.12.15)		住友ゴム工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-138359 (P2010-138359A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(43) 公開日	平成22年6月24日(2010.6.24)	(74) 代理人	110000914
審査請求日	平成21年12月11日(2009.12.11)		特許業務法人 安富国際特許事務所
		(74) 代理人	100086586
			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100117112
			弁理士 秋山 文男
		(74) 代理人	100128990
			弁理士 植田 計幸
		(72) 発明者	市川 直哉
			兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
			住友ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然ゴム、その製造方法、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リン含有量が200ppm以下である天然ゴムであって、
該天然ゴムが、天然ゴムラテックスをアルカリによりケン化し、ケン化後凝集させたゴムを繰り返し洗浄してケン化により分離したリン化合物を洗浄除去することにより、該天然ゴムラテックス中のゴム分に対するリン含有率を200ppm以下にしたものである
 ことを特徴とする天然ゴム。

【請求項2】

トルエン不溶分として測定されるゲル含有率が20重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の天然ゴム。

【請求項3】

クロロホルム抽出物の³¹P NMR測定において、-3ppm~1ppmにリン脂質によるピークが存在せず、実質的にリン脂質が存在しない請求項1または2に記載の天然ゴム。

【請求項4】

窒素含有量が0.3重量%以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の天然ゴム。

【請求項5】

窒素含有量が0.15重量%以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の天然ゴム。

【請求項 6】

天然ゴムラテックスをアルカリによりケン化し、ケン化後凝集させたゴムを繰り返し洗浄し、その後乾燥する工程よりなり、当該工程を天然ゴムラテックス採取後 15 日以内に終了する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の天然ゴムの製造方法であって、
前記繰り返し洗浄でケン化により分離したリン化合物を洗浄除去することにより、前記天然ゴムラテックス中のゴム分に対するリン含有率を 200 ppm 以下にすることを特徴とする天然ゴムの製造方法。

【請求項 7】

トルエン不溶分として測定される天然ゴム中のゲル含有率が 20 重量% 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の天然ゴムの製造方法。

10

【請求項 8】

天然ゴム中の窒素含有量が 0.3 重量% 以下であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項 9】

天然ゴム中の窒素含有量が 0.15 重量% 以下であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の天然ゴムの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の天然ゴム、および、加硫剤を含有することを特徴とするゴム組成物。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のゴム組成物を用いた空気入りタイヤ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、天然ゴム、その製造方法、ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

天然ゴムはタイヤ、ベルト、ロール等の工業用品類からテニスボール等のスポーツ用品類にいたる多くの分野で使用されている。一般にゴム製品は使用中に圧縮 - 回復 - 伸長が繰り返され、損失エネルギーが蓄積して発熱が生じ、この熱がゴムの疲労を促進してゴム製品の寿命を短くする原因となる。上記発熱は、損失正接 \tan で表されるエネルギー損失が大きいほど大きくなる。また、たとえばタイヤの場合、ころがり抵抗は 50 ~ 70 における \tan の大小に左右されることが経験的に知られており、 \tan が大きいと発熱が大きくなるばかりでなく、ころがり抵抗も大きくなって、自動車の燃費が悪化するという問題もある。従って、省燃費タイヤのトレッドの場合は、50 ~ 70 における \tan が小さいことが望ましい。

30

【0003】

ゴム組成物の \tan を低くするために、天然ゴム中に含まれるタンパク質やゲル分を低減する方法として、たとえば特許文献 1 では、溶剤で膨潤した固形天然ゴムを水酸化アルカリ溶液に浸漬する方法が、特許文献 2 では天然ゴムラテックスにリン酸塩を添加してリン酸マグネシウムを除去する方法が、特許文献 3 では、天然ゴムラテックスにタンパク質分解酵素と界面活性剤を加えて熟成する方法が、特許文献 4 では、天然ゴムラテックスに界面活性剤を添加して洗浄処理する方法が開示されている。

40

【0004】

しかしながら、これらの方法では、タンパク質やゲル分をある程度低減することができるが、まだまだ充分なレベルではなく、通常脱タンパク質のための処理を行うと、タンパク質は低減できるが、特に天然ゴムに含有されているゲル分形成の原因の一つであると考えられるリン脂質については、十分に除去できないという問題があった。

【特許文献 1】特開平 11 - 12306 号公報

50

【特許文献2】特開2004-250546号公報

【特許文献3】特開2005-82622号公報

【特許文献4】特開平6-329838号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記課題を解決し、加工性に優れ、またタイヤの低燃費性に効果がある天然ゴム、該天然ゴムを用いたゴム組成物、及び、発熱が少なくころがり抵抗が低いタイヤ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】

【0006】

本発明は、リン含有量が200ppm以下であることを特徴とする天然ゴムに関する。

【0007】

上記天然ゴムは、トルエン不溶分として測定されるゲル含有率が20重量%以下であることが好ましい。

【0008】

上記天然ゴムは、クロロホルム抽出物の³¹P NMR測定において、-3ppm~1ppmにリン脂質によるピークが存在せず、実質的にリン脂質が存在しないことが好ましい。

【0009】

上記天然ゴムは、窒素含有量が0.3重量%以下であることが好ましい。

【0010】

上記天然ゴムは、窒素含有量が0.15重量%以下であることが好ましい。

【0011】

また、本発明は、天然ゴムラテックスをアルカリによりケン化し、ケン化後凝集させたゴムを洗浄し、その後乾燥する工程よりなり、当該工程を天然ゴムラテックス採取後15日以内に終了することを特徴とする天然ゴムの製造方法に関する。

【0012】

ケン化により分離したリン化合物を洗浄除去することにより、天然ゴムラテックス中のゴム分に対するリン含有率を200ppm以下にすることが好ましい。

【0013】

トルエン不溶分として測定される天然ゴム中のゲル含有率が20重量%以下であることが好ましい。

【0014】

上記製造方法では、天然ゴム中の窒素含有量が0.3重量%以下であることが好ましい。

【0015】

上記製造方法では、天然ゴム中の窒素含有量が0.15重量%以下であることが好ましい。

【0016】

また、本発明は、上記天然ゴム、および、加硫剤を含有することを特徴とするゴム組成物に関する。

【0017】

また、本発明は、上記ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、天然ゴムラテックスを新鮮な状態でケン化、洗浄することにより、天然ゴムが元来含有するリン化合物を極力除去した天然ゴムを得ることができる。このため、本発明のゴム組成物は、50~70でのtanが小さく、発熱やころがり抵抗の減少の点ですぐれ、高強度、引き裂き抵抗の向上、かつムーニー粘度が素練りしたものよりも低い加工性がよく、素練りが不要で生産性にすぐれるという従来にない優れた特性を

10

20

30

40

50

有している。さらにこの材料をタイヤ用材料として用いた場合、発熱が少なくこりがり抵抗が低いため、タイヤの低燃費化に効果があるとともに、ウエットグリップ性にも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の天然ゴムは、リン含有量が200ppm以下である。

【0020】

本発明の天然ゴム中のリン含有量は、200ppm以下であるが、100ppm以下が好ましい。200ppmを超えると、貯蔵中にゲル量が増加し、加硫ゴムのtan δ が上昇する傾向がある。ここで、リン含有量は、たとえばICP発光分析等、従来の方法で測定

10

【0021】

本発明の天然ゴム中のゲル含有率は、20重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。20重量%を超えると、ムーニー粘度が高くなるなど加工性が低下する傾向がある。ゲル含有率とは、非極性溶媒であるトルエンに対する不溶分として測定した値を意味し、以下においては単に「ゲル含有率」または「ゲル分」と称することがある。ゲル分の含有率の測定方法は次のとおりである。まず、天然ゴム試料を脱水トルエンに浸し、暗所に遮光して1週間放置後、トルエン溶液を 1.3×10^5 rpmで30分間遠心分離して、不溶のゲル分とトルエン可溶分とを分離する。不溶のゲル分にメタノールを加えて固

20

【0022】

本発明の本発明の天然ゴムは、実質的にリン脂質が存在しないことが好ましい。「実質的にリン脂質が存在しない」とは、天然ゴム試料をクロロホルムで抽出し、抽出物の³¹P NMR測定において、-3ppm~1ppmにリン脂質によるピークが存在しない状態を表す。-3ppm~1ppmに存在するリンのピークとは、リン脂質におけるリンのリン酸エステル構造に由来するピークである。

【0023】

本発明の天然ゴムにおいて、窒素含有量は0.3重量%以下が好ましく、0.15重量%以下がより好ましい。窒素含有量が0.3重量%を超えると、貯蔵中にムーニー粘度が上

30

【0024】

本発明の天然ゴムの製造方法は、天然ゴムラテックスをアルカリによりケン化し、ケン化後凝集させたゴムを洗浄し、その後乾燥することにより製造するものである。ケン化処理は、天然ゴムラテックスに、アルカリと、必要に応じて界面活性剤を添加して所定温度で一定時間、静置することにより行う。なお、必要に応じて攪拌等を行っても良い。本発明の方法によれば、ケン化により分離したリン化合物が洗浄除去されるので、天然ゴムのリン含有率を抑えることができる。また、ケン化処理により、天然ゴム中の蛋白質が分解されるので、天然ゴムの窒素含有量を抑えることができる。本発明では、天然ゴムラテ

40

【0025】

天然ゴムラテックスはヘビア樹の樹液として採取され、ゴム分のほか水、蛋白質、脂質、無機塩類などを含み、ゴム中のゲル分は種々の不純物の複合的な存在に基づくものと考えられている。本発明では、ヘビア樹をタッピングして出てくる生ラテックス、あるいは遠心分離法によって濃縮した精製ラテックスが用いられる。さらに、生ゴムラテックス中に存在する細菌による腐敗の進行を防止し、ラテックスの凝固を避けるために、常法によりアンモニアを添加したハイアンモニアラテックスであってもよい。本発明の製造方法において、生ゴムの製造に供するゴムラテックスは、前述のとおり採取してから15日

50

以内であることを要する。

【0026】

ケン化処理に用いるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アミン化合物等が挙げられ、ケン化効果やラテックスの安定性への影響の観点から、特に水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを用いることが好ましい。

【0027】

アルカリの添加量は特に限定されないが、天然ゴムラテックスの固形分100重量部に対して、下限は0.1重量部以上が好ましく、0.3重量部以上がより好ましく、上限は10重量部以下が好ましく、5重量部以下がより好ましい。アルカリの添加量が0.1重量部未満では、ケン化処理に時間がかかってしまうおそれがある。また逆にアルカリの添加量が10重量部を超えると天然ゴムラテックスが不安定化するおそれがある。

10

【0028】

界面活性剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤および両性界面活性剤のうち少なくとも1種が使用可能である。このうち陰イオン性界面活性剤としては、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系等の陰イオン性界面活性剤があげられる。非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系等の非イオン性界面活性剤があげられる。両性界面活性剤としては、例えばアミノ酸型、ペタイン型、アミノオキサイド型等の両性界面活性剤があげられる。

20

【0029】

界面活性剤の添加量は、天然ゴムラテックスの固形分100重量部に対して0.01~5重量部であるのが好ましく、下限は0.1重量部が、上限は3重量部がより好ましい。添加量が0.01重量部未満では、ケン化処理時に天然ゴムラテックスが不安定化するおそれがある。また逆に添加量が5重量部を超えると天然ゴムラテックスが安定化しすぎて凝固が困難になるおそれがある。

【0030】

ケン化処理の温度は、アルカリによるケン化反応が十分な反応速度で進行しうる範囲、および天然ゴムラテックスが凝固等の変質を起こさない範囲で適宜、設定できるが、通常は30~70であるのが好ましい。また処理の時間は、天然ゴムラテックスを静置して処理を行う場合、処理の温度にもよるが、十分な処理を行うことと、生産性を向上することとを併せ考慮すると3~24時間であるのが好ましい。

30

【0031】

ケン化反応終了後、凝集させたゴムを破砕し、洗浄を行う。洗浄方法としては、例えばゴム分を水で希釈して洗浄後、遠心分離処理を行い、ゴム分を取り出す方法が挙げられる。遠心分離する際は、まず天然ゴムラテックスのゴム分が5~40重量%、好ましくは10~30重量%となるように水で希釈する。次いで、5000~10000rpmで1~60分間遠心分離すればよい。洗浄後、ゴムを乾燥させる。

【0032】

本発明の製造方法では、天然ゴムラテックス採取後15日以内にケン化、洗浄及び乾燥の工程を終了する。ラテックス採取後、5日以内にケン化、洗浄及び乾燥の工程を終了することが好ましい。採取後固形化せずに15日を超えて放置しておくことでゲル分が増大していくためである。

40

【0033】

本発明のゴム組成物は、上記天然ゴムに加えて、加硫剤を含有する。加硫剤としては、硫黄、有機過酸化物、チウラム類などが挙げられる。

【0034】

加硫剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対して、0.5~3重量部であるのが好ましく、下限は0.1重量部が、上限は5重量部が好ましい。添加量が0.1重量部未満では、十分な架橋度が得られないおそれがある。また逆に添加量が5重量部を超えると架橋度

50

が高くなりすぎ、物性が低下するおそれがある。

【0035】

本発明のゴム組成物には、加硫剤以外に、シリカ、カーボンブラックなどの補強剤、加硫促進剤、各種オイル、老化防止剤、軟化剤、可塑剤などのタイヤ用または一般のゴム組成物用に配合される各種配合剤および添加剤を配合することができる。また、これらの配合剤、添加剤の含有量も一般的な量とすることができる。

【0036】

本発明は、前記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関し、該タイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて前記各種薬品を配合した本発明のゴム組成物を未加硫の段階でタイヤの各部材の形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧してタイヤを得る。このようにして得られた本発明のタイヤは、氷上性能とドライ路面での操縦安定性を両立させることができる。

10

【実施例】

【0037】

実施例にもとづいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0038】

まず、実施例および比較例で使用した各種薬品について説明する。

天然ゴムラテックス：タイテックス社から入手したフィールドラテックスを使用

20

界面活性剤：花王（株）製のEma1-E

NaOH：和光純薬工業（株）製のNaOH

カーボンブラック：昭和キャボット（株）製のN110（チッ素吸着比表面積（ N_2SA ）： $143m^2/g$ 、DBP吸油量： $113ml/100g$ ）

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック6C（N-（1,3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン）

ステアリン酸：日本油脂（株）製のステアリン酸

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華1号

硫黄：鶴見化学（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤TBS：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-NS（N-t-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）

30

【0039】

実施例1～8および比較例1～3

各試料の作成手順は次のとおりである。比較例1ではケン化工程を行わず、比較例2では洗浄工程を行わず、比較例3では20日間貯蔵した天然ゴムラテックスを用いた。

【0040】

（1）ケン化工程

天然ゴムラテックスを異なる日数保管し、その後固形分濃度（DRC）30%（w/v）に調整した後、天然ゴムラテックス1000gに対し、Ema1-E10gとNaOH10g又は20gを加え70にて3～24時間ケン化反応を行い、ケン化ラテックスを得た。

40

【0041】

（2）洗浄工程

（1）で得られたラテックスに水を添加してDRC15%（w/v）となるまで希釈した後、ゆっくり攪拌しながらギ酸を添加してpHを4.0～4.5に調整し、凝集した。凝集したゴムを粉碎し、水1000mlで洗浄を繰り返し、その後、110にて120分間乾燥して固形ゴムを得た。

【0042】

実施例1～8、比較例1～3の各試料及びTSRゴムについて以下に示す方法により、リン含有量、ゲル含有率などを測定した。

50

・リン含有量の測定

ICP発光分析装置（ICPS-8100、島津製作所社製）を使用して生ゴムのリン含有量を求めた。

・リンの³¹P-NMR測定

NMR分析装置（400MHz、AV400M、日本ブルカー社製）を使用し、80%リン酸水溶液のP原子の測定ピークを基準点（0ppm）として、クロロホルムにより生ゴムより抽出した成分を精製し、CDCl₃に溶解して測定した。

・ゲル含有率の測定

1mm×1mmに切断した生ゴムのサンプル70.00mgを計り取り、これに35mLのトルエンを加え1週間冷暗所に静置した。次いで、遠心分離に付してトルエンに不溶のゲル分を沈殿させ上澄みの可溶分を除去し、ゲル分のみをメタノールで固めた後、乾燥し重量を測定した。次の式によりゲル含有率（%）を求めた。

ゲル含有率（重量%）= [乾燥後の重量mg / 最初のサンプル重量mg] × 100

・窒素含有量の測定

窒素含有量は、CHN CORDER MT-5（ヤナコ分析工業社製）を用いて、ケルダール法に従って測定した。測定には、まずアンチピリンを標準物質として、窒素含有量を求めるための検量線を作製した。次いで、各実施例および比較例で得られた天然ゴム約10mgを秤量し、3回の測定結果から平均値を求めて、試料の窒素含有量とした。

・ムーニー粘度の測定

JIS K6300に定められたムーニー粘度の測定法にしたがい、初期ムーニー粘度及び6ヵ月後のムーニー粘度を100 で測定した。

【0043】

10

20

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	TSR
貯蔵期間	1日	1日	1日	1日	1日	5日	5日	8日	1日	1日	20日	—
ケン化処理	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり	—
NaOH濃度(%)	2	2	2	1	1	2	1	2	—	2	2	—
温度(°C)	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	70°C	—	70°C	70°C	—
処理時間	3時間	24時間	48時間	12時間	24時間	3時間	3時間	3時間	—	3時間	3時間	—
洗浄	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	あり	—
リン含有量(ppm)	113	114	116	134	126	122	115	133	430	298	213	572
³¹ P NMRのピーク (-3 ppm~1 ppm)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	検出	検出	なし	検出
ゲル量(重量%)	6.3	6.8	5.5	8.7	8.5	7.6	12.1	9.6	23.1	18.3	24.3	26.9
窒素含有量(重量%)	0.19	0.13	0.11	0.21	0.14	0.13	0.22	0.16	0.36	0.43	0.21	0.33
ムニニ粘度(直後)	59	58	58	62	59	61	62	63	81	80	77	83
ムニニ粘度(6ヶ月後)	63	64	62	65	63	64	66	67	89	92	88	93

【 0 0 4 4 】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 8 において、リンの含有量が 2 0 0 p p m 以下であった。

10

20

30

40

50

これらの試料はムーニー粘度が低く、6ヵ月後もムーニー粘度が低いままであることがわかった。一方、比較例1～3の試料ではムーニー粘度が高く、また6ヵ月後にはムーニー粘度が増大していることが分かった。

【0045】

実施例9～16および比較例4～7

実施例1～8および比較例1～3で得られた天然ゴム、ならびに、TSRゴム100重量部に対して、カーボンブラック50重量部、ステアリン酸3重量部、酸化亜鉛3重量部、老化防止剤ノクラック6C1重量部、硫黄1.5重量部、及び、加硫促進剤ノクセラールNS0.8重量部を混練り配合し、各種供試ゴム組成物を得た。これらの配合物を170

で20分間プレス加硫して加硫物を得、これらについて表2に示す各特性の試験を行った

10

【0046】

<引張応力(M300)>

300%伸張時の引張応力(M300)をJIS K6251-1993に準拠して測定した。

【0047】

<引張り試験>

JIS K6251に準じ、加硫ゴム組成物からなる3号ダンベル型試験片を用いて引張り試験を実施し、試験片の破断強度Tb(MPa)、及び、破断時伸びEb(%)をそれぞれ測定した。

20

【0048】

<ゴム硬度>

室温の条件下にて、JIS-A硬度計を用いて加硫ゴム組成物の硬度(Hs)を測定した

【0049】

<転がり抵抗指数>

粘弾性スペクトロメーターVES((株)岩本製作所製)を用いて、温度70、初期歪み10%、動歪み2%の条件下で各配合のtanを測定した。

【0050】

【 表 2 】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
使用ゴム	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例3
α-二-粘度	59	61	62	63	62	62	63	62	64	63	63	63
Tb (MPa)	28.5	28.7	29.0	28.8	27.9	28.5	28.4	28.7	28.9	28.7	28.4	28.3
M300(MPa)	18.3	18.4	19.1	18.3	18.2	18.4	18.7	18.5	19.2	18.8	18.7	18.5
Eb(%)	460	470	450	450	480	450	440	460	430	430	440	440
Hs	59	58	59	60	59	59	59	60	59	58	60	60
tan δ (70°C)	0.146	0.143	0.139	0.147	0.144	0.141	0.147	0.148	0.162	0.153	0.157	0.157

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

表 2 に示すように、実施例 9 ~ 16 は、比較例 4 ~ 7 に比べてムーニー粘度が低く加工性に優れ、また $\tan \delta$ が低くタイヤの低燃費性に効果があることがわかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 榊 俊明
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
- (72)発明者 宮崎 澄子
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
- (72)発明者 細川 友宏
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 国際公開第2005/012365(WO, A1)
特開2008-106099(JP, A)
特開2006-307018(JP, A)
国際公開第2004/052935(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08C1/00-4/00, C08C19/00, C08L7/00,
B60C1/00