

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4610204号
(P4610204)

(45) 発行日 平成23年1月12日 (2011. 1. 12)

(24) 登録日 平成22年10月22日 (2010. 10. 22)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 8 J	3/20	(2006. 01)	C O 8 J 3/20 C E Q B
C O 8 K	9/04	(2006. 01)	C O 8 K 9/04
C O 8 L	15/02	(2006. 01)	C O 8 L 15/02

請求項の数 2 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-36805 (P2004-36805)	(73) 特許権者	504351677
(22) 出願日	平成16年2月13日 (2004. 2. 13)		ランクセス・インコーポレイテッド
(65) 公開番号	特開2004-244635 (P2004-244635A)		L a n x e s s I n c .
(43) 公開日	平成16年9月2日 (2004. 9. 2)		カナダ、エヌ7ティ・7エム2、オンタリオ、サーニア、バイダル・ストリート・サウス1265番
審査請求日	平成19年2月8日 (2007. 2. 8)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	2418822		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成15年2月13日 (2003. 2. 13)	(74) 代理人	100101454
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ充填剤入りエラストマーコンパウンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充填剤入りハロブチルエラストマーの製造方法であって、少なくとも1つのハロブチルエラストマーを少なくとも1つの無機充填剤と混合することを含んで成り、該充填剤は、該充填剤と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシ基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている製造方法。

【請求項 2】

少なくとも1つのハロゲン化ブチルエラストマーを含んで成る充填剤入り硬化エラストマー組成物の耐磨耗性を向上させる方法であって、

該ハロゲン化ブチルエラストマーと少なくとも1つの無機充填剤とを混合する工程；
および

該エラストマー組成物を硬化する工程

を含み、該充填剤は、該充填剤と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシ基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ充填剤入りハロゲン化ブチルエラストマー、特にプロモブチルエラス

トマー（BIIR）に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンブラックおよびシリカのような補強充填剤が、エラストマーコンパウンドの強度および耐疲労特性を大きく向上させることは知られている。エラストマーと充填剤との化学的相互作用が起こることも知られている。例えば、カーボンブラックと、ポリブタジエン（BR）およびスチレンブタジエンコポリマー（SBR）のような高不飽和エラストマーとの高相互作用は、これらのコポリマーに存在する多数の炭素 - 炭素二重結合によって起こる。ブチルエラストマーは、BRまたはSBRに見られる炭素 - 炭素二重結合の1/10またはそれ以下しか有さないと考えられ、ブチルエラストマーから製造したコンパウンドは、カーボンブラックと十分に相互作用しないことが知られている。例えば、カーボンブラックをBRとブチルエラストマーとの組み合わせに混合することによって製造したコンパウンドは、大部分のカーボンブラックを含有するBRドメイン、および極めて少ないカーボンブラックを含有するブチルドメインを生じる。ブチルコンパウンドは低い耐磨耗性を有することも知られている。

10

【0003】

カナダ特許出願第2293149号は、ハロブチルエラストマーとシリカおよび特定シランとを組み合わせることによって、かなり向上した特性を有する充填剤入りブチルエラストマー組成物を製造しうることを開示している。これらのシランは、ハロゲン化ブチルエラストマーと充填剤の間の分散剤および結合剤として作用する。しかし、シランの使用の1つの欠点は、製造工程の間、および場合によってはこの方法で製造した物品の使用の間に、アルコールが発生することである。さらに、シランは、得られる製品のコストをかなり増加させる。

20

【0004】

同時係属中のカナダ特許出願第2339080号は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有するある種の有機化合物を含んで成る充填剤入りハロブチルエラストマーコンパウンドが、ハロブチルエラストマーとカーボンブラックおよび無機充填剤との相互作用を促進して、引張強度および耐磨耗性（DIN）のような性質が向上したコンパウンドを生じることを開示している。

【0005】

30

同時係属中のカナダ特許出願第CA - 2368363号は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する有機化合物ならびに少なくとも1つのシラザン化合物の存在下に、ハロブチルエラストマーおよび少なくとも1つの無機充填剤を含んで成る充填剤入りハロブチルエラストマーを開示している。しかし、同出願は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する有機化合物ならびにシラザン化合物によって予め改質された無機充填剤については開示していない。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ハロブチルエラストマーおよび少なくとも1つの無機充填剤を含んで成る組成物の製造方法であって、該充填剤（予備反応させた充填剤）と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、該充填剤は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている製造方法を提供する。特に本発明は、アルコールを発生せずに、当分野で既知の方法と比較してかなり減少したコストで、そのような充填剤入り組成物を製造する方法を提供する。

40

【0007】

ハロブチルエラストマーと該予備反応充填剤との相互作用が増加して、引張強度および耐磨耗性（DIN）のような性質の向上したコンパウンドが得られることが見出された。この種のコンパウンドは、シリカのハロゲン化エラストマーへの分散および結合を補助する

50

と考えられる。

【0008】

従って、他の面において、本発明は、ハロブチルエラストマーおよび少なくとも1つの無機充填剤の混合工程であって、該充填剤（予備反応させた充填剤）と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、該充填剤は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている混合工程；および、得られた充填剤入りハロブチルエラストマーの硬化工程；を含んで成る方法を提供する。

【0009】

予備反応無機充填剤（即ち、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応させた充填剤）と混合したハロブチルエラストマーは、他のエラストマーまたはエラストマーコンパウンドとの混合物であってもよい。ハロブチルエラストマーは、そのような混合物の5%より大を構成すべきである。好ましくは、ハロブチルエラストマーは、そのような混合物の少なくとも10%を構成すべきである。より好ましくは、そのような混合物の少なくとも50%を構成する。ほとんどの場合、混合物を使用せず、ハロブチルエラストマーを単独エラストマーとして使用するのが好ましい。しかし、混合物を使用する場合、他のエラストマーは、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンまたはポリクロロブレン、またはこれらのエラストマーの1つまたはそれ以上を含むエラストマーコンパウンドである。

【0010】

充填剤入りハロブチルエラストマーを硬化して、例えば耐摩耗性、転がり抵抗および牽引力において、向上した特性を有する製品を得ることができる。硬化は、硫黄を使用して行うことができる。好ましい硫黄の量は、ゴム100部につき0.3~2.0重量部である。活性剤、例えば酸化亜鉛を、0.5~2重量部の量で使用してもよい。他の成分、例えば、ステアリン酸、酸化防止剤または促進剤を、硬化の前にエラストマーに添加してもよい。次に、硫黄硬化を既知の方法によって行う。例えば、Chapman & Hallによって1995年に発行された「Rubber Technology」第3版の「The Compounding and Vulcanization of Rubber」第2章参照（そこに記載の内容は、この手続を考慮する司法管轄に関して、参照して本明細書に組み入れられる）。

【0011】

ハロブチルエラストマーを硬化させることが知られている他の硬化剤も使用してよい。多くの化合物、例えば、ビス・ジエノフィル（例えば、*m*-フェニル-ビス-マレアミド、HVA2）、フェノール樹脂、アミン、アミノ酸、パーオキシド、酸化亜鉛等が、ハロブチルエラストマーを硬化させることは知られている。前記の硬化剤の組み合わせを使用してもよい。

【0012】

本発明の無機充填剤入りハロブチルエラストマーを、硫黄による硬化に付す前に、他のエラストマーまたはエラストマーコンパウンドと混合してもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本明細書において使用される「ハロブチルエラストマー」という用語は、塩素化および/または臭素化ブチルエラストマーを意味する。臭素化ブチルエラストマーが好ましく、例として、そのようなプロモブチルエラストマーに関して本発明を説明する。しかし、本発明は、特に塩素化ブチルエラストマーの使用にも及ぶものと理解すべきである。

【0014】

臭素化ブチルエラストマーは、ブチルゴム（イソオレフィン、通常イソブチレンと、一般にC₄~C₆共役ジオレフィン、好ましくはイソブレンであるモノマーとのコポリマー）の臭素化によって得られる（臭素化イソブテン-イソブレン-コポリマー（BIIR））。しかし、共役ジオレフィン以外のモノマーも使用することができ、その例は、C₁~C₄アル

10

20

30

40

50

キル置換スチレンのようなアルキル置換ビニル芳香族モノマーである。商業的に入手可能なそのようなエラストマーの例は、モノマーがp-メチルスチレンであるイソプチレン-メチルスチレン-コポリマー(BIMS)である。

【0015】

臭素化ブチルエラストマーは一般に、ジオレフィン(好ましくはイソブレン)から誘導される繰返し単位0.1~10wt%、およびイソオレフィン(好ましくはイソブチレン)から誘導される繰返し単位90~99.9wt%(ポリマーの炭化水素分に基づく)、および臭素0.1~9wt%(プロモブチルポリマーに基づく)を含んで成る。代表的なプロモブチルポリマーは、DIN 53 523 (ML 1+8, 125)によるムーニー粘度25~60で表される分子量を有する。

10

【0016】

本発明における使用に関して、臭素化ブチルエラストマーは、イソブレンから誘導される繰返し単位0.5~5wt%(ポリマーの炭化水素分に基づく)、およびイソブチレンから誘導される繰返し単位95~99.5wt%(ポリマーの炭化水素分に基づく)、および臭素0.2~3wt%、好ましくは0.75~2.3wt%(臭素化ブチルポリマーに基づく)を含有するのが好ましい。

【0017】

安定剤を臭素化ブチルエラストマーに添加してよい。好適な安定剤は、ステアリン酸カルシウムおよびヒンダードフェノールを包含し、臭素化ブチルゴム100重量部につき0.5~5重量部(phr)の量で使用するのが好ましい。

20

【0018】

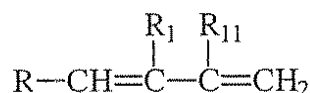
好適な臭素化ブチルエラストマーの例は、Bayerから商業的に入手可能なBayer Bromobutyl(登録商標)2030、Bayer Bromobutyl(登録商標)2040(BB2040)、およびBayer Bromobutyl(登録商標)X2である。Bayer BB2040は、ムーニー粘度(ML 1+8, 125) 39 ± 4 、臭素分 2.0 ± 0.3 wt%、および重量平均分子量約500,000g/molを有する。

【0019】

本発明の方法で使用される臭素化ブチルエラストマーは、臭素化ブチルゴムと、共役ジオレフィンモノマーに基づくポリマーとのグラフトコポリマーであってもよい。同時係属中のカナダ特許出願第2279085号は、個体臭素化ブチルゴムと、共役ジオレフィンモノマーに基づき、いくつかのC-S-(S)_n-C結合[nは1~7の整数]も有する個体ポリマーとを混合することによって、そのようなグラフトコポリマーを製造する方法であって、該混合を50より高い温度において、グラフトを生じるのに十分な時間で行う方法に関する。同出願の開示は、この手続を考慮する司法管轄に関して、参照として本明細書に組み入れられる。グラフトコポリマーのプロモブチルエラストマーは、前記のいずれのプロモブチルエラストマーであってもよい。グラフトコポリマーに組み込むことができる共役ジオレフィンは下記の構造式で一般に示される：

30

【化1】



40

[式中、

Rは、水素原子、または1~8個の炭素原子を有するアルキル基であり；

R₁およびR₁₁は、同じかまたは異なってもよく、水素原子、および1~4個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択される]。

好適な共役ジオレフィンのいくつかの代表的な非制限的例は、1,3-ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、4-ブチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2,3-ジブチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン等である。4~8個の炭素原子を有する共役ジオレフィンモノマーが好ましく、1,3-ブタジエンおよびイソブレンが特に好ましい。

50

【 0 0 2 0 】

共役ジエンモノマーに基づくポリマーは、ホモポリマー、または2つまたはそれ以上の共役ジエンモノマーのコポリマー、またはビニル芳香族モノマーとのコポリマーであってよい。

【 0 0 2 1 】

任意に使用しうるビニル芳香族モノマーは、使用される共役ジオレフィンモノマーと共重合性であるように選択される。一般に、有機アルカリ金属開始剤により重合することが知られているあらゆるビニル芳香族モノマーを使用することができる。そのようなビニル芳香族モノマーは一般に8~20個の炭素原子、好ましくは8~14個の炭素原子を有する。そのように共重合しうるビニル芳香族モノマーのいくつかの例は、スチレン、 α -メチルスチレン、種々のアルキルスチレン、例えば、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-ビニルトルエン等である。スチレンは、1,3-ブタジエンのみとの二元共重合、または1,3-ブタジエンおよびイソプレンの両方との三元共重合に好ましい。

10

【 0 0 2 2 】

ハロゲン化ブチルエラストマーは、単独か、または下記のような他のエラストマーと組み合わせて使用してよい：

BR - ポリブタジエン

ABR - ブタジエン/ $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレートコポリマー

CR - ポリクロロプレン

IR - ポリイソプレン

SBR - スチレン分1~60wt%、好ましくは20~50wt%のスチレン/ブタジエンコポリマー

20

IIR - イソブチレン/イソプレンコポリマー

NBR - アクリロニトリル分5~60wt%、好ましくは10~40wt%のブタジエン/アクリロニトリルコポリマー

HNBR - 部分水素化または完全水素化NBR

EPDM - エチレン/プロピレン/ジエンコポリマー

【 0 0 2 3 】

充填剤は無機物質の粒子から成り、その例は、シリカ、シリケート、クレー（例えばベントナイト）、石膏、アルミナ、二酸化チタン、タルク等、ならびにそれらの混合物である。

30

【 0 0 2 4 】

他の例は、下記のものである：

- 高分散性シリカ、例えばシリケート溶液の沈降またはハロゲン化珪素の火炎加水分解により製造、比表面積 $5 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ （BET比表面積）、一次粒度 $10 \sim 400 \text{ nm}$ ；該シリカは、Al、Mg、Ca、Ba、Zn、ZrおよびTiの酸化物のような他の金属酸化物との混合酸化物としても場合により存在しうる；

- 合成シリケート、例えば、珪酸アルミニウムおよびアルカリ土類金属珪酸塩；

- 珪酸マグネシウムまたは珪酸カルシウム、BET比表面積 $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒径 $10 \sim 400 \text{ nm}$ ；

40

- 天然シリケート、例えばカオリンおよび他の天然シリカ；

- ガラス繊維およびガラス繊維製品（マット類、押出品）またはガラス微小球；

- 金属酸化物、例えば、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウム；

- 金属炭酸塩、例えば、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムおよび炭酸亜鉛；

- 金属水酸化物、例えば、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム；

またはそれらの組み合わせ。

【 0 0 2 5 】

これらの無機粒子は、その表面にヒドロキシル基を有し、それらを親水性および疎油性

50

にする。これは、充填剤粒子とブチルエラストマーとの良好な相互作用を達成することをより困難にする。多くの目的に好ましい無機物質は、シリカ、特に、珪酸ナトリウムの二酸化炭素沈降によって製造されたシリカである。

【0026】

本発明に使用するのに好適な乾燥非晶質シリカ粒子は、平均凝集粒度1~100ミクロン、好ましくは10~50ミクロン、最も好ましくは10~25ミクロンを有する。凝集粒子の10vol%未満が、5ミクロン未満、または50ミクロン超の粒度であることが好ましい。好適な乾燥非晶質シリカは、さらに、DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131によって測定されるBET表面積50~450m²/g、およびDIN 53601によって測定されるDBP吸収度150~400g/100gシリカ、およびDIN ISO 787/11によって測定される乾燥損失0~10wt%を有する。好適なシリカ充填剤は、商標HiSil (登録商標) 210、HiSil (登録商標) 233およびHiSil (登録商標) 243として、PPG Industries Inc.から入手できる。Bayer AGからのVulkasil (登録商標) SおよびVulkasil (登録商標) Nも好適である。

10

【0027】

それらの無機充填剤は、下記のような既知の非無機充填剤と組み合わせて使用しうる：

- カーボンブラック；ここで使用されるカーボンブラックは、ランプブラック、ファーンブラックまたはガスブラック法によって製造され、BET比表面積20~200m²/gを有する；例えば、SAF、ISAF、HAF、FEFまたはGPFカーボンブラック；

または

- ゴムゲル、特に、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレンコポリマー、ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーおよびポリクロロプレンに基づくゴムゲル。

20

【0028】

非無機充填剤は、本発明のハロブチルエラストマー組成物における充填剤として一般には使用されないが、いくつかの態様においては、それらは40phrまでの量で存在する場合がある。この場合、無機充填剤は、充填剤の合計量の少なくとも55wt%を構成することが好ましい。本発明のハロブチルエラストマー組成物を、他のエラストマー組成物とブレンドする場合、他の組成物は無機および/または非無機充填剤を含有してよい。

【0029】

シラザン化合物は、1つまたはそれ以上のシラザン基を有することができる（例えばジシラザン）。有機シラザン化合物が好ましい。その例は、ヘキサメチルジシラザン（HDMZ）、ヘプタメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ビス（クロロメチル）テトラメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンおよび1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザンであるがそれらに限定されない。

30

【0030】

少なくとも1個の塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する有機化合物は、特定の種類の化合物に限定されない。その例は、タンパク質、アスパラギン酸、6-アミノカプロン酸、ならびにアミノおよびアルコール官能基を有する他の化合物、例えばジエタノールアミンおよびトリエタノールアミンである。好ましくは、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する有機化合物は、分岐していてもよいメチレン架橋によって分離された第一級アルコール基およびアミン基を有する。そのような化合物は、一般式HO-A-NH₂ [Aは、直鎖または分岐鎖C₁~C₂₀アルキレン基を表す] で示される。

40

【0031】

より好ましくは、2つの官能基間のメチレン基の数は、1~4である。好ましい添加剤の例は、モノエタノールアミンおよびN,N-ジメチルアミノエタノール（DMAE）である。

【0032】

ハロブチルエラストマーに配合することができる予備反応充填剤の量は、広い範囲で変化する。該充填剤の一般的な量は、エラストマー100重量部につき20~250重量部、好ましくは30~100重量部、より好ましくは40~80重量部である。シラザン化合物が存在する場合、該充填剤に含有されるシラザン化合物の量は一般に、エラストマー100部につき0.3

50

～10部、好ましくは0.5～6部、より好ましくはエラストマー100部につき1～5部である。該充填剤に含有されるヒドロキシル - およびアミン - 含有化合物の量は一般に、エラストマー100部につき0.5～10部、好ましくはエラストマー100部につき1～3部である。無機充填剤は、得られる予備反応充填剤とエラストマーとを混合する前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応される。充填剤と、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物および任意に該シラザン化合物との反応（充填剤誘導体化反応）は、有機希釈剤（例えばヘキサノール）に無機充填剤（例えば、HiSi1（登録商標）233のようなシリカ）を急速攪拌しながら懸濁させることによって行われる。いったん安定な懸濁液が得られたら、適切な量の少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物および任意に該シラザン化合物および/または任意に他の添加剤を添加する。反応の終了後（好ましくは8時間後）に、予備反応充填剤を有機相から分離し、乾燥する（場合により真空において恒量まで乾燥）。

10

【0033】

さらに、エラストマー100部につき40部まで、好ましくは5～20部のプロセス油も、予備反応充填剤およびエラストマーを含有する最終混合物に存在してよい。さらに、潤滑剤、例えばステアリン酸のような脂肪酸も、3重量部まで、より好ましくは2重量部までの量で存在してよい。

【0034】

20

ハロブチルエラストマー、予備反応充填剤および任意に他の充填剤を、好適には25～200の温度で混合する。混合段階の1つにおける温度は60より高い温度が好ましく、90～150の温度が特に好ましい。通常、混合時間は1時間を超えず、2～30分の混合時間が一般に適切である。混合は、エラストマーへの充填剤の良好な分散を与える二本ロールミルミキサーで行うのが好適である。混合は、バンバリーミキサー、ハーケまたはブラベンダー小型密閉式ミキサーで行ってもよい。押出機も良好な混合を与え、短い混合時間を可能にするという利点も有する。2段階またはそれ以上で混合を行うこともできる。さらに、異なる装置で混合を行うことができ、例えば、1つの段階を密閉式ミキサーで行い、他の段階を押出機で行ってもよい。

【0035】

30

充填剤およびハロブチルエラストマーとの改善された相互作用は、充填剤入りエラストマーの特性を向上させる。この向上した特性は、より高い引張強度、より高い耐磨耗性、より低い透過性、およびより良好な動的特性を包含する。これらの特性は、タイヤトレッド、タイヤサイドウォール、タイヤインナーライナー、タンクライニング、ホース、ローラー、コンベヤーベルト、キュアリング・ブラダー、ガスマスク、医薬品封入物およびガスケットにおける使用を包含するがそれらに限定されない多くの用途において、充填剤入りエラストマーを特に好適なものにする。

【0036】

本発明の好ましい態様において、プロモブチルエラストマー、予備反応シリカ粒子、および任意にプロセス油エキステンダーを、公称ロールミル温度25において二本ロールミルにより混合する。次に、混合したコンパウンドを二本ロールミルに装填し、60より高い温度で混合する。高い温度は、好ましくない程度まで硬化を進ませる場合があり、それによって次の処理を妨げる故に、混合温度は高すぎないことが好ましく、150を越えないことがより好ましい。これらの4つの成分を、150を越えない温度で混合して得られる生成物は、良好な応力/歪み特性を有し、硬化剤を添加して熱入れロールミルで容易にさらなる処理に付すことができるコンパウンドである。

40

【0037】

本発明の充填剤入りハロブチルゴム組成物、特に充填剤入りプロモブチルゴム組成物は多くの用途を有するが、特にタイヤトレッド組成物における使用が挙げられる。

本発明およびその好ましい実施態様は以下のとおりである。

50

<1>充填剤入りハロブチルエラストマーの製造方法であって、少なくとも1つのハロブチルエラストマーを少なくとも1つの無機充填剤と混合することを含んで成り、該充填剤は、該充填剤と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている製造方法。

<2>少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物が、第一級アルコール基またはカルボン酸基を有する上記<1>に記載の製造方法。

<3>少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物が、分岐していてもよいメチレン架橋によって分離された第一級アルコール基およびアミン基を有する上記<1>に記載の製造方法。

<4>少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物が、分岐していてもよいメチレン架橋によって分離されたカルボン酸基およびアミン基を有する上記<1>に記載の製造方法。

<5>少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物が、モノエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、天然または合成アミノ酸またはタンパク質から成る群から選択される上記<1>~<4>のいずれかに記載の製造方法。

<6>シラザン化合物が有機シラザン化合物である上記<1>~<5>のいずれかに記載の製造方法。

<7>シラザン化合物がジシラザン化合物である上記<6>に記載の製造方法。

<8>無機充填剤が、標準または高分散性シリカ、シリケート、クレイ、石膏、アルミナ、二酸化チタン、タルクおよびそれらの混合物から成る群から選択される上記<1>~<7>のいずれかに記載の製造方法。

<9>ハロゲン化ブチルエラストマーが臭素化ブチルエラストマーである上記<1>~<8>のいずれかに記載の製造方法。

<10>少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物の量が、エラストマー100部につき0.5~10部である上記<1>~<9>のいずれかに記載の製造方法。

<11>シラザンの量が、エラストマー100部につき0.5~10部である上記<1>~<10>のいずれかに記載の製造方法。

<12>少なくとも1つのハロゲン化ブチルエラストマーを含んで成る充填剤入り硬化エラストマー組成物の耐磨耗性を向上させる方法であって、

該ハロゲン化ブチルエラストマーと少なくとも1つの無機充填剤とを混合する工程；
および

該エラストマー組成物を硬化する工程
を含み、該充填剤は、該充填剤と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている方法。

【0038】

[実施例]

本発明を下記の実施例においてさらに説明する。

試験の説明：

耐磨耗性：

DIN 53 - 516 (粒度60番のエメリーペーパー)

動的特性試験：

RPA測定値を、100 において周期数6cpmで操作するAlpha Technologies RPA 2000を使用して得た。歪運動曲線(スイープ)を、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50および90°の歪で測定した。マクロシートを170 でtc90+5分間硬化することによって応力-歪試料を調製し、次に、適切な試料を染色した。70 で試験を行った。

10

20

30

40

50

硬化流動度測定：

ASTM D 52 - 89 MDR2000E流動計、弧度1°および1.7Hzにて

【0039】

成分および一般混合手順の説明：

HiSil（登録商標）233：シリカ、PPGの製品

Sunpar（登録商標）2280：Sun Oil製パラフィン油

Maglite（登録商標）D：CP Hall製酸化マグネシウム

臭素化ブチルエラストマー（すべての場合に、市販のBayer（登録商標）Bromobutyl 2030）、シリカ、油および予備反応充填剤を、下記のいずれかで混合した：

i) 40 に設定したMokonを使用して温度調節しながら、77rpmで操作する正接バンバリー密閉式ミキサー。コンパウンドを合計6分間混合した。最終ゴム温度は140 ~ 180であった。

ii) 24および32rpmで回転するロールを有する10'' x 20''二本ロールミル。ロールミルを、25 に設定し、合計混和時間は10分間であった。次に、混合したコンパウンドを110 のロール温度で、さらに10分間「熱処理」した。最終ゴム温度は125 であった。次に、25 のロールミルで冷却した試料に硬化剤を添加した。

【0040】

[実施例1 aおよび1 b（比較）]

下記の実施例は、プロモブチルコンパウンド（1b）における非官能化シリカの使用と比較しながら、プロモブチルコンパウンド（1a）におけるHMDZ官能化シリカの使用を説明する。官能化シリカは、急速攪拌しながら、ヘキサンにHiSil（登録商標）233を懸濁させることによって製造した。いったん安定な懸濁液が得られたら、使い捨てシリンジを使用して指定量のHMDZを添加した。攪拌下に、官能化反応を8時間にわたって行った。次に、シリカを有機層から分離し、60 で恒量になるまで乾燥させた。官能化シリカ（1a）および非官能化シリカ（1b）を使用して次に製造されるプロモブチルコンパウンド（1a）および（1b）を、10'' x 20''ロールミルを使用して混合した。配合手順は、室温において10'' x 20''ロールミルでプロモブチル（BB2030）とシリカとを混合することを含んでいた。いったんシリカをBB2030に混和したら、コンパウンドをロールミルで110 の温度で熱処理した。次に、硬化剤（硫黄、ステアリン酸および酸化亜鉛）を、室温で10'' x 20''ロールミルを使用して添加した。シリカおよび次のプロモブチルコンパウンドの製造に関する詳細は、表1に示されている。

【0041】

得られたコンパウンドの物理的性質を表2に示す。このデータから分かるように、未改質HiSil 233を使用して同様の方法で製造した対照コンパウンド（1b）と比較して、HMDZ官能化シリカ（1a）の使用は、このコンパウンドのDIN磨耗減容を有意に減少させる。興味深いことに、HMDZ官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、対照コンパウンドより長いt03時間（ムーニースコーチの指標、t03時間が長いほど、スコーチ安全性はより高い）を有することがわかった。

【0042】

HMDZ官能化シリカを使用して製造したコンパウンドのRPA分析（図1）は、非改質HiSil 233に基づく対照コンパウンドと比較して、低い歪におけるより低いG*値によって明らか、充填剤分布の有意な向上を示した。応力 - 歪プロフィール（図2）は、このコンパウンドと対照コンパウンドとの差異がほとんどないことを示した。

【0043】

[実施例2 a（本発明）および2 b（比較）]

下記の実施例は、プロモブチルコンパウンド（2b）における非官能化シリカの使用と比較しながら、プロモブチルコンパウンド（2a）におけるDMAE官能化シリカの使用を説明する。官能化シリカは、急速攪拌しながら、ヘキサンにHiSil（登録商標）233を懸濁させることによって製造した。いったん安定な懸濁液が得られたら、使い捨てシリンジを使用して指定量のDMAEを添加した。攪拌下に、官能化反応を8時間にわたって行った。次に、シ

リカを有機層から分離し、60℃で恒量になるまで乾燥させた。官能化シリカ(2a)および非官能化シリカ(2b)を使用して次に製造されるプロモブチルコンパウンドを、10''×20''ロールミルを使用して混合した。配合手順は、室温において10''×20''ロールミルでプロモブチル(BB2030)とシリカとを混合することを含んでいた。いったんシリカをBB2030に混和したら、コンパウンドをロールミルで110℃の温度で熱処理した。次に、硬化剤(硫黄、ステアリン酸および酸化亜鉛)を、室温で10''×20''ロールミルを使用して添加した。シリカおよび次のプロモブチルコンパウンドの製造に関する詳細は、表3に示されている。

【0044】

得られたコンパウンドの物理的性質を表4に示す。このデータから分かるように、未改質HiSiI 233を使用して同様の方法で製造した対照コンパウンドおよびコンパウンド1aと比較して、DMAE官能化シリカの使用は、このコンパウンドのDIN磨耗減容を有意に減少させる。重要なことに、DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、対照コンパウンドより極僅かに短いt03時間を有することがわかった。しかし、このt03時間は、BB2030とHiSiI 233との混合物にDMAEを従来の混合法で添加したコンパウンドについて観測されるより有意に長い(同時係属中のカナダ特許出願第2339080参照)。

【0045】

DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドのRPA分析(図3)は、非改質HiSiI 233に基づく対照コンパウンドと比較して、低い歪におけるより低いG*値によって明らかな、充填剤分布の有意な向上を示した。応力-歪プロファイル(図4)は、対照コンパウンドと比較した場合に、補強度の実質的増加を示した。

【0046】

[実施例3a(本発明)および3b(比較)]

下記の実施例は、プロモブチルコンパウンド(3b)における非官能化シリカの使用と比較しながら、プロモブチルコンパウンド(3a)におけるHMDZ/DMAE官能化シリカ(最終プロモブチルコンパウンドにおいてHMDZ1.45phrおよびDMAE2.8phrに相当する量)の使用を説明する。官能化シリカは、急速攪拌しながら、ヘキサミンにHiSiI 233を懸濁させることによって製造した。いったん安定な懸濁液が得られたら、使い捨てシリンジを使用して指定量のHMDZおよびDMAEを添加した。攪拌下に、官能化反応を8時間にわたって行った。次に、シリカを有機層から分離し、60℃で恒量になるまで乾燥させた。官能化シリカ(3a)および非官能化シリカ(3b)を使用して次に製造されるプロモブチルコンパウンドを、10''×20''ロールミルを使用して混合した。配合手順は、室温において10''×20''ロールミルでプロモブチル(BB2030)とシリカとを混合することを含んでいた。いったんシリカをBB2030に混和したら、コンパウンドをロールミルで110℃の温度で熱処理した。次に、硬化剤(硫黄、ステアリン酸および酸化亜鉛)を、室温で10''×20''ロールミルを使用して添加した。シリカおよび次のプロモブチルコンパウンドの製造に関する詳細は、表5に示されている。

【0047】

得られたコンパウンドの物理的性質を表6に示す。このデータから分かるように、未改質HiSiI 233を使用して同様の方法で製造した対照コンパウンドおよびコンパウンド1aおよび2aと比較して、HMDZ/DMAE官能化シリカの使用は、このコンパウンドのDIN磨耗減容を有意に減少させる。重要なことに、HMDZ/DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、対照コンパウンドと比較した場合に、より長いt03時間を有することがわかった。前記の実施例のように、このt03時間は、BB2030とHiSiI 233との混合物にHMDZおよびDMAEを従来の混合法で添加したコンパウンドについて観測されるより有意に長い(同時係属中のカナダ特許出願第2339080参照)。

【0048】

HMDZ/DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドのRPA分析(図5)は、非改質HiSiI 233に基づく対照コンパウンドと比較して、低い歪におけるより低いG*値によって明らかな、充填剤分布の有意な向上を示した。重要なことに、HMDZおよびDMAEの両方を使

用して改質したシリカによって、充填剤分布度が増加することがわかる（実施例1および実施例2との比較）。応力 - 歪プロフィール（図6）は、対照コンパウンドと比較した場合に、補強度の実質的な増加を示した。

【 0 0 4 9 】

[実施例 4 a（本発明）および 4 b（比較）]

下記の実施例は、プロモブチルコンパウンド（4b）における非官能化シリカの使用と比較しながら、プロモブチルコンパウンド（4a）におけるHMDZ / DMAE官能化シリカ（最終プロモブチルコンパウンドにおいてHMDZ1.45phrおよびDMAE3.0phrに相当する量）の使用を説明する。官能化シリカは、急速攪拌しながら、ヘキサシランにHiSi1 233を懸濁させることによって製造した。いったん安定な懸濁液が得られたら、使い捨てシリンジを使用して指定量のHMDZおよびDMAEを添加した。攪拌下に、官能化反応を8時間にわたって行った。次に、シリカを有機層から分離し、60℃で恒量になるまで乾燥させた。官能化シリカ（4a）および非官能化シリカ（4b）を使用して次に製造されるプロモブチルコンパウンドを、10'' x 20'' ロールミルを使用して混合した。配合手順は、室温において10'' x 20'' ロールミルでプロモブチル（BB2030）とシリカとを混合することを含んでいた。いったんシリカをBB2030に混和したら、コンパウンドをロールミルで110℃の温度で熱処理した。次に、硬化剤（硫黄、ステアリン酸および酸化亜鉛）を、室温で10'' x 20'' ロールミルを使用して添加した。シリカおよび次のプロモブチルコンパウンドの製造に関する詳細は、表7に示されている。

【 0 0 5 0 】

得られたコンパウンドの物理的性質を表8に示す。このデータから分かるように、未改質HiSi1 233を使用して同様の方法で製造した対照コンパウンドおよびコンパウンド1aおよび2aと比較して、HMDZ / DMAE官能化シリカの使用は、このコンパウンドのDIN磨耗減容を有意に減少させる。重要なことに、HMDZ / DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、対照コンパウンドと比較した場合に、より長いt03時間を有することがわかった。前記の実施例のように、このt03時間は、BB2030とHiSi1 233との混合物にHMDZおよびDMAEを従来の混合法で添加したコンパウンドについて観測されるより有意に長い（同時係属中のカナダ特許出願第2339080参照）。

【 0 0 5 1 】

DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドのRPA分析（図7）は、非改質HiSi1 233に基づく対照コンパウンドと比較して、低い歪におけるより低いG*値によって明らかな、充填剤分布の有意な向上を示した。重要なことに、HMDZおよびDMAEの両方を使用して改質したシリカによって、充填剤分布度が増加することがわかる（実施例1および実施例2との比較）。応力 - 歪プロフィール（図8）は、対照コンパウンドと比較した場合に、補強度の実質的な増加を示した。

【 0 0 5 2 】

前記に詳しく説明した実施例は、プロモブチルコンパウンドにおいて予備官能化シリカを使用することの利点を示すものである。HMDZ官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、増加した水準の、充填剤分布、耐磨耗性（DIN）およびスコーチ安全性を有することがわかった。しかし、最良の結果は、DMAE官能化シリカまたはHMDZ / DMAE官能化シリカのどちらかを使用して製造したコンパウンドによって得られた。特に、最良の特性バランスは、DMAE改質シリカまたはHMDZ / DMAE改質シリカを使用して得られた。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

シリカ調製		
シリカ改質剤	2.9HMDZ	なし
実施例	1a	1b
HiSil 233 (g)	446.53	446.53
ヘキサン (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	0	0
HMDZ (mL)	28.21	0
ブロモブチルコンパウンド		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
シリカ	60	60
硫黄	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1
ZnO	1.5	1.5

【 0 0 5 4 】

【表 2】

応力歪（ダンベル）		
実施例	1b	1a
シリカ改質剤	なし	2.9 HMDZ
硬化時間（分）	43	24
硬化温度（℃）	170	170
ダンベル	ダイ C	ダイ C
試験温度（℃）	23	23
硬度ショアーA2（pts.）	67	63
極限引張強さ（MPa）	7.56	16.14
極限伸び（％）	715	530
25℃での応力（MPa）	1.43	1.11
50℃での応力（MPa）	1.36	1.26
100℃での応力（MPa）	1.35	1.61
200℃での応力（MPa）	1.75	3.15
300℃での応力（MPa）	2.57	6.45
DIN 耐摩耗性		
磨耗減容（mm ³ ）	418	225
コンパウンドムーニースコーチ		
試験温度（℃）	135	135
t値 t03（分）	15.31	>30
t値 t18（分）	>30	>30
MDR硬化特性		
周波数（Hz）	1.7	1.7
試験温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
試験時間（分）	60	60
トルク範囲（dN.m）	100	100
チャート番号	654	2077
MH（dN.m）	26.14	23.41
ML（dN.m）	13.8	5.49
△MH-ML（dN.m）	12.34	17.92
ts 1（分）	0.3	0.9
ts 2（分）	0.36	1.62
t' 10（分）	0.27	1.42
t' 25（分）	0.47	3.37
t' 50（分）	4.14	6.52

10

20

30

40

【 0 0 5 5 】

【表 3】

シリカ調製		
シリカ改質剤	3.2DMAE	なし
実施例	2a	2b
HiSil 233 (g)	447.11	447.11
ヘキサン (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	26.88	0
HMDZ (mL)	0	0
ブロモブチルコンパウンド		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
シリカ	60	60
硫黄	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1
ZnO	1.5	1.5

【 0 0 5 6 】

【表 4】

応力歪（ダンベル）		
実施例	2b	2a
シリカ改質剤	なし	3.2 DMAE
硬化時間（分）	43	24
硬化温度（℃）	170	170
ダンベル	ダイ C	ダイ C
試験温度（℃）	23	23
硬度ショアー A2（pts.）	67	53
極限引張強さ（MPa）	7.56	19.9
極限伸び（％）	715	440
25℃での応力（MPa）	1.43	0.911
50℃での応力（MPa）	1.36	1.26
100℃での応力（MPa）	1.35	2.13
200℃での応力（MPa）	1.75	6.03
300℃での応力（MPa）	2.57	12.37
DIN 耐摩耗性		
磨耗減容（mm ³ ）	418	152
コンパウンドムーニースコーチ		
試験温度（℃）	135	135
t値 t03（分）	15.31	12.83
t値 t18（分）	>30	20.28
MDR硬化特性		
周波数（Hz）	1.7	1.7
試験温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
試験時間（分）	60	60
トルク範囲（dN.m）	100	100
チャート番号	654	2082
MH（dN.m）	26.14	22.89
ML（dN.m）	13.8	6.54
△MH-ML（dN.m）	12.34	16.35
ts 1（分）	0.3	1.32
ts 2（分）	0.36	2.28
t' 10（分）	0.27	1.92
t' 25（分）	0.47	3.74
t' 50（分）	4.14	7.17

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

【表 5】

シリカ調製		
シリカ改質剤	1.45HMDZ/2.8DMAE	なし
実施例	3a	3b
HiSil 233 (g)	442.54	442.54
ヘキサン (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	23.28	0
HMDZ (mL)	14.08	0
ブロモブチルコンパウンド		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
シリカ	60	60
硫黄	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1
ZnO	1.5	1.5

【 0 0 5 8 】

【表 6】

応力歪（ダンベル）		
実施例	3b	3a
シリカ改質剤	なし	1.45 HMDZ/2.8 DMAE
硬化時間（分）	43	28
硬化温度（℃）	170	170
ダンベル	ダイC	ダイC
試験温度（℃）	23	23
硬度ショアーA2（pts.）	67	49
極限引張強さ（MPa）	7.56	20.83
極限伸び（％）	715	553
25℃での応力（MPa）	1.43	0.765
50℃での応力（MPa）	1.36	1.02
100℃での応力（MPa）	1.35	1.61
200℃での応力（MPa）	1.75	4.29
300℃での応力（MPa）	2.57	9.45
DIN 耐摩耗性		
磨耗減容（mm ³ ）	418	208
コンパウンドムーニースコーチ		
試験温度（℃）	135	135
t値 t03（分）	15.31	>30
t値 t18（分）	>30	>30
MDR硬化特性		
周波数（Hz）	1.7	1.7
試験温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
試験時間（分）	60	60
トルク範囲（dN.m）	100	100
チャート番号	654	2083
MH（dN.m）	26.14	18.55
ML（dN.m）	13.8	4.75
△MH-ML（dN.m）	12.34	13.8
ts 1（分）	0.3	1.62
ts 2（分）	0.36	3.42
t' 10（分）	0.27	2.28
t' 25（分）	0.47	5.19
t' 50（分）	4.14	9.55

10

20

30

40

【 0 0 5 9 】

【表 7】

シリカ調製		
シリカ改質剤	1.45HMDZ/3.0DMAE	なし
実施例	4a	4b
HiSil 233 (g)	441.84	441.84
ヘキサン (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	24.91	0
HMDZ (mL)	14.05	0
ブロモブチルコンパウンド		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
シリカ	60	60
硫黄	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1
ZnO	1.5	1.5

【 0 0 6 0 】

【表 8】

応力歪（ダンベル）		
実施例	4b	4a
シリカ改質剤	なし	1.45 HMDZ/3.0 DMAE
硬化時間（分）	43	28
硬化温度（℃）	170	170
ダンベル	ダイC	ダイC
試験温度（℃）	23	23
硬度ショアーA2（pts.）	67	49
極限引張強さ（MPa）	7.56	21.18
極限伸び（％）	715	542
25℃での応力（MPa）	1.43	0.783
50℃での応力（MPa）	1.36	1.05
100℃での応力（MPa）	1.35	1.69
200℃での応力（MPa）	1.75	4.75
300℃での応力（MPa）	2.57	10.32
DIN 耐摩耗性		
磨耗減容（mm ³ ）	418	160
コンパウンドムーニースコーチ		
試験温度（℃）	135	135
t値 t03（分）	15.31	26.48
t値 t18（分）	>30	>30
MDR硬化特性		
周波数（Hz）	1.7	1.7
試験温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
試験時間（分）	60	60
トルク範囲（dN.m）	100	100
チャート番号	654	2084
MH（dN.m）	26.14	18.96
ML（dN.m）	13.8	4.87
△MH-ML（dN.m）	12.34	14.09
ts 1（分）	0.3	1.68
ts 2（分）	0.36	3.36
t' 10（分）	0.27	2.4
t' 25（分）	0.47	5.11
t' 50（分）	4.14	9.34

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】実施例1 aおよび1 bにおける歪と複素弾性率G*との関係を示すグラフ。

【図2】実施例1 aおよび1 bにおける歪と応力との関係を示すグラフ。

【図3】実施例2 aおよび2 bにおける歪と複素弾性率G*との関係を示すグラフ。

【図4】実施例2 aおよび2 bにおける歪と応力との関係を示すグラフ。

【図5】実施例3 aおよび3 bにおける歪と複素弾性率G*との関係を示すグラフ。

【図6】実施例3 aおよび3 bにおける歪と応力との関係を示すグラフ。

【図7】実施例4 aおよび4 bにおける歪と複素弾性率G*との関係を示すグラフ。

10

20

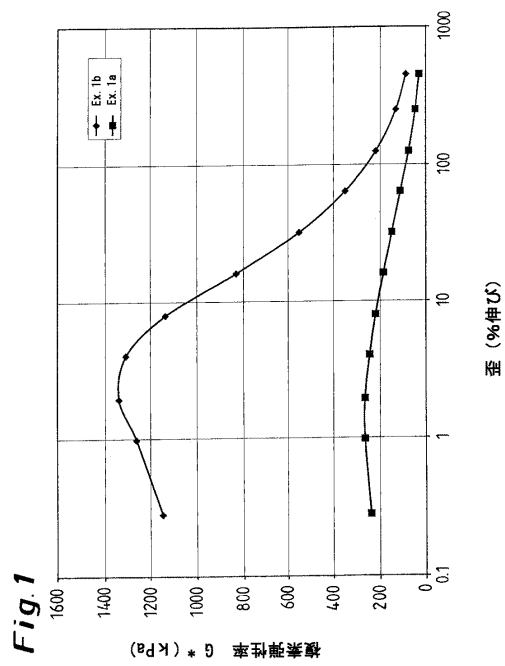
30

40

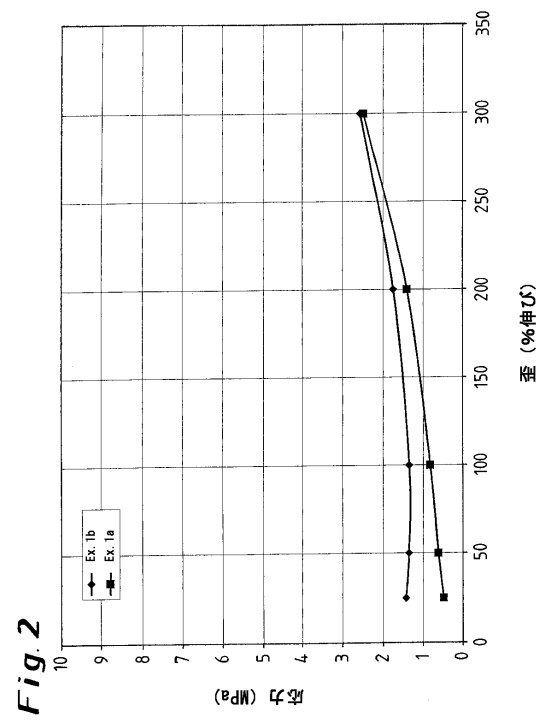
50

【図 8】実施例 4 a および 4 b における歪と応力との関係を示すグラフ。

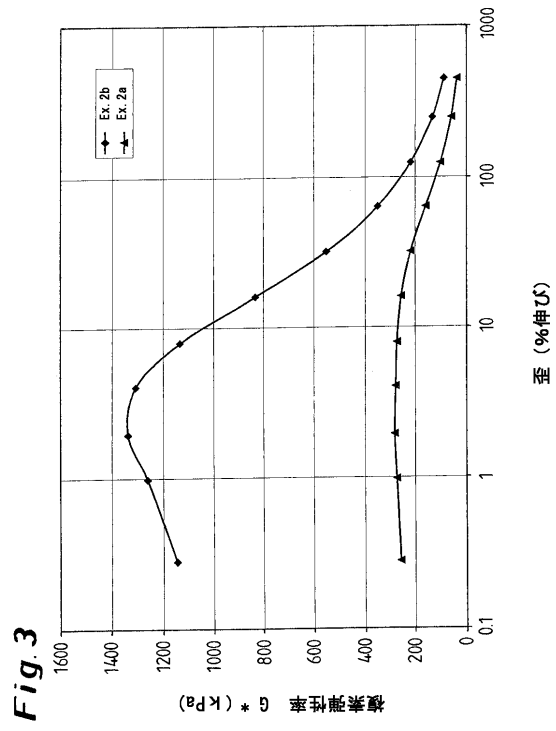
【図 1】



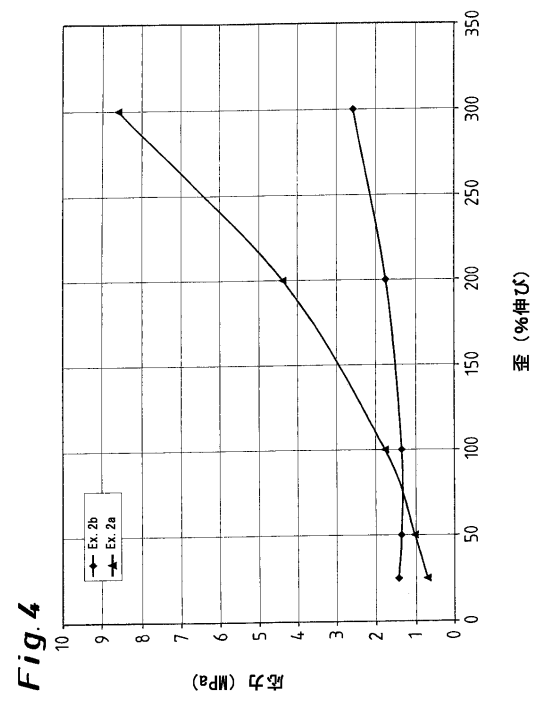
【図 2】



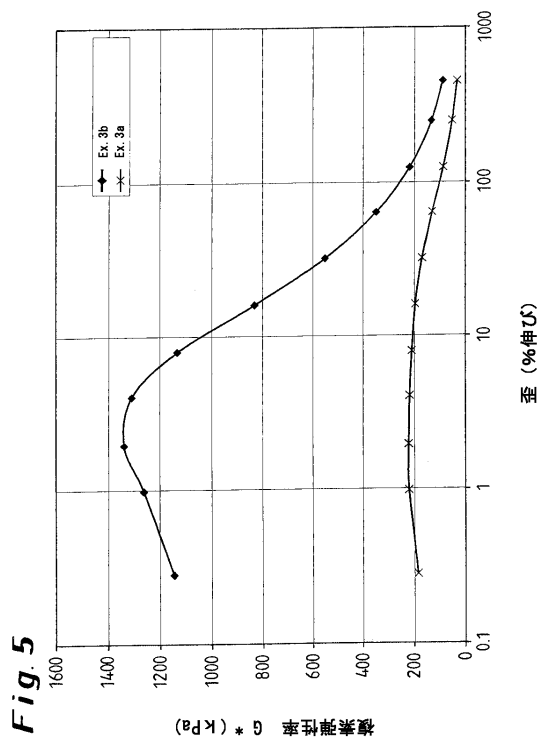
【 図 3 】



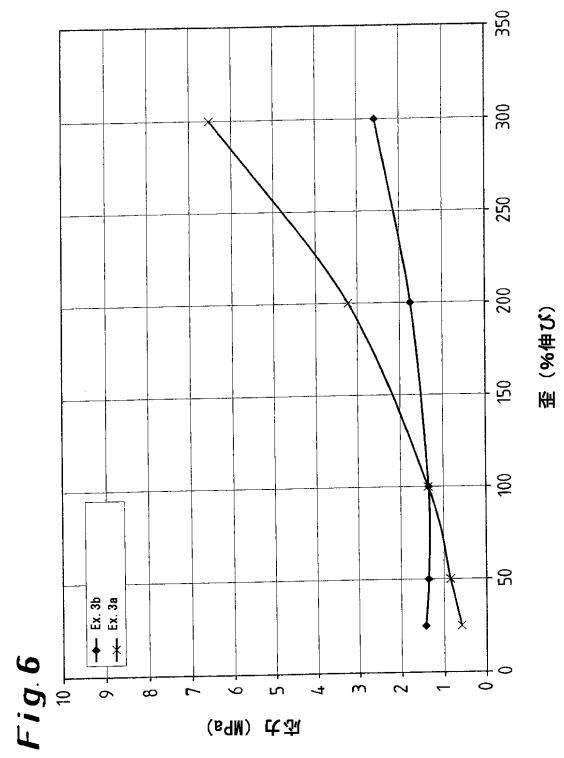
【 図 4 】



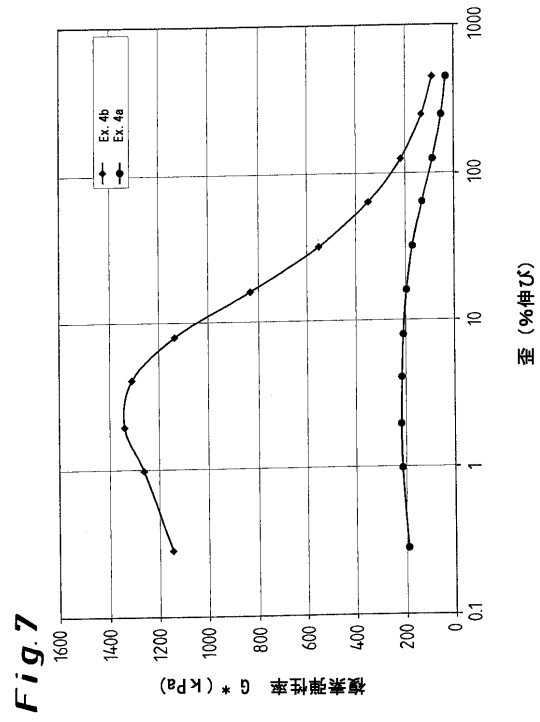
【 図 5 】



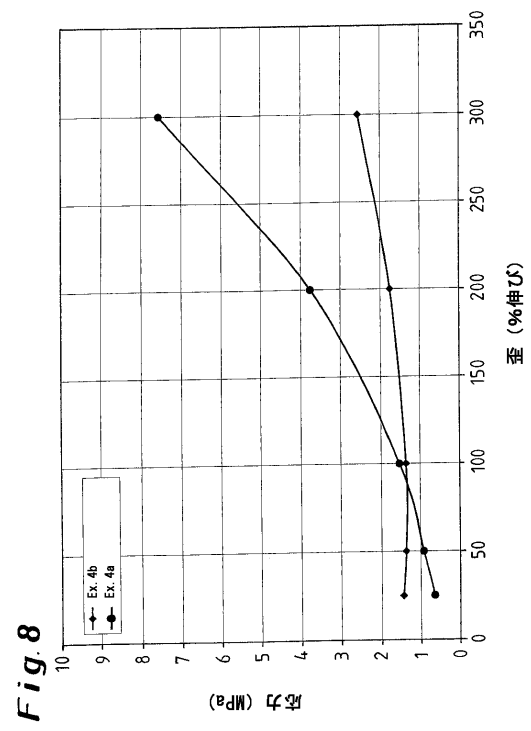
【 図 6 】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 ルイ・リセンス

カナダ、エヌ7エス・4エイチ7、オンタリオ、サーニア、ロックロモンド・プレイス58番

(72)発明者 シャイナ・オデガード

カナダ、エヌ7ティ・7ブイ4、オンタリオ、サーニア、ジョージ・ストリート1714-160番

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2004-137430(JP,A)

特開平09-169871(JP,A)

特表2002-530195(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L、C08J、C08K