

(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2005-501962

(P2005-501962A)

(43) 公表日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 9/02	C08L 9/02	4J002
B62D 55/24	B62D 55/24	
C08K 3/04	C08K 3/04	
C08K 5/09	C08K 5/09	
C08K 5/14	C08K 5/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-526985 (P2003-526985)	(71) 出願人	397042034 バイエル・インコーポレーテッド カナダ・オンタリオ エヌ7テイ 7エム 2・サーニア・バイダルストリートサウス 1265
(86) (22) 出願日	平成14年9月6日 (2002.9.6)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稜
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月8日 (2004.3.8)	(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(86) 国際出願番号	PCT/CA2002/001363	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(87) 国際公開番号	W02003/022916	(74) 代理人	100122345 弁理士 高山 繁久
(87) 国際公開日	平成15年3月20日 (2003.3.20)		
(31) 優先権主張番号	2,357,089		
(32) 優先日	平成13年9月7日 (2001.9.7)		
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エラストマー組成物

(57) 【要約】

本エラストマー組成物は、少なくとも1つの水素添加カルボキシル化ニトリルゴム、少なくとも1つの水素添加ニトリルゴム、少なくとも1つの充填剤、少なくとも1つの有機酸の多価塩、および少なくとも1つの加硫剤を含んでなる。本組成物は、良好な静的および動的モジュラスならびに良好な耐磨耗性を有しており、軌道車、例えば軍用車(タンクなど)のトラックのためのパッドにおいて使用するのに特に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの水素添加カルボキシル化ニトリルゴム、少なくとも 1 つの水素添加ニトリルゴム、少なくとも 1 つの充填剤、少なくとも 1 つの有機酸の多価塩、および少なくとも 1 つの加硫剤を含んでなる組成物。

【請求項 2】

水素添加カルボキシル化ニトリルゴムが、18 ~ 45 重量%の範囲内のニトリル含量、0.3 ~ 9 重量%の範囲内の酸モノマー含量、9.0 %以下の RDB、および 35 ~ 120 の範囲内のムーニー粘度(M L 1 + 4', 100)を有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

水素添加カルボキシル化ニトリルゴムが、アクリロニトリル、1,3-ブタジエンおよびアクリル酸に基づくものである請求項 1 または 2 に記載の組成物。

10

【請求項 4】

少なくとも 1 つのカルボキシル化ニトリルゴムをも含んでなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

少なくとも 1 つのニトリルゴムをも含んでなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

多価塩が亜鉛ジアクリレートである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

加硫剤がペルオキシドである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 8】

少なくとも 1 つのカーボンブラック充填剤を含んでなる請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の加硫された組成物。

【請求項 10】

軌道車のトラックのためのパッドの形態にある請求項 9 に記載の加硫された組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の組成物の製造方法であって、少なくとも 1 つの水素添加カルボキシル化ニトリルゴム、少なくとも 1 つの水素添加ニトリルゴム、少なくとも 1 つの充填剤、少なくとも 1 つの有機酸の多価塩、および少なくとも 1 つの加硫剤をブレンドすることを含んでなる方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改善された特性を有するゴム組成物に関する。これらの改善された特性は、該ゴム組成物を、例えば、軌道車(例えば、タンク、舗装機械、重い地表移動装置および農場トラクター)のトラックパッドに対して有用なものにする。

【背景技術】

40

【0002】

欧州特許出願 No. 0326394 (1989年8月2日公開)は、「軌道車トラックパッドのための改善されたゴム組成物」と題する。この出願の開示は、この特徴を考慮する権利の点で、本明細書の一部を構成する。この出願は、軍用車(特に、40 ~ 60 トンの重いトン数の軌道車)のトラックパッドとして使用されるエラストマー組成物に課せられる要求を記載し、さらに、この目的にこれまで使用されているエラストマー組成物(即ち、スチレン-ブタジエンゴム)よりも良好に該要求を満たすと言及されている組成物をも記載している。

【0003】

この欧州特許出願は、タンクパッドとして使用するために、「ポリマー系、充填剤系、硬

50

化系および抗分解系の独特の組合せ」を開示している。このポリマー系は、「高飽和ニトリルゴム」、「約80～90部の高飽和ニトリルおよび約10～20部のカルボキシル化ニトリルのブレンド」、または「約45～90部の高飽和ニトリル、約1～5部のカルボキシル化ニトリルおよび約5～50部のニトリルゴムのブレンド」であってよい。第4頁第56および57行に、「この対象発明出願のゴム形成に使用されるポリマーは、わずかな二重結合を含む高水素添加ニトリルコポリマーである」と記載されている。従って、「高飽和ニトリル」は水素添加ニトリルゴムを意味することが明らかである。「約1～20%の範囲内の不飽和度を有するのが好ましい」と記載されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

ここに我々は、欧州特許出願EPA0326394の組成物よりもさらに優れたいくつかの特性を示す新規なエラストマー組成物を見出した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

1つの態様において、本発明は、水素添加カルボキシル化ニトリルゴム(HXNBR)、水素添加ニトリルゴム(HNBR)、充填剤、有機酸の多価塩、および加硫剤を含んでなる組成物を提供する。

別の態様において、本発明は、エラストマー組成物の製造方法であって、HXNBR、HNBR、充填剤、有機酸の多価塩、および加硫剤をブレンドすることを含んでなる方法を提供する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本エラストマー組成物は、水素添加カルボキシル化ニトリルゴム(HXNBR)を含有する。これは、100部のゴムあたり、好ましくは10～40部(phr)、より好ましくは15～30phrの範囲内の量で存在する。HNBRは、好ましくは、その残りを構成する(即ち、好ましくは90～60phr、より好ましくは85～70phrの範囲内で存在する)。また、好ましくは10～20phrの範囲内の量のカルボキシル化ニトリルゴム(XNBR)が存在することもできる。他の態様において、HXNBRおよびHNBRに加えて、ニトリルゴム(NBR)およびXNBRが存在することができる。これらの態様において、XBRは、好ましくは1～5phrの量で存在し、NBRは、好ましくは1～50phrの量で存在する。合計100%にするために、HXNBRおよび/またはHNBRの量を、それ相応に減少させなければならないのは当然である。全組成は、意図するコンパウンドの用途に依存し、少しの予備実験によって容易に決定することができる。

30

【0007】

水素添加カルボキシル化ニトリルゴム HXNBRならびにその製造方法は、カナダ特許出願No.2,304,501(2000年4月10日出願)の対象である(この出願の開示は、この特徴を考慮する権利の点で、本明細書の一部を構成する)。このようなゴムは、好ましくは、共役ジエン、ニトリルおよび不飽和酸を共重合させて、ジエン、ニトリルおよび酸のランダムまたは統計学的分布を有するコポリマーを形成させ、次いで水素添加することによって得られる。ジエンを重合させたときに、その生成物は、ある程度の炭素-炭素二重結合を含んでいる。これまで、これらの二重結合を水素添加する試みは、望ましくないニトリルおよびカルボキシル基の還元をも導いた。特許出願No.2,304,501の発明は、ニトリルおよびカルボキシル基の同時還元を伴うことなく、炭素-炭素二重結合の水素添加を可能にする。本発明において使用する水素添加カルボキシル化ニトリルゴムは、特許出願No.2,304,501に従うのが好ましい。特許出願No.2,304,501に従う水素添加カルボキシル化ニトリルゴムは、Bayerから商標 Therban XTのもとで市販されている。

40

【0008】

本発明において使用するためには、HXNBRは、18～45重量%の範囲内のニトリル

50

含量、0.3～9重量%の範囲内の酸モノマー含量、9.0%以下のRDB(水素添加後の残留二重結合の含量;従来技術に開示されているように、¹H-NMRまたはIRスペクトルによって測定することができる)、および35～120の範囲内のムーニー粘度(M L 1+4', 100 ; ASTM試験D 1646に従う)を有しているのが好ましい。1つの好ましいHNBRにおいて、ニトリルはアクリロニトリルであり、ジエンは1,3-ブタジエンであり、酸はアクリル酸である。

【0009】

ニトリルゴム(NBR)は、好ましくは、共役ジエンとニトリルのコポリマーである。多くの共役ジエンがニトリルゴムにおいて使用され、これらの全てを、本発明において使用することができる。1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびピペリレンが挙げられるが、これらの中で1,3-ブタジエンが好ましい。

10

ニトリルは、通常、アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリルまたは-クロロアクリロニトリルであり、これらの中でアクリロニトリルが好ましい。

【0010】

通常、共役ジエンは、コポリマーの50～85%の範囲内を構成するのが好ましく、ニトリルは、コポリマーの15～50%の範囲内を構成するのが好ましい(これらの割合は重量%である)。また、このポリマーは、通常は10重量%を越えない量の1またはそれ以上の他の共重合可能なモノマー、例えば、不飽和酸のエステル(即ち、アクリル酸またはメタクリル酸エチル、プロピルまたはブチル)、またはビニル化合物(例えば、スチレン、-メチルスチレン、またはフェニル環にアルキル置換基を保持する対応する化合物、例えばp-アルキルスチレン、例えばp-メチルスチレン)を含有することができる。適当なニトリルゴムは、商標 PerbunanおよびKrynacのもとで市販されている。

20

【0011】

水素添加ニトリルゴム(HNBR)は、ニトリルゴムの水素添加によって得られる。共役ジエンとニトリルを共重合させたときには、共重合生成物は、炭素-炭素二重結合をなお含んでいる。これらを、既知の方法で水素添加することができる。しかし、水素添加は必ずしも完全ではなく、残存不飽和の程度が、残留二重結合または「RDB」[水素添加後にコポリマー中に残存する炭素-炭素二重結合の数であり、水素添加前にコポリマー中に存在する炭素-炭素二重結合の割合(%)として表す]として表される。水素添加ニトリルゴムは、Bayerから商標 Therbanのもと、アクリロニトリル含量 34%、39%および43%で、ならびに、RDB 18、5.5、3.5および0.9未満で入手することができる。

30

【0012】

本発明の方法において使用される別の成分は、有機酸の多価塩である。適当な多価カチオンは、金属から誘導され、その中で亜鉛、マグネシウム、カルシウムおよびアルミニウムが挙げられる。有機酸として、好ましくは8個までの炭素原子、より好ましくは6個までの炭素原子を有する飽和および不飽和の酸が挙げられる。好ましい有機酸は、アクリル酸およびメタクリル酸であり、好ましい塩は、亜鉛ジアクリレートおよび好ましさが高いが亜鉛ジメタクリレートである。その場で塩を形成させることができるが、通常、これは好ましくない。塩の使用量は、100部のゴムあたり、18～35重量部(phr)の範囲内、好ましくは20～30 phrの範囲内、より好ましくは20～25 phrの範囲内である。21～23 phr、好ましくは22 phrの量の亜鉛ジアクリレートが特に挙げられる。

40

【0013】

加硫剤は、任意の既知の加硫剤であってよく、イオウ加硫剤が含まれるが、好ましくはペルオキシド加硫剤である。適当な有機ペルオキシド架橋剤には、ジクミルペルオキシド(商標 Dicap 40KEのもとで入手可能)、ジ-t-ブチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサソおよび、-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン(商標 Vulcup 40KEのもとで入手可能)が含まれる。好ましい硬化剤はジ

50

クミルペルオキシドである。ペルオキシド硬化剤は、好ましくは0.2~20phr、より好ましくは1~10phrの範囲内の量で使用する。

【0014】

別の成分は充填剤である。これは、例えば、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、TiO₂、またはエラストマー組成物において活性または不活性な充填剤として使用することが知られている他の物質であってよい。小さい粒子のカーボンブラック、例えばASTM D-1765によりN-110、N-121、N-220またはN-330と明示されるもののいずれかが挙げられ、また、媒体処理したチャンネルブラックを使用することができる。充填剤の量は、好ましくは1~100phr、より好ましくは15~25phrの範囲内である。充填剤の混合物を使用することができ、カーボンブラックとシリカの混合物が挙げられる。

10

【0015】

また、本発明の組成物は、他の通常の成分、例えば、酸化防止剤、可塑剤、プロセス油、加工助剤、ワックス、オゾン亀裂防止剤、分解防止剤、紫外線吸収剤、補助剤などを含有することもできる。特に挙げられるのは、重合させた1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン(TMQ、商標 Vulkanox HS/LGのもとで市販されている)であり、これは、0.25~2phrの量で使用するのが好ましい。可塑剤としては、トリメリト酸トリオクチル(TOTM)が挙げられ、これは、1~5phrの量で好ましく使用することができる。

【0016】

本発明のゴム組成物またはエラストマー組成物は、通常のゴム加工装置(例えば、Banburyミキサーまたは混合ロール機)を用いる通常のコンパウンド化および混合法のいずれかにより、製造およびコンパウンド化することができる。次いで、この未加硫のゴム組成物を、ゴム押出機により予備成形し、比較的大きな量または層を予備加熱した後に、適当な熱活性化可能な接着剤と一緒に、いずれかの適用可能な金属インサート副集成部品またはプレート部材と組立て、次いで、これを特定形状の物品(例えば、タンクトラックパッド、ブッシュ、シューおよび/またはソリッドタイヤまたは他の生成物)のための型中に置く。高度に改善されたタンクトラックパッドを製造するときには、少なくとも160の加硫温度を用いて、ペルオキシド硬化系を完全に活性化すべきである。混合装置の使用中に発生する正常または固有の熱から、時期尚早の部分加硫を回避しなければならない。従って、冷却手段を備えた種類の混合装置を利用するのが好ましい。

20

30

【0017】

上記のように、本発明の組成物は、軌道車のトラックのためのパッドの形態で使用するのに特に適している。これらには、例えば、軍用車(タンクなど)、またさらに、重い地表移動装置、舗装機械および農場トラクターが含まれる。また、本発明の組成物の高い耐磨耗性は、高温における重質実用のためのコンベヤーベルトにおいて使用するのに適するものにする。説明のために、熱い材料を、短い水平コンベヤーベルト上に垂直に落とすことができる。この短い水平コンベヤーベルトは、該材料を、水平方向に、そして比較的長い水平コンベヤー上に移動させる。短い水平コンベヤーの材料は、厳しい条件にさらされる。これは、それが熱い材料の衝撃を受け、さらに該材料からの磨耗を受けるためである(水平方向におけるゼロ速度から該材料を加速するため)。本発明の組成物は、同じ目的に使用される他の材料と比較して、これらの条件に十分に耐える。

40

【0018】

本発明の組成物の別の用途は、油井の掘削において使用するシールにあり、ここでは、本組成物の高い耐磨耗性が有益である。

【実施例】

【0019】

本発明を、以下の実施例においてさらに詳しく説明する。

実施例1~7

これらの実施例において、結合アクリロニトリル含量 33重量%、アクリル酸含量 5重量%、残りの1,3-ブタジエン、RDB 3.5%およびムーニー粘度 77(ML 1+4'

50

、100)を有するHXNBRを使用した。HNBRは、Therban[®] C3446(Bayerから入手可能；34%アクリロニトリルおよびRDB4を有する水素添加ニトリルゴム)であった。Sartomer[®] 633および634は、それぞれ亜鉛ジアクリレートおよび亜鉛ジメタクリレートである。Dicup[®] 40Cは、ジクミルペルオキシドであり、クレ-結合剤コーティングにおいて市販されており、40%の活性成分を含む。TOTMは、トリメリト酸トリオクチル可塑剤である。

【0020】

小さいBanburyミキサー(BR82)において混合を行った。混合を30の温度で始め、冷却器に冷却水を供給した。ミキサー速度は55rpmであった。

以下の順序を使用した：

0秒：ゴムおよびVulkanox[®] HSを添加；

30秒：カーボンブラックを添加；

90秒：TOTMおよび亜鉛ジアクリレートまたは亜鉛ジメタクリレートを添加。

【0021】

温度が135に到達したときに(通常は約6分後)、混合物をBanburyミキサーから出した。この混合物に、硬化剤(および実施例1においてはZnO)を添加した。混合物を、10インチ×20インチのロール機において、ロールを30の温度に冷却しながら約4分間ロール練りした。次いで、ロール機のロールを、極めてきついミックスまで閉じ、混合物を、このミックスに6回通した。

【0022】

結果を表1に示す。実施例1は比較であり、EPA0326394の教示に従うものであり、エラストマー中にHXNBRが存在していない。

【表1】

10

20

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7
Therban [®] C3467	100	75	75	75	75	75	75
H X N B R		25	25	25	25	25	25
カーボンブラック N-121	20	20	20	20	20	20	20
SR 634 (ZDMA)	30	30	25	20			
SR 633 (ZDA)					30	25	20
Vulkanox [®] HS/LG (TMQ)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
T O T M	2	2	2	2	2	2	2
DiCup [®] 40 C	3	3	3	3	3	3	3
Z n O	2	0	0	0	0	0	0
MDR硬化特性 170°C、1° アーク、100レンジ							
MH (dN.m)	38.25	47.44	37.20	31.48	62.79	48.31	40.09
ML (dN.m)	2.01	2.83	2.45	2.61	2.40	2.29	2.35
ΔMH-ML (dN.m)	36.24	44.61	34.75	28.87	60.39	46.02	37.74
t _s 1 (分)	1.20	1.23	1.05	0.93	1.11	0.96	0.84
t' 50 (分)	3.15	2.55	2.13	2.02	2.55	2.14	1.89
t' 90 (分)	8.62	6.85	6.52	6.33	6.93	6.71	6.03
応力歪 (ダンベル)							
硬化時間、170°C (分)	16	14	14	13	14	14	13
試験温度 - 23°C							
応力 25 (MPa)	1.98	3.68	3.23	2.58	3.63	3.21	2.54
応力 50 (MPa)	2.43	4.39	3.87	3.14	4.26	4.29	3.37
応力 100 (MPa)	3.15	5.75	5.12	4.06	5.44	6.54	5.05
応力 200 (MPa)	5.56	9.22	8.37	6.67	8.40	12.29	9.82
応力 300 (MPa)	9.03	12.78	11.85	9.80	11.58	18.26	15.39
極限引張 (MPa)	21.79	18.09	17.96	16.92	17.25	24.18	24.53
極限伸び (%)	658	535	565	610	569	424	499
硬度 ショア-A2 Inst.(pts.)	71	84	80	75	82	79	73
M300/M100	2.87	2.22	2.31	2.41	2.13	2.79	3.05
D I N 磨耗 (mm ³)	90	121	113	107	112	101	80
Picco磨耗							
磨耗指数 (%)	571.2	1013.0	765.0	660.5	908.4	1041.1	1190.0
Taber磨耗							
5000サイクル (重量損失-g)	0.3362	0.3835	0.3294	0.2575	0.3766	0.3168	0.2437
G A B O							
E' 60°C (MPa)	224	519	456	330	546	401	270
E'' 60°C (MPa)	34.6	70.9	63.8	45.6	67.3	50.4	34.9
T a n デルタ	0.154	0.137	0.140	0.138	0.123	0.126	0.129

10

20

30

40

50

【0023】

耐摩耗性：D I N 53-516 (60グリットのエメリーペーパー)；

硬化レオメトリー：A S T M D 52-89 M D R 2000 E レオメーター (1° アークお

よび 1.7 Hz) ;

動的特性試験：動的試験は G A B O を用いて行った。この G A B O は、加硫されたエラストマー材料の特性を調べるための動的機械分析機である。R P A 測定値を、Alpha Technologies RPA 2000(100、周波数 6 c p m で運転)を使用して得た。

【0024】

実施例 2 ~ 7 の組成物は、いくつかの点で実施例 1 の組成物よりも有意に優れている。即ち、実施例 2 ~ 7 の生成物は、応力 100 に対する比較的高い数字 (M P a) から明らかなように、静的モジュラスの点で優れている。また、これらは、G a b o 試験における弾性モジュラス $E' 60$ に対する比較的高い数字から明らかなように、動的モジュラスの点でも優れている。静的モジュラス 300 の静的モジュラス 100 に対する比 (M 300 / M 100) は、路面磨耗に対する耐性のおよその指標であり、より高い数はより大きな耐性を示す。実施例 6 および 7 の生成物はこの点で最良であることがわかる。

10

【0025】

磨耗は、異なる様式で起こることができ、これを反映する異なる磨耗試験が存在する。D I N 磨耗試験において、小さい数は、より良好な結果を示し、実施例 7 はこの試験において実施例 1 の生成物よりも優れている。Picco 磨耗試験において、大きい数は、より良好な結果を示し、実施例 2 ~ 7 は実施例 1 よりも優れている。Taber 磨耗試験において、小さい数は、より良好な結果を示し、実施例 3、4、6 および 7 はこの試験において実施例 1 よりも優れている。

【0026】

また、亜鉛ジアクリレートを用いて得られる結果は、一般に、亜鉛ジメタクリレートを用いて得られる結果よりも優れていることに注目すべきである。さらに、比較的少ない量の亜鉛ジアクリレートを用いた試験は、磨耗試験において、比較的多い量の亜鉛アクリレートを用いた試験よりも良好な結果を示した。

20

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
20 March 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/022916 A1

- (51) International Patent Classification: C08K 5/098, 5/14, C08L 15/00
- (21) International Application Number: PCT/CA02/01363
- (22) International Filing Date: 6 September 2002 (06.09.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 2,357,089 7 September 2001 (07.09.2001) CA
- (71) Applicant: BAYER INC. [CA/CA]; Patent Department, 1265 Vidal St. S., P.O. Box 3001, Sarnia, Ontario N7T 7M2 (CA).
- (72) Inventors: VON HELLENS, Carl, Walter, 1953 Winslow Cr., Bright's Grove, Ontario N0N 1C0 (CA). GUO, Sharon, X., 71 Dixon Rd., Stratford, Ontario N5A 6X9 (CA). DATO, John, 2073 Forest Edge Drive, Cuyahoga Falls, OH 44223 (US).
- (74) Agent: SMART & BIGGAR, 55 Metcalf Street, Suite 900, P.O. Box 2999, Station D, Ottawa, Ontario K1P 5Y6 (CA).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declaration under Rule 4.17:**
as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii) for all designations)
- Published:**
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 03/022916 A1

(54) Title: ELASTOMERIC COMPOSITIONS

(57) Abstract: An elastomeric composition comprising at least hydrogenated carboxylated nitrile rubber, at least one hydrogenated nitrile rubber, at least one filler, at least one multivalent salt of an organic acid and at least one vulcanizing agent. The composition has good static and dynamic modulus and good abrasion resistance, and is particularly suited for use in pads for tracks of tracked vehicles, for example military vehicles such as tanks.

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

ELASTOMERIC COMPOSITIONS**FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to a rubber composition having improved
5 properties. These improved properties render the rubber composition useful, for
example, for track pads for tracked vehicles such as tanks paving machines, heavy
earth-moving equipment and farm tractors.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 European Patent Application No. 0 326 394, published August 2, 1989,
is entitled "Improved rubber compound for tracked vehicle track pads". The disclosure
of this application is incorporated herein by reference with regard to jurisdictions
allowing for this feature. The application describes the demands that are imposed on
elastomeric compositions that are used as track pads for military vehicles, especially
15 heavy tonnage tracked vehicles of 40 to 60 tons, and also describes compositions that
are said to meet these demands better than elastomeric compositions previously used
for this purpose, namely, styrene-butadiene rubber.

The European application discloses for use as tank pads a "unique
combination of a polymer system, a filler system, a curing system and an antidegradant
20 system". The polymer system may be "a highly saturated nitrile rubber", "a blend of
from about 80 to about 90 parts of highly saturated nitrile and from about 10 to about
20 parts of carboxylated nitrile", or "a blend of from about 45 parts to about 90 parts of
highly saturated nitrile, from about 1 to about 5 parts of carboxylated nitrile and from
about 5 to about 50 parts of nitrile rubber". At page 4 lines 56 and 57 it is stated that
25 the polymer "used in this subject invention application rubber formation is a highly
hydrogenated nitrile copolymer with slight double bonds". Hence, it is clear that by a
"highly saturated nitrile" is meant a hydrogenated nitrile rubber. It is said "preferably
(to) have a degree of unsaturation ranging between about 1% and about 20%".

We have now found novel elastomeric compositions that display some
30 properties that are even superior to the compositions of EPA 0 326 394.

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

SUMMARY OF THE INVENTION

In one aspect the present invention provides a composition comprising a hydrogenated carboxylated nitrile rubber (HXNBR), a hydrogenated nitrile rubber (HNBR), a filler, a multivalent salt of an organic acid and a vulcanizing agent.

5 In another aspect the invention provides a process for preparing an elastomeric composition which comprises blending HXNBR, HNBR, a filler, a multivalent salt of an organic acid and a vulcanizing agent.

DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

10 The elastomeric composition comprises a hydrogenated carboxylated nitrile rubber (HXNBR). This is preferably present in an amount in the range of from 10 parts to 40 parts, per hundred parts of rubber (phr), more preferably 15 to 30 phr. The HNBR preferably constitutes the remainder, i.e., be present preferably in the range
15 of from 90 to 60 phr, more preferably 85 to 70 phr. Alternatively, there may also be present an amount, preferably in the range of from 10 to 20 phr of a carboxylated nitrile rubber (XNBR). In other embodiments there may be present nitrile rubber (NBR) and XNBR in addition to the HXNBR and HNBR. In these embodiments the XBR is preferably present in an amount of 1 to 5 phr and the NBR is preferably present in an amount of 1 to 50 phr. It is trivial that the amount of HXNBR and/or HNBR will have
20 to be decreased accordingly to result in a total of 100%. The total composition will be dependent on the intended use of the compound and can be easily determined by few preliminary experiments.

A hydrogenated carboxylated nitrile rubber, HXNBR, and a process for preparing it, are the subject of Canadian Patent Application Serial No. 2,304,501, filed
25 April 10, 2000, which is also incorporated herein by reference with regard to jurisdictions allowing for this feature. Such rubbers are preferably formed by copolymerizing a conjugated diene, a nitrile and an unsaturated acid, to form a copolymer with a random, or statistical, distribution of the diene, nitrile and acid, followed by hydrogenation. When the diene is polymerized the product contains some
30 carbon-carbon double bonds. In the past attempts to hydrogenate those double bonds have led also to reduction of nitrile and carbonyl groups, which is undesirable. The

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

invention of Application Serial No. 2,304,501 enables hydrogenation of carbon-carbon double bonds without concomitant reduction of nitrile and carboxyl groups. It is preferred that the hydrogenated carboxylated nitrile rubber used in the present invention is in accordance with Patent Application Serial No. 2,304,501. Hydrogenated
5 carboxylated nitrile rubbers in accordance with Application Serial No. 2,304,501 are commercially available from Bayer under the trademark Therban XT.

For use in the present invention it is preferred that the HXNBR has a nitrile content in the range of from 18 to 45 wt%, an acid monomer content in the range of from 0.3 to 9 wt%, an RDB (content of residual double bonds after hydrogenation
10 which might be determined by ¹H-NMR or IR spectroscopy as disclosed in the prior art) of not greater than 9.0% and a Mooney viscosity in the range of from 35 to 120 (ML 1+4' @100°C according to ASTM test D1646). In one preferred HXNBR the nitrile is acrylonitrile, the diene is 1,3-butadiene and the acid is acrylic acid.

Nitrile rubbers (NBR's) are preferably copolymers of a conjugated diene
15 and a nitrile. Many conjugated dienes are used in nitrile rubbers and these may all be used in the present invention. Mention is made of 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene and piperylene, of which 1,3-butadiene is preferred.

The nitrile is normally acrylonitrile or methacrylonitrile or α -chloroacrylonitrile, of which acrylonitrile is preferred.
20

The conjugated diene usually constitutes preferably in the range of from 50 to 85% of the copolymer and the nitrile preferably constitutes in the range of from 15 to 50% of the copolymer, these percentages being by weight. The polymer may also
25 contain an amount, usually not exceeding 10wt.%, of one or more other copolymerisable monomers, for example, an ester of an unsaturated acid, say ethyl, propyl or butyl acrylate or methacrylate, or a vinyl compound, for example, styrene, α -methylstyrene or a corresponding compound bearing an alkyl substituent on the phenyl ring, for instance, a p-alkylstyrene such as p-methylstyrene. Suitable nitrile rubbers are commercially available under the trademark Perbunan and Krynac.

30 Hydrogenated nitrile rubbers (HNBR's) are formed by hydrogenating nitrile rubbers. When a conjugated diene and a nitrile copolymerize the product of the

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

copolymerization still contains carbon-carbon double bonds. These can be hydrogenated in known manner. Hydrogenation is not always complete, however, and the degree of remaining unsaturation is expressed in terms of residual double bonds, or "RDB", being the number of carbon-carbon double bonds that remain in the copolymer
5 after hydrogenation, expressed as a percentage of the carbon-carbon double bonds present in the copolymer prior to hydrogenation. Hydrogenated nitrile rubbers are available from Bayer under the trademark Therban, with acrylonitrile contents of 34%, 39% and 43% and with RDB's of 18, 5.5, 3.5 and less than 0.9.

Another ingredient used in the method of this invention is a multivalent
10 salt of an organic acid. Suitable multivalent cations are derived from metals, of which zinc, magnesium, calcium and aluminum are mentioned. As organic acids there are mentioned saturated and unsaturated acids preferably having up to 8 carbon atoms, more preferably up to 6 carbon atoms. The preferred organic acids are acrylic and methacrylic acids and the preferred salts are zinc diacrylate and, to a lesser extent, zinc
15 dimethacrylate. It is possible to form the salt in situ, but this is not normally preferred. The amount of the salt used is preferably in the range of from 18 to 35 parts by weight per hundred parts of rubber (phr), preferably in the range of from 20 to 30 phr and most preferably between 20 and 25 phr. Particular mention is made of zinc diacrylate in an amount of 21-23phr, preferably 22 phr.

The vulcanizing agent can be any of the known vulcanizing agents,
20 including sulphur vulcanizing agents, but is preferably a peroxide vulcanizing agent. Suitable organic peroxide crosslinking agents include dicumyl peroxide, available under the trademark Dicap 40KE, di-t-butyl peroxide, benzoyl peroxide 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexyne-3, 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane and α,α -
25 bis(tertiary butylperoxy)diisopropylbenzene, available under the trademark Vulcup 40KE. The preferred curing agent is dicumyl peroxide. The peroxide curing agent is preferably used in an amount of in the range of from 0.2 to 20 phr, more preferably 1 to 10 phr.

Another ingredient is a filler. This may be, for example, carbon black,
30 silica, calcium carbonate, talc, TiO₂ or other materials known for use as active or inactive fillers in elastomeric compositions. Mention is made of small particle carbon

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

black such as any of those designated as N-110, N-121, N-220 or N-330 by ASTM D-1765 or, alternatively, a medium processed channel black can be used. The amount of filler is preferably in the range of from 1 to 100 phr, more preferably 15 to 25 phr. Mixtures of fillers can be used, and mixtures of carbon black and silica are mentioned.

5 The composition of the invention may also contain other usual components such as, for example, antioxidants, plasticizers, processing oils, processing aids, waxes, antiozonants, antidegradants, ultra violet absorbers, co-agents and the like. Particular mention is made of polymerized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline (TMQ), commercially available under the trade mark Vulkanox HS/LG, which is
10 preferably used in amount of 0.25 to 2 phr. As a plasticizer there is mentioned trioctyl trimellitate (TOTM), which can preferably be used in an amount from 1 to 5 phr.

 The rubbery or elastomeric composition of the present invention can be prepared and compounded using any of the conventional compounding and mixing techniques using conventional rubber processing equipment such as a Banbury mixer or
15 mixing mill. The unvulcanized rubbery composition is then pre-formed through a rubber extruder and larger amounts or thicknesses are pre-heated before assembling it with any applicable metal insert subassembly component or plate member together with a suitable heat-activatable adhesive which are then placed into a mold for the particular configuration article such as a tank track pad, bushing, shoe and/or solid tire or other
20 product. A vulcanization temperature of at least 160 degrees Celsius should be used to fully activate the peroxide curing system when making the highly improved tank track pads. Premature partial vulcanization must be avoided from the normal or inherent heat generated during the use of the mixing equipment. Therefore, mixing apparatus of a type provided with cooling means is preferably utilized.

25 As indicated above, the composition of the invention are particularly suited for use in the form of pads for tracks of tracked vehicles. These include, for example, military vehicles such as tanks, and also heavy earth-moving equipment, paving machines and farm tractors. The high abrasion resistance of the compositions of the invention also renders them suitable for use in conveyor belts for
30 heavy duty service at elevated temperature. To illustrate, hot material may be dropped vertically onto a short horizontal conveyor belt which transfers the material in a

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

horizontal direction and onto a longer horizontal conveyor. The material of the short horizontal conveyor is subjected to stringent conditions, as it suffers the impact of hot material and also suffers abrasion from the material as it accelerates that material from zero velocity in the horizontal direction. The compositions of the invention stand up
5 well to these conditions, as compared to other materials used for the same purpose.

Another application of compositions of the invention is in seals used in drilling in oil wells, where the high abrasion resistance of the compositions is beneficial.

The invention is further illustrated in the following examples.

10

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

EXAMPLES

Examples 1 to 7

In these examples there was used an HXNBR that has a bound acrylonitrile content of 33 wt%, an acrylic acid content of 5 wt%, balance 1,3-butadiene, an RDB of 3.5% and a Mooney viscosity of 77 (ML 1+4'@100°C). The HNBR was Therban® C3446, available from Bayer, a hydrogenated nitrile rubber with 34% acrylonitrile and an RDB of 4. Sartomer® 633 and 634 are zinc diacrylate and zinc dimethacrylate, respectively. Dicap® 40C is dicumyl peroxide, commercially available in a clay binder coating and containing 40% of active component. TOTM is trioctyl trimellitate plasticizer.

Mixing was carried out in a small Banbury mixer (BR82). Mixing commenced at a temperature of 30°C and the cooler was supplied with cooling water. Mixer speed was 55 RPM.

The following sequence was used:

0 Seconds	add rubbers and Vulkanox® HS
30 seconds	add carbon black
90 seconds	add TOTM and zinc diacrylate or zinc dimethacrylate.

When the temperature reached 135°C, usually after approximately 6 minutes, the mixture was dumped from the Banbury mixer. To the mixture were added the curing agent (and ZnO in Example 1). The mixture was milled on a 10inch x 20 inch mill, with rolls cooled to a temperature of 30°C for approximately 4 minutes. Thereafter the rolls of the mill were closed to a very tight mix and the mixture passed through the mix six times.

Results are given in Table 1. Example 1 is comparative and in accordance with the teaching of EPA 0 326 394, there being no HXNBR present in the elastomer.

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

Table 1

Example Number	1	2	3	4	5	6	7
Therban®C3467	100	75	75	75	75	75	75
HXNBR		25	25	25	25	25	25
Carbon Black N-121	20	20	20	20	20	20	20
SR 634 (ZDMA)	30	30	25	20			
SR 633 (ZDA)					30	25	20
Vulcanox®HSLG (TMQ)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TOIM	2	2	2	2	2	2	2
DiCup®40C	3	3	3	3	3	3	3
ZrO	2	0	0	0	0	0	0
MDR CURE CHARACTERISTICS							
170°C, 1°arc, 100 range							
MH (dNm)	38.25	47.44	37.20	31.48	62.79	48.31	40.09
ML (dNm)	2.01	2.83	2.45	2.61	2.40	2.29	2.35
Delta M/ML (dNm)	36.24	44.61	34.75	28.87	60.39	46.02	37.74
t ₅ (min)	1.20	1.23	1.05	0.93	1.11	0.96	0.84
t ₅₀ (min)	3.15	2.55	2.13	2.02	2.55	2.14	1.89
t ₉₀ (min)	8.62	6.85	6.52	6.33	6.93	6.71	6.03
STRESS/STRAIN (DUMBELLS)							
Cure time @ 170°C (min)	16	14	14	13	14	14	13
Test Temperature -23°C							
Stress @ 25 (MPa)	1.98	3.68	3.23	2.58	3.63	3.21	2.54
Stress @ 50 (MPa)	2.43	4.39	3.87	3.14	4.26	4.29	3.37
Stress @ 100 (MPa)	3.15	5.75	5.12	4.06	5.44	6.54	5.05
Stress @ 200 (MPa)	5.56	9.22	8.37	6.67	8.40	12.29	9.82
Stress @ 300 (MPa)	9.03	12.78	11.85	9.80	11.58	18.26	15.39
Ultimate Tensile (MPa)	21.79	18.09	17.96	16.92	17.25	24.18	24.53
Ultimate Elongation (%)	658	535	565	610	569	424	499
Hard Shore A2 Inst.(pts)	71	84	80	75	82	79	73
M300M100	2.87	2.22	2.31	2.41	2.13	2.79	3.05
DIN Abrasion (mm)	90	121	113	107	112	101	80
Pico Abrasion Abrasive Index (%)	571.2	1013.0	765.0	660.5	908.4	1041.1	1190.0
Taber Abrasion 3000 cycles (Weight Loss g)	0.3362	0.3835	0.3294	0.2575	0.3766	0.3168	0.2437
GABO							
E' @ 60°C (MPa)	224	519	456	330	546	401	270
E'' @ 60°C (MPa)	34.6	70.9	63.8	45.6	67.3	50.4	34.9
Tan Delta	0.154	0.137	0.140	0.138	0.123	0.126	0.129

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

Abrasion resistance: DIN 53-516 (60 grit Emery paper)

Cure rheometry: ASTM D 52-89 MDR2000E Rheometer at 1° arc and 1.7 Hz

Dynamic Property Testing:

Dynamic testing was carried out using the GABO. The GABO is a dynamic
5 mechanical analyzer for characterizing the properties of vulcanized elastomeric
materials. RPA measurements were obtained with the use of an Alpha Technologies
RPA 2000 operating at 100 °C at a frequency of 6 cpm.

Compositions of Examples 2 to 7 are significantly superior to the
10 composition of Example 1 in several respects. Thus, the products of Examples 2 to 7
are superior in terms of static modulus, as evident from the higher figures (MPa) for the
stress @ 100. They are also superior in terms of dynamic modulus, as evident from the
higher figures for elastic modulus E' @ 60°C in the Gabo test. The ratio of static
modulus @ 300 to the static modulus @ 100 (M300/M100) is an approximate indicator
15 of resistance to roadwear, with the higher number indicating greater resistance. It can
be seen that the products of Examples 6 and 7 are best in this regard.

Abrasion can occur in different manners and there are different abrasion
tests that reflect this. In the DIN abrasion test a low number indicates a better result,
and Example 7 is superior in this test to the product of Example 1. In the Picco
20 abrasion test a higher number indicates a better result, and Examples 2 to 7 are superior
to Example 1. In the Taber abrasion test a low number indicates a better result, and
Examples 3, 4, 6 and 7 are superior to Example 1 in this test.

It is also noteworthy that, in general, results obtained using zinc
diacrylate are superior to those obtained using zinc dimethacrylate. Furthermore, tests
25 with lower amounts of zinc diacrylate showed better results in abrasion tests than those
with higher amounts of zinc acrylate.

WO 03/022916

PCT/CA02/01363

CLAIMS:

1. A composition comprising at least one hydrogenated carboxylated nitrile rubber, at least one hydrogenated nitrile rubber, at least one filler, at least one multivalent salt of an organic acid and at least one vulcanizing agent.
- 5 2. A composition according to claim 1 wherein the hydrogenated carboxylated nitrile rubber has a nitrile content in the range of from 18 to 45 wt%, an acid monomer content in the range of from 0.3 to 9 wt%, an RDB not greater than 9.0% and a Mooney viscosity in the range of from 35 to 120 (ML 1+4'@100°C).
- 10 3. A composition according to claim 1 or 2 wherein the hydrogenated carboxylated nitrile rubber is based on acrylonitrile, 1,3-butadiene and acrylic acid.
4. A composition according to claim 1, 2 or 3 which also comprises at least one carboxylated nitrile rubber.
- 15 5. A composition according to any one of claims 1 to 4 which also comprises at least one nitrile rubber.
6. A composition according to any one of claims 1 to 5 wherein the multivalent salt is zinc diacrylate.
7. A composition according to any one of claims 1 to 6 wherein the vulcanizing agent is a peroxide.
- 20 8. A composition according to any one of claims 1 to 7 which comprises at least one carbon black filler.
9. A vulcanized composition according to any one of claims 1 to 8.
10. A vulcanized composition according to claim 9 in the form of a pad for the track of a tracked vehicle.
- 25 11. A process for preparing a composition according to any one of claims 1 to 10 which comprises blending at least one hydrogenated carboxylated nitrile rubber, at least one hydrogenated nitrile rubber, at least one filler, at least one multivalent salt of an organic acid and at least one vulcanizing agent.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/CA 02/01363
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/098 C08K5/14 C08L15/00		
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) IPC 7 C08K 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, PAJ, 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 0 420 449 A (NIPPON ZEON CO) 3 April 1991 (1991-04-03) whole document	1-11
P, X	WO 01 85834 A (VON HELLENS CARL WALTER :BAYER INC (CA)) 15 November 2001 (2001-11-15) whole document	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 ** 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. *B* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 November 2002		Date of mailing of the international search report 25/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gold, J

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat. Application No.	
Information on patent family members		PCT/CA 02/01363	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0420449	A	03-04-1991	AT 130337 T 15-12-1995
			DE 69023597 D1 21-12-1995
			DE 69023597 T2 02-05-1996
			EP 0420449 A1 03-04-1991
			NO 904048 A 19-03-1991
			JP 3188138 A 16-08-1991
WO 0185834	A	15-11-2001	AU 5810801 A 20-11-2001
			WO 0185834 A1 15-11-2001

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
//(C O 8 L 9/02	C O 8 L 9/02	
C O 8 L 13:00)	C O 8 L 13:00	

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 カール・ウォルター・ボン・ヘレンズ
カナダ、エヌ0エヌ・1シー0、オンタリオ、ブライツ・グローブ、ウィンズロー・クレセント1
953番

(72) 発明者 シャロン・エックス・グオ
カナダ、エヌ5エイ・6エックス9、オンタリオ、ストラトフォード、ディクソン・ロード71番

(72) 発明者 ジョン・ダト
アメリカ合衆国44223オハイオ州クヤホガ・フォールズ、フォレスト・エッジ・ドライブ20
73番

Fターム(参考) 4J002 AC071 AC102 DA036 EG047 EK008 FD016 FD148 GN00