

(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2004-504465

(P2004-504465A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 21/00

C08K 5/14

C08L 101/00

F I

C08L 21/00

C08K 5/14

C08L 101/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2002-514227 (P2002-514227)	(71) 出願人	591063187
(86) (22) 出願日	平成13年7月11日 (2001.7.11)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月21日 (2003.1.21)		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/007992		番地なし)
(87) 国際公開番号	W02002/008328		D-51368 Leverkusen,
(87) 国際公開日	平成14年1月31日 (2002.1.31)		Germany
(31) 優先権主張番号	100 35 493.9	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成12年7月21日 (2000.7.21)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋したゴム粒子の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、架橋したゴム粒子の改善された製造方法に関する。架橋剤は、水性ゴム分散液に添加され、かつ反応混合物の不活性化なしでかつ不活性ガスの送気なしでより高い温度で変換される。架橋したゴム粒子は、例えば工業用ゴム製品の製造に及び多様なタイヤ構成要素に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴムラテックスを、架橋作用を有する化学薬品で変換させることにより、架橋したゴム粒子を製造する方法において、反応混合物を、架橋反応の実施前に不活性化しないことを特徴とする、架橋したゴム粒子の製造方法。

【請求項 2】

B R、S B R、N R、N B R、I R 及び C R を基礎とするゴム粒子を製造する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

架橋作用を有する化学薬品として有機ペルオキシド、特にジクミルペルオキシドを使用する、請求項 1 記載の方法。 10

【請求項 4】

多種多様なゴム成形物の製造に再び用いられるゴム加硫物の製造のため、並びにゴム及び熱可塑性樹脂中の高分子充填剤としての、請求項 1 記載の方法により製造された架橋したゴム粒子の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ゴム加硫物中の常用の充填剤、例えばカーボンブラック又はケイ酸の部分的又は完全な置換に適している、架橋したゴム粒子の改善された製造方法に関する。

【0002】

加硫物中のゴムゲルの使用は、例えば U S 5 395 891 (B R-ゲル) 又は E P-A 854 170 (S B R-ゲル) に記載されている。 20

【0003】

架橋したゴム粒子 (ゴムゲル又はマイクロゲル若しくはゲルとも呼ばれる) の製造のための常用の手順は、ポリマー分散液 (水中に分散されたポリマー)、特にゴム分散液 (ゴムラテックス) を、ペルオキシドで変換させることにあり、その際、ペルオキシドはゴムラテックスに添加され、かつその半減期に応じてより高い温度で変換される。この際、分散されたゴムは架橋される。酸素とのペルオキシドの副反応を回避するために、変換は、不活性雰囲気下を実施されるか、又は反応混合物は、繰り返される不活性ガス送気/放圧サイクルにより不活性化される。 30

【0004】

U S 5 395 891、実施例: B Rゲル A 1 には、ジクミルペルオキシドの添加後にオートクレーブは窒素圧 8 b a r で送気される。反応は 150℃で実施される。この際、圧力は 15.0 b a r に上昇する。この理由から、この圧力に耐える反応器が選択されなければならない。

【0005】

E P-A 0 854 170、実施例 2、3 及び 4 には、ジクミルペルオキシドの添加後に反応生成物は窒素圧 5 b a r で送気され、かつその後放圧される。手順は 3 回繰り返される。有利にはこの手順の場合に、反応の実施の際に 5 b a r の最大圧が生じることである。しかし窒素での 3 回の送気及び放圧は、極めて費用がかかり、かつそれゆえ高価である。 40

【0006】

それゆえ、一方では反応の際に生じる圧力ができるだけ低いままであるので、許容 < 6 b a r を有するオートクレーブが使用されることができ、かつ他方では窒素での費用のかかる取扱いが回避されることができるよう、手順を単純化するという課題が存在した。

【0007】

この課題は、有機ペルオキシドでのゴムラテックスの変換が、不活性化せずに実施されることにより解決される。これらの条件下で、150℃で最大 5 b a r の圧力が生じる。この手順の場合に得られたゴムゲルは、従来の技術水準に従って製造されるゴムゲルとは、その分析データに基づいても、これから製造されたゴム加硫物中のその作用能力の点でも 50

、変わらない。

【0008】

それゆえ、本発明の対象は、反応混合物が架橋反応の実施前に不活性化されないことにより特徴付けられる、ゴムラテックスを架橋作用を有する化学薬品で変換させることによる架橋したゴム粒子の製造方法である。

【0009】

前もって述べられたように、本発明による方法にとって、不活性化する措置が、架橋作用を有する化学薬品で処理すべきゴムラテックスの場合に架橋反応の前に行われないことが重要である。このことは、空気酸素が公知の不活性化措置、例えば窒素下でのすすぎ及び操作により除去されないことを意味する。

10

【0010】

有機ペルオキシドの存在での本発明による方法によるゴムラテックスの架橋は、その他の公知かつ常用の条件下に実施される（US-A 5 395 891；EP-A 0 854 170）。

【0011】

ゴムの架橋のためには、常用の、架橋作用を有する化学薬品、例えば有機ペルオキシド、例えばジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ビス-（*t*-ブチルペルオキシ-イソプロピル）ベンゼン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2，5-ジメチルヘキサ-2，5-ジヒドロペルオキシド、2，5-ジメチルヘキシン-3，2，5-ジヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス-（2，4-ジクロロベンゾイル）ペルオキシド及び／又は*t*-ブチルペルベンゾエート、並びに有機アゾ化合物、例えばアゾ-ビス-イソブチロニトリル及び／又はアゾビスシクロヘキサニトリルが使用される。好ましくは、ジクミルペルオキシドの使用である。

20

【0012】

架橋を実施するための最適な温度は、もちろん架橋剤の反応性に依存し、かつ室温（約20℃）ないし約180℃の温度で、場合により高められた圧力（1～5 bar）下を実施されることができる（このためにはHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第4版, 14/2巻, 848頁参照）。

【0013】

本発明による方法は、水性ゴム分散液の架橋に適しており、かつ同様に、乳化重合により製造されるゴムラテックス、いわゆる溶液ゴムの再分散により得られるゴム分散液、並びに天然に存在するラテックス、例えば天然ゴムラテックスに適している。

30

【0014】

架橋に使用されるポリマーの粒径は、5～10 000 nmの範囲内である。好ましくは20～600 nmの範囲内である（DIN 53 206によるDVN値）。

【0015】

ゴムラテックス若しくはゴム分散液での架橋作用を有する化学薬品の変換は、ポリマー密度、ゲル含量及びガラス転移温度が、架橋度が上昇するにつれて増大することにより識別されうる。それに反して膨潤指数は、架橋が上昇するにつれて低下する。

【0016】

使用されかつ架橋したゴムのガラス転移温度は、DSC（示差走査熱量測定法）により測定される（例えばPerkin-Elmer社のKalorimeter Pyris DSC-7）。ガラス転移温度の測定のためには、物質11.6±0.3 mgが標準カプセル中で使用される。その都度-100℃～+150℃の2回の加熱が20 K/minの加熱速度及び320 K/minの冷却速度で窒素すすぎを伴い実施される。ガラス転移温度は、第2のDSC加熱の際に測定される。架橋により、ガラス転移温度は上昇する。通常、ガラス転移温度の上昇は5～50℃である。

40

【0017】

得られたゴムゲルのゲル含量及び膨潤指数は、沈殿しかつ乾燥させたポリマー試料に、ゲル250 mgを適した溶剤、例えばトルエン25 ml中で、24時間、振とう下に膨潤さ

50

せることにより算出される。ゲルは、20000rpmで遠心分離され、かつ湿量秤量され、引き続き70℃で質量一定まで乾燥され、かつ再度秤量される。ゲル含量は、使用されたポリマーに対して、乾燥させたポリマーの量から計算され、かつ質量%で記載される。架橋したゴム粒子のゲル含量は、通常>50質量%の値である。

【0018】

膨潤指数は、溶剤含有ゲルの質量（20000rpmでの遠心分離後）及び乾燥したゲル質量から、次のように計算される：

【0019】

【数1】

$$Q_i = \frac{\text{湿ったゲルの質量}}{\text{ゲルの乾燥質量}}$$

10

【0020】

トルエン中の架橋したポリマーの膨潤指数（ Q_i ）は、1～50、好ましくは1～25である。

【0021】

ラテックスが架橋の際に例えば乳化剤で十分に安定化されている場合には、粒度分布は変換の際に殆ど変化しない。ラテックスが十分に安定化されていない場合には、変換の際に、反応器壁への焼付き、ピンホールの形成及びまた全反応バッチの凝結をまねきうる。反応の際のラテックス不安定性の1つの理由は、例えば、pHが反応の間に低下し、かつそれによりカルボン酸ベースの乳化剤が無効になることである。そのような場合に、例えば、反応の実施の前に十分な量のアルカリの添加によりアルカリ予備が生み出されるか、又はラテックス-pHが反応の間にアルカリのポンプ供給により一定に保持されることにより、取り除かれることができる。ラテックスの安定化のための他の可能性は、反応の実施の前又は実施の間の、適した乳化剤の添加にある。

20

【0022】

本発明による方法によれば、ポリブタジエン（BR）、スチレン-ブタジエン-コポリマー（SBR）、天然ゴム（NR）、ニトリルゴム（NBR）、ポリイソプレン（IR）、並びにポリクロロプレン（CR）を基礎とするゴム粒子が製造されることができ。

30

【0023】

本発明により製造された架橋したゴム粒子は、常用の方法で、安定化され、凝結され、かつ乾燥される。水性分散液からの単離の際に、これらは、純粋な形でか又は未架橋のゴムラテックスの添加後にマスターバッチとして単離される。通常、天然ゴム、スチレン/ブタジエンゴム、ニトリルゴム及びポリクロロプレンを有するマスターバッチの製造である。

【0024】

ゴム及び熱可塑性樹脂中の高分子充填剤としての使用には、架橋したゴム粒子は、常用の混合物成分と配合され、かつ加硫される。

40

【0025】

挙げられたゴムを基礎とした本発明により製造された架橋したゴム粒子は、多種多様なゴム成形物の製造に再度用いられるゴム加硫物の製造に使用されることができ。

【0026】

実施例：

出発生成物から、US 5 395 891に記載されているようなポリブタジエンラテックスを使用する。このラテックスの特徴的なデータは、第1表中で名称“出発-BR”のもとに見出される。変換の前に、出発-BRの固体濃度を脱イオン水で希釈することにより30質量%に調節し、かつジクミルペルオキシドでの引き続く4つの架橋の実施のため

50

に分取する。ジクミルペルオキシド（ポリブタジエン固体に対して、その都度 1 p h r）での変換は、本発明による例において、窒素での不活性化なしに行われる。比較例 1 及び 2 は、E P - A 8 5 4 1 7 0 A 1、実施例 1 に従って実施される（3 回の窒素－押込み／放圧－サイクル）。比較例 3 は、U S 5 3 9 5 8 9 1、B R ゲル A 1 に相応して実施される。ゴム粒子の特徴的な反応条件並びにデータは、次の表中にまとめられている：

【 0 0 2 7 】

【表 1】

生成物	DCP	反応操作	最大 圧	ラテックス pH	直径			密度	ゲル 含量	Qi	Tg
					d ₁₀	d ₅₀	d ₈₀				
	(phr)		(bar)		(nm)	(nm)	(nm)	(g/cm ³)	(%)		(°C)
出発 BR	0				101	118	126	0,9019	90,9	13,7	-85
生成物 A*	1,0	不活性化 なし	5	10,8	106	126	139	0,9332	95,2	7,3	-72
生成物B1	1,0	窒素すす ぎあり EP 854170	5	10,8	96	112	128	0,9205	95,9	7,3	-76
生成物B2	1,0	窒素すす ぎあり EP 854170	5	10,8	108	126	137	0,9365	95,2	8,2	-69
生成物B3	1,0	窒素あり US 5395891	15,0	10,8	98	115	124	0,9365	94,8	8,1	-69

【 0 0 2 8 】

* 本発明による製造方法：架橋反応の前の空気酸素の除去なし。

【 0 0 2 9 】

本発明により架橋されたゴムラテックス並びにこれから単離された“乾燥させた”ゴムゲルの分析データが、技術水準に相応して製造される生成物と変わらないことを示している。

【 0 0 3 0 】

コンパウンド製造、加硫及び結果

上記の B R - ゲルを基礎として、ゴムコンパウンドを製造し、かつ加硫する。相応する加硫物の性質を測定する：この実験系列において、本発明により製造されたゴムゲルが、技術水準に従って製造されているゴムゲルと、混合性でも、加硫性の点でも、著しく変わらないことを示している。

【 0 0 3 1 】

実験室密閉式混合機中で、次の配合表に従って、異なる B R - ゲルを基礎とした様々なコンパウンド（p h r の記載）を製造する。混合物成分は、表中に記載された順序において混合される：

【 0 0 3 2 】

【表 2】

混合物番号：	1*	2	3	4
予め素練りした、天然ゴム ¹⁾	60	60	60	60
生成物 A	60			
生成物 B1		60		
生成物 B2			60	
生成物 B3				60
Buna CB 65 ²⁾	40	40	40	40
カーボンブラック N 330	2	2	2	2
活性ケイ酸 ³⁾	20	20	20	20
ビス(トリ-エトキシ-シリル- プロピル-ジスルファン) ⁴⁾	5	5	5	5
Koresin ⁵⁾	4	4	4	4
Renopol L ⁶⁾	5	5	5	5
酸化亜鉛	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2
TMQ ⁷⁾	1,5	1,5	1,5	1,5
6PPD ⁸⁾	2,5	2,5	2,5	2,5
硫黄	5	5	5	5
CBS ⁹⁾	2	2	2	2
KA 9188 ¹⁰⁾	3	3	3	3

10

20

30

【0033】

*本発明により製造されたBR-ゲルを有するコンパウンド

1) = SMR 5 (Standard Malaysian Rubber)

2) = Bayer AGの星形の分枝ポリブタジエンゴム

3) = Bayer AGのVulkasil^(R) S

4) = Si 69^(R) (Degussa AG)

5) = t-ブチルフェノール及びアセチレンからの縮合生成物

6) = 鉱油ベースの可塑剤

7) 2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン (Bayer AGのVulkanox^(R) HS)

8) = 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 (Bayer AGのVulkanox^(R) 4020 NA)

9) = N-シクロヘキシル-2-ベンズチアジルスルフェンアミド (Bayer AGのVulkacit^(R) CZ)

10) = Bayer AGの実験生成物KA 9188 (Vulcuren^(R))

未架橋のコンパウンドの性質のキャラクタリゼーションのために、次の尺度を用いる：ムーニー粘度ML 1+4 (100℃)；ムーニー緩和MR 30及び130℃でのムーニースコーチ (MS)。

40

50

【 0 0 3 4 】

【 表 3 】

混合物番号：	1*	2	3	4
ML 1 + 4 (100°C) [ME]	49,8	49,9	51,0	51,5
MR 30 [%]	8,5	8,7	8,6	8,6
MS (130°C)	21,5	22,8	22,5	22,6

10

【 0 0 3 5 】

前記のコンパウンドを基礎として、165°Cでの15分の加硫時間後に次の試験結果が得られる：

【 0 0 3 6 】

【 表 4 】

混合物番号：	1*	2	3	4
引張り強さ [MPa]	2,2	2,0	2,5	2,4
破断伸び [%]	61	68	58	56
引張応力値 /50% [MPa]	2,0	2,0	2,1	2,1
ショアA硬さ, 23°C	68	66	69	70
ショアA硬さ, 70°C	69	67	70	69
反発弾性, 23°C [%]	75	78	73	72
反発弾性, 70°C [%]	82	84	80	81
Goodrich フレクソメータ Δ T [°C]	1,8	1,0	2,1	2,3
Goodrich フレクソメータ T [°C]	103,3	101,5	104,0	103,8
tan δ (60°C)	0,012	0,010	0,013	0,014

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/08328 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08K 5/14, C08L 21/02, 19/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07992
- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juli 2001 (11.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 35 493.9 21. Juli 2000 (21.07.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder: und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OBRECHT, Werner [DE/DE]; Beethovenstrasse 4, 47447 Moers (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
— insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CROSS-LINKED RUBBER PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VERNETZTER KAUTSCHUKPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to an improved method for producing cross-linked rubber particles. The cross-linking agents are added to the aqueous rubber dispersions and reacted at high temperatures, without rendering the reaction mixture inert or impinging inert gas. The cross-linked rubber particles are suitable, for example, for producing technical rubber articles and various tyre components.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung vernetzter Kautschukpartikel. Die Vernetzungsagentien werden den wässrigen Kautschukdispersionen zugesetzt und ohne Inertisierung des Reaktionsgemisches und ohne Beaufschlagung eines Inertgases bei höheren Temperaturen umgesetzt. Die vernetzten Kautschukpartikel eignen sich z.B. für die Herstellung technischer Gummiartikel und für verschiedene Reifenbauteile.

WO 02/08328 A1

Verfahren zur Herstellung vernetzter Kautschukpartikel

5 Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung vernetzter Kautschukpartikel, die zur partiellen oder vollständigen Substitution konventioneller Füllstoffe, wie Ruß oder Kieselsäure, in Kautschukvulkanisaten geeignet sind.

10 Die Verwendung der Kautschukgele in Vulkanisaten ist beispielsweise beschrieben in US 5 395 891 (BR-Gele) oder in EP-A 854 170 (SBR-Gele).

15 Die übliche Verfahrensweise zur Herstellung der vernetzten Kautschukpartikel (auch Kautschukgele oder Mikrogele bzw. Gele genannt), besteht in der Umsetzung von Polymerdispersionen (Polymer dispergiert in Wasser) insbesondere von Kautschukdispersionen (Kautschuklatices), mit einem Peroxid, wobei das Peroxid zum Kautschuklatex gegeben und bei höherer Temperatur entsprechend seiner Halbwertszeit umgesetzt wird. Hierbei wird der dispergierte Kautschuk vernetzt. Um Nebenreaktionen des Peroxids mit Sauerstoff zu vermeiden, wird die Umsetzung entweder unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt oder das Reaktionsgemisch wird durch wiederholte Inertgasbeaufschlagung/Entspannungs-Zyklen inertisiert.

20 In US 5 395 891, Beispiele: BR gel A1, wird nach der Zugabe von Dicumylperoxid der Autoklav mit 8 bar Stickstoffdruck beaufschlagt. Die Reaktion wird bei 150°C durchgeführt. Hierbei steigt der Druck auf 15,0 bar. Aus diesem Grund muss ein Reaktor ausgewählt werden, der diesem Druck standhält.

25 In EP-A 0 854 170, Beispiele 2, 3 und 4, wird nach der Zugabe des Dicumylperoxids der Reaktion mit 5 bar Stickstoffdruck beaufschlagt und daraufhin entspannt. Die Prozedur wird 3 mal wiederholt. Vorteilhaft bei dieser Vorgehensweise ist, dass bei der Durchführung der Reaktion maximal Drücke von nun 5 bar auftreten. Die dreimalige Beaufschlagung und Entspannung mit Stickstoff ist aber sehr aufwendig und daher kostenträchtig.

30

WO 02/08328

PCT/EP01/07992

- 2 -

Es bestand daher die Aufgabe, die Vorgehensweise so zu vereinfachen, dass einerseits die bei der Reaktion auftretenden Drucke möglichst niedrig bleiben, so dass Autoklaven mit einer Zulassung <6 bar verwendet werden können, und andererseits das aufwändige Handling mit Stickstoff vermieden werden kann.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die Umsetzung der Kautschuklatices mit organischen Peroxiden ohne Inertisierung durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen treten bei 150°C Drücke von maximal 5 bar auf. Die bei dieser Vorgehensweise erhaltenen Kautschukgele unterscheiden sich weder bezüglich ihrer analytischen Daten noch in ihrer Funktionsfähigkeit in hieraus hergestellten Kautschukvulkanisaten von Kautschukgelen, die nach dem bisherigen Stand der Technik hergestellt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Kautschukpartikel durch Umsetzung von Kautschuklatices mit vernetzend wirkenden Chemikalien, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch vor der Durchführung der Vernetzungsreaktion nicht inertisiert wird.

Wie zuvor erwähnt, ist es für das erfindungsgemäße Verfahren von Bedeutung, dass keine inertisierenden Maßnahmen vor der Vernetzungsreaktion bei dem mit vernetzend wirkenden Chemikalien zu behandelnden Kautschuklatex vorgenommen werden. Das bedeutet, dass der Luftsauerstoff nicht durch bekannte Inertisierungsmaßnahmen, wie Spülen und Arbeiten unter Stickstoff, entfernt wird.

Die Vernetzung von Kautschuklatices nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von organischen Peroxiden wird ansonsten unter den bekannten und üblichen Bedingungen durchgeführt (US-A 5 395 891; EP-A 0 854 170).

Für die Vernetzung der Kautschuke werden die üblichen, vernetzend wirkenden Chemikalien, wie organische Peroxide, z.B. Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid,

WO 02/08328

PCT/EP01/07992

- 3 -

Bis-(t-butyl-peroxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydro-peroxid, 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-di-hydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(2,4-dichlorobenzoyl)peroxid und/oder t-Butylperbenzoat, sowie organische Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutyronitril und/oder Azobiscyclohexannitril eingesetzt.
5 Bevorzugt ist der Einsatz von Dicumylperoxid.

Die optimale Temperatur zur Durchführung der Vernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei Temperaturen von Raumtemperatur (ca. 20°C) bis ca. 180°C gegebenenfalls unter erhöhtem Druck (1 bis 5 bar)
10 durchgeführt werden (siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, Seite 848).

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Vernetzung wässriger Kautschukdispersionen und ist ebenfalls für Kautschuklatices, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, für Kautschukdispersionen, die durch Umdispersion
15 sierung sogenannter Lösungskautschuke erhalten werden, sowie für natürlich vorkommende Latices, wie Naturkautschuklatex, geeignet.

Die Teilchendurchmesser der zur Vernetzung eingesetzten Polymerisate liegen im Bereich 5 bis 10 000 nm. Bevorzugt ist ein Bereich von 20 bis 600 nm (DVN-Wert
20 nach DIN 53 206).

Die Umsetzung der vernetzend wirkenden Chemikalien mit dem Kautschuklatex bzw. der Kautschukdispersion ist dadurch erkennbar, dass die Polymerdichte, der
25 Gelgehalt und die Glasstemperatur mit steigendem Vernetzungsgrad zunehmen. Der Quellungsindex nimmt dagegen mit steigender Vernetzung ab.

Die Glasstemperaturen der eingesetzten und vernetzten Kautschuke werden mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt (z.B. Kalorimeter Pyris DSC-7
30 der Fa. Perkin-Elmer). Für die Bestimmung der Glasstemperaturen werden 11,6±0,3 mg Substanz in Normalkapseln eingesetzt. Man führt zwei Aufheizungen

WO 02/08328

PCT/EP01/07992

- 4 -

von jeweils -100°C bis $+150^{\circ}\text{C}$ bei einer Heizrate von 20K/min und einer Abkühlrate von 320K/min mit Stickstoffspülung durch. Die Glastemperaturen werden die bei der 2. DSC-Aufheizung bestimmt. Durch die Vernetzung nehmen die Glastemperaturen zu. Üblich sind Zunahmen der Glastemperaturen um 5 bis 50°C .

5

Gelgehalt und Quellungsindex der erhaltenen Kautschukgele werden an einer ausgefällten und getrockneten Polymerprobe dadurch ermittelt, dass man 250 mg Gel in 25 ml eines geeigneten Lösungsmittels, z.B. Toluol, 24 Stunden unter Schütteln quillt. Das Gel wird bei $20\,000\text{ Upm}$ abzentrifugiert und feucht gewogen, anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen, anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen. Der Gelgehalt wird aus der Menge des getrockneten Polymers, bezogen auf das eingesetzte Polymer, berechnet und in Gew.-% angegeben. Die Gelgehalte der vernetzten Kautschukpartikel liegen üblicherweise bei Werten $>50\text{ Gew.}\%$.

15

Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des lösungsmittelhaltigen Gels (nach Zentrifugation mit $20\,000\text{ Upm}$) und dem Gewicht des trockenen Gels wie folgt berechnet:

20

$$Q_i = \frac{\text{Gewicht des feuchten Gels}}{\text{Trockengewicht des Gels}}$$

Die Quellungsindizes der vernetzten Polymeren (Q_i) in Toluol betragen 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 25.

25

Ist der Latex bei der Vernetzung ausreichend z.B. mit Emulgatoren stabilisiert, so ändert sich die Teilchengrößenverteilung bei der Umsetzung kaum. Ist der Latex nicht ausreichend stabilisiert, so kann es bei der Umsetzung zu Anbackungen an der Reaktorwand, zur Bildung von Stippen und auch zu der Koagulation des gesamten Reaktionsansatzes kommen. Ein Grund für Latexinstabilitäten bei der Reaktion ist zum Beispiel, dass der pH während der Reaktion abfällt und dadurch Emulgatoren

30

WO 02/08328

PCT/EP01/07992

- 5 -

auf Carbonsäurebasis unwirksam werden. In derartigen Fällen kann beispielsweise dadurch Abhilfe geschaffen werden, dass vor der Durchführung der Reaktion durch Zugabe einer ausreichenden Menge an Alkali eine Alkalireserve geschaffen wird, oder dass der Latex-pH während der Reaktion durch Zupumpen von Alkali konstant gehalten wird. Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung des Latex besteht in der Zugabe geeigneter Emulgatoren entweder vor oder während der Durchführung der Reaktion.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Kautschukpartikel auf Basis von Polybutadien (BR), Styrol-Butadien-Copolymerisate (SBR), Naturkautschuk (NR), Nitrilkautschuk (NBR), Polyisopren (IR), sowie Polychloropren (CR) hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten vernetzten Kautschukpartikel werden in üblicher Weise stabilisiert, koaguliert und getrocknet. Bei der Isolierung aus der wässrigen Dispersion werden sie entweder in reiner Form oder nach Zugabe eines unernetzten Kautschuklatex als Masterbatch isoliert. Üblich ist die Herstellung von Masterbatches mit Naturkautschuk, mit Styrol/Butadien-Kautschuk, mit Nitrilkautschuk und mit Polychloropren.

Für die Verwendung als polymere Füllstoffe in Kautschuken und Thermoplasten werden die vernetzten Kautschukpartikel mit den üblichen Mischungsbestandteilen compoundiert und vulkanisiert.

Die erfindungsgemäß hergestellten vernetzten Kautschukpartikel auf Basis der genannten Kautschuke können zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, die wiederum zur Herstellung der verschiedensten Kautschukformkörper dienen, eingesetzt werden.

Beispiele:

Aus Ausgangsprodukt wird ein Polybutadienlatex wie in US 5 395 891 beschrieben, eingesetzt. Charakteristische Daten dieses Latex finden sich in Tabelle 1 unter Bezeichnung "Ausgangs-BR". Vor der Umsetzung wird die Feststoffkonzentration des Ausgangs-BR durch verdünnen mit entionisiertem Wasser auf 30 Gew.-% eingestellt und für die Durchführung der nachfolgenden 4 Vernetzungen mit Dicumylperoxid aliquotiert. Die Umsetzung mit Dicumylperoxid (jeweils 1 phr, bezogen auf Polybutadienfeststoff) erfolgt im erfindungsgemäßen Beispiel ohne Inertisierung mit Stickstoff. Die Vergleichsbeispiele 1 und 2 werden gemäß EP-A 854 170 A1, Beispiel 1 durchgeführt (dreimalige Stickstoff-Aufdruck/Entspannungs-Zyklen). Vergleichsbeispiel 3 wird entsprechend US 5 395 891, BR gel A1 durchgeführt. Charakteristische Reaktionsbedingungen sowie Daten der Kautschukpartikel sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Produkt	DCP	Reaktionsführung	Maximaldruck	Latex-pH	Durchmesser			Dichte	Gelgehalt	Qi	Tg
					d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀				
	(phr)		(bar)		(nm)	(nm)	(nm)	(g/cm ³)	(%)		(°C)
Ausgangs BR	0				101	118	126	0,9019	90,9	13,7	-85
Produkt A*	1,0	ohne Inertisierung	5	10,8	106	126	139	0,9332	95,2	7,3	-72
Produkt B1	1,0	mit Stickstoffspülung EP 854170	5	10,8	96	112	128	0,9205	95,9	7,3	-76
Produkt B2	1,0	mit Stickstoffspülung EP 854170	5	10,8	108	126	137	0,9365	95,2	8,2	-69
Produkt B3	1,0	mit Stickstoff US 5395891	15,0	10,8	98	115	124	0,9365	94,8	8,1	-69

*erfindungsgemäßes Herstellungsverfahren: ohne Entfernung des Luftsauerstoffs vor der Vernetzungsreaktion.

WO 02/08328

PCT/EP01/07992

- 7 -

Es wird gezeigt, dass sich die analytischen Daten des erfindungsgemäß vernetzten Kautschuklatex sowie des hieraus isolierten "trockenen" Kautschukgels nicht von den Produkten unterscheiden, die entsprechend des Standes der Technik hergestellt werden.

Compoundherstellung, Vulkanisation und Ergebnisse

Auf der Basis der oben beschriebenen BR-Gele werden Kautschukcompounds hergestellt und vulkanisiert. Es werden die Eigenschaften der entsprechenden Vulkanisate bestimmt: In dieser Versuchsserie wird gezeigt, dass das erfindungsgemäß hergestellte Kautschukgel sich von Kautschukgelen, die nach dem Stand der Technik hergestellt sind, weder in den Mischungs- noch in den Vulkanisateigenschaften signifikant unterscheiden.

In einem Laborinnenmischer werden gemäß nachfolgender Rezeptur unterschiedliche Compounds (Angabe in phr) auf der Basis der verschiedenen BR-Gele hergestellt. Die Mischungskomponenten werden in der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge gemischt:

5

Mischungs-Nr.:	1*	2	3	4
Naturkautschuk, vormastiziert ¹⁾	60	60	60	60
Produkt A	60			
Produkt B1		60		
Produkt B2			60	
Produkt B3				60
Buna CB 65 ²⁾	40	40	40	40
Ruß N 330	2	2	2	2
Aktive Kieselsäure ³⁾	20	20	20	20
Bis(tri-ethoxy-silyl-propyl-disulfan) ⁴⁾	5	5	5	5
Koresin ⁵⁾	4	4	4	4
Renopol L ⁶⁾	5	5	5	5
Zinkoxid	5	5	5	5
Stearinsäure	2	2	2	2
TMQ ⁷⁾	1,5	1,5	1,5	1,5
6PPD ⁸⁾	2,5	2,5	2,5	2,5
Schwefel	5	5	5	5
CBS ⁹⁾	2	2	2	2
KA 9188 ¹⁰⁾	3	3	3	3

*Compound mit erfindungsgemäß hergestelltem BR-Gel

- 1) = SMR 5 (Standard Malaysian Rubber)
- 2) = sternförmig verzweigter Polybutadienkautschuk der Bayer AG
- 3) = Vulkasil® S der Bayer AG
- 4) = Si 69® (Degussa AG)
- 5) = Kondensationsprodukt aus t-Butylphenol und Acetylen
- 6) = Weichmacher auf Mineralölbasis
- 7) = 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (Vulkanox® HS der Bayer AG)
- 8) = N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenyldianilin (Vulkanox® 4020
NA der Bayer AG)
- 9) = N-Cyclohexyl-2-benzthiazylsulfenamid (Vulkacit® CZ der Bayer AG)
- 10) = Versuchsprodukt KA 9188 der Bayer AG (Vulcuren®)

Zur Charakterisierung der Eigenschaften des unvernetzten Compounds werden
folgende Messgrößen herangezogen: Mooneyviskosität ML 1+4 (100°C); Mooney-
relaxation MR 30 und der Mooney-scorch (MS) bei 130°C.

Mischungs-Nr.:	1*	2	3	4
ML 1 + 4 (100°C) [ME]	49,8	49,9	51,0	51,5
MR 30 [%]	8,5	8,7	8,6	8,6
MS (130°C)	21,5	22,8	22,5	22,6

Auf der Basis o.g. Compounds werden nach 15 Min. Vulkanisationszeit bei 165°C folgende Prüfergebnisse erhalten:

Mischungs-Nr.:	1*	2	3	4
Zugfestigkeit [MPa]	2,2	2,0	2,5	2,4
Bruchdehnung [%]	61	68	58	56
Spannungswert/50% [MPa]	2,0	2,0	2,1	2,1
Härte Shore A, 23°C	68	66	69	70
Härte Shore A, 70°C	69	67	70	69
Rückprallelastizität, 23°C [%]	75	78	73	72
Rückprallelastizität, 70°C [%]	82	84	80	81
Goodrich Flexometer ΔT [°C]	1,8	1,0	2,1	2,3
Goodrich Flexometer T [°C]	103,3	101,5	104,0	103,8
$\tan \delta$ (60°C)	0,012	0,010	0,013	0,014

- 11 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung vernetzter Kautschukpartikel durch Umsetzung
von Kautschuklatizes mit vernetzend wirkenden Chemikalien, dadurch ge-
kennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch vor der Durchführung der Ver-
netzungsreaktion nicht inertisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Kautschukpartikel
auf Basis BR, SBR, NR, NBR, IR und CR hergestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als vernetzend
wirkende Chemikalien organische Peroxide, insbesondere Dicumylperoxid,
eingesetzt wird.
4. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten vernetzten Kautschukpartikel
zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, die wiederum zur Herstellung
der verschiedensten Kautschukformkörper dienen, sowie als polymere Füll-
stoffe in Kautschuken und Thermoplasten.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/EP 01/07992
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08K5/14 C08L21/02 C08L19/00		
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) WPI Data, EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 867 916 A (DUNLOP RUBBER CO) 10 May 1961 (1961-05-10) claims; examples	1-4
X	EP 1 020 492 A (JSR CORP) 19 July 2000 (2000-07-19) abstract; claims; examples; table 1	1-4
X	GB 880 739 A (NATURAL RUBBER PRODUCERS) 25 October 1961 (1961-10-25) claims; example I page 2, line 9 - line 11	1,2,4
X	EP 0 854 170 A (BAYER AG) 22 July 1998 (1998-07-22) cited in the application abstract; example 1	1-4
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ 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 "I" 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 "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 November 2001		Date of mailing of the international search report 21/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/07992

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 867916	A	10-05-1961	NONE	
EP 1020492	A	19-07-2000	EP 1020492 A1 JP 2000265008 A	19-07-2000 26-09-2000
GB 880739	A	25-10-1961	MY 4762 A	31-12-1962
EP 0854170	A	22-07-1998	DE 19701488 A1 CA 2226917 A1 EP 0854170 A1 JP 10204217 A US 6127488 A	23-07-1998 17-07-1998 22-07-1998 04-08-1998 03-10-2000

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/07992
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K5/14 C08L21/02 C08L19/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C08L		
Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EP0-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	GB 867 916 A (DUNLOP RUBBER CO) 10. Mai 1961 (1961-05-10) Ansprüche; Beispiele	1-4
X	EP 1 020 492 A (JSR CORP) 19. Juli 2000 (2000-07-19) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1	1-4
X	GB 880 739 A (NATURAL RUBBER PRODUCERS) 25. Oktober 1961 (1961-10-25) Ansprüche; Beispiel I Seite 2, Zeile 9 - Zeile 11	1, 2, 4
X	EP 0 854 170 A (BAYER AG) 22. Juli 1998 (1998-07-22) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Beispiel I	1-4
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetüftelt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. November 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/11/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäische Patentamt, P.B. 5018 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Mettler, R-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Abkürzungszeichen	
Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören				Publ./EP 01/07992	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 867916	A	10-05-1961	KEINE		
EP 1020492	A	19-07-2000	EP	1020492 A1	19-07-2000
			JP	2000265008 A	26-09-2000
GB 880739	A	25-10-1961	MY	4762 A	31-12-1962
EP 0854170	A	22-07-1998	DE	19701488 A1	23-07-1998
			CA	2226917 A1	17-07-1998
			EP	0854170 A1	22-07-1998
			JP	10204217 A	04-08-1998
			US	6127488 A	03-10-2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,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,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ヴェルナー オブレヒト

ドイツ連邦共和国 メールス ベートーヴェンシュトラッセ 4

Fターム(参考) 4J002 AA011 AC002 AC012 AC032 AC062 AC072 AC082 AC092 EK036 EK046
EK056 EQ016 FD146