

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4663868号
(P4663868)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)

F 1

C07F 7/18
C08L 21/00
C08K 5/548

W

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-360069 (P2000-360069)
 (22) 出願日 平成12年11月27日 (2000.11.27)
 (65) 公開番号 特開2001-226383 (P2001-226383A)
 (43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)
 審査請求日 平成19年11月26日 (2007.11.26)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-348301
 (32) 優先日 平成11年12月8日 (1999.12.8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
 (72) 発明者 ▲斎▼木 文章
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコーン株式会社 研究開
 発本部内
 (72) 発明者 岩井 亮
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコーン株式会社 研究開
 発本部内

審査官 前田 孝泰

最終頁に続く

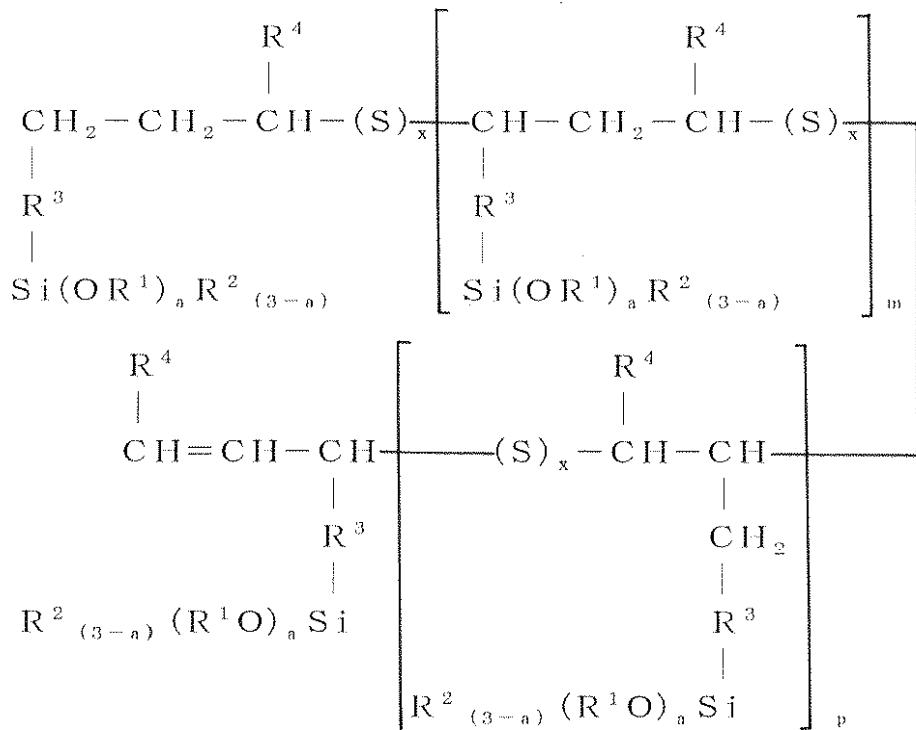
(54) 【発明の名称】含硫黄有機珪素化合物、およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 :

【化1】



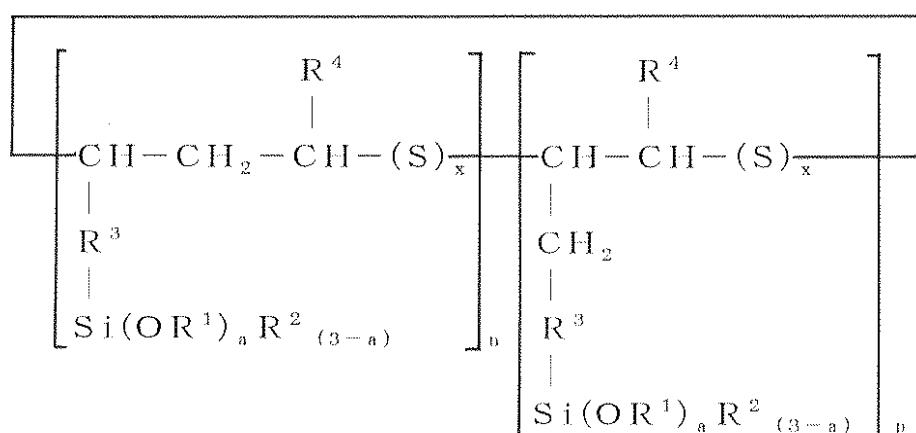
(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基であり、R²は炭素数1～4のアルキル基であり、R³は炭素数2～15の二価炭化水素基であり、R⁴は水素原子、または炭素数1～4のアルキル基であり、aは1～3の整数であり、xは1～6の整数であり、mは0以上の整数であり、pは0以上の整数である。)

で示される含硫黄有機珪素化合物。

【請求項2】

一般式：

【化2】



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基であり、R²は炭素数1～4のアルキル基であり、R³は炭素数2～15の二価炭化水素基であり、R⁴は水素原子、または炭素数1～4のアルキル基であり、aは1～3の整数であり、xは1～6の整数であり、nは1以上の整数であり、pは0以上の整数である。)

で示される含硫黄有機珪素化合物。

【請求項3】

一般式：



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基であり、R²は炭素数1～4のアルキル基であり、R³は炭素数2～15の二価炭化水素基であり、R⁴は水素原子、または炭素数1～4のアルキル基であり、aは1～3の整数である。)

で示される有機珪素化合物と、該有機珪素化合物1モルに対して0.5～4モルの硫黄原子となる量の硫黄を、室温～200℃で反応させることを特徴とする、請求項1または2記載の含硫黄有機珪素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含硫黄有機珪素化合物、およびその製造方法に関し、詳しくは、有機ゴム組成物の加工性やゴム物性の改質剤として有用で新規な含硫黄有機珪素化合物、およびこの含硫黄有機珪素化合物を比較的温和な条件で、効率よく製造する方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

含硫黄有機珪素化合物は、ジエン系ゴム組成物等の有機ゴム組成物に添加することにより、粘度を低下させたり、混練作業性を改善し、また、成型後の有機ゴムの機械的強度や粘弾性特性等のゴム弹性を向上できることから、タイヤ、ゴムロール用ゴム組成物の改質用添加剤として使用されている。

【0003】

このような含硫黄有機珪素化合物として、ビス-(アルコキシシリルエチル)-オリゴスルフィド(特開昭55-89290号公報参照)やシリル基含有環状スルフィド化合物(特開平11-80209号公報参照)が提案されており、また、含硫黄有機珪素化合物の製造方法としては、ビニルアルコキシシランと硫黄を100～200℃で1～25バールの圧力下、スルフィド触媒により反応させる方法(特開昭55-89290号公報参照)や、炭素数2～4のアルケニル基を有する有機珪素化合物、および硫黄もしくは多硫化物を反応させる方法(特開平11-80209号公報参照)が提案されている。

20

【0004】

しかしながら、特開昭55-89290号公報や特開平11-80209号公報で提案された含硫黄有機珪素化合物は、有機ゴムの改質添加剤としての効果が十分でないという問題があり、また、特開昭55-89290号公報で提案された含硫黄有機珪素化合物の製造方法では、100～200℃で1～25バールといった高温高圧下で反応を行なわなければならないという問題があった。

30

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、有機ゴム組成物の加工性やゴム物性の改質剤として有用で新規な含硫黄有機珪素化合物を提供することにあり、さらに、この含硫黄有機珪素化合物を比較的温和な条件で、効率よく製造する方法を提供することにある。

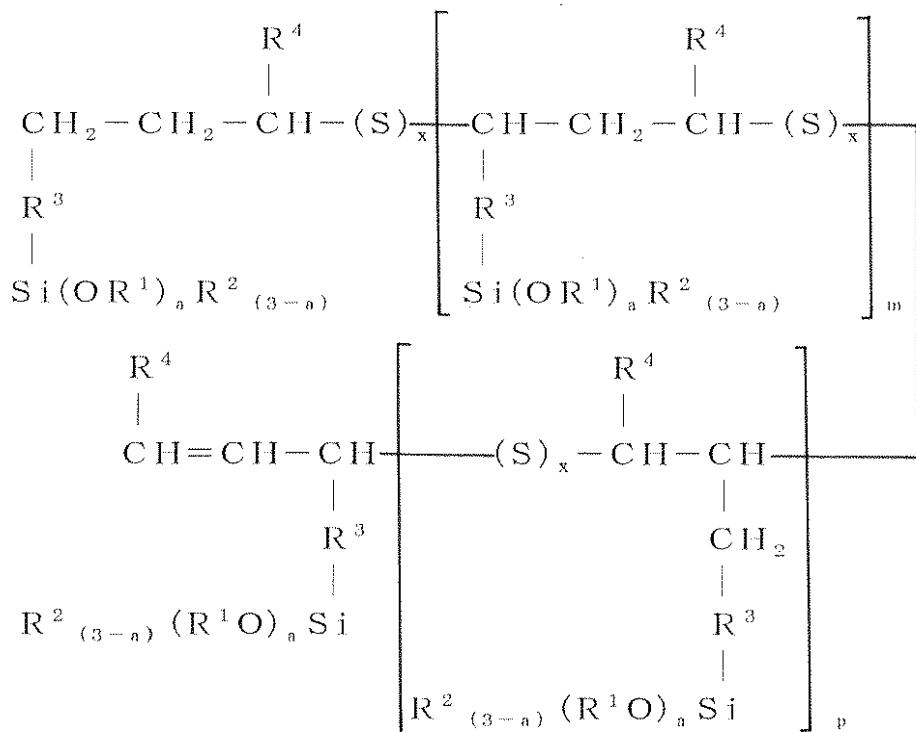
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の含硫黄有機珪素化合物は、一般式：

【化3】

40



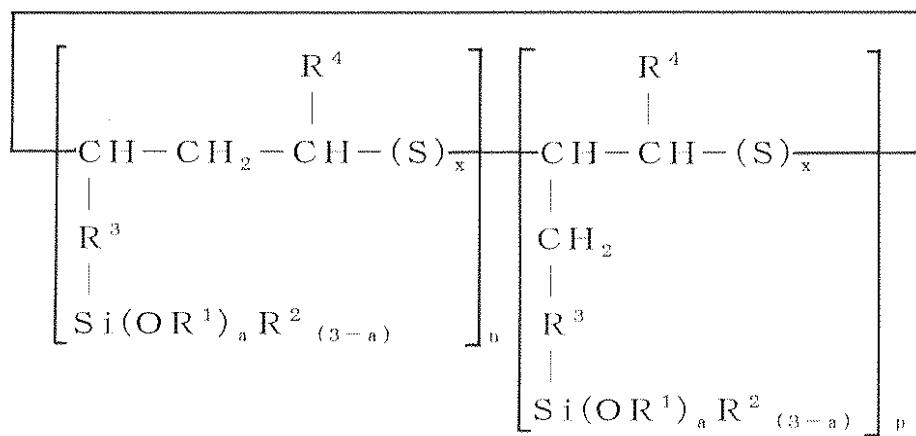
(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基であり、R²は炭素数1～4のアルキル基であり、R³は炭素数2～15の二価炭化水素基であり、R⁴は水素原子、または炭素数1～4のアルキル基であり、aは1～3の整数であり、xは1～6の整数であり、mは0以上の整数であり、pは0以上の整数である。)

で示される。

【0007】

また、本発明の含硫黄有機珪素化合物は、一般式：

【化4】



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基であり、R²は炭素数1～4のアルキル基であり、R³は炭素数2～15の二価炭化水素基であり、R⁴は水素原子、または炭素数1～4のアルキル基であり、aは1～3の整数であり、xは1～6の整数であり、nは1以上の整数であり、pは0以上の整数である。)

で示される。

【0008】

また、本発明の含硫黄有機珪素化合物の製造方法は、一般式：

R⁴-CH=CH-CH₂-R³-Si(OR¹)_aR²_(3-a)

(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基であり、R²は炭素数1～4のアルキル基であり

50

、R³は炭素数2～15の二価炭化水素基であり、R⁴は水素原子、または炭素数1～4のアルキル基であり、aは1～3の整数である。)

で示される有機珪素化合物と、該有機珪素化合物1モルに対して0.5～4モルの硫黄原子となる量の硫黄を、室温～200で反応させることを特徴とする。

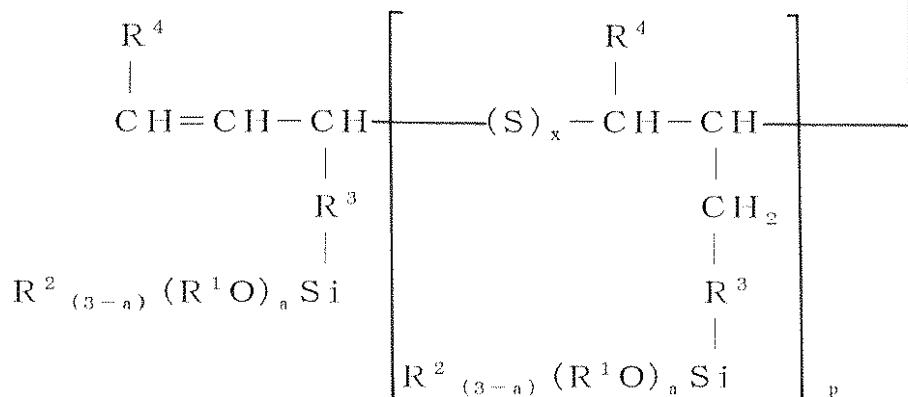
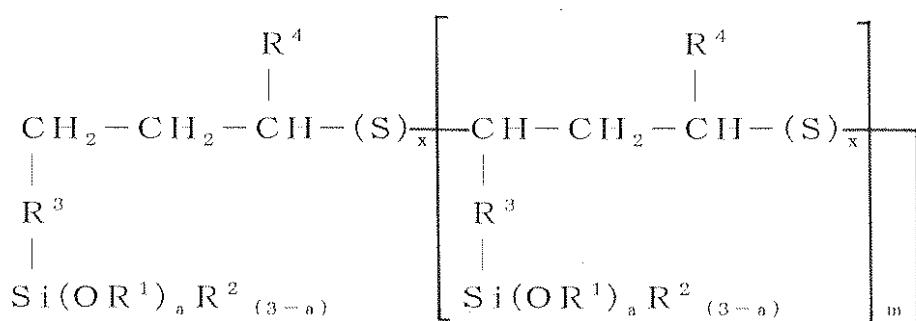
【0009】

【発明の実施の形態】

はじめに、本発明の含硫黄有機珪素化合物を詳細に説明する。

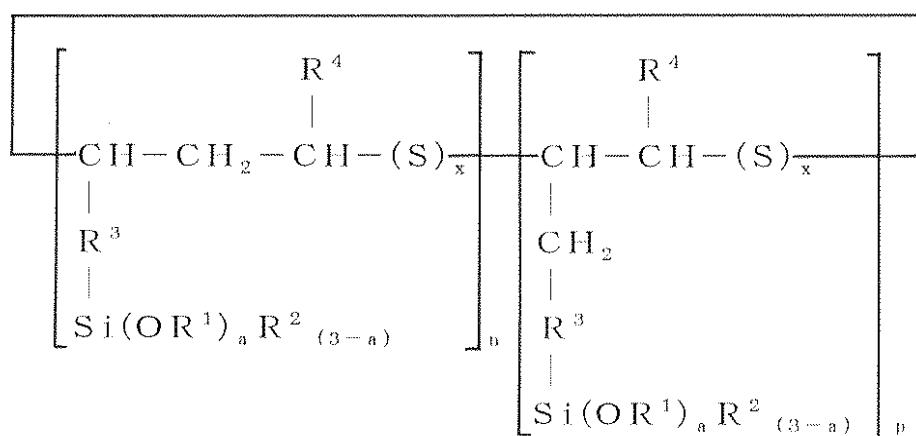
本発明の含硫黄有機珪素化合物は、一般式：

【化5】



で示されるか、または、一般式：

【化6】



で示される。上式中のR¹は炭素数1～4のアルキル基であり、メチル基、エチル基、ブロピル基、ブチル基が例示され、好ましくは、メチル基、またはエチル基である。また、上式中のR²は炭素数1～4のアルキル基であり、前記R¹と同様のアルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、またはエチル基である。また、上式中のR³は炭素数2～15の二価炭化水素基であり、エチレン基、ブロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基；メチレンフェニレン基、エチレンフェニレン基等のアルキレンアリーレン基が例示され、好

10

20

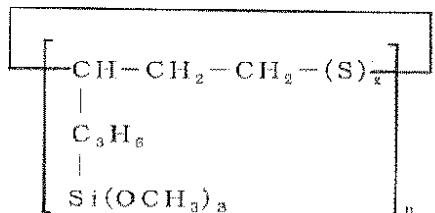
30

40

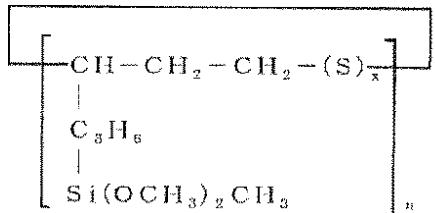
50

ましくは、アルキレン基であり、特に好ましくは、エチレン基、またはプロピレン基である。また、上式中の R⁴は水素原子、または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、R⁴のアルキル基としては、前記 R¹と同様のアルキル基が例示される。特に、R⁴は水素原子であることが好ましい。また、上式中の a は 1 ~ 3 の整数であり、好ましくは、3 である。また、上式中の x は 1 ~ 6 の整数である。また、上式中の m は 0 以上の整数である。また、上式中の p は 0 以上の整数である。さらに、上式中の n は 1 以上の整数である。

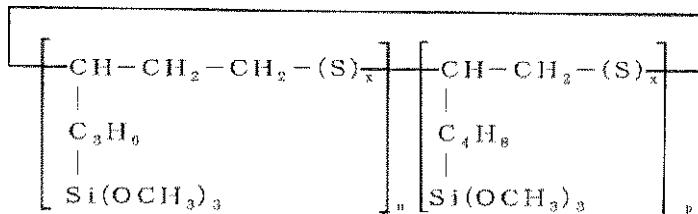
【化 7】



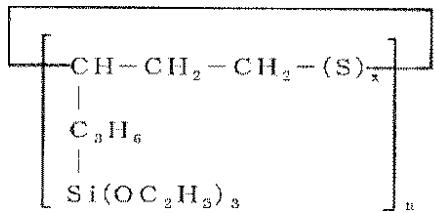
【化 8】



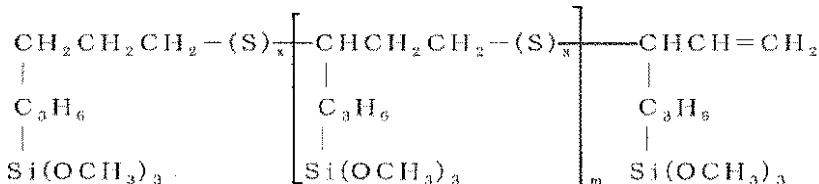
【化 9】



【化 10】



【化 11】



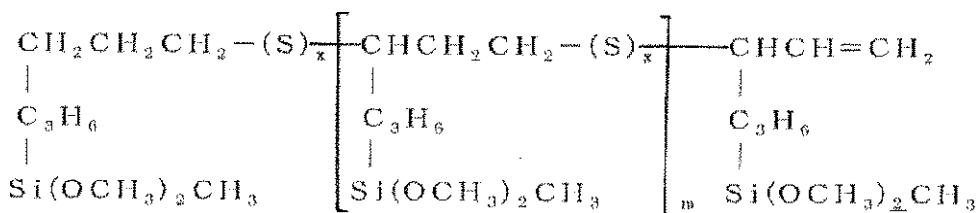
【化 12】

10

20

30

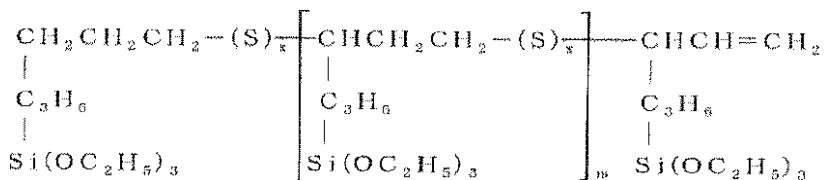
40



【化13】

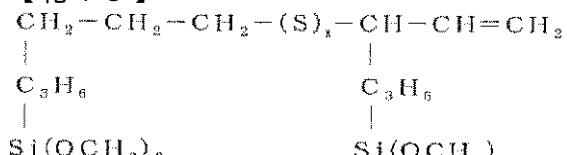
(削除)

【化14】



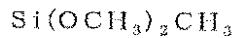
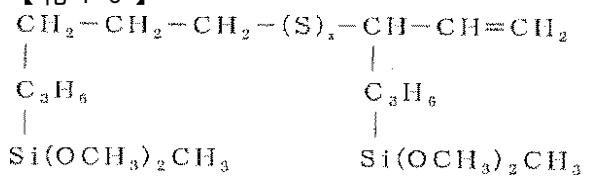
10

【化15】



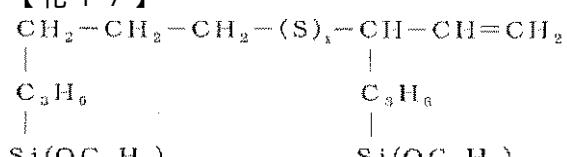
20

【化16】



30

【化17】



【0011】

本発明の含硫黄有機珪素化合物は、珪素原子結合アルコキシ基とアルケニル基とスルフィド構造もしくはポリスルフィド構造を有しているので、有機ゴム、無機質充填剤、カーボンブラック、および加硫促進剤からなる有機ゴム組成物に添加することにより、有機ゴム組成物の加工性を向上させたり、硬化して得られる有機ゴムのゴム物性、特に、機械的強度を向上させることができる。本発明の含硫黄有機珪素化合物の添加量としては、無機質充填剤100重量部に対して0.1~20重量部であることが好ましく、さらには、1~20重量部であることが好ましく、特には、1~15重量部であることが好ましい。このように、本発明の含硫黄有機珪素化合物は、有機ゴム組成物用の加工性やゴム物性の改質剤、あるいは有機ゴム用無機充填剤の表面改質剤として有用である。

40

【0012】

本発明の含硫黄有機珪素化合物を配合することのできる有機ゴム組成物において、その主成分である有機ゴムとしては、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、シス・ポリブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソブレン共重合体ゴム、スチレン・イソブレン・ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、イソブレンゴム、天然ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化されたブチルゴム、2-クロルブタジエンゴム、エチレン、プロピレン及び共役ジエンからのテルポリマー、カルボキシルゴム、エポキシドゴム、トランス・ポリベンテナマー、エチレン・酢酸ビニル・コポリマー、エチレン・プロピレン・コポリマー、およびこれらの混合物が例示される。

【0013】

50

また、無機質充填剤としては、ヒュームドシリカ、湿式シリカ、石英粉末等のシリカ系充填剤、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪藻土が例示され、特に、シリカ系充填剤が好ましい。この無機充填剤の配合量は、有機ゴム100重量部に対して5～200重量部であることが好ましく、さらには、5～150重量部であることが好ましく、特には、10～100重量部であることが好ましい。

【0014】

また、カーボンブラックとしては、サーマルブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラックが例示される。このカーボンブラックの配合量は、有機ゴム100重量部に対して0～200重量部であることが好ましく、さらには、0～100重量部であることが好ましく、特には、1～100重量部であることが好ましい。10

【0015】

また、加硫促進剤としては、ジチオカルバメート促進剤、キサントゲネート促進剤、チウラム促進剤、メルカプトおよびスルフィンアミド促進剤が含まれるチアゾール促進剤、アミン促進剤、アルデヒドアミン促進剤、メルカプト促進剤、ジスルフィド促進剤、ポリスルフィド促進剤が例示される。この加硫促進剤の配合量は、有機ゴム100重量部に対して5～10重量部であることが好ましい。

【0016】

さらに、上記の有機ゴム組成物には、有機ゴム組成物の成形性、加工性を改良するためのパラフィン系炭化水素、ナフテン系炭化水素、芳香族系炭化水素等のゴム用可塑剤；亜鉛華、ステアリン酸等の加硫剤助剤；ジフェニルアミン類、トリメチルジヒドロキノン類、フェニレンジアミン類等の老化防止剤；各種耐熱剤；補強性添加剤等を配合することができる。20

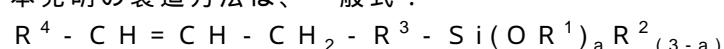
【0017】

上記の有機ゴム組成物は、有機ゴム、無機質充填剤、カーボンブラック、本発明の含硫黄有機珪素化合物、加硫促進剤、およびその他任意の成分を、2本ロール、3本ロール、二ダミキサ等の混練装置により均一に混合することによって調製することができる。このようにして得られた有機ゴム組成物は、硬化して後、ゴム物性、特に、機械的強度が優れたゴムとなるので、例えば、自動車や自転車のタイヤゴム形成用として好適である。

【0018】

次に、本発明の含硫黄有機珪素化合物の製造方法を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、一般式：



で示される有機珪素化合物と硫黄を室温～200で反応させることを特徴とする。

【0019】

上記の有機珪素化合物において、式中のR¹は炭素数1～4のアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中のR²は炭素数1～4のアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中のR³は炭素数2～15の二価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中のR⁴は水素原子、または炭素数1～4のアルキル基であり、R⁴のアルキル基としては、前記と同様の基が例示される。また、上式中のaは1～3の整数であり、好ましくは、3である。40

【0020】

このような有機珪素化合物としては、5-ヘキセニルトリメトキシシラン、5-ヘキセニルメチルジメトキシシラン、5-ヘキセニルトリエトキシシラン、5-ヘキセニルメチルジエトキシシランが例示される。

【0021】

本発明の製造方法で用いることのできる硫黄は限定されない。この硫黄は無水の硫黄であることが好ましく、また、この形状は粉末状あるいはフレーク状であることが好ましい。

【0022】

本発明の製造方法において、硫黄の添加量は、上記の有機珪素化合物1モルに対して、硫50

黄原子が0.5～4モルとなる量であり、得られる含硫黄有機珪素化合物が一分子中に4個の硫黄原子を有するテトラスルフィド構造を有するためには、上記の有機珪素化合物1モルに対して、硫黄原子が4モルとなる量であることが好ましく、また、トリスルフィド構造を有するためには、硫黄原子が3モルとなる量であることが好ましく、さらに、ジスルフィド構造を有するためには、硫黄原子が2モルとなる量であることが好ましい。

【0023】

本発明の製造方法では、硫黄の反応性を高めるため、公知の加硫促進剤を使用することができる。この加硫促進剤としては、ジチオカルバメート促進剤、キサントゲネート促進剤、チウラム促進剤、メルカプトおよびスルフィンアミド促進剤が含まれるチアゾール促進剤、アミン促進剤、アルデヒドアミン促進剤、メルカプト促進剤、ジスルフィド促進剤、ポリスルフィド促進剤が例示され、特に、反応終了後に、減圧下で加熱することにより留去できる低沸点の加硫促進剤であることが好ましい。このような加硫促進剤としては、構造上類似したビス(トリアルコキシシリルアルキル)ポリスルフィド、メルカプトアルキルトリアルコキシラン等が好ましい。10

【0024】

また、本発明の製造方法では、反応を溶媒中で行うこともできる。溶媒としてアルコール類を使用する場合は、上記有機珪素化合物中の珪素原子に結合するアルコキシ基と同様の基を有するアルコールであることが好ましい。これは、異なる基を有するアルコールを使用した場合には、アルコキシ基が交換反応を起こし、2種のアルコキシ基が混在した化合物が得られるためである。20

【0025】

本発明の製造方法では、乾燥不活性ガス雰囲気下、室温から200の温度範囲で反応を行うことができ、特に、硫黄の融点(112.8)～200の温度範囲で反応を行うことが好ましい。これは、反応温度が上記範囲の上限をこえると、上記の有機珪素化合物が分解したりする恐れがあるからであり、また、上記範囲の下限未満では、反応が著しく遅くなるからである。次に、本発明の製造方法では、反応終了後、減圧下で加熱して、未反応の有機珪素化合物を留去することにより、目的の含硫黄有機珪素化合物を得ることができる。

【0026】

本発明の製造方法は、副生成物がほとんど生成せず、有毒な硫化水素ガス、廃棄処理が難しい硫黄化合物を含んだ塩なども生成せず、さらに、脱水、脱塩、脱硫化水素等の工程を必要とせず、加熱のみで目的とする含硫黄有機珪素化合物を効率よく製造することができるという特徴がある。30

【0027】

【実施例】

本発明の含硫黄有機珪素化合物、およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。

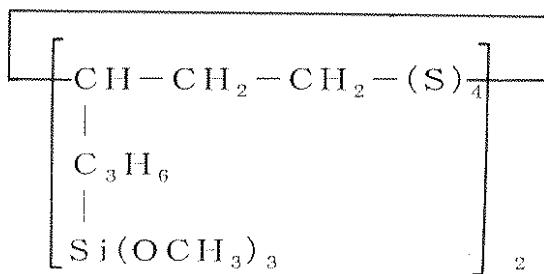
【0028】

【実施例1】

乾燥窒素気流下、還流冷却器、温度計を備えた500mlの四つ口フラスコに、5-ヘキセニルトリメトキシラン102g(0.50モル)、硫黄粉末64.0g(硫黄原子として2.00モル)を投入し、これを150に攪拌しながら、3時間反応させた。次に、得られた反応混合物を室温まで冷却した後、100/10 torrの条件で未反応物を留去したところ、赤褐色液状物154gが得られた。この液状物を、赤外線分光分析(以下、IR)、¹³C-核磁気共鳴分析(以下、¹³C-NMR)、²⁹Si-核磁気共鳴分析(以下、²⁹Si-NMR)により分析したところ、二重結合の消失が確認され、下記の平均式で示される含硫黄有機珪素化合物であることが同定された。40

【0029】

【化18】



【 0 0 3 0 】

10

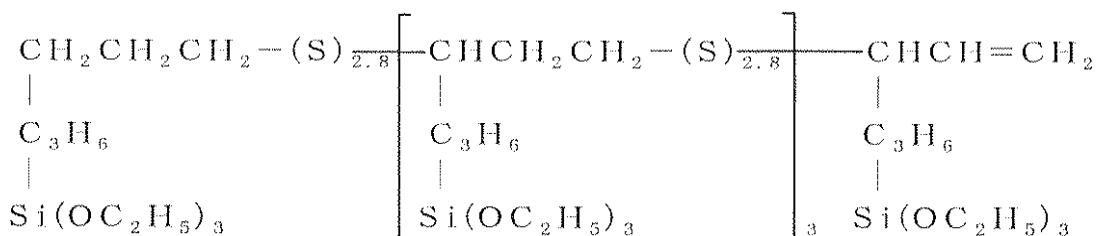
[実施例2]

乾燥室素気流下、還流冷却器、温度計を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、5-ヘキセニルトリエトキシシラン 246 g (1.00 モル)、硫黄粉末 64.0 g (硫黄原子として 2.00 モル) を投入し、これを 150 度攪拌しながら、3 時間反応させた。次に、得られた反応混合物を室温まで冷却した後、100 / 10 torr の条件で未反応物を留去したところ、赤褐色液状物 303 g が得られた。この液状物を IR、¹³C-NMR、および²⁹Si-NMR により分析したところ、二重結合の減少が確認され、下記の平均式で示される含硫黄有機珪素化合物であることが同定された。

【 0 0 3 1 】

【化 1 9】

20



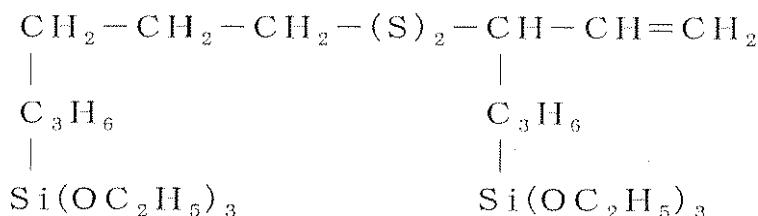
【 0 0 3 2 】

[实施例 3]

乾燥室素気流下、還流冷却器、温度計を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、5-ヘキセニルトリエトキシシラン 246 g (1.00 モル)、硫黄粉末 32.0 g (硫黄原子として 1.00 モル) を投入し、これを 150 度攪拌しながら、3 時間反応させた。次に、得られた反応混合物を室温まで冷却した後、100 / 10 torr の条件で未反応物を留去したところ、赤褐色液状物 257 g が得られた。この液状物を IR、¹³C-NMR、および²⁹Si-NMR により分析したところ、二重結合の減少が確認され、下記の平均式で示される含硫黄有機珪素化合物であることが同定された。

【 0 0 3 3 】

【化 2 0】



【 0 0 3 4 】

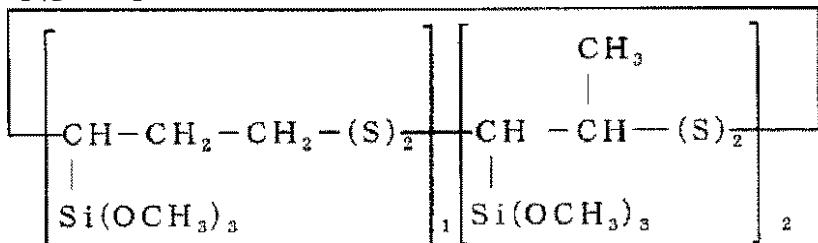
[比較例 1]

乾燥室素気流下、還流冷却器、温度計を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、アリルトリメトキシシラン 162 g (1.00 モル)、硫黄粉末 64.0 g (2.00 モル) を投入し、これを 150 °C で攪拌しながら、3 時間反応させた。次に、得られた反応混合物を室温ま

で冷却した後、100 / 10 torrの条件で未反応物を留去したところ、赤褐色液状物207 gが得られた。この液状物をIR、¹³C-NMR、および²⁹Si-NMRにより分析したところ、二重結合の消失が確認され、下記の平均式で示される含硫黄有機珪素化合物であることが同定された。

【0035】

【化21】



10

【0036】

[応用例]

バンバリーミキサーに、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム100重量部、湿式シリカ微粉末40重量部、カーボンブラック5重量部、および実施例2で調製した含硫黄有機珪素化合物4重量部を投入し、次に、硫黄粉末1.5重量部、亜鉛華3重量部、ステアリン酸2重量部、加硫促進剤2.7重量部、および老化防止剤1重量部を投入し、これらを均一に混合して有機ゴム組成物(I)を調製した。

20

また、上記の有機ゴム組成物において、実施例2で調製した含硫黄有機珪素化合物の代わりに、実施例3で調製した含硫黄有機珪素化合物を同量配合した以外は上記と同様にして有機ゴム組成物(II)を調製した。

さらに、上記の有機ゴム組成物において、実施例2で調製した含硫黄有機珪素化合物の代わりに、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドを同量配合した以外は上記と同様にして有機ゴム組成物(III)を調製した。

これらの有機ゴム組成物およびゴムの特性を次のようにして測定して、表1に示した。

[有機ゴム組成物のムーニー粘度]

JIS K 6300-1994に準拠して、予熱1分、測定4分、温度130にて測定した。なお、表1中の値は、有機ゴム組成物(III)の粘度を100とした指数で示した。この指数が小さいほど、ムーニー粘度が低く、加工性が優れていることを示す。

30

[ゴムの硬さ]

JIS K 6253-1997に準拠して、タイプAデュロメータにより硬さを測定した。なお、表1中の値は、有機ゴム組成物(III)を硬化して得られたゴムの硬さを100とした指数で示した。この指数が大きいほど硬いことを示し、低いほど柔らかいことを示す。

[ゴムの伸び、引張強さ]

JIS K 6251-1993に準拠して、ダンベル状3号サンプルを用いて25で引張試験を行なった時の、引張強さ、切断時伸びを測定した。なお、表1中の値は、有機ゴム組成物(III)を硬化して得られたゴムの引張強さ、伸びを100とした指数で示した。この指数が大きいほど、引張強さが強く、伸びが大きいことを示す。

40

[ゴムの耐磨耗性]

耐磨耗性を表わす耐磨耗性指数はランボーン磨耗試験機を用い、BS(British Standard)規格903(part A)D法に準じた方法により、接地圧5kg/cm²、スリップ率40%にて測定し、次式により求めた。

耐磨耗性指数 = (対象物の損失重量 / 供試試験片の損失重量) × 100

なお、表1中の値は、有機ゴム組成物(III)を硬化して得られたゴムの耐磨耗性指数を100とした指数で示した。この指数が大きいほど耐磨耗性が大きいことを示す。

【0037】

【表1】

有機ゴム組成物の種類	I	I I	I I I
ムーニー粘度	8 5	8 1	1 0 0
硬さ	1 0 0	1 0 0	1 0 0
伸び	1 0 7	1 0 4	1 0 0
引張強さ	1 1 6	1 0 2	1 0 0
耐磨耗性	1 1 6	1 1 7	1 0 0

10

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】

本発明の含硫黄有機珪素化合物は有機ゴム組成物の加工性やゴム物性の改質剤として有用な新規な化合物であり、また、本発明の製造方法は、このような新規な含硫黄有機珪素化合物を比較的温和な条件で、効率よく製造できるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で調製した含硫黄有機珪素化合物の ^{13}C - 核磁気共鳴スペクトルチャートである。

【図 2】 実施例 1 で調製した含硫黄有機珪素化合物の ^{29}Si - 核磁気共鳴スペクトルチャートである。 20

【図 3】 実施例 2 で調製した含硫黄有機珪素化合物の ^{13}C - 核磁気共鳴スペクトルチャートである。

【図 4】 実施例 2 で調製した含硫黄有機珪素化合物の ^{29}Si - 核磁気共鳴スペクトルチャートである。

【図 5】 実施例 3 で調製した含硫黄有機珪素化合物の ^{13}C - 核磁気共鳴スペクトルチャートである。

【図 6】 実施例 3 で調製した含硫黄有機珪素化合物の ^{29}Si - 核磁気共鳴スペクトルチャートである。

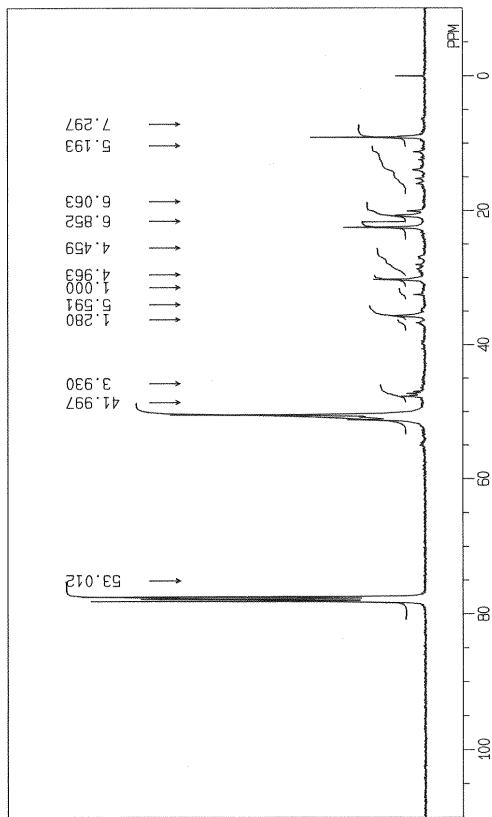
【図 7】 比較例 1 で調製した含硫黄有機珪素化合物の ^{13}C - 核磁気共鳴スペクトルチャートである。 30

【図 8】 比較例 1 で調製した含硫黄有機珪素化合物の ^{29}Si - 核磁気共鳴スペクトルチャートである。

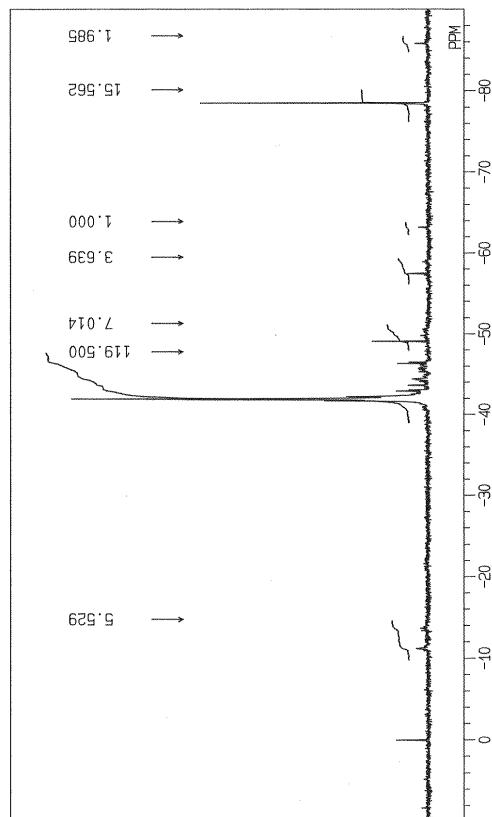
(13)

JP 4663868 B2 2011.4.6

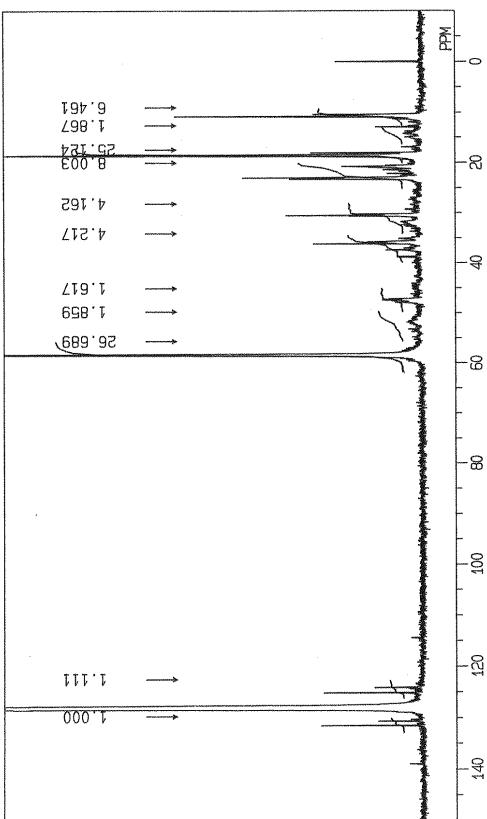
【図1】



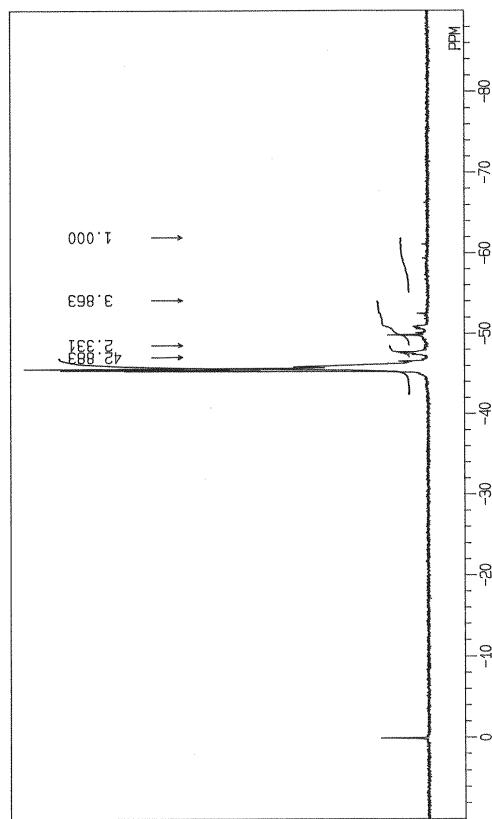
【図2】



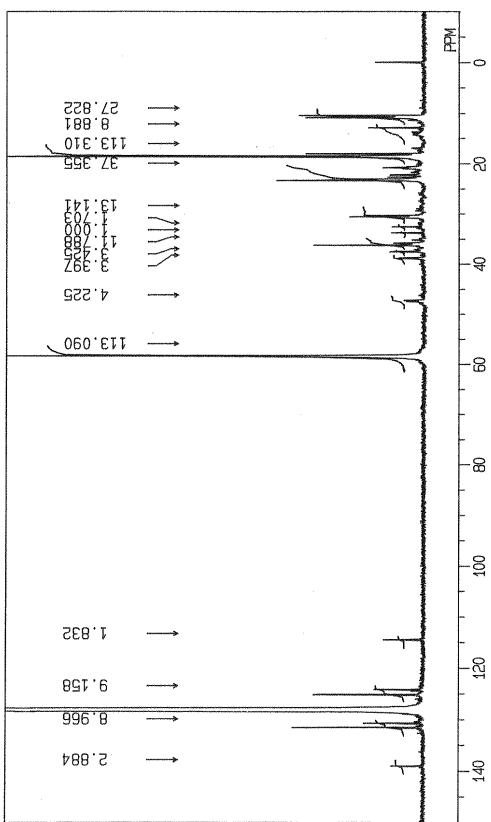
【図3】



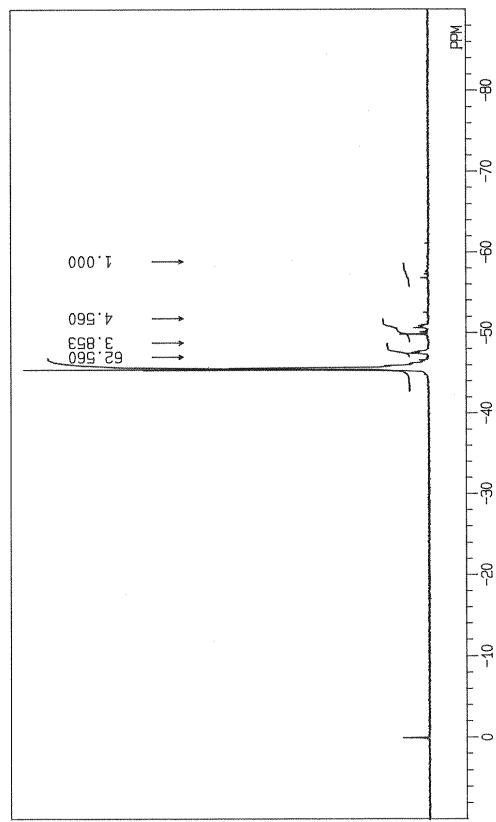
【図4】



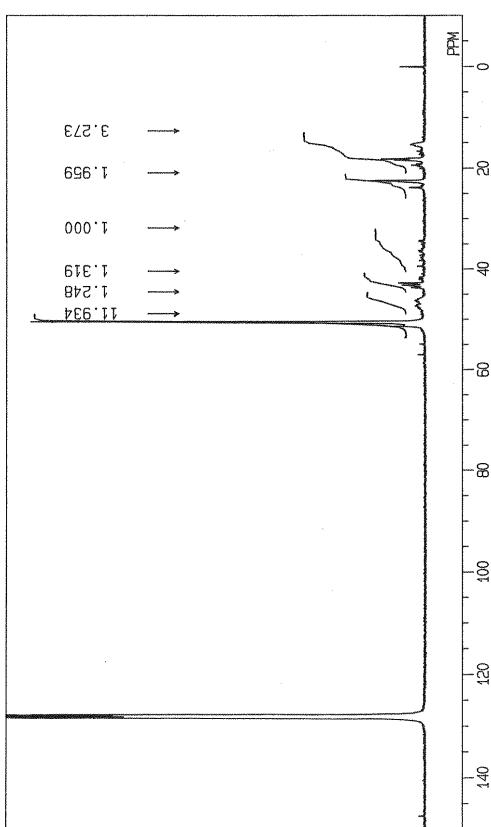
【図 5】



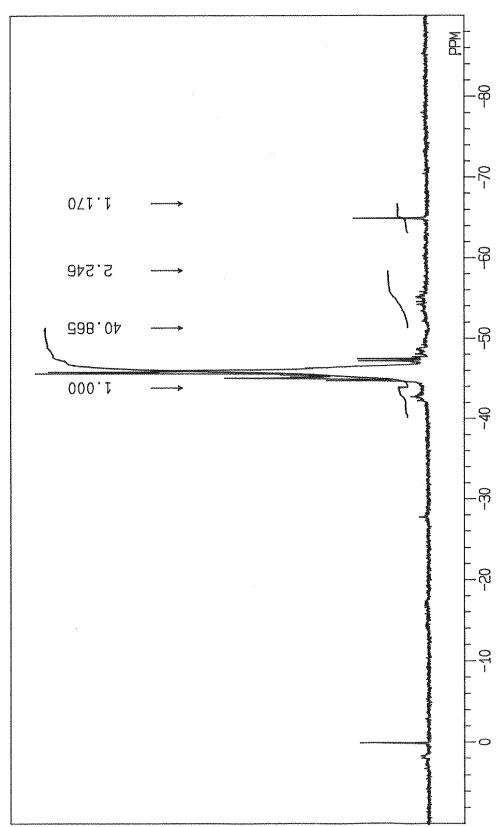
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平11-080209(JP,A)
特開昭55-089290(JP,A)
特開2001-226532(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16

C08G 77/00- 77/62

C07F 7/02- 7/21

CA/REGISTRY(STN)