

(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2014-507485

(P2014-507485A)

(43) 公表日 平成26年3月27日(2014.3.27)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08L 101/10	(2006.01)	C08L 101/10		4H017
C09D 201/10	(2006.01)	C09D 201/10		4J002
C09J 201/10	(2006.01)	C09J 201/10		4J038
C09K 3/10	(2006.01)	C09K 3/10	G	4J040

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-541304 (P2013-541304)	(71) 出願人	503343336
(86) (22) 出願日	平成23年11月25日 (2011.11.25)		コンストラクション リサーチ アンド
(85) 翻訳文提出日	平成25年7月3日 (2013.7.3)		テクノロジー ゲーエムベーハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/070999		Construction Research
(87) 国際公開番号	W02012/072502		ch & Technology GmbH
(87) 国際公開日	平成24年6月7日 (2012.6.7)		ドイツ連邦共和国 デー-83308 ト
(31) 優先権主張番号	10193625.0		ロストベルク、ドクトル-アルベルト-フ
(32) 優先日	平成22年12月3日 (2010.12.3)		ランク-シュトラッセ 32
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		Dr. -Albert-Frank-Str
			asse 32, D-83308 T
			rostberg, Germany
		(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】 硬化性組成物

(57) 【要約】

本発明は、(A) 水によって架橋可能な、少なくとも2個の有機ケイ素末端基を有する有機プレポリマーPを少なくとも5質量%、(B) ホウ酸および/またはホウ酸エステルを0.01~3.0質量%および(C) アミン成分を0.01~3.0質量%含有する組成物に関する。更に、前記組成物の硬化方法ならびに縮合触媒としてのホウ酸および/またはホウ酸エステルおよびアミン成分の使用が開示されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 水によって架橋可能な、少なくとも 2 個の有機ケイ素末端基を有する有機プレポリマー P を少なくとも 5 質量 %、

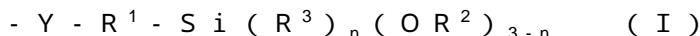
(B) ホウ酸および / またはホウ酸エステルを 0.01 ~ 3.0 質量 % および

(C) アミン成分を 0.01 ~ 3.0 質量 %

含有する組成物。

【請求項 2】

プレポリマー P が式 (I)



10

〔式中、Y は、二価結合基によって表わされ、

R¹ は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する二価炭化水素単位によって表わされ、

OR² は、同一かまたは異なり、互いに独立して、アルコキシ基によって表わされ、その

際に R² は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、および / または OR² は、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、オルト位、メタ位および / またはパラ位で、C₁ ~ C₂₀ アルキル -、アルキルアリール -、アルコキシ -、フェニル -、置換フェニル -、チオアルキル -、ニトロ -、ハロゲン -、ニトリル -、カルボキシアルキル -、カルボキシアミド -、-NH₂ および / または NHR⁴ - 基で置換されているフェノキシ基であり、その中で R⁴ は、線状、分枝鎖状または環状の C₁ ~ C₂₀ アルキル基であり、

20

R³ は、同一かまたは異なり、互いに独立して、それぞれ 1 ~ 15 個の炭素原子を有する、アルキル、アルケニル、アリーレン、アリールアルキルまたはアルキルアリールによって表わされ、その際に前記基は、酸素原子および / または硫黄原子および / または窒素原子を含んでいてよく、

n は、0、1 または 2 によって表わされる〕で示される有機ケイ素末端基を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

Y が、-N(C=O)-、-NR-、-NH- もしくは -S- またはオルガノポリシロキサンによって表わされ、

R が、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基によって表わされ、

30

OR² が、同一かまたは異なり、互いに独立して、アルコキシ基によって表わされ、その際に R² は、1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基であることを特徴とする、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】

ホウ酸および / またはホウ酸エステル対アミン成分のモル比が 1 : 0.003 ~ 1 : 300 であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 5】

ホウ酸エステルが、一連のホウ酸トリ - C₁ ~ C₆ アルキルエステル、ジオールのエステル、アミノアルコールとジオールとの混合型ホウ酸エステルならびに酸のエステルからの少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

40

【請求項 6】

有機プレポリマー P がアクリレート、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリエーテルおよびポリエステルをベースとする、少なくとも 1 つのポリマー化合物であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

アミン成分が、一連のブチルアミン、ヘキシルアミン、トリエチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、3 - (ジメチルアミノ) - 1 - プロピルアミン、ジアザ - ビシクロ - オクタン (DABCO)、N - (2 - ヒドロキシエトキシエチル) - 2 - アザノルボルナン、1, 8 - ジアザジシクロ [5.4.0] ウンデセン - 7 (DBU) および 1, 5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノン - 5 - エン および / または一連の

50

ケチミン、アルジミン、エナミンおよびオキシゾリジンからの少なくとも1つの潜在性アミンからの少なくとも1つのアミンであることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】

前記組成物が一連の助剤および添加剤、分散剤、被膜形成助剤、顔料、レオロジー助剤、水捕捉剤、付着助剤、触媒、可塑剤、光安定剤および老化安定剤、難燃剤および/または殺生剤からの少なくとも1つのさらなる内容物質を含むことを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】

前記組成物が接着剤もしくはシーラントまたは被覆であることを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の組成物。

10

【請求項10】

(B)は、ホウ酸であり、このホウ酸は、アミン成分(C)とは別に二成分系中に存在し、および前記成分は、互いに混合される、請求項1から9までのいずれか1項に記載の組成物の硬化方法。

【請求項11】

硬化は、周囲湿分の不在下で実施される、請求項10に記載の組成物の硬化方法。

【請求項12】

(B)は、ホウ酸エステルであり、前記組成物は、一成分系として存在し、かつ周囲湿分に晒される、請求項1から9までのいずれか1項に記載の組成物の硬化方法。

20

【請求項13】

(B)は、ホウ酸であり、このホウ酸は、マトリックス中に閉じ込められており、前記組成物は、一成分系として存在し、および前記組成物は、ホウ酸がマトリックスから遊離される条件に晒される、請求項1から9までのいずれか1項に記載の組成物の硬化方法。

【請求項14】

アミン成分(C)は、マトリックス中に閉じ込められており、前記組成物は、一成分系として存在し、および前記組成物は、アミン成分(C)がマトリックスから遊離される条件に晒される、請求項1から9までのいずれか1項に記載の組成物を硬化させる方法。

【請求項15】

請求項1から9までのいずれか1項に記載の組成物中の、縮合触媒としてのホウ酸および/またはホウ酸エステルおよびアミン成分の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水によって架橋可能な、少なくとも2個の有機ケイ素末端基を有する有機プレポリマー、ホウ酸および/またはホウ酸エステルならびにアミン成分を含む組成物に関する。更に、前記組成物の硬化方法ならびに縮合触媒としてのホウ酸および/またはホウ酸エステルおよびアミン成分の使用が開示されている。

【0002】

反応性の有機ケイ素末端基、殊にアルコキシシリル基を有する硬化性ポリマー系は、公知である。硬化すべき材料中に拡散混入される空気湿分の存在下で、触媒は、既に室温でアルコキシ基の分離下に互いに縮合する状態で、アルコキシラン末端化されたポリマーである。硬化性ポリマー系の基本骨格は、例えばアクリレート、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリカーボネート、ポリエーテルおよびポリエステルであることができる。その際に、アルコキシシリル基の含量および当該アルコキシシリル基の構造に応じて、長鎖状ポリマー(熱可塑性樹脂)は、相対的に目の粗い三次元網状組織(エラストマー)または高度に架橋された系(熱硬化性樹脂)を形成する。

40

【0003】

湿分硬化性の接着剤およびシーラントならびに塗料および被覆は、数多くの工業的用途の場合に、久しく重要な役割を演じている。シリル化されたポリウレタン、例えばM o m

50

entive Performance Materials Inc. 社の SPUR (登録商標) ポリマー、Bayer Material Science AG 社の Desmoseal (登録商標)、Hanse Chemie AG 社の ST Polymer ならびに、- シリル末端化アクリレート、またはアクリレート両端二官能性ポリマー、例えば Kaneka Corp. 社の X-MAP (登録商標) およびシリル化されたポリスルフィドをベースとする接着剤およびシーラントは、極めて広幅の使用スペクトルを有し、かつそれぞれの使用目的に適合された配合物において、例えば地上工事および地表(地下)工事において、航空機産業または自動車産業において、および船舶建造において使用される。殊に、前記の接着剤およびシーラントは、プライマーによる表面処理なしの数多くの基体に対して幅広の付着スペクトルを示す。

10

【0004】

有機ケイ素末端基を有するポリマー、殊にアルコキシシラン末端化されたポリマーを硬化させるための通常の触媒は、錫触媒である。しかし、多数の別の触媒も適している。

【0005】

WO 2009/021928 A1 は、シラン架橋性の硬化性組成物ならびに接着剤中およびシーラント中での当該組成物の使用の問題に取り組んでいる。硬化速度を制御するための触媒として、殊にチタン、鉄、ビスマス、ジルコニウム、アルミニウムおよび錫の金属有機化合物が挙げられる。更に、酸性化合物、例えば燐酸、p-トルエンスルホン酸ならびにアミンが挙げられる。硬化触媒として、ホウ素ハロゲン化物も開示されている。

20

【0006】

接着剤およびシーラントのための硬化触媒としての錫化合物の使用を回避させるため、および硬化後に特に良好な弾性率および伸縮性を得るために、WO 2009/133062 には、最初に二官能性の有機ポリマーを有機官能性シランと反応させる方法が提案されている。得られたプレポリマーは、引続き、第3主族および/または第4副族の元素の化合物およびヘテロ環式有機アミン、元素状化合物のアミン錯体またはその混合物からなる群から選択されたシラン縮合触媒、ならびに任意にさらなる物質と混合される。

【0007】

接着法および接着技術の際に、接着剤の塗布の開始から接合部品が貼合されるまでの時間間隔は、開放時間と呼称され、この時間間隔において、さらに最適な接着結合が得られる。この時間間隔を超過することは、接着結合の劣悪な機械的性質をまねく。公知技術水準により公知の触媒の場合、有機ケイ素末端基で末端化されたプレポリマーは、水の存在下で直ちに反応を開始する。この際、粘度は、急速に増加する。しかし、数多くの用途にとって、材料をそのまま良好に加工しうる不変の粘度でより長い開放時間を調節しうることは、有利なことであろう。引続き、ある一定の時点から、極めて急速な硬化が生じ、その結果、この材料は、即座に本来の測定に利用することができるか、またはさらなる作業工程または組立工程(例えば、後続の被覆)を実施することができる。

30

【0008】

従って、本発明の課題は、硬化性組成物が不変の粘度を有しかつ引続き極めて急速に硬化する長い開放時間を活性化後に有する、硬化性組成物を準備することであった。この際に、この開放時間は、使用目的に応じてできるだけ広い限界を生じさせることができるはずである。更に、本明細書中で得られる硬化された組成物は、良好な機械的性質、殊に良好な弾性率および伸縮性を有するはずである。更に、前記組成物は、錫化合物を含まないはずである。

40

【0009】

この課題は、

(A) 水によって架橋可能な、少なくとも2個の有機ケイ素末端基を有する有機プレポリマーPを少なくとも5質量%、

(B) ホウ酸および/またはホウ酸エステルを0.01~3.0質量%および

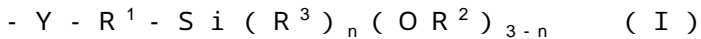
(C) アミン成分を0.01~3.0質量%

含有する組成物によって解決された。

50

【 0 0 1 0 】

好ましい実施態様において、プレポリマー P は、式 (I)



〔式中、Y は、二価結合基によって表わされ、

R¹ は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する二価炭化水素単位によって表わされ、

OR² は、同一かまたは異なり、互いに独立して、アルコキシ基によって表わされ、その際に R² は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、および / または OR² は、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、オルト位、メタ位および / またはパラ位で、C₁ ~ C₂₀ アルキル - 、アルキルアリール - 、アルコキシ - 、フェニル - 、置換フェニル - 、チオアルキル - 、ニトロ - 、ハロゲン - 、ニトリル - 、カルボキシアルキル - 、カルボキシアミド - 、-NH₂ および / または NHR⁴ - 基で置換されているフェノキシ基であり、その中で R⁴ は、線状、分枝鎖状または環状の C₁ ~ C₂₀ アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル (n - 、イソ -)、ブチル (n - 、イソ - 、s -) またはフェニルであり、

R³ は、同一かまたは異なり、互いに独立して、それぞれ 1 ~ 15 個の炭素原子を有する、アルキル、アルケニル、アリーレン、アリールアルキルまたはアルキルアリールによって表わされ、その際に前記基は、酸素原子および / または硫黄原子および / または窒素原子を含んでいてよく、

n は、0、1 または 2 によって表わされる〕で示される有機ケイ素末端基を含む。

【 0 0 1 1 】

殊に有利に、式 (I) 中の Y は、-N(C=O)-、-NR-、-NH- または -S-、またはオルガノポリシロキサンによって表わされ、R は、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基、殊にメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、ブチル基 (n - 、イソ - 、s -)、シクロヘキシル、フェニルおよびナフチルによって表わされ、その際に OR² は、同一かまたは異なり、互いに独立して、アルコキシ基によって表わされ、その際に R² は、1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基である。

【 0 0 1 2 】

特別な実施態様において、有機ケイ素末端基は、式 (I) の末端基から成る。

【 0 0 1 3 】

意外なことに、本発明による組成物は、公知技術水準と比較して、広い範囲に亘って調節可能な開放時間を有し、引続き極めて急速に硬化することが見い出された。

【 0 0 1 4 】

従って、本発明は、ホウ酸および / またはホウ酸エステルおよびアミン成分を含む、水によって架橋可能な、少なくとも 2 個の有機ケイ素末端基を有するプレポリマー P をベースとする組成物に関する。特に有利に、本発明による組成物は、接着剤もしくはシーラントまたは被覆である。しかし、さらに、染料または塗料であってもよい。

【 0 0 1 5 】

殊に、アルコキシシラン基は、水と接触した際に加水分解する性質を有する。その際に、オルガノシラノール (1 個以上のシラノール基、SiOH 基を含むケイ素有機化合物) は、後に続く縮合反応によってオルガノシロキサン (1 個以上のシロキサン基、Si-O-Si 基を含むケイ素有機化合物) を形成する。この反応の結果として、前記組成物が硬化する。このプロセスは、架橋とも呼称される。硬化反応に必要とされる水は、空気に由来することができ (空気湿分)、ホウ酸 (B) とアミン (C) との反応によって形成されるか、または前記組成物は、例えば塗布または噴霧によって、水を含む成分と接触させることができるか、または適用の際に前記組成物に、例えば動的混合機により混入される、例えば含水ペーストの形で、水を含む成分を添加することができる。

【 0 0 1 6 】

式 (I) の有機ケイ素末端基を有する、本発明による有機プレポリマー P は、殊に相応するプレポリマーと適当なシリル化剤との反応によって得られる。この際、シリル化剤として、殊に、

1 . 第一級アミノアルコキシシランおよび / または第二級アミノアルコキシシラン ; 位

10

20

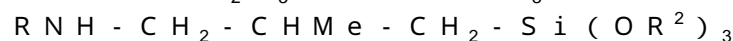
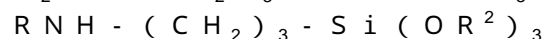
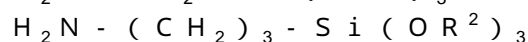
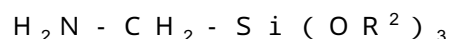
30

40

50

または 位

例えば、



その際に、Rは、1～20個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基、殊にメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、ブチル基(n-、イソ-、s-)、シクロヘキシル、フェニルおよびナフチルであり、

2. イソシアナトアルコキシシラン； 位または 位、

3. 位および 位での第一級アミノアルコキシシランのマイケル付加反応およびヒダントインへの閉環反応によって得られた生成物、例えば米国特許第5364955号明細書、

が適している。

【0017】

しかし、少なくとも2つの記載された化合物からなる混合物がブレポリマーP中に存在していてもよい。

【0018】

好ましい実施態様において、シリル化剤の成分として、殊にアミノ基またはイソシアネート基を含むアルコキシシランが重要である。アミノ基を含むアルコキシシランとして、殊に、3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、3-アミノプロピル-トリエトキシシラン、3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン、3-アミノプロピル-メチルジエトキシシラン、3-アミノ-2-メチルプロピル-トリメトキシシラン、4-アミノブチル-トリメトキシシラン、4-アミノブチル-メチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-メチルブチル-トリメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチル-トリメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチル-ジメトキシメチルシラン、アミノメチル-トリメトキシシラン、アミノメチル-ジメトキシメチルシラン、アミノメチルメトキシジメチルシラン、アミノメチル-トリエトキシシラン、アミノメチル-ジエトキシメチルシラン、アミノメチル-エトキシジメチルシラン、N-メチル-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピル-ジメトキシメチルシラン、N-エチル-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノプロピル-ジメトキシメチルシラン、N-ブチル-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-ブチル-3-アミノプロピル-ジメトキシメチルシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルアミノメチルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノ-2-メチルプロピル-トリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノ-2-メチルプロピル-ジメトキシメチルシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピル-トリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピル-ジメトキシメチルシラン、N-エチル-3-アミノプロピル-ジメトキシ-メチルシラン、N-エチル-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-フェニル-4-アミノブチル-トリメトキシシラン、N-フェニル-アミノメチル-ジメトキシメチルシラン、N-フェニル-アミノメチル-トリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-アミノメチル-ジメトキシメチルシラン、N-シクロヘキシル-アミノメチル-トリメトキシシラン、N-メチル-アミノメチル-ジメトキシメチルシラン、N-メチル-アミノメチル-トリメトキシシラン、N-エチル-アミノメチル-ジメトキシメチルシラン、N-エチル-アミノメチル-トリメトキシシラン、N-プロピル-アミノメチル-ジメトキシエチルシラン、N-プロピル-アミノメチル-トリメトキシシラン、N-ブチル-アミノメチル-ジメトキシメチルシラン、N-ブチル-アミノメチル-トリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン、3-[2-(2

10

20

30

40

50

- アミノエチルアミノ) - エチルアミノ] - プロピル - トリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス(ジメトキシ(メチル)シリルプロピル)アミン、ビス(トリメトキシシリルメチル)アミン、ビス(ジメトキシ(メチル)シリルメチル)アミン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N - メチル[3 - (トリメトキシシリル) - プロピル]カルバメート、N - トリメトキシシリルメチル - O - メチルカルバメート、N - ジメトキシ(メチル)シリル - メチル - カルバメートならびにケイ素に対するメトキシ基の代わりにエトキシ基またはイソプロポキシ基またはn - プロポキシ基またはn - ブトキシ基またはイソブトキシ基またはs - ブトキシ基を有する、前記化合物の類似体の群から選択された化合物が適している。

【0019】

イソシアネート基を含むアルコキシ基として、殊に、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、イソシアナトメチルトリメトキシシラン、イソシアナトメチルトリエトキシシラン、イソシアナトメチルメチルジエトキシシラン、イソシアナトメチルメチルジメトキシシラン、イソシアナトメチルジメチルメトキシシランまたはイソシアナトメチルジメチルエトキシシラン、ならびにイソプロポキシ基またはn - プロポキシ基を有する、前記化合物の類似体からなる群から選択された化合物が適している。

【0020】

本発明の特別の実施態様において、式(I)中のnは、0または1の値を有し、その結果、殊にトリアルコキシシリル基またはジアルコキシシリル基が存在する。ジアルコキシシリル基の特別な利点は、対応する組成物が硬化後にトリアルコキシシリル基を含む系よりも弾性でありかつ軟質であることにある。従って、前記組成物は、殊にシーラントとしての用途に適している。更に、前記組成物は、硬化の際により僅かなアルコールを分離し、したがって、生理学的な視点からも使用の利点を提供する。これに反して、トリアルコキシシリル基を用いると、より高い架橋度を達成させることができ、このことは、硬化後に堅固な固体が望まれる場合には、特に好ましい。更に、トリアルコキシシリル基は、より反応性であり、すなわちより急速に架橋し、それによって触媒の必要量を減少させ、およびこのトリアルコキシシリル基は、「冷たい流れ」の際に利点を有する。従って、特別な実施態様において、nは、0の値を有する。

【0021】

ホウ酸および/またはホウ酸エステルを、全組成物に対して0.01~3.0質量%の量で使用することは、本発明にとって本質的なことである。これに関連して、使用量は、前記系の開放時間ならびに完全硬化(Durc h h a e r t u n g)の速度に本質的な影響を及ぼす。本発明による系の望ましい開放時間に応じて、全組成物に対して、0.05~2.0質量%、殊に0.1~1質量%のホウ酸および/またはホウ酸エステルは、有利であることが証明された。

【0022】

好ましい実施態様において、ホウ酸エステルは、一連のホウ酸トリ-C₁~C₆アルキルエステル、殊にホウ酸トリメチルエステル、ホウ酸トリエチルエステルおよび/またはホウ酸トリプロピルエステル、ジオールのエステル、例えば2 - ブトキシ - 2 - ボラ - 1, 3 - ジオキソラン、2 - エトキシ - 4, 5 - ジメチル - [1.3.2] - ジオキサボロラン、1 - アザ - 5 - ボラ - 4, 7, 13 - トリオキサ - ビシクロ[3.3.3]ウンデカン、4 - メチル - 2, 6, 7 - トリオキサ - 1 - ボラビシクロ[2.2.2]オクタン、アミノアルコールとジオールとの混合型ホウ酸エステル、例えば2 - (2' - アミノエトキシ) - 4, 5 - ジメチル - [1.3.2] - ジオキサボロラン、酸のエステル、例えばトリアセチルホウ酸エステル、またはシュウ酸もしくは酒石酸のキレートからの少なくとも1つの化合物である。

【0023】

更に、アミン成分の選択および本発明による組成物中の当該アミン成分の使用量は、前

10

20

30

40

50

記系の開放時間ならびに完全硬化の速度に実質的な影響を及ぼす。本発明による系の所望される開放時間に応じて、全組成物に対して 0.05 ~ 2.0 質量%、殊に 0.1 ~ 1 質量%のアミン成分が有利であることが証明された。アミン成分(C)は、有利に一連のエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、シクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、3-(ジメチルアミノ)-1-プロピルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ベンジルアミン、アミノ官能性シラン、殊に 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシランおよびN-(-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランおよびヘテロ環式有機アミン、殊にN-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、ジアザ-ビスクロ-オクタン(DABCO)、N-(2-ヒドロキシエトキシエチル)-2-アザノルボルナン、1,8-ジアザジシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビスクロ[4.3.0]ノン-5-エン、N-ドデシル-2-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-エチル-2-メチルイミダゾール、N-メチルモルホリン、ビス(2-(2,6-ジメチル-4-モルホリノ)エチル)-(2-(4-モルホリノ)エチル)アミン、ビス(2-(2,6-ジメチル-4-モルホリノ)エチル)-(2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノ)エチル)アミン、トリス(2-(4-モルホリノ)エチル)アミン、トリス(2-(4-モルホリノ)プロピル)アミン、トリス(2-(4-モルホリノ)ブチル)アミン、トリス(2-(2,6-ジメチル-4-モルホリノ)エチル)アミン、トリス(2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノ)エチル)アミン、トリス(2-(2-メチル-4-モルホリノ)エチル)アミン、トリス(2-(2-エチル-4-モルホリノ)エチル)アミン、ジメチルアミノプロピルモルホリン、ビス-(モルホリノプロピル)-メチルアミン、ジエチルアミノプロピルモルホリン、ビス-(モルホリノプロピル)-エチルアミン、ビス-(モルホリノプロピル)-プロピルアミン、モルホリノプロピルピロリドン、N-モルホリノプロピル-N'-メチル-ピペラジン、ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)およびジ-2,6-ジメチルモルホリノエチル)エーテル、ピペラジン、例えばN,N-ジメチルピペラジン、グアニジン、例えばN,N,N',N'-テトラメチルグアニジン、ジフェニルグアニジンおよびN,N-ジエチル-N',N'-ジプロピル-N',N'-(4-クロロフェニル)-グアニジンからの少なくとも1つのアミンであることができる。

【0024】

更に、前記アミン成分は、本発明による組成物において、最初にアミンを遊離する化合物である。殊に、これは、潜在性アミンであることができる。本発明により使用可能な潜在性アミンの具体的な例は、第一級アミンとケトンとから製造されたケチミンである。適当なケトンは、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、シクロヘキサノンである。さらなる使用可能な潜在性アミンは、アルジミン、殊に第一級アミンとアルデヒドとの反応生成物、および第二級アミンとアルデヒドまたはケトンとから製造されたエナミン、およびアミノアルコールとイソシアネートとから製造されたオキサゾリジンである。アミンとして、既に成分Cとして記載されているアミンを使用することができる。

【0025】

さらなる実施態様において、本発明による組成物は、アミン成分(C)をマトリックス中に閉じ込めて含み、この場合には、殊に一成分系である。これに関連して、アミン成分(C)は、有利にカプセル化された形で存在する。好ましい実施態様において、アミン成分(C)およびマトリックスは、コアシェル型カプセルとして、またはマトリックス型カプセルとして存在する。殊に、カプセルまたはマトリックス型カプセルは、50 ~ 300

10

20

30

40

50

0 μm 、有利に 100 ~ 1500 μm 、殊に 200 ~ 1000 μm の直径を有する。

【0026】

好ましくは、マトリックスは、膨潤性ポリマー、例えばポリアクリル酸、スルホン酸基を含む水溶性コポリマー、例えば WO 2007093392 中に記載された当該水溶性コポリマーであるか、または無機マトリックス、例えばシリカ、酸化チタン、シリカゲル、無機 - 有機ハイブリッド材料、可溶性塩、例えば塩化カルシウム、アルギン酸塩、カラゲーン、ゲランガム、アミロースおよびキトサンである。本発明による混合物中のアミン成分 (C) は、使用されるマトリックスに応じて、周囲湿分、剪断エネルギー、放射線および / または pH の変化の作用によって遊離されうる。

【0027】

また、少なくとも 2 つのアミンをアミン成分 (C) として使用することは、好ましく、その際に、アミンは、有利に既に記載された、一連のアミン官能性シランからの付着助剤である。

【0028】

一連のブチルアミン、ヘキシルアミン、トリエチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、3 - (ジメチルアミノ) - 1 - プロピルアミン、ジアザ - ビシクロ - オクタン (DABCO)、N - (2 - ヒドロキシエトキシエチル) - 2 - アザノルボルナン、1, 8 - ジアザジシクロ [5. 4. 0] ウンデセン - 7 (DBU) および 1, 5 - ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノン - 5 - エンからのアミンが特に適していることが証明された。

【0029】

ホウ酸および / またはホウ酸エステル対アミン成分のモル比は、広い範囲内で自由に変動しうる。前記比が 1 : 0.003 ~ 1 : 300、殊に 1 : 0.05 ~ 1 : 20、特に有利に 1 : 0.1 ~ 1 : 10 であることは、好ましい。

【0030】

全組成物に対するアミン対ホウ酸エステルおよび / またはホウ酸の比および使用量を相応して選択することにより、開放時間は、広い限界で調節することができる。殊に、この開放時間は、0.5 分 ~ 3 日、有利に 5 分 ~ 10 時間、殊に 10 分 ~ 1 時間である。

【0031】

本発明による系の特別な利点は、引続く急速な完全硬化である。完全硬化の速度は、実施例中の記載と同様に測定される。完全硬化の速度は、広い範囲内で変動可能であり、かつホウ酸成分およびアミン成分の種類および量に依存する。10 mm の平均完全硬化速度は、2 日未満で達成されうる。

【0032】

有機プレポリマー P は、アクリレート、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリエーテルおよびポリエステルをベースとする、少なくとも 1 つのポリマー化合物である。更に、プレポリマーは、例えばビニル基を有するポリマー構成単位に H 末端化ポリオルガノシロキサンをヒドロシリル化することにより組み入れられる、ポリオルガノシロキサンプロックを含んでいてもよい。更に、ポリオルガノシロキサンは、反応性基を含んでいてよく、この反応性基を介してポリオルガノシロキサンは、共有結合で有機プレポリマー P 中に組み入れられている。ここで、好ましい反応性基は、第一級アミノ基および第二級アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびエポキシ基、トリアルコキシシランならびに (メタ) アクリレート基である。

【0033】

有機プレポリマー P の基本骨格がポリウレタンおよびポリ尿素である場合には、これらは、少なくとも 1 つのポリオール成分またはポリアミン成分ならびにポリイソシアネート成分から構成されており、かつ任意に連鎖延長剤を含んでいてよい。

【0034】

ポリウレタンプレポリマーまたはポリ尿素プレポリマーの製造形式は、本発明にとって重要ではない。従って、一段階のプロセスであることができ、その際にポリオールおよび

10

20

30

40

50

／またはポリアミン、ポリイソシアネートおよび連鎖延長剤が同時に互いに反応され、このことは、例えばバッチ反応において行なうことができ、或いは二段階のプロセスであることができ、その際に例えば最初にプレポリマーが形成され、このプレポリマーは、引き続き連鎖延長剤と反応される。

【0035】

ポリウレタンまたはポリ尿素は、さらになお構造単位を含んでいてもよく、殊にこれに関しては、アロファネート、ビウレット、ウレトジオンまたはシアヌレートである。勿論、前記基は、例であるにすぎず、その際に本発明によるポリウレタンおよびポリ尿素は、さらなる構造単位を含んでいてもよい。分岐度は、本発明にとって重要ではなく、その結果、線状ポリマーならびに高い分岐度のポリマーが使用されてよい。

10

【0036】

本発明の好ましい実施態様において、ポリマー中に含まれるイソシアネート成分対ポリオール成分またはポリアミン成分の総和のモル比は、0.01～50、有利に0.5～1.8である。

【0037】

イソシアネート成分は、有利に脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香脂肪族化合物および／または芳香族化合物、有利にジイソシアネートまたはトリイソシアネートであり、その際に前記化合物の混合物が重要でもある。その際に、ヘキサメチレンジイソシアネート-1,6(HDI)、HDI二量体、HDI三量体、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IPDI)、2,4-トルイレンジイソシアネートおよび／または2,6-トルイレンジイソシアネート(TDI)および／または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび／または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリマーMDI、カルボジイミド変性された4,4'-MDI、m-キシレンジイソシアネート(MXDI)、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネートまたはテトラメチルキシリレンジイソシアネート(m-TMXDI、p-TMXDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H12MDI)p-ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、水素化されたキシリレンジイソシアネート(H6XDI)、1-メチル-2,4-ジイソシアナト-シクロヘキサン、テトラメトキシブタン-1,4-ジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン、1-イソシアナト-1-メチル4(3)-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IMCI)ならびに1,12-ドデカンジイソシアネート(C12DI)であることは、有利であると見なすことができる。更に、4-ジクロロフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-1,3-フェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、リシンアルキルエステルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、トリイソシアナトトルエン、メチレンビス(シクロヘキシル)-2,4'-ジイソシアネートおよび4-メチルシクロヘキサン-1,3-ジイソシアネートであることができる。殊に、1分子当たり2または3個のイソシアネート基を有するポリイソシアネートが適している。しかし、ポリイソシアネートの混合物であってもよく、その際に前記混合物中のイソシアネート基の平均的な数は、殊に2.1～2.3、2.2～2.4または2.6～2.8であることができる。誘導体化されたポリイソシアネート、例えばスルホン化されたイソシアネート、ブロック化されたイソシアネート、イソシアヌレートおよびビウレットイソシアネートが同様に使用されてよい。

20

30

40

【0038】

ポリオール成分またはポリアミン成分は、有利にポリエーテルエステルポリオール、ポ

50

リエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタンジエンポリオールおよびポリカーボネートポリオールであり、その際にこれらの化合物の混合物であってもよい。ポリオールおよび／またはポリアミンは、有利に2～10個、特に有利に2～3個のヒドロキシル基および／またはアミノ基を含み、かつ32～30000g/mol、特に有利に90～18000g/molの質量平均分子量を有する。

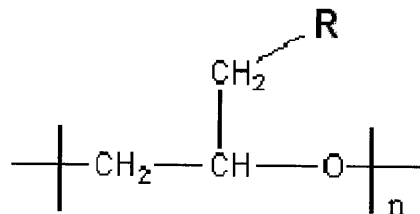
【0039】

ポリオールとして、特に室温で液状、ガラス状固体／非晶質または結晶質のポリヒドロキシ化合物が適している。典型的な例として、二官能性のポリプロピレングリコールを挙げることができるであろう。好ましくは、ヒドロキシル基を有する、酸化エチレンおよび酸化プロピレンのランダムコポリマーおよび／またはブロックコポリマーが使用されてもよい。適当なリエーテルポリオールは、ポリウレタン化学において自体公知のリエーテル、例えば開始剤分子を使用して、KOH触媒反応またはDMC触媒反応により、酸化スチレン、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、テトラヒドロフランまたはエピクロロヒドリンから製造されたポリオールである。

【0040】

具体的には、殊にポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(ポリTHF)、1,2-ポリブチレングリコールまたはこれらの混合物も適している。殊に、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドおよび酸化ブチレンならびにこれらの混合物が適している。末位にヒドロキシル基を有する、ポリオール成分として使用可能な、さらなるコポリマーのタイプは、一般式で示されるものである(Macromolecules 2004, 37, 4038-4043に記載の「制御された」高速陰イオン重合により製造可能)：

【化1】



〔式中、Rは、同一かまたは異なり、有利にOMe、OiPr、ClまたはBrによって表わされる〕。

【0041】

更に、ポリオール成分として、殊に、ジカルボン酸またはトリカルボン酸、例えばアジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、コルク酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、3,3-ジメチルグルタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸および／または二量体脂肪酸を、低分子量ジオール、トリオールまたはポリオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、二量体脂肪アルコール、グリセリン、ペンタエリトリールおよび／またはトリメチロールプロパンと縮合することによって製造された、25で液状、ガラス様非晶質または結晶質のポリエステルジオールまたはポリエステルポリオールが適している。

【0042】

ポリオールのさらなる適当な群は、例えばカプロラク톤をベースとするポリエステルであり、このポリエステルは、「ポリカプロラクトン」とも呼称される。使用可能なさらなるポリオールは、ポリカーボネートポリオールおよび二量体ジオールならびに植物油およびその誘導体、例えばヒマシ油およびその誘導体またはエポキシ化されたダイズ油をベースとするポリオールである。更に、炭酸誘導体、例えばジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネートまたはホスゲンをジオールと反応させることによって得られる、ヒドロキシル基を有するポリカーボネートがこれに該当する。例えば、エチレングリコール、1

、2 - プロパンジオールおよび1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオールおよび1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチルペンタンジオール - 1, 3、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノール A、テトラブROMビスフェノール A、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、キナイト (Chinit)、マンニット、ソルビット、メチルグリコシドおよび1, 3, 4, 6 - ジアンヒドロヘキサイトが特に適している。とりわけ、「Poly - bd (登録商標)」の商品名で購買できる、ヒドロキシ官能性のポリブタジエンもその水素化された類似体と同様に、ポリオール成分として使用することができる。更に、「Thiokol (登録商標) NPS - 282」の商品名で販売されている、ヒドロキシ官能性ポリスルフィド、ならびにヒドロキシ官能性ポリシロキサンがこれに該当する。

10

【0043】

本発明により使用可能なポリアミン成分として、殊にヒドラジン、ヒドラジン水和物および置換ヒドラジン、例えば N - メチルヒドラジン、N, N' - ジメチルヒドラジン、アジピン酸の酸ヒドラジド、メチルアジピン酸、セバシン酸、ヒドロアクリル酸、テレフタル酸、セミカルバジドアルキレンヒドラジド、例えば 1, 3 - セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、セミカルバジドアルキレンカルバジンエステル、例えば 2 - セミカルバジドエチルカルバジンエステルおよび / またはアミノセミカルバジド化合物、例えば 1, 3 - アミノエチルセミカルバジドカーボネートが適している。更に、ポリウレタンおよびポリ尿素の製造のために、少なくとも 2 個のアミノ基を有する、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアセタール、ポリチオエーテル、ポリエーテルカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルアミド、ポリカプロラクタム、ポリカーボネート、ポリカプロラクトンおよびポリアクリレートをベースとするポリアミンが適している。また、ポリアミン、例えば Jeffamine (登録商標) (これは、ポリエーテルポリアミンである) の商品名で販売されているポリアミンが適している。

20

【0044】

ポリオール成分および / またはポリアミン成分として、いわゆる連鎖延長剤として公知の種類がこれに該当し、これは、ポリウレタンおよびポリ尿素の製造の際に過剰のイソシアネート基と反応し、通常、400 未満の分子量 (Mn) を有し、かつしばしば、ポリオール、アミノポリオールまたは脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンもしくは脂肪族ポリアミンの形で存在する。

30

【0045】

適当な連鎖延長剤は、例えば次のとおりである：

- ・ アルカンジオール、例えばエタンジオール、1, 2 - プロパンジオールおよび1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオールおよび2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 3 - ジメチルプロパンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ヘキシレングリコール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオールまたは1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオールまたは1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - ペンタンジオール、1, 3 - ペンタンジオールまたは1, 5 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 3 - ヘキサジオール、1, 4 - ヘキサジオール、1, 5 - ヘキサジオールまたは1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルヒドロキシビバレート、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2 - シクロヘキサジオール、1, 3 - シクロヘキサジオールまたは1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 2 - シクロジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノールまたは1, 4 - シクロヘキサジメタノール、トリメチルペンタンジオール、エチルブチルプロパンジ

40

50

オール、ジエチルオクタジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - フェニル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - プロピル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ジ - t - ブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、1 - ジヒドロキシメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン、2, 2, - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - シクロヘキシル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、2, 5 - ジエチル - 2, 5 - ヘキサジオール、2 - エチル - 5 - メチル - 2, 5 - ヘキサジオール、2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ペンタジオール、2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ブタジオール、1, 4 - ビス (2' - ヒドロキシブチル)

ベンゼンおよび 1, 3 - ビス (2' - ヒドロキシブチル) ベンゼンおよび
・ - ヒドロキシブチル - - ヒドロキシ - カブロン酸エステル、 - ヒドロキシヘキシル - - ヒドロキシ酪酸エステル、アジピン酸 - (- ヒドロキシエチル) - エステルまたはテレフタル酸 - ビス - (- ヒドロキシエチル) - エステルおよび

・ 脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよび脂環式ジアミン、殊にメチレンジアミン、エチレンジアミン、1, 2 - ジアミノプロパンおよび 1, 3 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、カダベリン (1, 5 - ジアミノペンタン)、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、1, 4 - シクロヘキシルジメチルアミン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、アミノエチルエタノールアミン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、m - フェニレンジアミンまたは p - フェニレンジアミン、1, 3 - キシリレンジアミンまたは 1, 4 - キシリレンジアミン、水素化されたキシリレンジアミン、ビス (4 - アミノシクロヘキシル) メタン、4, 4' - メチレン - ビス - (オルト - クロロアニリン)、ジ - (メチルチオ) - トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、N, N' - ジブチルアミンジフェニルメタン、ビス - (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル) メタン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンと 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンとの異性体混合物、2 - メチルペンタンメチレンジアミン、ジエチレントリアミンおよび 4, 4 - ジアミノジシクロヘキシルメタンならびに
・ エタノールアミン、ヒドラジンエタノール、2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エタノール。

【 0 0 4 6 】

最後に、ポリオール成分および / またはポリアミン成分は、例えば長鎖状の脂肪族カルボン酸または脂肪アルコールから生じうる二重結合を含んでいてよいことが挙げられる。オレフィン二重結合を用いる官能化は、例えばビニル基またはアリル基を組み入れることによって可能である。この官能化は、例えば不飽和酸、例えば無水マレイン酸、アクリル酸またはメタクリル酸ならびにこれらのそれぞれのエステルに由来しうる。

【 0 0 4 7 】

本発明の範囲内で、ポリオール成分および / またはポリアミン成分がポリプロピレンジオール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンポリオール、ポリエチレンジオール、ポリエチレントリオール、ポリエチレンポリオール、ポリプロピレンジアミン、ポリプロピレントリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリ - T H F - ジアミン、ポリブタジエンジオール、ポリエステルジオール、ポリエステルトリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルジオール、ポリエステルエーテルトリオール、ポリエステルエーテルポリオールであり、特に有利に、ポリプロピレンジオール、ポリプロピレントリオール、ポリ - T H F - ジオール、ポリヘキサジオールカルバメートジオール、ポリカプロラクタムジオールおよびポリカプロラクタムトリオールであることは、好ましい。更に、挙げられた化合物の混合物でもある。

【 0 0 4 8 】

特に好ましい実施態様において、ポリウレタンまたはポリ尿素は、1 0 0 0 ~ 1 8 0 0 g / m o l、殊に 2 0 0 0 ~ 1 2 0 0 0 g / m o l、特に有利に 3 0 0 0 ~ 9 0 0 0 g

10

20

30

40

50

/mol の分子量を有するポリオールを含む。前記のポリオールは、特に有利にポリ - THF - ジオール、ポリプロピレングリコールならびに酸化エチレンおよび酸化プロピレンのランダムコポリマーおよび / またはブロックコポリマーである。これに関連して、KOH 触媒反応により製造されたポリエーテルポリオールは、有利であることが証明された。好ましい実施態様において、連鎖延長剤として、60 ~ 500、殊に 85 ~ 200 の分子量を有するジオールが使用される。更に、本発明による組成物の性質に関連して、ポリウレタンまたはポリ尿素が 2, 4 - トルイレンジイソシアネートおよび / または 2, 6 - トルイレンジイソシアネート (TDI) および / または 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートおよび / または 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、殊に TDI の異性体混合物を含むことは、特に有利であり、その際に 40 % を上回る 2, 4 - 異性体の割合は、特に有利である。

10

【0049】

ポリウレタンまたはポリ尿素は、架橋剤成分、連鎖停止剤成分およびさらなる反応性成分を含んでいてもよい。若干の架橋剤は、既に少なくとも 3 個の反応性水素を有する連鎖延長剤の項目の下で記載された。殊に、グリセリン、テトラ (2 - ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、ペンタエリトリール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、スクロース、トリエタノールアミンおよび少なくとも 3 個の反応性水素を有するポリマーであることができる (例えば、少なくとも 3 個のアミノ基を有するポリエーテルアミン、ポリマーのトリオール等)。連鎖停止剤として、殊に反応性水素を有する化合物、例えばモノオール、モノアミン、モノチオールおよびモノカルボン酸がこれに該当する。特別な実施態様において、モノオール、その際に $C_1 \sim C_{12}$ アルコール (殊に、メタノールないしドデシルアルコール)、高級アルコール、例えば OH 基および構造単位を有するポリマー、例えばポリエーテルおよびポリエステル、例えば全てが OH 基にまで反応されたグリセリンまたはスクロースが使用され、その際にこの反応の場合には、さらなる反応性水素は導入されなかった。

20

【0050】

特に、UV 安定性の変形において、ポリオール成分として、有利に少なくとも 2 個の OH 基を有するポリエステル、少なくとも 2 個の OH 基を有するカーボネート、少なくとも 2 個の OH 基を有するポリカーボネートエステル、ポリ THF、ポリプロピレングリコール、酸化エチレンおよび酸化プロピレンのランダムコポリマーおよび / またはブロックコポリマーが使用される。

30

【0051】

更に、ポリウレタンを含む本発明による組成物は、殊に Hal s タイプの光安定剤を含んでいてよい。例示的に 4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンが挙げられる。

【0052】

有機プレポリマー P の基本骨格がアクリレートである場合には、これは、一連のアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルからの少なくとも 1 つのモノマーを含む化合物であると解釈され、その際に有利にはポリマーの少なくとも 70 質量 % は、一連のアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびスチレンからの少なくとも 1 つの化合物からなる。

40

【0053】

アクリレート成分のモノマーは、有利に一連のエチルジグリコールアクリレート、4 - t - ブチルシクロヘキシルアクリレート、ジヒドロシクロペンタジエニルアクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シアノアクリレート、シトラコネート、イタコネートおよびこれらの誘導体、(メタ) アクリル酸、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n - プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、t - ブチル (メタ) アクリレート、n - ペンチル (メタ) アクリレート、n - ヘ

50

キシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-ヘプチル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、2-プロピルヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、トルイル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、- (メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸の酸化エチレン付加物、トリフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロエチルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロエチル-2-ペルフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペルフルオロメチル(メタ)アクリレート、ジペルフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロメチル-2-ペルフルオロエチルメチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロヘキシルエチル(メタ)アクリレート、2-ペルフルオロデシルエチル(メタ)アクリレートおよび2-ペルフルオロヘキサデシルエチル(メタ)アクリレートからの少なくとも1つの化合物である。

10

【0054】

特別な実施態様において、一連の*n*-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸およびメチルメタクリレートからの2つ以上のモノマーが重要である。

20

【0055】

さらなる実施態様において、前記した全てのモノマーの少なくとも2つからのコポリマーが使用され、その際にこの割合は、得られたコポリマーがそれぞれの使用目的にとって望ましい使用技術的性質を有する形で選択される。望ましい使用技術的性質を有する適当なコポリマーは、当業者に公知である。殊に、接着剤およびシーラントには、モル比で使用される、*n*-ブチルとメチルメタクリレートとからのコポリマーが好ましく、この場合得られたコポリマーは、相応する複数のホモポリマーのガラス転移温度の間にあるガラス転移温度を有する。全体的に、本発明のアクリレートは、コポリマーならびにホモポリマーであることができる。

30

【0056】

更に、アクリル酸ポリマーは、別のエチレン性不飽和モノマーを含んでいてもよい。ここで、例として、モノ不飽和炭化水素モノマーおよびポリ不飽和炭化水素モノマー、ビニルエステル(例えば、 $C_1 \sim C_6$ 飽和モノカルボン酸のビニルエステル)、ビニルエーテル、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびポリカルボン酸、および前記のモノカルボン酸およびポリカルボン酸のアルキルエステル(例えば、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、例えば $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、殊に $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル)、アミノモノマーおよびニトリル、ビニルビニリデンおよびアルキルビニリデン、および不飽和カルボン酸のアミドが挙げられる。更に、スチレン化合物(例えば、スチレン、カルボキシル化されたスチレンおよび-メチルスチレン)、エチレン、プロピレン、ブチレンおよび共役ジエン(ブタジエン、イソプレンおよびブタジエンとイソプレンとのコポリマー)を含む不飽和炭化水素モノマーがこれに該当する。ビニルモノマーおよびハロゲン化ビニリデンモノマーに関連して、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルおよびフッ化ビニリデンが挙げられる。ビニルエステルの例は、脂肪ビニルエステル、例えばギ酸ビニルエステル、酢酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニルエステル、酪酸ビニルエステル、イソ酪酸ビニルエステル、カプロン酸ビニルエステルおよび飽和モノカルボン酸のアリルエステル、例えば酢酸アリルエステル、プロピオン酸アリルエステルおよび乳酸アリルエステルを含む。ビニルエーテルに関連して、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルおよび*N*-ブチルビニルエーテルが挙げられる。典型的なビニルケトン、メチルビニ

40

50

ルケトン、エチルビニルケトンおよびイソブチルビニルケトンを含む。モノエチレン性不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステルの例は、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、マレイン酸ジブチルエステル、マレイン酸ジオクチルエステル、マレイン酸ジイソオクチルエステル、マレイン酸ジノニルエステル、マレイン酸ジイソデシルエステル、マレイン酸ジトリデシルエステル、フマル酸ジメチルエステル、フマル酸ジエチルエステル、フマル酸ジブピルエステル、フマル酸ジブチルエステル、フマル酸ジオクチルエステル、フマル酸ジイソオクチルエステル、フマル酸ジデシルエステル、イタコン酸ジメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、イタコン酸ジブチルエステルおよびイタコン酸ジオクチルエステルである。殊に、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸およびクロトン酸である。モノエチレン性不飽和ジカルボン酸の場合には、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびクエン酸が挙げられる。モノエチレン性不飽和トリカルボン酸として、本発明に関連して、例えばアコニット酸およびそのハロゲン置換された誘導体を使用されてよい。更に、前記酸の無水物およびエステル（例えば、無水マレイン酸および無水クエン酸）が使用されてよい。エチレン性不飽和のモノカルボン酸、ジカルボン酸およびトリカルボン酸の例は、アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルを含む。カルボン酸のアミドは、アクリルアミド、メタクリルアミドおよび別の置換されたアクリルアミドおよびN置換されたアミド、例えばN-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメチルアクリルアミド、アルキル化されたN-メチロールアクリルアミドおよびN-メチロールメタクリルアミド（例えば、N-メトキシメチルアクリルアミドおよびN-メトキシメチルメタクリルアミド）であることができる。アミノモノマーとして、置換されたアミノアルキルアクリレートおよび置換されていないアミノアルキルアクリレート、アミノモノマーの塩酸塩およびメタクリレート、例えば α -アミノエチルアクリレート、 β -アミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノメチルアクリレート、 α -メチルアミノエチルアクリレートおよびジメチルアミノメチルメタクリレートが使用されてよい。本発明の範囲内で、カチオン性モノマーに関連して、重合に適しておりかつ第一級アミノ基、第二級アミノ基または第三級アミノ基を含む、 α -エチレン性不飽和化合物および β -エチレン性不飽和化合物、例えばジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノネオペンチルアクリレート、ジメチルアミノブピルメタクリレートおよび ϵ -ブチルアミノエチルメタクリレートまたは前記化合物の有機塩および無機塩および/またはアルキルアンモニウム化合物、例えばトリメチルアンモニウムメチルメタクリレートクロリド、ジアルルジメチルアンモニウムクロリド、 α -アセトアミドジエチルアミノエチルアクリレートクロリドおよびメタアクリルアミドブピルトリメチルアンモニウムクロリドが挙げられる。前記カチオン性モノマーは、単独で使用されてよいし、または前記されたさらなるモノマーとの組合せで使用されてよい。ヒドロキシを含むモノマーの例として、さらに α -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシブピルアクリレート、 γ -ヒドロキシブピルアクリレートおよび α -ヒドロキシエチルメタクリレートが挙げられる。

【0057】

アクリレートをベースとする、本発明により使用可能なポリマーPは、少なくとも1つのアクリレート成分と少なくとも2個の有機ケイ素末端基とから構成されている。前記アクリレートは、例えばヒドロシリル化によるアルケニル末端化アクリレートの反応から得ることができ、その際にアルケニル末端化されたアクリレートは、原子移動ラジカル重合(ATRP)により製造されてよいが、またはアルケニル末端化アクリレートと有機ケイ素末端基を含むモノマーとの反応から得ることができ、その際にアルケニル末端化アクリレートは、原子移動ラジカル重合(ATRP)により製造されてよい。別の制御されたラジカル重合、例えばNMP(ニトロキシドを介した重合 Nitroxide-mediated Polymerisation)、SET(単電子移動重合 Single electron transfer-Polymerisation)またはRAFT(可逆付加断片化鎖転移重合 Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenuebertragungs-Polymerisation)により製造されてよい。

10

20

30

40

50

tion)も適している。

【0058】

有機ケイ素末端基をヒドロシリル化によりアクリレート成分に結合した場合には、アルコキシシラン化合物、殊にトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシランおよびフェニルジメトキシシランが適している。

【0059】

有機ケイ素末端基をモノマーによりアクリレート成分に結合した場合には、モノマーとして、殊に3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリルオキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシメチル-メチルジメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシメチルトリエトキシシランおよび(メタ)アクリルオキシメチル-メチルジエトキシシランが適している。

【0060】

アクリレートをベースとする、有機ケイ素末端基を有する、本発明による有機プレポリマーPは、有利に500~200000g/mol、特に有利に5000~100000g/molの質量平均分子量を有する。

【0061】

有機プレポリマーPの基本骨格は、ポリエーテルであってもよい。しばらく前から、例えば、いわゆるKaneka Corp.社のMS-Polymer(登録商標)および/またはAsashi Glass Chemical Corp.社のExcestarを含む建築用シーラントが市場で入手可能であり、その際に「MS」は「modified silicone 変性シリコン」を表わす。このアルコキシシラン末端化ポリエーテルは、本発明に特に適している。これは、末位の二重結合のヒドロシリル化により製造された、アルコキシシラン末端基を有するポリエーテル鎖からなるポリマーである。アルコキシシラン末端基は、2個のアルコキシ基および1個のアルキル基が結合されているかまたは3個のアルコキシ基が結合されている、ポリエーテル鎖に結合されたケイ素からなる。

【0062】

ポリエーテル成分として、特に、開始剤分子を使用して製造された、酸化スチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、テトラヒドロフランまたはエピクロロヒドリンからのポリオールが適している。殊に、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、ポリエチレンオキシドおよびテトラヒドロフランまたはこれらの混合物が適している。これに関連して、殊に500~100000g/mol、特に3000~20000g/molの分子量が好ましい。

【0063】

二重結合の導入のために、ポリエーテルは、塩素、臭素またはヨウ素の群から選択されたハロゲン原子ならびに末位の二重結合を含む有機化合物と反応される。殊に、このために、塩化アリル、臭化アリル、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、ブテニル(クロロメチル)エーテル、1,6-ビニル(クロロメトキシ)ベンゼンが適しており、その際に、殊に塩化アリルが有利に使用される。

【0064】

こうして得られた、末位の二重結合を有するポリエーテルは、ヒドロシリル化により、アルコキシシラン末端基を有するポリエーテルに反応される。これに関連して、ヒドロシリル化剤として、殊にトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシランおよびフェニルジメトキシシランが適している。

【0065】

成分(A)、(B)および(C)の他に、本発明による組成物は、使用目的に応じて、

さらに他の成分を含むことができる。殊に、これは、一連の助剤および添加剤、分散剤、被膜形成助剤、顔料、レオロジー助剤、水捕捉剤、付着助剤、触媒、可塑剤、光安定剤および老化安定剤、難燃剤および/または殺生剤からの少なくとも1つのさらなる内容物質である。これは、殊に以下の成分であってよい：

- 付着助剤、例えばエポキシシラン、アンハイドライドシラン、シランと第一級アミノシランとの付加物、ウレイドシラン、アミノシラン、ジアミノシラン、ならびにモノマーまたはオリゴマーとしての前記シランの類似体および尿素シラン；例えば、Dynasylan AMEO, Dynasylan AMMO, Dynasylan DAMO-T, Dynasylan 1146, Dynasylan 1189, Silquest A-Link 15、エポキシ樹脂、アルキルチタン酸塩、チタンキレート、芳香族ポリイソシアネート、フェノール樹脂；

- 水捕捉剤、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、官能性シラン、例えばN-(シリルメチル)-O-メチル-カルバメート、殊にN-(メチルジメトキシ-シリルエチル)-O-メチル-カルバメート、(メタクリルオキシメチル)シラン、メトキシメチルシラン、N-フェニルシラン、N-シクロヘキシルシランおよびN-アルキルシラン、オルトギ酸エステル、酸化カルシウムまたはモレキュラーシーブ；

- 触媒、例えばビスマス有機化合物またはビスマス錯体。更に、金属触媒として、チタン触媒、ジルコニウム触媒、亜鉛触媒、Sn触媒およびリチウム触媒ならびに金属カルボキシレートがこれに該当し、その際に様々な金属触媒の組合せが使用されてもよい。

- 殊に、安定剤として、熱、光およびUV線に対して作用を有する光安定剤および老化安定剤、例えばラジカル捕捉剤として機能する、フェノール性酸化防止剤、例えば2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、5-テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネート]メタンおよび1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタンおよびアミン(例えば、フェニル-ナフチルアミン、ナフチルアミン、N,N'-ジ-s-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジンおよびN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン)をベースとする酸化防止剤；

- 難燃剤；

- 殺生剤、例えば殺藻剤、または真菌類の成長を抑制する物質；

- 充填剤、例えば任意に脂肪剤または脂肪酸混合物、例えばステアリン酸塩で被覆されている粉碎された炭酸カルシウムまたは沈降炭酸カルシウム、殊に微粒状の被覆された炭酸カルシウム、カーボンブラック、殊に工業的に製造されたカーボンブラック、カオリン、酸化アルミニウム、ケイ酸、殊に熱分解法による高分散性ケイ酸、PVC粉末または中空球。好ましい充填剤は、カーボンブラック、炭酸カルシウム、例えば沈降炭酸カルシウムまたは天然の白亜型の炭酸カルシウム、例えばOmya社のOmyacarb(登録商標)、Specialty Minerals Inc.社のUltra P-Flex(登録商標)、Solvay社のSocal(登録商標)U1 S2、Socal(登録商標)312、Winnofil(登録商標)、Shiraishi社のHakuenka(登録商標)、熱分解法による高分散性ケイ酸ならびに前記充填剤からの組合せである。同様に、鉱物、例えば珪藻土、タルク、無水物、半水和物または二水和物の形の硫酸カルシウム(石膏)、石英粉、シリカゲル、沈降硫酸バリウムまたは天然の硫酸バリウム、二酸化チタン、ゼオライト、リューサイト、カリ長石、バイオタイド(Biotid)、ソロケイ酸塩、サイクロケイ酸塩、イノケイ酸塩、フィロケイ酸塩およびヘクトケイ酸塩(Hectosilicate)の群、難溶性硫酸塩、例えば石膏、硬石膏または重晶石ならびにカルシウム鉱物、例えば方解石、粉末状金属(例えば、アルミニウム、亜鉛または鉄)および硫酸バリウム；

- レオロジー改質剤、例えば増粘剤、例えば尿素化合物、ポリアミドワックス、ペント

10

20

30

40

50

ナイト、シリコーン、ポリシロキサン、水素化ヒマシ油、金属石鹸、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム、熱分解法珪酸ならびにオキシ - 1 , 2 - エタンジイル - - ヒドロ - - ヒドロキシ - ノニル - フェノキシグリシジルエーテルオリゴマーを有するポリ (オキシ - 1 , 2 - エタンジイル) - - ヒドロ - - ヒドロキシ - ポリマーおよび 5 - イソシアナト - 1 - (イソシアナトメチル) - 1 , 3 , 3 - トリメチルシクロヘキサンまたはヒドロキシエチルセルロースまたはポリアクリル酸ポリマーおよびポリアクリル酸コポリマー ;

- 界面活性剤、例えば湿潤剤、展着剤、脱気剤、消泡剤および分散剤 ;
- 繊維、例えば炭素、セルロース、ポリエチレンまたはプロピレンからの繊維 ;
- 顔料、例えば二酸化チタン ;
- 溶剤、例えば水、芳香族炭化水素、例えばトルエンおよびキシレン、エステル、例えば酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、酢酸アリルエステルおよび酢酸セルロースをベースとする溶剤、およびケトン、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびジイソブチルケトンをベースとする溶剤ならびにアセトン、アルコール、例えばイソノニルアルコールおよび前記溶剤の少なくとも 2 つからなる混合物

ならびに殊に接着剤およびシーラントならびに被覆の範囲内でそれぞれの使用目的に適している、さらなる物質。

【 0 0 6 6 】

本発明による組成物が接着剤およびシーラントまたは被覆である場合には、これらは、可塑剤を含んでいてよい。この種の可塑剤は、例えば WO 2 0 0 8 / 0 2 7 4 6 3、第 1 9 頁、第 5 行 ~ 第 2 0 頁、第 9 行に開示されている。この WO 2 0 0 8 / 0 2 7 4 6 3 の記載内容は、本願に援用されている。

【 0 0 6 7 】

本発明による組成物は、水との接触で硬化する。この硬化は、温度、接点の種類、湿分量、および成分 (B) および (C) および任意にさらなる触媒の質量割合に応じてさまざまに急速に行なわれる。空気湿度による硬化の場合には、最初に、前記組成物の表面上に被膜が形成される。それに応じて、いわゆる被膜形成時間は、硬化速度のための基準である。典型的には、23 および 50 % の相対空気湿度の際に、3 時間までのこの種の被膜形成時間は、目指すに値することである。しかし、特殊な使用目的のためには、より長い被膜形成時間が好ましくともよい。

【 0 0 6 8 】

ホウ酸エステル (B) が使用される、特別な実施態様において、本発明による組成物は、一成分系である。それによって、本発明の視点は、本発明による組成物の硬化方法であり、その際に (B) は、ホウ酸エステルであり、前記組成物は、一成分系として存在し、かつ周囲湿分に晒される。

【 0 0 6 9 】

一成分系において使用される成分が前記組成物の貯蔵安定性を損なわないこと、すなわち前記成分が貯蔵中に前記組成物中に含まれる有機ケイ素末端基の架橋を生じる反応を重大な程度には引き起こさないことに注目することは、好ましい。殊に、これは、このようなさらなる成分が有利に水を含まないかまたは最大で微量の水を含むことを意味する。従って、ある特定の成分を前記組成物中への混入前に化学的または物理的に乾燥することは、有利なことである。このことが不可能であるかまたは望ましくない場合には、この場合に、前記組成物を二成分系として記載することは好ましく、その際に貯蔵安定性に不利な影響を及ぼす、単数または複数の成分は、有機ポリマー (A) とは別に、第 2 の成分中に配合される。

【 0 0 7 0 】

二成分系は、殊に、(B) がホウ酸である場合に有利であり、その際にアミン (C) は、ホウ酸 (B) とは別に配合されてよい。これに関連して、二成分系の一方の成分は、有利に有機プレポリマー P (A) およびアミン (C) を含むことができ、他方で第 2 に成分は、ホウ酸 (B) を含む。しかし、二成分系の一方の成分が有機プレポリマー P (A) お

10

20

30

40

50

よびホウ酸（Ｂ）を含み、他方で第２の成分がアミン（Ｃ）を含むことも可能である。前記組成物が貯蔵安定性に不利に影響を及ぼすさらなる成分を含む場合には、このさらなる成分は、同様に有機プレポリマーＰ（Ａ）とは別に第２の成分中に配合されてよい。

【００７１】

従って、本発明の視点は、本発明による組成物の硬化方法であり、その際に（Ｂ）は、ホウ酸であり、このホウ酸は、アミン成分（Ｃ）とは別に二成分系中に存在し、および前記成分は、互いに混合される。

【００７２】

ホウ酸（Ｂ）の使用は、硬化が周囲湿分の不在下で実施されうるという利点を有する。それによって、前記組成物を厚手の層または構造体の形で硬化することが可能であり、この構造体は、当該構造体の表面から比較的はるかに遠ざけられている内部範囲を有する。周囲湿分による硬化の場合、この種の構造体の硬化は、困難である。それというのも、前記湿度は、さらなる区間に亘って前記構造体によって拡散しなければならないからである。外部範囲が硬化したら直ちに前記構造体の内部へのさらなる拡散は、著しく遅れる可能性があり、それによって、前記系の硬化は、長時間を要する。これに反して、水は、本発明による二成分系の均一な混合後に、全ての系において均一に、ホウ酸（Ｂ）とアミン（Ｃ）との反応によって遊離される。従って、前記系の硬化は、前記組成物を用いて形成された構造体に左右されない。従って、本発明の視点は、本発明による組成物の硬化方法であり、その際にこの硬化は、周囲湿分の不在下で実施される。

10

【００７３】

好ましい実施態様において、本発明による組成物は、ホウ酸（Ｂ）を含み、このホウ酸は、マトリックス中に閉じ込められており、この場合には、殊に一成分系である。これに関連して、ホウ酸は、有利にカプセル化された形で存在する。好ましい実施態様において、前記ホウ酸および前記マトリックスは、コアシェル型カプセルとして存在するか、またはマトリックス型カプセルとして存在する。殊に、前記カプセルまたは前記マトリックス型カプセルは、 $50 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、有利に $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ 、殊に $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ の直径を有する。

20

【００７４】

好ましくは、前記マトリックスは、例えばWO 2007093392の記載と同様に、膨潤性ポリマー、例えばポリアクリル酸、水溶性スルホン酸基を含むコポリマーであるか、または無機マトリックス、例えばシリカ、酸化チタン、シリカゲル、無機-有機ハイブリッド材料、可溶性塩、例えば塩化カルシウム、アルギン酸塩、カラゲーン、ゲランガム、アミロースおよびキトサンである。使用されたマトリックスに応じて、本発明による混合物中のホウ酸は、周囲湿分、剪断エネルギー、放射線および/またはpHの変化によって遊離されう。

30

【００７５】

従って、本発明のさらなる視点は、本発明による組成物の硬化方法であり、その際に（Ｂ）は、ホウ酸であり、このホウ酸は、マトリックス中に閉じ込められ、前記組成物は、一成分系として存在し、かつ周囲湿分に晒される。

【００７６】

本発明のさらなる実施態様は、本発明による組成物の硬化方法であり、その際にアミン成分（Ｃ）は、マトリックス中に閉じ込められており、前記組成物は、一成分系として存在し、および前記組成物は、アミン成分（Ｃ）がマトリックスから遊離される条件に晒される。

40

【００７７】

さらなる視点は、本発明による組成物の硬化方法であり、その際にアミン成分（Ｃ）は、潜在性アミンであり、前記組成物は、一成分系として存在し、および前記組成物は、アミンが遊離される条件に晒される。

【００７８】

一成分系または二成分系の形の本発明による組成物は、湿分の遮断下に適当な包装材料

50

または装置中、例えば容器、袋またはカートリッジ中に、数ヶ月ないし数年間に亘って貯蔵されてよく、この場合本発明による組成物は、当該組成物の使用特性または性質の点で硬化後に、使用に関連する程度に変化することはない。通常、貯蔵安定性は、粘度、押圧量または押圧力を測定することにより算出される。

【0079】

本発明による組成物は、硬化された状態において、高い伸縮性の際に高い機械的強度を有し、かつ良好な付着特性を有する。それによって、本発明による組成物は、殊に弾性接着剤として、弾性シーラントとして、または弾性被覆として、数多くの用途に適している。殊に、本発明による組成物は、急速な硬化を必要としかつ伸縮性に対して高度な要件が課されていると同時に付着特性および強度に対して高度な要件が課されている用途に適している。

10

【0080】

従って、本発明のさらなる対象は、接合部の間の素材結合を製造するための接着剤およびシーラントとしての前記組成物の使用である。本発明による組成物は、硬化された状態で、高い伸縮性の際に高い機械的強度を有し、かつ良好な付着特性を有する。それによって、本発明による組成物は、殊に弾性接着剤として、弾性シーラントとして、または弾性被覆として、数多くの用途に適している。殊に、本発明による組成物は、長い開放時間および急速な硬化を必要としかつ伸縮性に対して高度な要件が課されていると同時に付着特性および強度に対して高度な要件が課されている用途に適している。

20

【0081】

適当な用途は、例えばコンクリート、モルタル、ガラス、金属、セラミック、プラスチックおよび/または木材からの接合部の間の素材結合である。特別な実施態様において、接合部は、一面で1つの表面であり、他面、カーペット敷き、PVCフローリング、ラミネート、ゴムフローリング、コルクフローリング、リノリウムフローリング、木材フローリング、例えば寄木張りの床、玄関の間、船舶の床または建築用タイルである。殊に、本発明による組成物は、天然石の接合に使用されてよい。更に、本発明による接着剤およびシーラントは、工業製品または消費製品の完成または修復に使用されてよく、ならびに地上工事または地表（地下）工事における建築部品の密閉または接着に使用されてよく、ならびに殊に衛生分野において使用されてよい。詳細には、接合部品は、自動車産業、トレーラー産業、トラック産業、キャンピングカー産業、列車産業、航空機産業、船舶産業および鉄道産業における部品であることができる。

30

【0082】

前記範囲における弾性接着のための接着剤は、有利にカタビラーの形で、主として円形または三角形の横断面内に塗布される。乗り物産業における弾性接着は、例えばプラスチックカバー、飾り縁、フランジ、バンパー、運転室または別の取付け部品を、輸送手段の塗装された車体へ接着することであるか、または窓ガラスを車体内へ貼り付けることである。

【0083】

地上工事および地表（地下）工事における好ましい用途範囲は、衛生分野における、打ち継目、フロアジョイント、エキスパンションジョイントまたはシーリングジョイントである。好ましい実施態様において、記載された組成物は、弾性の接着剤またはシーラントとして使用される。弾性の接着剤として、前記組成物は、典型的には、室温で少なくとも50%の破断時の伸びを有し、かつ弾性のシーラントとして、室温で少なくとも300%の破断時の伸びを有する。

40

【0084】

例えば、地上工事または地表（地下）工事における継目のためのシーラントとしての前記組成物の使用のため、または例えば乗り物産業における弾性接着のための接着剤としての前記組成物の使用のためには、前記組成物は、特に構造粘性の性質を有するペースト状のコンシステンシーを有する。このようなペースト状のシーラントまたは接着剤は、適当な装置を用いて接合部に塗布される。前記塗布に適した方法は、例えば、手動での適用で

50

あるか、または圧縮空気を用いて運転されるかまたは容器もしくはバケットから輸送ポンプまたは偏心ねじポンプを用いる、任意にアプリケーションロボットを用いる市販のカートリッジからの適用である。

【0085】

接合部は、接着剤またはシーラントの適用前に必要な場合には、前処理されうる。この種の前処理は、殊に物理的浄化法および／または化学的浄化法、例えば研磨、サンドブラスト、ブラシ掛けもしくは類似方法、または浄化剤もしくは溶剤での処理、または付着助剤、付着助剤溶液もしくはプライマーの施与を含む。

【0086】

接着剤を使用する場合、本発明による組成物は、一方の接合部もしくは他方の接合部に適用されるかまたは双方の接合部に適用される。その後、接合すべき部分は、接合され、そして接着剤は、硬化する。それぞれ、双方の接合部が確実に互いに接着されることを保証するために、前記接合部の接着は、調節された開放時間内で行なわれることに注目することができる。

【0087】

本発明のさらなる対象は、組成物の製造法であり、その際に a) ポリマー P および任意に一連の充填剤、チキソトロップ剤、可塑剤、酸化防止剤および UV 吸収剤からの少なくとも 1 つの化合物は、予め装入され、b) アミン成分および任意に一連の溶剤および付着助剤からの少なくとも 1 つの化合物は、添加され、および c) ホウ酸および／またはホウ酸エステルおよび任意にさらなる成分は、添加され、その際に前記成分は、均一に混合される。

【0088】

前記組成物が貯蔵性でありかつ c) ホウ酸を含む場合には、前記組成物は、有利には混入されず、かつ第 2 の成分の形で、任意にさらなる成分と混合されて準備される。

【0089】

しかし、アミンが潜在性アミンまたはカプセル化されたアミンである場合には、c) ホウ酸を含む、一成分系の貯蔵性の組成物を準備することも可能である。

【0090】

本発明による製造法のためには、使用される成分が全プロセス中に互いに混合されるかまたは運動したまま維持されることは、有利であると見なすことができる。それとは別に、使用される成分は、製造法の終結時に初めて互いに均一に混合されてもよい。混合装置として、このために当業者に公知の全ての装置が適しており、殊に静的混合装置、遊星型ミキサー、水平型乱流ミキサー (D r a i s 社)、遊星型ディスソルバーもしくはディスソルバー (P C L a b o r s y s t e m e 社)、強力ミキサーおよび／または押出機であることができる。

【0091】

前記組成物を製造するための本発明による方法は、非連続的に、例えば遊星型ミキサー中で実施されることができる。しかし、前記方法を連続的に運転することも可能であり、その際に、このために殊に押出機が適当であることが証明された。これに関連して、結合剤は、押出機中に供給され、および液状添加剤ならびに固体の添加剤が供給される。

【0092】

本発明のさらなる視点は、本発明による組成物中の、縮合触媒としてのホウ酸および／またはホウ酸エステルおよびアミン成分の使用である。これは、接着剤もしくはシーラントまたは被覆が好ましい。

【0093】

意外なことに、本発明による組成物は、公知技術水準と比較して、広い範囲により調節可能な開放時間を有し、かつ引続き極めて急速に硬化することが見い出された。更に、ホウ酸およびアミンを使用する場合に、本発明による組成物を周囲湿分とは無関係に硬化することが可能であり、このことは、殊により高い層厚の場合に好ましい。従って、本発明による組成物を準備することにより、課された課題は、完全に解決され得た。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】楔の形と日数との関連による完全硬化を示すグラフ。

【0095】

以下の実施例は、本発明の利点を明示する。

【実施例】

【0096】

実施例

シラン末端化されたポリウレタンプレポリマーの合成（SPUプレポリマー）

PPG 8000 600g（Accclaim（登録商標）8200、Bayer AG社）をイソホロンジイソシアネート28.34g（Vestanat IPDI, Evonik Industries AG社）と混合し、かつ95 に加熱する。次に、触媒150ppm（ジブチル錫ジラウレート、Air Products and Chemicals Inc.社）を攪拌しながら滴加する。1.5時間後、触媒110ppmを添加する。2時間後、NCO値（滴定により測定した）は、0.7%であり、アミノ基を含むトリアルコキシシラン0.103モル（N-ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、DN 1189、Evonik Industrie AG社）を添加する。15分後、ビニルトリメトキシシラン1質量%（Dynasylan VTMO、Evonik Industries AG社）を添加し、かつ徐々に室温へ冷却させる。澄明な無色の液体が得られる。

【0097】

潜在性ヘキシルアミンの合成

メチルイソブチルケトン20.0gをトルエン100ml中に溶解し、60～100で徐々にトルエン100ml中のヘキシルアミン20.2gの溶液を滴加し、12時間還流し、その際に、反応の際に生じる水を水分離器で分離する。次に、トルエンを留去する。褐色の低粘性の液体（34g）が得られる。

【0098】

SPUプレポリマーを用いるシーラントの製造および硬化

シーラントの組成：

成分	質量%	
Jayflex DIUP（Exxon Mobil Corp.）	15	
Socal U 1 S2（Solvay Chemicals GmbH社）	51	
Aerosil R202（Evonik Industries AG社）	2	
SPU Praepolymer	30	
Dynasylan 1146（Evonik Industries AG社）	1	
Dynasylan VTMO（Evonik Industries AG社）	1	

【0099】

前記成分を順次にSpeedmixerTMで毎分3540回転で90秒ごとに混合し、最後に、触媒を添加し、再び毎分3540回転で60秒間混合する。

【0100】

触媒

【表 1】

比較例 1	BNT-CAT 440 0.1 質量%(錫触媒)
比較例 2	BNT-CAT 440 0.2 質量%(錫触媒)
実施例 1	エタノール 1.8 質量%中に溶解したホウ酸 0.2 質量% ヘキシルアミン 0.2 質量%
実施例 2	エタノール 3.6 質量%中に溶解したホウ酸 0.4 質量% 潜在性ヘキシルアミン 0.2 質量%
実施例 3	エタノール 3.6 質量%中に溶解したホウ酸 0.4 質量% DBU 0.2 質量%
実施例 4	トリエチルホレート 0.4 質量%
実施例 5	トリエチルボレート 0.4 質量%、DBU 0.4 質量%

10

【0101】

前記シーラントを 23 および 50 %の相対空気湿度で 10 日間硬化し、試験体を打抜き、および引張強さを DIN 53504 により測定する。

【0102】

被膜形成時間を次のように測定した：

シーラント約 2 g を板上に約 1 cm の厚さで塗布し、かつ 23 および 50 %の相対湿度で貯蔵した。シーラント表面と木製スパチュラの端部との周期的な接触により、スパチュラの先端に付着する被膜が前記表面から引き上げられる時点を測定した。

20

【0103】

硬化速度を次のように測定した：

前記組成物を楔形の凹所を有するテフロン型の前記凹所中に塗布し、かつ木製スパチュラを用いて取り去った。23 および 50 %の相対空気湿度で 24 時間後、前記楔の薄手の端部から今や架橋した接着剤を、傾斜した楔形の凹所面で硬化していない接着剤の位置(すなわち、厚さ)が見出せるまで、テフロン型から注意深く取り除いた。こうして、前記寸法に基づいて、硬化層厚は、硬化速度に対する基準として算出される。

30

【0104】

結果

【表 2】

完全硬化(楔の長さ [cm])

日数	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
0	0	0	0	0	0	0	0
1	10,2	9,3	11	0	30	0	9,8
2	13,5	13	19,5	30		8	14,1
3	16,5	16,3	26,2			12,7	19
4	19,6	18,9	30			17,3	20,1
5	21,7	21,5				18	21,7
6	26,6	25,8				19,6	24,8
7	28,5	30				21,8	28,5
8	30					26,4	30
9						30	

40

【0105】

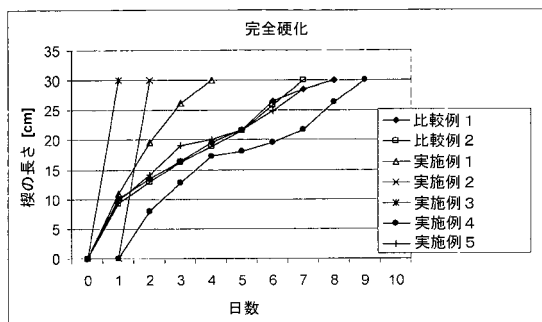
【表 3】

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
被膜形成時間 [分]	64	18	> 200	> 200	131	>200	78
楔の完全硬化 [日数]	8	7	4	2	1	9	9
伸び [%]	265	257	191	174	326	153	292
引張強さ [N/mm ²]	2,4	2,4	2,8	2,9	3,0	2,0	3,0
伸び 100%の 際の力 [N/mm ²]	1,6	1,6	1,9	2,0	1,8	1,5	2,0

10

20

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/070999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L101/10 C09D201/10 C09J201/10
ADD.

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)

C08L C09D C09J

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, 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 A	JP 2009 203470 A (KONISHI CO LTD) 10 September 2009 (2009-09-10) page 9, paragraph 35 page 11; example 4; table 2 -----	1-9, 12, 14, 15 10, 11, 13
A	JP 2 102267 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 13 April 1990 (1990-04-13) claim 1 -----	1-15
A	WO 2009/027124 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; SPYROU EMMANOUIL [DE]; KOSCHABEK RENE [DE];) 5 March 2009 (2009-03-05) page 13; examples -----	1-15
A	JP 2009 191119 A (KANEKA CORP) 27 August 2009 (2009-08-27) example 1 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2012

Date of mailing of the international search report

03/02/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/070999

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2009203470 A	10-09-2009	NONE	
JP 2102267 A	13-04-1990	JP 2102267 A JP 2631880 B2	13-04-1990 16-07-1997
WO 2009027124 A1	05-03-2009	CN 101372546 A DE 102007040246 A1 EP 2181162 A1 TW 200927817 A US 2011144226 A1 WO 2009027124 A1	25-02-2009 26-02-2009 05-05-2010 01-07-2009 16-06-2011 05-03-2009
JP 2009191119 A	27-08-2009	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/070999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08L101/10 C09D201/10 C09J201/10
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08L C09D C09J

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	JP 2009 203470 A (KONISHI CO LTD) 10. September 2009 (2009-09-10) Seite 9, Absatz 35 Seite 11; Beispiel 4; Tabelle 2 -----	1-9, 12, 14, 15 10, 11, 13
A	JP 2 102267 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 13. April 1990 (1990-04-13) Anspruch 1 -----	1-15
A	WO 2009/027124 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; SPYROU EMMANOUIL [DE]; KOSCHABEK RENE [DE];) 5. März 2009 (2009-03-05) Seite 13; Beispiele -----	1-15
A	JP 2009 191119 A (KANEKA CORP) 27. August 2009 (2009-08-27) Beispiel 1 -----	1-15

☐ 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 ausgeführt)

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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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

26. Januar 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Barrère, Matthieu

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/070999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2009203470	A	10-09-2009	KEINE	

JP 2102267	A	13-04-1990	JP 2102267 A	13-04-1990
			JP 2631880 B2	16-07-1997

WO 2009027124	A1	05-03-2009	CN 101372546 A	25-02-2009
			DE 102007040246 A1	26-02-2009
			EP 2181162 A1	05-05-2010
			TW 200927817 A	01-07-2009
			US 2011144226 A1	16-06-2011
			WO 2009027124 A1	05-03-2009

JP 2009191119	A	27-08-2009	KEINE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ズィモーネ クラブドーア

ドイツ連邦共和国 ローゼンハイム シュメラースュトラーセ 7

(72)発明者 ヨヘン メツガー

ドイツ連邦共和国 ラウタースハイム イム ハーファークーテン 2

(72)発明者 ブアクハート ヴァルター

ドイツ連邦共和国 ガーヒング トロストベアガー シュトラーセ 5

(72)発明者 ヘルムート マック

ドイツ連邦共和国 トラウンシュタイン アム ホルツベアク 6

Fターム(参考) 4H017 AA04 AB01 AB03 AB13 AB15 AC05 AC16 AC17

4J002 AA031 BG021 CF271 CH001 CK011 CK021 DE230 DJ010 DK006 EH090

EN017 EU097 EX030 EY016 FD156 FD157 GJ01 GJ02

4J038 CG001 DF001 DG001 GA15 HA476 JB01

4J040 DF001 EE001 EF001 GA31 HA326 HC01