(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2017-507233
(P2017-507233A)
(43)公表日　平成29年3月16日(2017.3.16)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08J 3/22	(2006.01)	C08J	3/22	CES	4F070
		C08J	3/22	CFH	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 17 頁）

(21)出願番号	特願2016-572895 (P2016-572895)
(86)(22)出願日	平成27年3月2日 (2015.3.2)
(85)翻訳文提出日	平成28年10月11日 (2016.10.11)
(86)国際出願番号	PCT/EP2015/054279
(87)国際公開番号	WO2015/132190
(87)国際公開日	平成27年9月11日 (2015.9.11)
(31)優先権主張番号	14305308.0
(32)優先日	平成26年3月4日 (2014.3.4)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　590001418
ダウ　コーニング　コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION
アメリカ合衆国　４８６８６－０９９４
ミシガン州　ミッドランド　ウェスト　サルツバーグ　ロード　２２００
(71)出願人　516265285
マルチベース・エスア
フランス・Ｆ－３８３８０・サン・ローラン・デュ・ポン・ゼッド・イ・シャルトリューズ－ギエ・（番地なし）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性ポリマーマスターバッチ

(57)【要約】
熱可塑性有機ポリマーを含む組成物の耐引っ掻き性を増大する方法及び耐引っ掻き性ポリマー組成物自体。
熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）を含む組成物の耐引っ掻き性を増大する方法であって、第一工程（Ｉ）で熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とを、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及びオルガノポリシロキサン（Ｂ）が液相である温度で混合反応させてマスターバッチを形成する工程であって、オルガノポリシロキサン（Ｂ）は熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と反応できる官能基を少なくとも１つ含有して、（Ａ）と（Ｂ）のコポリマーが前記混合反応間にマスターバッチ中に生成される、工程と、第二工程（ＩＩ）でこのマスターバッチを、熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）を含む組成物に混合する工程と、を含む方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）を含む組成物の耐引っ掻き性を増大する方法であって、第一工程（Ｉ）で熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とを、前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）が液相である温度で混合反応させてマスターバッチを形成する工程であって、前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）は前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と反応できる官能基を少なくとも１つ含有して、（Ａ）と（Ｂ）のコポリマーが前記混合反応中にマスターバッチ中に生成される、工程と、
第二工程（ＩＩ）で前記マスターバッチを、前記熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）を含む組成物に混合する工程と、を含む方法。
【請求項２】
前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）が主にＤ及び／又はＴ単位を含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）がアルケニル官能基を含有する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）がビニル末端ポリジメチルシロキサンである、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）が２００，０００～２，０００，０００ｇ／モルの数平均分子量を有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）がポリオレフィン、好ましくはポリプロピレンである、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記ポリオレフィンが１００～２０００の範囲のメルトフローインデックスを有する、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）及び前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）が類似の化学種である、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）が、前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）の１０～９０重量部対前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）の９０～１０重量部の割合で混合反応する、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）が実質的に他の成分の不存在下で混合反応する、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）が１８０℃～２５０℃の範囲の温度で溶融ブレンド装置中で混合反応する、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）が二軸スクリュー押出機中で混合反応する、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記マスターバッチ中に形成される（Ａ）と（Ｂ）の反応生成物の数平均分子量が、前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）の数平均分子量の少なくとも１．１倍、好ましくは前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）の数平均分子量の少なくとも１．３倍である、請求項１～

１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
工程（Ｉ）で製造される前記マスターバッチが、前記熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）と混合される前に、冷却され、ペレットに分割される、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
工程（Ｉ）で製造される前記マスターバッチが、前記マスターバッチの１～１０重量部対前記熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）の９９～９０重量部、好ましくは前記マスターバッチの１～５重量部対前記熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）の９９～９５重量部の割合で前記熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）と混合される、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）の９９～９０重量部と、
熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とをマスターバッチ形成のため熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及びオルガノポリシロキサン（Ｂ）が液相である温度で混合反応させて製造されるマスターバッチであって、前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）は前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と反応できる官能基を少なくとも１つ含有して、（Ａ）と（Ｂ）とのコポリマーが混合反応中にマスターバッチ中に生成される、マスターバッチの１～１０重量部とのブレンドを含む、耐引っ掻き性ポリマー組成物。
【請求項１７】
前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び別の熱可塑性ポリマー（Ｐ）両方がポリプロピレンである、請求項１６に記載の耐引っ掻き性ポリマー組成物。
【請求項１８】
熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とを、マスターバッチ形成のため熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及びオルガノポリシロキサン（Ｂ）が液相である温度で混合反応させて製造されるマスターバッチの、熱可塑性組成物用、好ましくはダッシュボードなどの自動車内装用途向けポリプロピレン組成物用の耐引っ掻き性改良剤としての使用であって、前記オルガノポリシロキサン（Ｂ）は、前記熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と反応できる官能基を少なくとも１つ含有して、（Ａ）と（Ｂ）とのコポリマーが前記混合反応中にマスターバッチ中に生成される、マスターバッチの使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、熱可塑性有機ポリマーを含む組成物の耐引っ掻き性を増大する方法に関する。本発明はまた、前記熱可塑性有機ポリマー組成物と、熱可塑性有機ポリマー中に分散するオルガノポリシロキサンを含むマスターバッチとのブレンドを含む耐引っ掻き性ポリマー組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
プラスチック製品は、家電市場だけでなく自動車での用途の拡大を見い出しつつある。それらの製品は外部又は外装に現れるため、使用初期だけでなく継続使用の間でも良好な美観を必要とする。プラスチックは、とても簡単に引っ掻かれ又損傷を簡単に受けることで知られている。引っ掻くとは、尖ったもの又は粗面なもので摩擦し、擦り又は引き裂くことにより、表面を役に立たなく、傷つけ又は傷跡をつけることを意味する。プラスチック部品の表面は、以下を含むいくつかの方法で視覚的に傷つけられる場合がある；（１）尖ったもので引っ掻き；（２）表面状態又は光沢を変える、研磨材で摩擦し又は傷つけることによる摩滅；又は（３）鈍いもので軽い引っ掻きの「ライティング効果（writing effect）」。引っ掻きは、素材がぎざぎざ、摺動力又は側方の力の下で延性破壊及び／又は脆性破壊を生じたときに引き起こされる。引っ掻きで、でこぼこした表面は不均一な光散乱かつ「引っ掻き白化性」を生じる。引っ掻き性能の改善方法には、粉砕されたポリマーの粗さを最小にし、及び引っ掻きの路肩を低くすることが挙げられ、光散乱及び引っ掻き

視認性の低下をもたらす。

【０００３】

全てのポリマーに簡単に引っ掻き傷がつくのではないが、いくつかは他よりもより傷つきやすい。自動車内装用途で成長の最も早いポリマーの１つである、ポリプロピレン（ＰＰ）は、簡単に引っ掻き傷をつけられるものである。自動車内装の美観がプラスチック内装トリム部品の表面形態に大きく依存することは知られているとおり、このことは欠点である。

【０００４】

諸技術が、耐引っ掻き性でかつ温和な感触である自動車内装表面を与えるために使用されてきた。高級車では、プラスチック部品は熱可塑性オレフィン（ＴＰＯ）外装、織物又は塗料で被覆される。この発想は安い車での価格を超えている。それら多くの消費者の車では、多数の解決策が内装プラスチック部品の品質を改善するために提案されている。それらには、耐引っ掻き性添加剤、例えばアルキルアミドなど、例としてエルカミド又はオレイン酸アミドの使用が挙げられ、それらは部品の射出成型中に移動可能で表面を覆い（「スリップ剤」）、部品の耐引っ掻き性及び柔らかな触感を与える。しかし、塗料やコーティング剤と比較してスリップ剤の表面品質と頑強性でかなりのギャップが存在し、自動車産業はまだ新しい解決策を求めている。

【０００５】

様々な熱可塑性樹脂中に分散された高分子量シロキサンポリマーを含有するシロキサンマスターバッチは、自動車の内装部品及び外装部品に、並びにラップトップコンピューター及び携帯電話ケースなどの消費者向けアプリケーションで、さらにはチューブ及びフィルム市場で首尾よく使用されてきた。シロキサンポリマーは溶融相の表面に移動し、小分子添加剤の添加剤滲出の悪影響なしに耐引っ掻き性及び損傷抵抗性を与える。

【０００６】

シロキサンマスターバッチはシロキサンを含有するマスターバッチである。マスターバッチは典型的にプラスチック又は他のポリマー用固体添加剤であり、それは所望の特性をこのプラスチック又は他のポリマーに付与するために使用される。マスターバッチは典型的に、加熱を含むプロセス中にキャリア樹脂にカプセル化された添加剤の濃縮混合物であり、その後冷却され粒状に切断される。これがポリマーに所望の特性を付与することができる。マスターバッチは典型的に周囲温度で固体状で、通常ペレット化された型である。シロキサンマスターバッチは典型的に最大５０％までの配合で様々な異なるプラスチックキャリア樹脂中のシロキサンポリマーの微粒分散体ペレットである。シロキサンマスターバッチは使いやすさのため固形で製造される。それらは典型的に、様々な熱可塑性プラスチック中に例えば５ミクロンの平均粒径で分散された２５～５０％のシロキサンポリマー（典型的に＞１５００万ｃＳｔ）を含有する。シロキサンは少なくとも１個のＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を含有する化合物である。ポリマーは繰返し単位を含有する化合物である。プラスチック若しくは有機熱可塑性材料又は熱可塑性有機ポリマーは、Ｃ－Ｃ結合に基づく熱可塑性特性を有するポリマーである。ポリシロキサン又はシリコーンとも呼ばれるシロキサンポリマーは繰返しのＳｉ－Ｏ－Ｓｉ単位を含有するポリマーである。オルガノポリシロキサン化合物は、その構成成分が有機部分を含有している置換基を有するポリシロキサンである。

【０００７】

最も一般的に使用されるシリコーンは、様々な粘度の直鎖状ＰＤＭＳ（ポリジメチルシロキサン）であり、その範囲は可能な一番短い鎖、例えば０．６５ｃＳｔの粘度を有するヘキサメチルジシロキサンから高重合度及び例えば10^6ｃＳｔを超える粘度、多くの場合シリコーンガムと呼ばれる、を有するポリマーまで及ぶ。ＰＤＭＳガムは通常およそ６００，０００ｃＳｔ又はそれ以上の粘度を有する流体である。

【０００８】

米国特許第５８４４０３１号は有機熱可塑性材料中にシリコーン組成物を分散する方法を記述する。その発明方法により製造された組成物は、有機熱可塑性物中のオルガノシリ

コーンの細かく、比較的均一な分散体である。オルガノシリコーン樹脂（ここで「ＭＱ」シリコーン樹脂を示すのに使われる「樹脂」）と主として直鎖状シリコーン流体とが最初に実質的均質に混合され、オルガノシリコーンアロイを形成する。有機熱可塑物とオルガノシリコーンアロイはその後所定の混合温度及びせん断で混合される。

【０００９】

米国特許第７８３８５８１号は車両の内装材料用ポリプロピレン樹脂組成物を開示し、この組成物は３０～７０重量％のエチレン／プロピレンブロックコポリマー、１０～３０重量％のエチレン／［アルファ］－オレフィンコポリマーゴム、１～１０％のスチレン系ポリマーゴム、２～８％のポリプロピレン－シリコーンゴムマスターバッチ、１～７％のマグネシウム化合物及び１０～４０％の無機充填剤を含む。

【００１０】

米国特許第６６０２９５３号は、良好な剥離性及び摺動性、耐溶剤性並びに熱安定性を与えるためシリコーングラフトポリエチレンを含有する成形用途用ポリオキシメチレン樹脂組成物を開示する。

【００１１】

国際公開第２０１１／０８３０４４（Ａ）号は、ポリオレフィン中にフリーラジカルサイトを生成できる手段の存在下でポリオレフィンとポリオルガノシロキサンとの反応を含む、ポリオレフィン上にシリコーンをグラフトさせる方法を開示する、ここで前記ポリオルガノシロキサンは少なくとも１個の式－Ｘ－ＣＨ＝ＣＨ－Ｒ”（式中、Ｘは、－ＣＨ＝ＣＨ－結合に関して電子求引効果を有する及び／又は芳香族環若しくは別のオレフィン性二重結合若しくはアセチレン性不飽和を含有する二価有機結合を表し、Ｒ”は水素又は－ＣＨ＝ＣＨ－結合に関して電子求引効果を有する基を表す）の不飽和基を含有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１２】

【特許文献１】米国特許第５８４４０３１号
【特許文献２】米国特許第７８３８５８１号
【特許文献３】米国特許第６６０２９５３号
【特許文献４】国際公開第２０１１／０８３０４４（Ａ）号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

熱可塑性有機ポリマーを含む組成物の耐引っ掻き性を増大する方法及び耐引っ掻き性ポリマー組成物

【課題を解決するための手段】

【００１４】

熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）を含む組成物の耐引っ掻き性を増大する本発明の方法は、第一工程（Ｉ）で熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とを、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及びオルガノポリシロキサン（Ｂ）が液相である温度で混合反応させてマスターバッチを形成する工程であって、オルガノポリシロキサン（Ｂ）は熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と反応できる官能基を少なくとも１つ含有して、（Ａ）と（Ｂ）のコポリマーが混合反応中にマスターバッチ中に生成される、工程と、第二工程（ＩＩ）でマスターバッチを、熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）を含む組成物に混合する工程と、を含む。

【００１５】

本発明は、熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）、並びに熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とを、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及びオルガノポリシロキサン（Ｂ）が液相である温度で混合反応させて得られるマスターバッチであって、オルガノポリシロキサン（Ｂ）は熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と反応できる官能基を少なくとも１つ含有して、（Ａ）と（Ｂ）とのコポリマーが混合反応中にマスターバッチ中に生成される

、マスターバッチを含有する耐引っ掻き性ポリマー組成物を製造することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）は時にはポリマーマトリックスと呼ばれる。
【００１７】
マスターバッチはこのマトリックスに、通常限られた量で組み入れられる。
【００１８】
熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）は、マスターバッチの形成に使用された熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と同じ性質のものでよく、又は異なっていてもよい。相溶性を確実にするため、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び（Ｐ）は同じ又は類似の性質のものであるのが好ましいことである。
【００１９】
本発明の他の態様によれば、耐引っ掻き性ポリマー組成物は、熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）の９９～９０重量部と、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とをマスターバッチ形成のため熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及びオルガノポリシロキサン（Ｂ）が液相である温度で混合反応させて製造されるマスターバッチであって、オルガノポリシロキサン（Ｂ）は熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と反応できる官能基を少なくとも１つ含有して、（Ａ）と（Ｂ）とのコポリマーが混合反応中にマスターバッチ中に生成される、マスターバッチの１～１０重量部とのブレンドを含む。
【００２０】
熱可塑性有機ポリマー（Ａ）は例としてポリオレフィン、例えばポリプロピレンなどであり得る。ポリプロピレンによって、ポリプロピレンホモポリマー又はプロピレン単位を含むコポリマーを意味する。存在するならば、コポリマーは例えばエチレン単位に基づくポリエチレンであり得る。好ましくはポリプロピレンコポリマーは少なくとも５０モル％のプロピレン単位、より好ましくは少なくとも９０モル％のプロピレン単位を含む。ポリプロピレンは、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８により２３０℃の温度かつ２．１６ｋｇの負荷荷重で測定された、１０～２０００ｇ／１０分のメルトフローインデックスを有することができる。
【００２１】
熱可塑性有機ポリマー（Ａ）は、あるいはポリエチレン又はエチレンとプロピレンのコポリマー（５０モル％未満のプロピレン単位と５０モル%を超えるエチレン単位を含む）であり得る。他の好ましい実施形態では、熱可塑性有機ポリマーは９０モル％未満のプロピレン単位及び１０モル％を超えるエチレン単位を含む。
【００２２】
発明者らは、マスターバッチ内で、高メルトフローインデックス、例えば少なくとも１００ｇ／１０分のメルトフローインデックス、のポリオレフィンの使用が、低メルトフローインデックスのポリオレフィンと較べて耐引っ掻き性の高い究極のポリマー組成物をもたらすことを見出した。かかる高メルトフローポリオレフィンは一般に低分子量である。
【００２３】
発明者らはまた、マスターバッチ中に狭い分子量分布のポリオレフィンの使用が、耐引っ掻き性の高い究極のポリマー組成物を与えることができることも見出した。
【００２４】
熱可塑性有機ポリマーと反応できる、オルガノポリシロキサン（Ｂ）の官能基は、反応性官能基と呼ぶことができる。この反応性官能基は末端基に存在することができる。他の実施形態では、反応性官能基は側鎖基に存在する。別の実施形態では、反応性官能基は末端及び側鎖基に存在する。
【００２５】
反応性官能基は、例えば以下の基：アルケニル、Ｓｉ－Ｈ、アミノの少なくとも１個を含有することができる。
【００２６】

反応性官能基がアルケニル官能基であるなら、オルガノポリシロキサン（Ｂ）は例えばビニル基、あるいはヘキセニル若しくはアリル基などの他のアルケニル基を含有してもよい。アルケニル基はオルガノポリシロキサン（Ｂ）の側鎖基及び／又は末端基であり得る。

【００２７】

オルガノポリシロキサン（Ｂ）の反応性官能基はあるいはＳｉ－Ｈ官能基であり得る。オルガノポリシロキサン（Ｂ）は、シロキサン鎖のケイ素原子につり下がる水素原子及び／又は末端ケイ素原子に結合した水素原子を含有することができる。

【００２８】

オルガノポリシロキサン（Ｂ）の反応性官能基はあるいはアミノ官能基でもよい。アミノ官能基は例えばアミノアルキル基である有機基Ｒに存在することができる。アミノアルキル基は例えば式Ｒ’－（ＮＨ－Ａ’）$_q$－ＮＨ－Ａ－（式中、Ａ及びＡ’はそれぞれ独立して、１～６個の炭素原子を有し、任意にエーテル結合を含有する直鎖状又は分岐状アルキレン基である；ｑ＝０～４；Ｒ’は水素又は１～４個の炭素原子を有するアルキル若しくはヒドロキシアルキル基である）であり得る。最も好ましくは、Ｒ’が水素であり；ｑ＝０又は１；Ａ及びＡ’（存在すれば）それぞれが２～４個の炭素原子を含有する。好ましいアミノアルキル基の例として、－（CH_2）$_3$$NH_2$、－（$CH_2$）$_4$$NH_2$、－（$CH_2$）$_3$NH（$CH_2$）$_2$$NH_2$、－$CH_2$CH（$CH_3$）$CH_2$NH（$CH_2$）$_2$$NH_2$、

－（CH_2）$_3$NHCH_2CH_2NH（CH_2）$_2$$NH_2$、－$CH_2$CH（$CH_3$）C$H_2$NH（$CH_2$）$_3$$NH_2$、

－（CH_2）$_3$NH（CH_2）$_4$$NH_2$、及び－（$CH_2$）$_3$O（$CH_2$）$_2$$NH_2$が挙げられる。アミノアルキル基はオルガノポリシロキサン（Ｂ）の側鎖基及び／又は末端基でもよい。

【００２９】

オルガノポリシロキサン（Ｂ）は、式$R_3SiO_{1/2}$のＭ単位及び／又は式$R_2SiO_{2/2}$のＤ単位及び／又は式$RSiO_{3/2}$のＴ単位及び／又は式$SiO_{4/2}$のＱ単位（式中、各Ｒは有機基又はケイ素結合水素原子を表す）から選択されるシロキサン単位を含んでいてもよい。オルガノポリシロキサン（Ｂ）で官能基以外の有機基Ｒは、例として１～６個の炭素原子を有するアルキル基例えばメチル若しくはエチル基など及び／又は６～１０個の炭素原子を有するアリール基例えばフェニル基などでもよい。この単位が１つを超えるＲを有するならば、各Ｒは同じでも異なっていてもよい。

【００３０】

オルガノポリシロキサン（Ｂ）は主にＤ及び／又はＴ単位を含むことができるが、通常末端Ｍ単位を含有することになる。「主に」とは５０モル％を超える単位を含有することを意味する。オルガノポリシロキサン（Ｂ）は、例えば少なくとも９５モル％のＤ単位、任意に少なくとも９９モル％のＤ単位を含むポリジオルガノシロキサンであり得る。適するポリジオルガノシロキサンの１つの例はビニル末端ポリジメチルシロキサンである。

【００３１】

いくつかの実施形態でのオルガノポリシロキサン（Ｂ）は、１００，０００ｇ／モルを超える数平均分子量のような高分子量を有する。オルガノポリシロキサン（Ｂ）は、例えば２００，０００ｇ／モルを超えるＭｎ、例えば２００，０００～２，０００，０００ｇ／モルのＭｎを有することができる。発明者らは、高分子量のオルガノポリシロキサン（Ｂ）、具体的には２００，０００ｇ／モルを超えるＭｎのオルガノポリシロキサンのマスターバッチでの使用が、より低い分子量のオルガノポリシロキサンと比べて、耐引っ掻き性の高い究極のポリマー組成物をもたらし得ることを見出した。

【００３２】

マスターバッチを形成する際、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とを、通常熱可塑性有機ポリマー（Ａ）１０～９０重量部対オルガノポリシロキサン（Ｂ）９０～１０重量部、例えば熱可塑性有機ポリマー３０～７０重量部対オルガノポ

リシロキサン（Ｂ）７０～３０の範囲の割合で混合反応させる。熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とを、実質的に他の成分の不存在下（他の成分が２重量％未満である）で混合反応させてもよい。しかしながら、安定化成分は、例えば「Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０」の商標で販売されているような酸化防止剤で最大１重量％存在してもよい。安定化成分は、代わりに又は追加して最大１％のシラノール処理シリカ（ポリプロピレンなどの熱可塑性有機ポリマーに濃縮物として組み入れられ得る）を含むことができる。

【００３３】

熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とを、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及びオルガノポリシロキサン（Ｂ）が液相である温度で混合反応させて、マスターバッチを形成する。熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とは、例えば１８０℃～２５０℃の範囲の温度で溶融ブレンド装置で混合することができる。

【００３４】

適する溶融ブレンド装置の１つの例が二軸スクリュー押出機である。４０を超える長さ／直径（Ｌ／Ｄ）比を有する二軸スクリュー押出機が特に適していることがある。熱可塑性有機ポリマー（Ａ）は、熱可塑性有機ポリマーを溶融するに十分高い温度で運転される同方向二軸スクリュー押出機の主供給口に導入することができる。オルガノポリシロキサン（Ｂ）は、例えばギアポンプを使用して既に溶融された熱可塑性有機ポリマー相に加えることができる。押出機中の液相反応剤の滞留時間は、例えば３０～２４０秒、任意に５０～１５０秒であり得る。

【００３５】

あるいは、溶融ブレンド装置は、高温で添加剤を熱可塑性樹脂（「樹脂」は通常ポリマーマトリックスを示す）に混合するための従来からの手段のいずれかでもよい。例えば、２つの成分は、二軸スクリュー押出機、バンバリー混合器、２本ロール混練機、単軸スクリュー押出機（混合ヘッドを有するか有しないかのいずれか）で、ブレンドされ得る。

【００３６】

混合反応は、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）の反応生成物（始動時のオルガノポリシロキサン（Ｂ）よりも高い分子量を有する）を製造する。マスターバッチ中に生成される（Ａ）と（Ｂ）の反応生成物の数平均分子量は、通常オルガノポリシロキサン（Ｂ）の数平均分子量の少なくとも１．１倍であり、多くの場合オルガノポリシロキサン（Ｂ）の数平均分子量の少なくとも１．３倍である。

【００３７】

１８０℃～２５０℃の範囲の温度での溶融ブレンド装置中での混合反応は、大体、反応を促進する任意の触媒を要せずにオルガノポリシロキサン（Ｂ）と熱可塑性有機ポリマー（Ａ）の間で十分な反応を生じさせる。とはいえ、混合反応は、触媒、例えば有機過酸化物又はアゾ化合物などのポリオレフィン中にフリーラジカルサイトを発生することができる化合物、の存在下で行ってもよい。

【００３８】

このように製造されるマスターバッチは、熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）と混合されて、マスターバッチ中よりも低い濃度のオルガノポリシロキサンを有する耐引っ掻き性ポリマー組成物を生成する。マスターバッチは、熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）に混合される前に、簡便に冷却され、ペレットに分割することができる。例えば、マスターバッチを形成する混合反応が押出機で行われるなら、マスターバッチは水浴中に押し出して冷却し、その後ペレットに分割される。

【００３９】

熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）は、例えばポリプロピレンなどのポリオレフィン又はプロピレンエチレンコポリマーなどのプロピレンコポリマーでもよい。熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）は、例えば熱可塑性有機ポリマー（Ａ）の類似の化学種のものでもよい。熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）は、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）と同一でも、熱可塑性有機ポリマー

（Ａ）と化学的に同じでもよく；例えば、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）両方がポリプロピレンであるが、任意に異なる分子量及び異なるメルトフローインデックスのものでもよい。あるいは、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）及び熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）は類似の化学種であるが、同じではない場合がある；例えば、熱可塑性有機ポリマー（Ａ）は、プロピレンエチレンコポリマーである熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）を有するポリプロピレンでもよい。

【００４０】

マスターバッチは大体熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）に少量で組み入れられる。例えば、マスターバッチは、マスターバッチ１～１０重量部対熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）９９～９０重量部、好ましくはマスターバッチ１～５重量部対熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）９９～９５重量部の割合で、熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）と混合される。

【００４１】

耐引っ掻き性ポリマー組成物は添加剤を含有することができる。それら添加剤には、充填剤、例えばタルク、炭酸カルシウム、カオリン又はケイ灰石を含むことができる。添加剤には、顔料例えばカーボンブラック又は酸化チタンを含むことができる。添加剤には、酸化防止剤及び／又は紫外線安定剤等の添加剤を含むことができる。かかる添加剤は、熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）と、それがマスターバッチと混合する前か混合した後のいずれかに、混合されても、又はマスターバッチに組み入れられてもよい。

【００４２】

適する充填剤の例は、鉱物繊維充填剤、例えば商標「Ｈｙｐｅｒｆｏｒｍ　ＨＰＮ－６８Ｌ」の下で核形成剤としてＭｉｌｌｉｋｅｎ，Ｉｎｃ．により販売される合成鉱物系繊維などである。発明者らは、ポリプロピレン組成物中に１～３重量％の本発明のシリコーンマスターバッチと０．１～２重量％の「Ｈｙｐｅｒｆｏｒｍ　ＨＰＮ－６８Ｌ」との組み合わせが優れた表面特性とともに高い耐引っ掻き性を有する成形物を形成することを見出した。シリコーンマスターバッチ及び合成鉱物系繊維充填剤が相乗的に耐引っ掻き性の改善に作用すると思われる。ポリプロピレン組成物中に１．５重量％のシリコーンマスターバッチと０．２重量％の「Ｈｙｐｅｒｆｏｒｍ　ＨＰＲ－８０３ｉ」との組み合わせが、シリコーンマスターバッチを含まずに０．２重量％の「Ｈｙｐｅｒｆｏｒｍ　ＨＰＮ－６８Ｌ」の組み入れに同等若しくはより良好な耐引っ掻き性を、又はＨｙｐｅｒｆｏｒｍ　ＨＰＮ－６８Ｌを含まずに１．５重量％のシリコーンマスターバッチの組み入れより良好な耐引っ掻き性を与える。シリコーンマスターバッチは、他の核形成剤とともに使用されるときもまた非常に効果的である。

【００４３】

発明者らは、本発明により生成されるポリマー組成物がプラスチックマトリックスの熱機械的特性を害することなく低レベルの添加剤で高い耐引っ掻き性仕上げを達成できることを見出した。

【００４４】

熱可塑性有機ポリマー（Ａ）とオルガノポリシロキサン（Ｂ）とが混合反応されている、本発明のマスターバッチは、他の熱可塑性有機ポリマー（Ｐ）に組み入れられると、熱可塑性有機ポリマーとオルガノポリシロキサンの同じレベルのブレンド（混合反応されていない）の組み入れにより達成できるよりも高い耐引っ掻き性を達成する。

【００４５】

また、本発明の耐引っ掻き性ポリマー組成物は、応力白化への耐性増加を示すことが観察されている。

【００４６】

本発明の耐引っ掻き性ポリマー組成物は、耐引っ掻き性熱可塑性ポリマー組成物、特にポリプロピレン組成物などの熱可塑性ポリオレフィン組成物、を必要とする用途の全てに大体適している。かかる用途には、自動車内装用途例えばダッシュボード、ファシア、ハンドル及びその他の内装トリム等が挙げられる。用途にはまた、家庭用電気・電子機器例えばラップトップ及び携帯電話等が挙げられる。

【００４７】
本発明は、以下の実施例により例示され、部及び百分率は重量に基づく。実施例は添付図面（図１は実施例１３～１８で得られた耐引っ掻き性結果を示すグラフである）を参照して記述されている。
実施例１～１２
【００４８】
シリコーンマスターバッチのポリマーマトリックスとしてメルトフローインデックス１２（２３０℃／２．１６ｋｇ）のポリプロピレンホモポリマーのペレットを、同方向二軸スクリュー押出機に導入した。いくつかの実施例では、ポリプロピレンは安定剤として、ＭＦＩ１２ポリプロピレンホモポリマー中の短鎖シラノールキャップ化シロキサンで処理されたｃａｂ－Ｏ－ｓｉｌ（商標）シリカ２５％の濃縮物を含有した。表１に示されるように、他の実施例ではポリプロピレンは安定剤としてＩｒｇａｎｏｘ１０１０酸化防止剤を含有し、別の実施例では安定剤を含有しなかった。その後、シリコーンガム（Ｍｎ３４３，６００かつＭｗ６４９，９００のビニル末端ポリジメチルシロキサン）を、ギアポンプを使用して既に溶融しているポリプロピレン相に加えた。全ての組成物について、ポリオルガノシロキサン対ポリプロピレンマトリックスの比は５０：５０である。
【００４９】
全ての成分を、４８のＬ／Ｄ比及び４５ｍｍのスクリュー直径を有する二軸スクリュー押出機内で混合した。平均スクリュー温度は、全ての成分をポリプロピレン中に細かく分散されるように設計された具体的なスクリュープロファイルを有し、２１５℃であった。実施例は、表１に示されるように、様々なスクリュー速度及び主動力アンペア数（エネルギー出力は主動力アンペア数で変化する）を使用した。スクリュー速度及び主動力アンペア数により、溶融物の滞留時間は５０～１５０秒で変化した。混合物を水浴で室温に冷却し、ペレット化した。
【００５０】
マスターバッチ生成物のシリコーン成分の分子量情報を得るために、ペレットを還流下キシレンで抽出した。実質的に全ての生成物は溶解した。溶液を周囲温度（２５℃）に冷却した。ポリプロピレン及びポリプロピレンに富んだ反応生成物は沈殿し、一方ポリシロキサン及びポリシロキサンに富んだ反応生成物は溶液中に残存した。キシレン溶液中に残存する生成物をゲル透過クロマトグラフィーで分析しマスターバッチのシリコーン成分の分子量情報（数平均分子量Ｍｎと重量平均分子量Ｍｗと分子量分布ＭＷＤ＝Ｍｗ／Ｍｎ）を得た。全てのデータを表１にまとめた。
【００５１】
【表１】

［表１］

実施例	スクリュー速度	エネルギー出力	シリカ	Irganox 1010	Mn	Mw	MWD	供給量
	rpm	A	%	%	g／モル	g／モル		Kg／h
1	250	85	1.5	0	388600	747100	1.92	80
2	250	45	1.5	0	461900	893300	1.95	40
3	550	85	1.5	0	498500	1173000	2.35	100
4	350	55	1.5	0	437900	1003000	2.29	60
5	550	45	1.5	0	550700	1518000	2.76	50
6	250	85	0	0	364600	706500	1.95	100
7	550	85	0	0	285300	1097000	4.25	100
8	350	55	0	0	484100	1002000	2.07	60
9	550	45	0	0	476400	1436000	3.01	50
10	250	85	0	0.5	375300	666300	1.78	80
11	250	45	0	0	372200	879800	2.36	40
12	550	45	0	0.5	379200	728500	1.92	50
シリコーン反応剤	－	－	－	－	343600	649900	1.89	－

【００５２】
実施例１～１２から、記述された条件下で二軸スクリュー押出機内の溶融物中で混合反応がオルガノポリシロキサン成分の分子量の増加をもたらし、ビニル末端ポリジメチルシロキサンとポリプロピレンが反応してビニル末端ポリジメチルシロキサンとポリプロピレンとのあるコポリマーを製造することがわかる。
実施例１３～１８
【００５３】
シリコーンマスターバッチを、実施例１～１２で使用されたシリコーン及びポリプロピレンから、実施例１０及び１～５に記述されたプロセス条件を使用して製造した。各マスターバッチのシリコーン成分のＭｎを測定し、下記の表３に示す。表３は、異なるプロセス条件のそれぞれが実質的に分子量を増加させたことを示す。
【００５４】
６７．３％のＭＦＩ３０～３５（２３０℃／２．１６ｋｇ）のポリプロピレン／エチレンコポリマー、２０％のタルク（Ｄ５０ｓ＝１μ）、７％の低密度ポリエチレン（曲げ弾性率＝１０ＭＰａ）、０．３％の亜リン酸エステル系酸化防止剤、０．４％の耐紫外線システムとして作用するＨＡＬＳ（ヒンダードアミン）、２％のカーボンブラックマスターバッチ（ポリプロピレン中４０％）を含有する自動車内装用途向けの典型的なポリプロピレンコンパウンドを、同方向二軸スクリュー押出機（Ｌ／Ｄ－４８、Ｄ＝４５ｍｍ、０～５５０ｒｐｍと変わるスクリュー速度、最大温度３５０℃）で製造した。実施例１３～１８のそれぞれ３％のシリコーンマスターバッチを組み入れた。コンパウンドプロセスの間、押出機を２２４ｎＭのトルク、３０Ａのモーター動力；２０～２５バールの圧力ヘッド、２０～３０バールのダイ圧力で動くように設定した。シリコーンマスターバッチを３％で、ポリプロピレンペレットが十分溶融され、他の添加剤全てが十分に混合されたとき、スクリューに加え、ブレンドは６０～１００ｓ間混合させた。溶融物をダイカットし、水浴で室温に冷却し、ペレット化した。
【００５５】
比較試験Ｃ１では、従来のシリコーンマスターバッチを、実施例１～１２で使用されたシリコーン及びポリプロピレンから激しくない混合条件下で製造し、上記自動車内装用途向け典型的なポリプロピレンコンパウンドの製造中にスクリューへ３％加えた。
【００５６】
実施例１３～１８で製造されたポリプロピレンコンパウンドペレットを、機械的特性を測定するためのバー及び耐引っ掻き性を測定するためのプラークに成形した。サンプルバーを、ＡＸＩＣＯＭ　Ｂ金型を有するＤＥＭＡＧ　Ｅｒｇｏｔｅｃｈ　８０－３１０射出成型機で製造した。しぼ面（ＰＳＡしぼＰ１００、Ｒｅｎａｕｌｔしぼ２１３３６）を有するプラークを、ＢＩＬＬＯＮ　１４０　ＨＥＲＣＵＬＥ射出成型機でＰＡ金型を使用して製造した。サンプルバー及び審美的プラークを製造するための主な射出成型パラメーターを表２に記載する。
【００５７】
【表２】

［表２］

射出成型パラメーター		DEMAG ERGOTECH 80−310	Billion 140 HERCULE
サンプル	単位	サンプルバー	PASプラーク
T	℃	200	220
射出速度	cm^3／s	7	30
ポスト圧力	バール	9	50
金型温度	℃	40	40

【００５８】
上記製造されたサンプルバーの曲げ弾性率をＩＳＯ１７８規格（室温２５℃で）に従い

測定し、一方ノッチ付シャルピー衝撃をＩＳＯ１７９規格（室温で）に従い測定した。その結果を表３に示す。

【００５９】

上記製造されたプラークを、Ｖｏｌｋｓｗａｇｅｎ　ＰＶ３９５２規格試験を使用して引っ掻き試験（刻印工具を既定の加圧力で試験表面上を引っ張り、引っ掻き試験から生じた色変化Ｌを分光光度計により測定した）をした。より低いＬ成績は、１．５未満の成績が満足とされるため、改善された耐引っ掻き性を示す。それら結果を表３に示す。

【００６０】

【表３】

［表３］

実施例	シリコーンMn	曲げ弾性率	ノッチ付シャルピー衝撃	耐引っ掻き性 ΔＬ
	g／モル	mPa	kJ／m^2	
	シリコーンマスターバッチなし	2162	10	4.26
C1	329400	2161	12	0.65
13	411800	2177	10.9	0.45
14	391400	2116	11.8	0.53
15	417800	2225	11.2	0.47
16	393000	2190	11.3	0.52
17	373200	2212	13.2	0.51
18	452200	2219	10.8	0.33

【００６１】

表３に記載された結果を図表で図１に示す。ある実験変動があるが、数平均分子量が増加するとＬは減少する（耐引っ掻き性は増大する）こと及びコンパウンドの機械的特性（曲げ弾性率、ノッチ付シャルピー衝撃）は耐引っ掻き性添加剤の添加により大きく影響されないことがわかる。シリコーン添加剤の添加がないことを除いて、ポリプロピレン自動車内装用組成物で製造されたコンパウンドの耐引っ掻き性はシリーズの最低（４．２６）であった。

【００６２】

シリコーンマスターバッチを含有するポリプロピレン自動車内装用組成物全てが１．５よりずっと低いＬ値であり、シリコーンマスターバッチが良好な耐引っ掻き性添加剤であることを示した。本発明により製造されたシリコーンマスターバッチを含有するポリプロピレン自動車内装用組成物が、従来のシリコーンマスターバッチを含有するＣ１組成物より改善された耐引っ掻き性（より低いＬ）を有した。耐引っ掻き性はオルガノポリシロキサン成分の分子量の増加で改善され、オルガノポリシロキサンとポリプロピレンとの反応（混合中にコポリマーを製造するため）の増大が改善された耐引っ掻き性をもたらすことを示した。

実施例１９～２４

【００６３】

メルトフローインデックス１２、１５、４０、４００、８００及び１，２００（２３０℃／２．１６ｋｇ）の異なるポリプロピレンホモポリマーのペレットを、シリコーンマスターバッチのポリマーマトリックスとして、２４のＬ／Ｄ比を有するＰＲＩＳＭ　２４　ＴＳＥ　ＨＣ二軸スクリュー押出機に導入した。メルトフローインデックス４０以上のポリプロピレンホモポリマーは「Ｂｏｒｆｌｏｗ」（商標）ポリマーであった。実施例１に記載されたシリコーンガムを、既に溶融されたポリプロピレン相にギアポンプを使用して加えた。全ての組成物に関して、シリコーンガムとポリプロピレンマトリックスの比は５０：５０であった。平均スクリュー温度は、全ての成分をポリプロピレンに細かく分散するように設計された具体的スクリュープロファイルを有し、２００～２３０℃であった。混合トルクを１つのポリプロピレングレードから他のグレードへ一定に維持されて、同様のシリコーンガム分散をもたらした。押出製造されたマスターバッチ組成物は、水浴で室

温に冷却され、ペレット化された。

【００６４】

実施例２１～２６で製造されたシリコーンマスターバッチそれぞれ３％を、同方向二軸スクリュー押出機（Ｌ／Ｄ－４８、Ｄ＝４５ｍｍ、０～５５０ｒｐｍに変動するスクリュー速度、最大温度３５０℃）の実施例１３～１９に記載された自動車内装用途向けポリプロピレンコンパウンド中に組み入れた。コンパウンドプロセスの間、押出機をトルク２２４ｎＭ、モーター力３０Ａ；２０～２５バールの圧力ヘッド、２０～３０バールのダイ圧力に設定した。シリコーンマスターバッチを、ポリプロピレンペレットが十分に溶融され、他の添加剤全てを十分に混合されたとき、スクリューに添加した。ブレンドをさらに６０～１００ｓ間混合させた。押出後溶融物をダイカットし、水浴で室温に冷却し、ペレット化した。

【００６５】

Ｒｅｎａｕｌｔ２１３６３しぼ又はＰＳＡ　Ｐ１００しぼを使用して模様づけられたプラークを実施例１３～１９に記載されたように製造し、その後Ｖｏｌｋｓｗａｇｅｎ　ＰＶ３９５２規格試験を使用して引っ掻き試験をした。下記表４はマスターバッチを製造するためキャリアとして使用されたポリプロピレンのメルトフローインデックスの関数として得られたＬを示す。

【００６６】

【表４】

［表４］

実施例	ポリプロピレン供給源	MFI230℃／2．16kg	ΔL Renault21363 しぼ	ΔL PSA P100 しぼ
19		12	3．05	3．58
20		15	3．14	3．40
21		40	3．30	3．95
22	Borflow FB504	400	0．735	0．61
23	Borflow FB508	800	0．587	0．46
24	Borflow FB512	1200	0．678	0．375

【００６７】

表４から、メルトフローインデックス１００を超えるポリプロピレンを使用して製造されたシリコーンマスターバッチは特に耐引っ掻き性を増大させることに効果的であることがわかる。一般に、ＭＦＩが高いほど、分子量は低い。発明者らは、高ＭＦＩポリプロピレンが、多分ポリプロピレンマトリックスとより相溶性である、短鎖シロキサンブロックを含有するポリプロピレンオルガノポリシロキサンコポリマーを生成できると考える。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/054279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L23/02 C08L23/08 C08L23/10 C08L51/00 C08L51/06
C08L83/10
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 C08G

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 153 975 A2 (DOW CORNING TORAY SILICONE [JP] DOW CORNING TORAY CO LTD [JP]) 14 November 2001 (2001-11-14) page 2, paragraph 3-5 page 4, paragraph 11-15 page 6, paragraph 31-32 examples 1-4; table 1	1-18
X Y	WO 02/051934 A1 (SAMSUNG GENERAL CHEMICALS CO [KR]; KIM SOK-WON [KR]; KIM YOUNG-WON [KR]) 4 July 2002 (2002-07-04) page 1, lines 7-10 page 2, lines 4-38 examples 1-5; table 1	16-18 1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
4 June 2015	10/06/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Denis, Cécile

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/054279

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 708 085 A (HAUENSTEIN DALE EARL [US] ET AL) 13 January 1998 (1998-01-13)	16
Y	column 1, lines 15-25, 40-46 column 2, lines 32-46, 56-65 column 3, lines 13-22 column 4, lines 24-39 example 1; compound silicone D -----	1-15
X	WO 2011/083043 A1 (DOW CORNING [US]; DOW CORNING TORAY CO LTD [JP]; BACKER MICHAEL [BE];) 14 July 2011 (2011-07-14) page 2, paragraph 7 page 11, paragraph 34 page 14, lines 24-29 page 16, paragraph 53 page 17, paragraph 56 page 19, paragraph 64 - page 20, paragraph 65 example 1 -----	1-3,5-18

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/054279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1153975 A2	14-11-2001	EP 1153975 A2	14-11-2001
		JP 4454784 B2	21-04-2010
		JP 2001302927 A	31-10-2001
		US 2002040101 A1	04-04-2002
WO 02051934 A1	04-07-2002	AT 305490 T	15-10-2005
		CN 1479766 A	03-03-2004
		DE 60022915 T2	29-06-2006
		EP 1362080 A1	19-11-2003
		JP 3861057 B2	20-12-2006
		JP 2004517167 A	10-06-2004
		US 2004072936 A1	15-04-2004
		WO 02051934 A1	04-07-2002
US 5708085 A	13-01-1998	DE 69728941 D1	09-06-2004
		DE 69728941 T2	31-03-2005
		EP 0826727 A1	04-03-1998
		ES 2218644 T3	16-11-2004
		JP H10120836 A	12-05-1998
		TW 452587 B	01-09-2001
		US 5708085 A	13-01-1998
WO 2011083043 A1	14-07-2011	CA 2785586 A1	14-07-2011
		CN 102712707 A	03-10-2012
		EP 2521742 A1	14-11-2012
		JP 2013516530 A	13-05-2013
		KR 20120125621 A	16-11-2012
		US 2012283388 A1	08-11-2012
		WO 2011083043 A1	14-07-2011

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,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(71)出願人 516265296
マルチベース・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国・オハイオ・４４３２１・コプリー・コプリー・ロード・３８３５・コプリー・サイト
(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
(74)代理人 100133400
弁理士 阿部 達彦
(72)発明者 オレリー・アリゴニ
フランス・Ｆ－３８３８０・イゼール・サン・ローラン・デュ・ポン・アヴニュ・ジャン・ジョレス・（番地なし）
(72)発明者 ステファーヌ・コルネリ
ベルギー・Ｂ－７１７０・マナージュ・リュ・ドゥ・ラ・バッス・エストル・９２
(72)発明者 サンドリーヌ・ファレト
フランス・Ｆ－３８３８０・アントル・デュ・ギエ・シュマン・デ・ムーラン・（番地なし）
(72)発明者 ヤン・グラドレ
フランス・Ｆ－７３５２０・イゼール・サン・ベロン・ラ・ゴルジュ・（番地なし）
(72)発明者 ジャン・ドゥ・ラ・クロワ・ハビマナ
ベルギー・Ｂ－７１１０セ・モラージュ・リュ・デ・ラペルトー・１１
(72)発明者 テッド・ヘイズ
アメリカ合衆国・オハイオ・４４３３３・アクロン・ベント・ブランチ・コート・２２７０
(72)発明者 ルドヴィック・ペラン
ベルギー・Ｂ－７１６０・シャペルーレーエルランモン・リュ・デュ・シェンヌ・（番地なし）
(72)発明者 パトリック・プレル
フランス・Ｆ－７３１６０・サボア・コナン・ドメーヌ・シャンペノワ・ルート・ドゥ・リヨン・（番地なし）

Ｆターム(参考) 4F070 AA15 AA59 AB07 AB11 AB22 AC23 AE03 FA03 FA08 FA17
FB04 FC06