

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-508506
(P2025-508506A)

(43)公表日 令和7年3月26日(2025.3.26)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 83/06 (2006.01)	C 0 8 L 83/06	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/04 (2006.01)	C 0 8 L 83/04	
C 0 8 K 5/57 (2006.01)	C 0 8 K 5/57	
C 0 8 K 5/56 (2006.01)	C 0 8 K 5/56	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全46頁)

(21)出願番号	特願2024-551653(P2024-551653)	(71)出願人	391008825
(86)(22)出願日	令和4年10月25日(2022.10.25)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・
(85)翻訳文提出日	令和6年8月29日(2024.8.29)		ウント・コムパニー・コマンディットゲ
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/079691		ゼルシャフト・アウフ・アクチェン
(87)国際公開番号	WO2023/078724		Henkel AG & Co. KGaA
(87)国際公開日	令和5年5月11日(2023.5.11)		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ
(31)優先権主張番号	21206695.5		ンケルシュトラッセ 67
(32)優先日	令和3年11月5日(2021.11.5)		Henkelstrasse 67, D
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		-40589 Duesseldorf
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,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 最終頁に続く	(74)代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
		(74)代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
		(72)発明者	ガイトナー, フェリックス 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 添加剤を含む硬化性シリコン組成物

(57)【要約】

本発明は、特別なケイ素含有末端基を有するポリオルガノシロキサン、硬化触媒、および少なくとも1つのシラン官能基を有するポリマーに基づく硬化性組成物に関する。本発明はまた、前記組成物を含む接着剤、シーラント、および／またはコーティング材料、並びに該組成物の使用に関する。

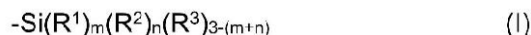
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 式 (I) :

【化 1】



〔式中、

各 R^1 は、水素、ハロゲン、アミノ、オキシイミノ、置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルケニルオキシ、アルキニル、アルキルニルオキシ、シクロ脂肪族、シクロ脂肪族- O -、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、ヘテロ脂環式、ヘテロ脂環式オキシ、アシル、およびアシルオキシ基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

10

各 R^2 は、独立して、一般式 (2) :

【化 2】



〔式中、

Y は、4～14 個の環原子を有する置換もしくは非置換の(ヘテロ)芳香族基、置換もしくは非置換の飽和もしくは部分的に不飽和の4～14 員の(ヘテロ)環式基または $-\text{C}(\text{R}^5)_2-\text{O}-$ であり；

20

R^4 は、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、もしくはヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせであり；

各 R^5 は、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、およびアリール基からなる群から独立して選択され；

o は、1～10 の整数である〕

の基であり；

各 R^3 は、独立して、一般式 (3) :

【化 3】



30

〔式中、

Y は、上記で定義した通りであり；

R^6 は、水素、置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族基、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、もしくはそれらの組み合わせ、または R^7 からなる群から選択され；

R^7 は、一般式 (4) :

【化 4】



40

< 式中、

R^8 は、場合によりヘテロ原子で分断されているアルキレン基であり；

各 R^9 は、水素、ハロゲン、アミノ、置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

各 R^{10} は、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびアシル基からなる群から独立して選択され；

50

各 p は、独立して、0、1 または 2 を表す
の基である]
の基であり；

m は、独立して、0、1 または 2 であり；

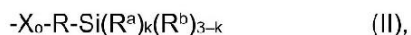
n は、独立して、1、2、または 3 であり、 $n + m$ の和は最大 3 である]

の少なくとも 1 つの末端基を含む少なくとも 1 つのポリオルガノシロキサン；

(B) 少なくとも 1 つの硬化触媒；および

(C) 一般式 (II)：

【化 5】



10

[式中、

X は、少なくとも 1 つのヘテロ原子を含む 2 価の連結基であり；

R は、1～12 個の炭素原子を有する 2 価の炭化水素残基から選択され；

各 R^a は、互いに独立して、1～20 個の炭素原子を含む炭化水素基から選択され、各 R^b は、互いに独立して、ヒドロキシル基または加水分解性基から選択され、ここで、 R^a および R^b は Si 原子と直接結合した置換基である、または置換基 R^a および R^b のうちの 2 つは、それらが結合している Si 原子と共に環を形成し；

k は、0、1、または 2 であり；

20

o は、0 または 1 である]

の少なくとも 1 つのシラン官能基を有する少なくとも 1 つのポリマーを含む硬化性組成物。

【請求項 2】

ポリオルガノシロキサンは、連結基 $-A-$ を介して式 (I) の末端基に連結され、ここで、 $-A-$ は、結合、 $-O-$ 、または 1～12 個の炭素原子を有する炭化水素残基、アルキレン、アリーレン、オキシアルキレン、オキシアリーレン、シロキサン-アルキレン、シロキサン-アリーレン、エステル、アミン、グリコール、イミド、アミド、アルコール、カーボネート、ウレタン、尿素、スルフィド、エーテル、もしくは、それらの誘導体もしくは組み合わせから選択される直鎖、分岐もしくは環状の二価基であり、好ましくは $-A-$ は、結合、 $-O-$ 、またはシロキサン-アルキレン、好ましくは式 $-(CH_2)_{1-10}-(Si(Alk)_2-O-Si(Alk)_2)_{1-10}-(CH_2)_{1-10}$ [式中、 Alk は C_{1-10} アルキル、好ましくはメチルである] のシロキサン-アルキレンもしくはそれらの誘導体から選択される直鎖もしくは分岐の二価基である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

30

【請求項 3】

ポリオルガノシロキサンは、ポリジオルガノシロキサン、好ましくはポリジメチルシロキサン (PDMS) である、請求項 1 または 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

各 R^1 は、互いに独立して、1～10 個の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、またはイソプロピル、2～10 個の炭素原子を有するアルケニル基、特にビニルまたはアリル、6～10 個の炭素原子を有するアリール基、特にフェニル、6～14 個の炭素原子を有するアリーロキシ基、2～10 個の炭素原子を有するアシルオキシ基、好ましくはアセトキシ、オキシイミノ、2～10 個の炭素原子を有するアルケニルオキシ基、またはアミノを表す；および／または

40

各 R^2 は、互いに独立して、一般式 (2) [式中、 R^4 は 1～10 個の炭素原子、特に 1～4 個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特に好ましくはメチルまたはエチルを表し、 Y は 6 個の炭素環原子を有する置換もしくは非置換芳香族基、好ましくは 1,2-フェニレン、または $-(C(R^5)_2)_o-$ [式中、 o は 1 であり、 R^5 基の 1 つは水素であり、第 2 の R^5 基は 1～10 個の炭素原子を有する置換または非置換のアル

50

キル基、特にメチル、カルボキシメチルまたはそれらの（アルキル）エステルである〕である〕の基を表す；および／または

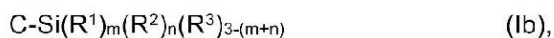
$n + m$ の合計は、2または3、好ましくは3である、

請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】

ポリオルガノシロキサン（A）は、式（Ib）：

【化6】



10

【式中、

Cは、末端反応性基A'と反応する反応性基、好ましくは R^2 または R^3 と同一であり、A'は、好ましくはヒドロキシ、アミノ、またはイソシアネート基であり、より好ましくはヒドロキシ基であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 m および n は、一般式（I）について定義したものと同一である〕を有するシラン架橋剤と反応させることができる少なくとも1つの末端反応性基A'（Ia）を有するポリオルガノシロキサンを反応させることによって得られる、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項6】

一般式（I）における基 $-\text{Si}(\text{R}^1)_m(\text{R}^2)_n(\text{R}^3)_{3-(m+n)}$ は、メチルビス（エチルラクタト）シラン、エチルビス（エチルラクタト）シラン、フェニルビス（エチルラクタト）シラン、ビニルビス（エチルラクタト）シラン、トリ（エチルラクタト）シラン、メチルビス（エチルサリチラト）シラン、エチルビス（エチルサリチラト）シラン、フェニルビス（エチルサリチラト）シラン、ビニルビス（エチルサリチラト）シラン、トリ（エチルサリチラト）シラン、メチルビス（ジエチルマラト）シラン、エチルビス（ジエチルマラト）シラン、フェニルビス（ジエチルマラト）シラン、ビニルビス（ジエチルマラト）シラン、トリ（ジエチルマラト）シランおよびそれらの混合物から選択される、請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。

20

【請求項7】

硬化触媒（B）は、スズ触媒、チタン触媒、アルミニウム触媒、またはジルコニウム触媒、またはそれらの混合物から選択される、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物。

30

【請求項8】

ポリマー（C）は、少なくとも2つの、一般式（II）のシラン官能基、好ましくは少なくとも2つの、一般式（II）の末端シラン官能基を有する、請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項9】

ポリマー（C）のポリマー骨格は、ポリエーテル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリエステル、ポリウレタン、またはポリ- α -オレフィン、好ましくはポリエーテルまたはポリウレタン、または前記ポリマーの少なくとも2つのコポリマーから選択される、請求項1～8のいずれかに記載の硬化性組成物。

40

【請求項10】

一般式（II）中の二価の連結基Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}''')-$ 、 $-\text{R}'''-\text{O}-$ 、置換または非置換のアミド、カルバメート、ウレタン、尿素、イミノ、カルボキシレート、カルバモイル、アミジノ、カーボネート、スルホネート、またはスルフィネート基から選択される、好ましくは、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}''')-$ 、 $-\text{N}(\text{R}''')-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}''')-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}''')-$ 、 $-\text{N}(\text{R}''')-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}''')-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}''')-$ 、 $-\text{N}(\text{R}''')-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$

50

、 $-O-$ 、 $-N(R',')$ および $-R',',-O-$ [式中、 $R','$ は、水素、または 1～12 個の炭素原子を有する直鎖または分岐かつ置換または非置換の炭化水素残基であり、 $R',',$ は、1～12 個の炭素原子を有する直鎖または分岐かつ置換または非置換の炭化水素残基である；および／または

一般式 (II) 中の R は、メチレン、エチレンまたは n -プロピレン、好ましくはメチレンまたは n -プロピレンから選択される；および／または

一般式 (II) 中の各 R^a は、互いに独立して、 C_1-C_8 アルキル基、好ましくはメチルまたはエチルから選択される；および／または

一般式 (II) 中の各 R^b は、互いに独立して、ヒドロキシル、 C_1-C_8 アルコキシ基、 C_1-C_8 アシルオキシ基、または $-O-Y-COOR^4$ (式中、 Y および R^4 は、上記一般式 (2) について定義したとおりである) から選択され、好ましくは C_1-C_8 アルコキシ基、特にメトキシまたはエトキシ、または $-O-Y-COOR^4$ 、特にエチルラクタト、エチルサリチルラト、またはジエチルマラト基である；および／または

k は、0 または 1 である] からなる群から選択される、請求項 1～9 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

組成物は、組成物の総重量に基づいて、約 0.1～10 重量%、好ましくは約 0.1～5 重量%、より好ましくは約 0.5～2 重量% のポリマー (C) を含む、請求項 1～10 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

硬化性組成物は、(D) 少なくとも 1 つの接着促進剤をさらに含み、好ましくは該接着促進剤は、以下：

(i) 場合によりアルキル-、アルケニル-またはアリール-アルコキシシランと共にオリゴマー化された、アミノシラン；

(ii) 場合によりアルキル-、アルケニル-またはアリール-アルコキシシランと共にオリゴマー化された、アミノシランの縮合から得られるオリゴマー；または

(iii) それらの混合物

から選択される少なくとも 1 つの化合物を含む、請求項 1～11 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

(i) ポリオルガノシロキサン (A) の量は、組成物の総重量に基づいて、約 20～約 97 重量%、好ましくは 25～70 重量% である；および／または

(ii) 硬化触媒 (B) の量は、組成物の総重量に基づいて、約 0.05～約 2 重量%、好ましくは 0.1～1.5 重量% である；および／または

(iii) ポリマー (C) の量は、組成物の総重量に基づいて、約 0.1～約 10 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%、より好ましくは約 0.5～2 重量% である；および／または

(iv) 接着促進剤 (D) の量は、組成物の総重量に基づいて、0～約 5 重量%、好ましくは 0.01～5 重量% である、

請求項 1～12 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれかに記載の硬化性組成物を含む、接着剤、シーラント、またはコーティング材料。

【請求項 15】

接着剤、シーラント、またはコーティング材料としての、請求項 1～13 のいずれかに記載の硬化性組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特別なケイ素含有末端基を有するポリオルガノシロキサン、硬化触媒、およ

び少なくとも1つのシラン官能基を有するポリマーに基づく硬化性組成物に関する。これらの組成物は、改善された接着特性および優れた貯蔵安定性を有する。本発明はまた、該組成物を含む接着剤、シーラント、および／またはコーティング材料、並びに該組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

反応架橋性シリル基、例えばアルコキシシリル基を有するポリマー系は、古くから知られている。大気中の水分の存在下では、これらのアルコキシシラン末端ポリマーはアルコキシ基の脱離と共に縮合することができる。アルコキシシラン基の量とその構造によって、主に長鎖ポリマー〔熱可塑性樹脂 (thermoplastics)〕、比較的広いメッシュの3次元ネットワーク〔エラストマー (elastomers)〕、または高度に架橋されたシステム〔熱硬化性樹脂 (thermosets)〕が形成される。

10

【0003】

シリコンポリマー（ポリオルガノシロキサン）、特にポリジメチルシロキサン（PDMS）などのポリジアルキルシロキサンは、接着剤、シーリング材、コーティング材、および絶縁材の製造において非常に重要である。これらの中で、低温および周囲条件下で加硫するものは、市場のかなりのシェアを構成する。典型的な調製物は、反応性ポリオルガノシロキサン、特にケイ素原子に結合した少なくとも1個、好ましくは2個のヒドロキシ基を有するシラノール末端ポリオルガノシロキサンを含む。通常、ケイ素原子に結合した加水分解性基を有するシラン系架橋剤と組み合わせて使用される。ポリオルガノシロキサンと架橋剤は別個の成分として存在する場合があるが、両者を互いに反応させて変性ポリオルガノシロキサンを形成することもでき、これを硬化性組成物に使用することもできる。エンドキャッピング（末端基キャッピング）という用語もこの点に関して使用されている。これは任意に触媒の存在下で行うことができ、それに従って触媒はポリオルガノシロキサンを同時に硬化させることなく、エンドキャッピングを選択的に媒介することを意図している。

20

【0004】

こうしたシラン末端ポリマー系の使用および可能性のある用途は、同様に多岐にわたる。例えば、エラストマー、シーラント、接着剤、弾性接着系、剛性および可撓性フォーム、多種多様なコーティング系の製造、および医療分野、例えば歯科における印象材に使用することができる。これらの製品は、塗装、スプレー、鋳造、プレス、充填などの任意の形態で適用できる。

30

【0005】

それぞれのポリマー骨格のエンドキャッピングまたは官能化部位として作用する多数の架橋剤が当技術分野で知られている。ポリマー骨格へのカップリングに使用される官能性の他に、これらは加水分解時に放出される脱離基の種類に基づいて、酸性、塩基性、中性の架橋剤に区別することができる。典型的な酸性架橋剤は、加水分解性基として酸基を含み、架橋時に対応する酸、例えば酢酸を放出する。典型的な塩基性架橋剤は、架橋時にアミンを放出する。どちらの場合も、架橋中に攻撃的な化合物が放出され、例えば、金属、石材、もしくはモルタルを腐食させるまたは分解する場合があり、さらに、強い、しばしば不快な臭いがする。したがって、中性架橋剤が、現代の硬化性シリコン組成物によく使用される。中性架橋剤の代表的なものは加水分解性基を有し、架橋時にメタノールまたはエタノールなどのアルコールやオキシムを放出する。

40

【0006】

それにもかかわらず、こうしたアルコキシ系は、関連する硬化性組成物の貯蔵安定性について言えば複数の問題が生じ、硬化した製造物はいくつかの材料に対して劣った接着性しか示さないという不利な点を有する。アルカノンオキシムの放出とともに加水分解するオキシモシラン架橋剤は、通常このような欠点を有さないため、広く使用されている。オキシモシラン架橋剤の代表的なものは、架橋時にブタン-2-オンオキシムを放出する。しかし、この化合物はガンを引き起こす疑いがあるため、代替の中性架橋剤が緊急に必要

50

とされている。それとは別に、放出されたオキシムも、強烈な腐敗臭を有し、こうした架橋剤を含む硬化性組成物を用いた作業は、ユーザーによって不快であると認識される。

【0007】

そのため、架橋中に α -ヒドロキシカルボン酸エステルまたは α -ヒドロキシカルボン酸アミドを放出するシラン化合物が、代替架橋剤としてすでに提案されている。

【0008】

ドイツ国特許公開第3210337号は、関連するシラン化合物ならびに縮合性末端基を有するポリオルガノシロキサンに基づく硬化性組成物におけるその調製および使用を開示している。

【0009】

3個の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基、すなわち乳酸アルキルエステル基を有するシリコンゴム材料用硬化剤は、欧州特許公開第2030976号明細書から知られている。この場合、ビニルトリス（エチルラクタト）シランが特に好ましい。

【0010】

欧州特許公開第2774672号公報には、乳酸基を有するシラン化合物に基づく架橋剤でシリコンゴム材料を架橋するための特別な触媒が記載されている。また架橋剤としては欧州特許公開第2030976号から知られている化合物である場合がある。しかしながら、1つ、2つまたは4つの2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基のみを有する架橋剤も開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】ドイツ国特許公開第3210337号明細書

【特許文献2】欧州特許公開第2030976号明細書

【特許文献3】欧州特許公開第2774672号明細書

【発明の概要】

【0012】

乳酸基または類似の α -カルバルコキシアルコキシ基を有するシラン化合物に基づく架橋剤の使用は多くの利点と関連しているが、得られる調製物は、特定の困難な基材上では並みの接着性しか得られないことがある。そのような組成物の他の従来の、しばしば不可欠な成分、特に硬化触媒および接着促進剤の存在下で貯蔵安定性が特に低下し得るので、別の課題は、良好な貯蔵安定性を示すこのような架橋剤を含む硬化性シリコン系組成物を調製することである。

【0013】

これらの問題のいくつかに対処する調製物は存在するが、本発明の目的は、架橋中に主にヒドロキシカルボン酸エステル（およびあり得る副生成物としてヒドロキシカルボン酸アミド）を放出し、それにもかかわらずPMMMAを含む様々な基材への良好な接着性および優れた貯蔵安定性を備える架橋剤の使用を可能にする、ポリオルガノシロキサンに基づく代替の硬化性組成物を提供することである。

【0014】

本発明は、特定のポリオルガノシロキサン、すなわち特定のシラン基でエンドキャップされたポリオルガノシロキサンに基づく硬化性組成物を提供することにより、前記目的を達成するものであり、それにより、この組成物は、少なくとも1つの硬化触媒および少なくとも1つのシラン官能基を有する少なくとも1つのポリマーを含む。

【0015】

特定のエンドキャップされたポリオルガノシロキサンと、本明細書で開示される触媒および特別な添加剤との組み合わせにより、良好な硬化性および向上した接着性を保持しつつ、優れた貯蔵安定性が得られることが判明した。

【0016】

従って、第一の態様において、本発明は、

10

20

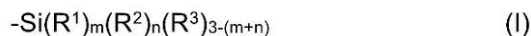
30

40

50

(A) 一般式 (I) :

【化 1】



〔式中、

各 R^1 は、水素、ハロゲン、アミノ、オキシイミノ、置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルケニルオキシ、アルキニル、アルキルニルオキシ、シクロ脂肪族、シクロ脂肪族- O -、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、ヘテロ脂環式、ヘテロ脂環式オキシ、アシル、およびアシルオキシ基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

10

各 R^2 は、独立して一般式 (2) :

【化 2】



〔式中、

Y は、4～14個の環原子を有する置換もしくは非置換の(ヘテロ)芳香族基、置換もしくは非置換の飽和もしくは部分的に不飽和の4～14員の(ヘテロ)環式基または $-\text{C}(\text{R}^5)_2-\text{O}-$ であり；

20

R^4 は、置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、もしくはヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせであり；

各 R^5 は、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、およびアリール基からなる群から独立して選択され；

o は、1～10の整数である〕

の基であり；

各 R^3 は、独立して、一般式 (3) :

【化 3】



30

〔式中、

Y は、上記で定義したとおりであり；

R^6 は、水素、置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族基、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、もしくはそれらの組み合わせ、または R^7 からなる群から選択され；

R^7 は、一般式 (4) :

【化 4】



40

<式中、

R^8 は、場合によりヘテロ原子で分断されているアルキレン基であり；

各 R^9 は、水素、ハロゲン、アミノ、置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

各 R^{10} は、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびアシル基からなる群から独立して選択され；

各 p は、独立して、0、1または2を表す>

の基である〕

50

の基であり；

mは、独立して0，1または2であり；

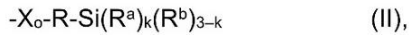
nは、独立して1，2，または3であり、n+mの和は最大3である]

の少なくとも1つの末端基を含む少なくとも1つのポリオルガノシロキサン；

(B) 少なくとも1つの硬化触媒；および

(C) 一般式 (I I)：

【化5】



10

[式中、

Xは、少なくとも1つのヘテロ原子を含む2価の連結基であり；

Rは、1～12個の炭素原子を有する2価の炭化水素残基から選択され；

各R^aは、互いに独立して、1～20個の炭素原子を含む炭化水素ラジカルから選択され、各R^bは、互いに独立して、ヒドロキシル基または加水分解性基から選択され、ここで、R^aおよびR^bはSi原子と直接結合した置換基である、または置換基R^aおよびR^bのうちの2つはそれらが結合しているSi原子と共に環を形成し；

kは、0，1，または2であり；

oは、0または1である]

の少なくとも1つのシラン官能基を有する少なくとも1つのポリマー

20

を含む、または本質的にからなる硬化性組成物に関する。

【0017】

別の態様では、本発明は、硬化性組成物を含む接着剤、シーラント、またはコーティング材料に関する。

【0018】

本発明はさらに、接着剤、シーラント、またはコーティング材料としての本発明の硬化性組成物の使用に関する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

「硬化性組成物」とは、物理的または化学的手段によって硬化可能な物質または複数の物質の混合物であると理解される。この点で、これらの化学的または物理的手段は、例えば、熱、光、その他の電磁放射の形態でエネルギーを供給する場合があるが、単に大気中の水分、水、または反応性成分と接触させることもある。これにより、組成物は元の状態から、より高い硬度を有する状態に変化する。本発明の文脈において、「硬化性」は、主に、縮合する式 (I) の末端シラン基の特性に関する。

30

【0020】

本出願において、オリゴマーまたはポリマーの分子量に言及する場合、特に断らない限り、その量は重量平均、すなわちM_w値を指し、数平均分子量を指すものではない。分子量は、DIN 55672-1：2007-08に従い、テトラヒドロフラン (THF) を溶離液とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、好ましくは35℃で測定される。モノマー化合物の分子量は、それぞれの分子式と個々の原子の既知の分子量に基づいて計算される。

40

【0021】

本明細書で使用する「少なくとも1つ」とは、1つ以上、すなわち1，2，3，4，5，6，7，8，9，またはそれ以上を指す。成分に関しては、この用語は成分の種類に関するものであり、分子の絶対数に関するものではない。「少なくとも1つのポリマー」とは、従って、例えば、少なくとも1つのポリマーを意味し、すなわち、1つのタイプのポリマーまたはいくつかの異なるポリマーの混合物を使用できることを意味する。重量データと共に、この用語は、組成物／混合物中に含まれる、所定のタイプのすべての化合物を指し、すなわち、組成物は、関連する化合物の所定の量を超えて、このタイプの他の化

50

物を含まないことを意味する。

【0022】

本明細書に記載される組成物に関連して提供されるすべてのパーセンテージデータは、別段の指示がない限り、いずれの場合も関連する混合物を基準とした重量%を指す。

【0023】

本明細書で使用される「本質的に～からなる」とは、それぞれの組成物が、例えば少なくとも50重量%、例えば少なくとも60、70または80%の参照成分、例えば本発明の組成物の場合、以下に記載される成分(A)、(B)、(C)および(D)並びに任意にフィラーおよび／または可塑剤などの他の添加剤によって主に構成されることを意味する。

10

【0024】

数値に関連して本明細書で使用される「約」とは、参照値±10%、好ましくは±5%を意味する。

【0025】

本明細書で使用される「アルキル」とは、直鎖および分岐鎖基を含む飽和脂肪族炭化水素を指す。アルキル基は、好ましくは、1～10個の炭素原子を有する（本明細書において、数値範囲、例えば「1～10」が与えられる場合、これは、この基、この場合アルキル基が、1個の炭素原子、2個の炭素原子、3個の炭素原子など、最大10個の炭素原子を有し得ることを意味する）。特に、アルキルは、5～6個の炭素原子を有する中間アルキル、または1～4個の炭素原子を有する低級アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチルなどであってよい。アルキル基は置換または非置換であってもよい。この関連で使用される「置換」とは、アルキル基の1つ以上の炭素原子および／または水素原子が、ヘテロ原子または官能基で置換されていることを意味する。水素原子を置換し得る官能基は、特に、=O、=S、-OH、-SH、-NH₂、-N(C₁₋₁₀アルキル)₂、例えば-N(CH₃)₂、-NO₂、-CN、-F、-Cl、-Br、-I、-COOH、-CONH₂、-OCN、-NCO、C₃₋₈シクロアルキル、C₆₋₁₄アリール、1～4個の環原子が独立して窒素、酸素、または硫黄である5～10員ヘテロアリール環、および1～3個の環原子が独立して窒素、酸素、または硫黄である5～10員ヘテロ脂環式環から選択される。置換アルキルには、例えばアルキルアリール基が挙げられる。特にO、S、NおよびSiから選択されるヘテロ原子によって1個またはそれ以上の炭素原子が置換されているヘテロアルキル基は、ヘテロ原子による1個またはそれ以上の炭素原子の置換によって得られ、好ましくは置換されている炭素は、基を分子の残りの部分に連結している炭素ではない。こうしたヘテロアルキル基の例は、メトキシメチル、エトキシエチル、プロポキシプロピル、メトキシエチル、イソペントキシプロピル、エチルアミノエチル、トリメトキシプロピルシリルなどであるがこれらに限定されない。

20

30

【0026】

「アルコキシ」は、本明細書で定義する、-O-を介して分子の残りの部分に結合しているアルキル基を指す。従って、それぞれの用語には、メトキシやエトキシなどの基が含まれる。

40

【0027】

「アルケニル」は、本明細書で定義する、少なくとも2個の炭素原子と少なくとも1個の炭素-炭素二重結合からなるアルキル基、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、またはペンテニル、および1-または2-プロペニル、1-、2-、または3-ブテニルなどのそれらの構造異性体を指す。アルケニル基は置換または非置換であり得る。置換されている場合、その置換基はアルキルについて上記で定義したとおりである。「アルケニルオキシ」は、本明細書で定義する、-O-を介して分子の残りの部分に結合しているアルケニル基を指す。従って、この用語には、ビニルオキシ(H₂C=CH-O-)などのエノキシ基が含まれる。

【0028】

50

本明細書で使用する時、「アルキニル」は、本明細書で定義する、少なくとも2個の炭素原子と少なくとも1個の炭素-炭素三重結合からなるアルキル基、例えば、エチニル（アセチレン）、プロピニル、ブチニル、またはペチニル、および上記のようなそれらの構造異性体を指す。アルキニル基は置換または非置換であり得る。置換されている場合、その置換基はアルキルについて上記で定義したとおりである。「アルキニルオキシ」は、本明細書で定義する、-O-を介して分子の残りの部分に結合しているアルキニル基を指す。

【0029】

本明細書で使用する時「シクロ脂肪族基」または「シクロアルキル基」とは、単環式基または多環式基（炭素原子を共通に有する複数の環）、特に3～8個の炭素原子を有し、環が完全に共役π電子系を有しないもの、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニルなどを指す。シクロアルキル基は置換または非置換であり得る。このことに関して「置換されている」とは、シクロアルキル基の1つ以上の水素原子が官能基で置換されていることを意味する。水素原子を置換し得る官能基は、特に、=O、=S、-OH、-SH、-NH₂、-NO₂、-CN、-F、-Cl、-Br、-I、-COOH、-CONH₂、-OCN、-NCO、C₁₋₁₀アルキル、C₂₋₁₀アルケニル、C₂₋₁₀アルキニル、C₃₋₈シクロアルキル、C₆₋₁₄アリール、1～4個の環原子が独立して窒素、酸素または硫黄である5～10員ヘテロアリール環、および1～3個の環原子が独立して窒素、酸素または硫黄である5～10員ヘテロ脂環式環から選択される。「シクロアルキルオキシ」とは、本明細書で定義されているように、-O-を介して分子の残りの部分に結合しているシクロアルキル基を指す。

【0030】

本明細書で使用する時、「アリール」は、単環式基または多環式基（すなわち、隣接する炭素原子を共通に有する環）、特に完全に共役したπ電子系を有する炭素数6～14個の環原子を指す。アリール基の例としては、フェニル、ナフタレニル、およびアントラセニルである。アリール基は置換または非置換である。置換されている場合、その置換基はシクロアルキルについて上記で定義したとおりである。「アリールオキシ」とは、本明細書で定義する、-O-を介して分子の残りの部分に結合しているアリール基を指す。

【0031】

本明細書で使用する時「ヘテロアリール」基は、特に5～10個の環原子を有する単環式または多環式（すなわち、隣接する環原子対を共有する環）の芳香族環を指し、ここで1、2、3または4個の環原子は窒素、酸素または硫黄であり、残りは炭素である。ヘテロアリール基の例は、ピリジル、ピロリル、フリル、チエニル、イミダゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、ピラゾリル、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、1,2,3-オキサジアゾリル、1,2,4-オキサジアゾリル、1,2,5-オキサジアゾリル、1,3,4-オキサジアゾリル、1,3,4-トリアジニル、1,2,3-トリアジニル、ベンゾフリル、イソベンゾフリル、ベンゾチエニル、ベンゾトリアゾリル、イソベンゾチエニル、インドリル、イソインドリル、3H-インドリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、キノリジニル、キナゾリニル、フタラジニル、キノキサリニル、シンノリニル、ナフチリジニル、キノリル、イソキノリル、テトラゾリル、5,6,7,8-テトラヒドロキノリル、5,6,7,8-テトラヒドロイソキノリル、プリニル、プテリジニル、ピリジニル、ピリミジニル、カルバゾリル、キサンテニル、またはベンゾキノリルである。ヘテロアリール基は置換または非置換であり得る。置換されている場合、置換基はシクロアルキルについて上記で定義したとおりである。本明細書で使用する時、「(ヘテロ)アリール」は、本明細書で定義するアリール基およびヘテロアリール基の両方を指す。「ヘテロアリールオキシ」は、本明細書で定義する分子の残りの部分に-O-を介して連結されているヘテロアリール基を指す。

【0032】

本明細書で使用する時、「ヘテロ脂環式基」または「ヘテロシクロアルキル基」は、5～10個の環原子を有する単環式または縮合環を指し、これはN、O、Sから選択される1個、2個、または3個のヘテロ原子を含み、それに従って残りの環原子は炭素である。「ヘテロシクロアルケニル」基は、さらに1つ以上の二重結合を含む。しかしながら、この環は完全に共役な π 電子系を有しない。ヘテロ脂環式基の例には、ピロリジノン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、イミダゾリジン、テトラヒドロピリダジン、テトラヒドロフラン、チオモルホリン、テトラヒドロピリジンなどがある。ヘテロシクロアルキル基は置換または非置換であり得る。置換されている場合、その置換基はシクロアルキルについて上記で定義したとおりである。「ヘテロ脂環式」は、本明細書で定義する、 $-O-$ を介して分子の残りの部分と結合しているヘテロ脂環式基を指す。

10

【0033】

前述の基の組み合わせとしては、例えば、アルキルアリアル基またはアリアルアルキル基などが挙げられる。こうした組み合わせでは、それぞれの基は、上記で定義したように、置換または非置換であってもよい。

【0034】

本発明の硬化性組成物は、本明細書で定義するように成分(A)として、一般式(I)の少なくとも1つの末端シラン基を含む少なくとも1つのポリオルガノシロキサンを含む。好ましくは、こうしたポリマーは、ケイ素原子に結合した少なくとも1つのヒドロキシ基を有する少なくとも1つのポリオルガノシロキサンを提供することによって得られる。より好ましくは、ポリオルガノシロキサンはケイ素原子に結合した少なくとも2つのヒドロキシ基を有する。さらに、ヒドロキシ基または複数のヒドロキシ基が末端ケイ素原子に結合していることが好ましい。ポリオルガノシロキサンが分岐している場合、好ましくは各末端にヒドロキシ基を有する。従って、本発明は、式(I)のシラン基を一方の末端にのみ有するポリマーを対象とするが、全てのポリマー鎖末端が前記基でエンドキャップされていることが好ましく、すなわち、直鎖ポリマーは、このように2つの末端シラン基を有することになる。ポリマーが分岐している場合、各末端が式(I)の基でエンドキャップされていることが好ましい。

20

【0035】

ケイ素原子に結合した少なくとも1つのヒドロキシ基を有するポリオルガノシロキサンは、好ましくはポリジオルガノシロキサン、好ましくはポリジメチルシロキサン(PDMS)である。

30

【0036】

従って、好ましくは、ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した少なくとも1つのヒドロキシ基を有する、 α 、 ω -ジヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、特に α 、 ω -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンが使用される。特に好ましいのは、DIN 53019で測定された、23℃で5000～120,000 mPa s、特に10,000～100,000 mPa s、特に好ましくは50,000～90,000 mPa sの動的粘度を有する、 α 、 ω -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンである。

【0037】

ポリオルガノシロキサンは、様々な異なる連結基 $-A-$ を介して式(I)の末端基に連結され得る。好ましい実施形態において、 $-A-$ は、結合、 $-O-$ 、または1～12個の炭素原子を有する炭化水素残基、アルキレン、アリーレン、オキシアルキレン、オキシアアリーレン、シロキサン-アルキレン、シロキサン-アリーレン、エステル、アミン、グリコール、イミド、アミド、アルコール、カーボネート、ウレタン、尿素、スルフィド、エーテル、またはそれらの誘導体または組み合わせから選択される直鎖、分岐もしくは環状の二価基である。様々な実施形態において、 $-A-$ は、直接共有結合、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-$ もしくは $-O-(CH_2)_3-$ などのオキシアルキレン、または好ましくは式 $-(CH_2)_{1-10}-(Si(Alk)_2-O-Si(Alk)_2)_{1-10}-(CH_2)_1-10$ 〔式中、Alkは C_{1-10} アルキル、好ましくはメチルである〕のシロキサン-アルキレン、またはその誘導体から選択される直鎖または分岐の二価基である。 $-A-$ が

40

50

、式 $-(CH_2)_{1-10}-(Si(Alk)_2-O-Si(Alk)_2)_{1-10}-(CH_2)_{1-10}$ のシロキサン-アルキレンである場合、それは好ましくは $-(CH_2)_2-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ から選択される。

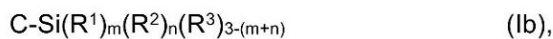
【0038】

あるいは、様々な実施形態において、ポリオルガノシロキサンは、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)O-$ 、 $-NH-C(=O)-NH-$ 、 $NR'-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-NR'-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-S-C(=O)-NH-$ 、 $-NH-C(=O)-S-$ 、 $-C(=O)-S-$ 、 $-S-C(=O)-$ 、 $-S-C(=O)-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、および $-NR'-$ [式中、 R' は、水素または場合によりハロゲンで置換された、1～6個の炭素原子を有する炭化水素部分、好ましくは C_1-C_2 アルキルまたは水素である] から選択される部分を介して式 (I) の末端基に結合されてよい。こうした実施形態において、 $-A-$ は、場合により、ヘテロ原子で分断されている、置換されていてよい、好ましくは $-CH_2-$ または $-(CH_2)_3-$ である、1～10個の炭素原子を有する二価のアルキレン基に、場合によりさらに結合する、前述の基から構成されてよい。そのようなアルキレン基が存在する場合、配向は、アルキレン基が式 (I) の末端基のケイ素原子に結合し、一方、上記の官能基がポリマー鎖の末端ケイ素原子に結合するようになり、すなわちフルリンカー $-A-$ は $-O-C(=O)-NH-C_{1-10}$ アルキレン-または $O-C_{1-10}$ アルキレン-であり得る。

【0039】

好ましい実施形態において、ポリオルガノシロキサン (A) は、所望のポリマー (A) を生じる適当なシラン架橋剤と反応させることができる少なくとも1つの末端反応性基 A' (Ia) を有するポリオルガノシロキサンを反応させることによって得ることができる。好ましくは、前記シラン架橋剤は式 (Ib) :

【化6】



[式中、

C は、末端反応性基 A' と反応する反応性基であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 m および n は、一般式 (I) について定義したものと同一である] を有する。

【0040】

好ましい実施形態において、少なくとも1つの末端反応性基 A' (Ia) を有する上記ポリオルガノシロキサンは、DIN 53019 で測定された、23℃で5000～120,000 mPas、特に10,000～100,000 mPas、特に好ましくは50,000～90,000 mPas の動的粘度を有する。

【0041】

好ましい実施形態において、末端反応性基 A' は、ヒドロキシ、アミノ、またはイソシアネート基から選択され、より好ましくは、 A' はヒドロキシ基である。

【0042】

好ましい実施形態では、反応性基 C は脱離基であり、より好ましくは R^2 または R^3 と同一の脱離基である。好ましい実施形態では、C は、ポリオルガノシロキサン (Ia) の末端反応性基 A' と反応してリンカー基 $-A-$ を生じる脱離基である。

【0043】

適当な反応が知られており、エンドキャッピングとも呼ばれる。これらは、任意に触媒の存在下で実施でき、触媒は、ポリオルガノシロキサンを同時に硬化させることなく、エンドキャッピングを選択的に媒介する。適当な触媒は、例えば、酸、例えば欧州特許公開第0564253号明細書に記載されているような有機リチウム化合物、アミン、無機酸

化物、酢酸カリウム、有機チタン誘導体、チタン／アミンの組み合わせ、カルボン酸／アミンの組み合わせである。

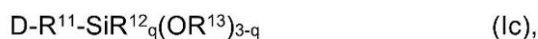
【 0 0 4 4 】

触媒は、様々な実施形態において、式（ I c ）の特定の触媒であってもよく、それによって触媒は、ポリオルガノシロキサンを同時に硬化させることなく、選択的にエンドキャッピングを媒介する。

【 0 0 4 5 】

前記触媒は、式（ I c ）：

【化 7 】



10

[式中、

R^{11} は、場合によりヘテロ原子で分断されているアルキレン基であり、好ましくは C_{1-10} アルキレン、より好ましくは C_1 または C_3 アルキレンであり；

各 R^{12} は、水素、ハロゲン、アミノ、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

各 R^{13} は、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、またはアシル基からなる群から独立して選択され；

20

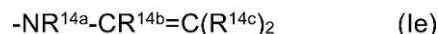
q は独立して 0、1、または 2 を表し；

D は、式（ I d ）、（ I e ）、（ I f ）、または（ I g ）：

【化 8 】

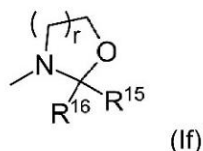


【化 9 】



30

【化 1 0 】



【化 1 1 】



40

[式中、

各 R^{14} は、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

各 R^{14a} 、 R^{14b} 、 R^{14c} 、 R^{15} および R^{16} は、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

R^{17} は、水素または $-Si(R^{19})_3$ から選択され、 R^{18} は、 $-Si(R^{19})_3$ 、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリー

50

ル基、ヘテロアリール基、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせから選択され、または

R^{17} と R^{18} は結合して、それらが結合している窒素原子と共に式：

$-Si(R^{19})_2-C_{2-3}アルキレン-Si(R^{19})_2-$

(式中、

各 R^{19} は、独立して、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、またはアリール基、またはそれらの組み合わせから選択される)

の基を形成し；

r は1、2、3または4である]

の群から選択される窒素含有基である]

の化合物であり得る。

【0046】

様々な実施形態において、触媒(Ic)は、 q が、0または1、好ましくは0である化合物である。

【0047】

式(Ic)中、 R^{13} は非置換のアルキル基、好ましくは C_{1-3} アルキル基、より好ましくはメチルまたはエチルであり得る。

【0048】

前記式(Ic)の触媒の様々な実施形態において、 R^{11} は C_{1-6} アルキレンであり、分岐または直鎖であってもよく、好ましくは C_1 または C_3 アルキレンであり、より好ましくはプロピレンである。

【0049】

様々な実施形態において、式(Ic)中、Dは式(Id)の基であり、1つの R^{14} は水素であり、他は非置換のアルキル、好ましくは C_{1-4} アルキル、例えばイソプロピルおよびイソブチルを含むメチル、エチル、プロピルまたはブチルなどである。

【0050】

様々な他の実施形態において、式(Ic)中、Dは式(Ie)の基であり、 R^{14b} および R^{14c} はそれぞれ水素または非置換のアルキル、好ましくは C_{1-4} アルキル、例えばイソプロピルおよびイソブチルを含むメチル、エチル、プロピルまたはブチルなどである。こうした実施形態では、 R^{14a} は水素であってもよい。 R^{14a} 、 R^{14b} および R^{14c} のいずれもが水素でない場合、これらの残基の少なくとも1つは、それが結合している炭素／窒素原子に対してアルファ位にCH部分を含むことが好ましい場合がある。

【0051】

様々な実施形態において、式(Id)の基において、両方の R^{14} が水素でない場合、少なくとも1つの R^{14} は、それが結合している炭素原子のアルファ位にC-H部分を含む。

【0052】

様々な実施形態において、式(I f)の基における r は1、2、3または4であり、好ましくは1または2である。

【0053】

様々な実施形態において、式(I g)の基における R^{17} および R^{18} は、 $-Si(R^{19})_3$ または水素から選択される。 R^{17} および R^{18} はいずれも水素であり得る。

【0054】

触媒(Ic)は、所望の式(I)のポリオルガノシロキサン(Ia)の十分な形成を確実にするのに適した任意の量で使用できる。典型的な量は、ポリオルガノシロキサン(Ia)と式(Ib)および式(Ic)の化合物との総量に対して、0.05~1.5重量%、好ましくは0.1~1.0重量%または0.2~0.8重量%の範囲である。

【0055】

以下では、式(Ic)の触媒の存在下で、ポリオルガノシロキサン(Ia)を式(Ib)の化合物と反応させることによって任意に得られる、エンドキャップされた硬化性ポリ

10

20

30

40

50

オルガノシロキサンの様々な実施形態について説明する。

【0056】

式(I)の基において、各 R^1 は互いに独立して、置換または非置換のアルキル、アルケニルまたはアルキニル基；置換または非置換のシクロ脂肪族基またはアリール基；または置換または非置換のヘテロ脂環式基またはヘテロアリール基を表す。あるいは、または加えて、1つ以上の R^1 は、水素、ハロゲン、アミノ、オキシイミノ、アルケニルオキシ、アルキルニルオキシ、シクロ脂肪族-O-、アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ、ヘテロ脂環式オキシ、アシル、アシルオキシ、またはそれらの組み合わせを表す。

【0057】

様々な実施形態において、各 R^1 は互いに独立して、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、またはイソプロピル、2～10個の炭素原子を有するアルケニル基、特にビニルまたはアリル、6～10個の炭素原子を有するアリール基、特にフェニル、6～14個の炭素原子を有するアリールオキシ基、2～10個の炭素原子を有するアシルオキシ基、好ましくはアセトキシ、オキシイミノ、2～10個の炭素原子を有するアルケニルオキシ、またはアミノを表す。

10

【0058】

具体的な実施形態では、各 R^1 は独立してメチル、ビニル、またはフェニルを表し、特に好ましくはメチルまたはビニルである。

【0059】

式(I)中、各 R^2 は独立して、一般式(2)：

20

【化12】



[式中、

Yは、4～14個の環原子を有する置換または非置換の(ヘテロ)芳香族基、置換または非置換の飽和もしくは部分的に不飽和の4～14員の(ヘテロ)環式基または $C(R^5)_2$ 。-であり；

R^4 は、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール基、ヘテロアリール、またはヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせであり；

30

各 R^5 は、独立して、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、またはアリール基からなる群から選択され；および

oは、1～10、好ましくは1～5、より好ましくは1または2の整数である]の基を表す。

【0060】

様々な実施形態において、各 R^2 は、互いに独立して、一般式(2)[式中、 R^4 は、1～10個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特に好ましくはメチルまたはエチルを表す]の基を表す。いくつかの実施形態において、Yは、6個の炭素環原子を有する置換または非置換の芳香族基、好ましくは1,2-フェニレン、または $-(C(R^5)_2)_o-$ [式中、oは1であり、 R^5 基の1つは水素であり、第2の R^5 基は、1～10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、特にメチル、カルボキシメチルまたはその(アルキル)エステル、例えばエチルカルボキシメチルである]である。

40

【0061】

様々な実施形態において、各 R^2 は互いに独立して、乳酸エステル、好ましくはエチルエステル、またはリンゴ酸モノ-もしくはジエステル、好ましくはモノ-もしくはジエチルエステルを表す。

【0062】

他の実施形態では、各 R^2 はサリチル酸に由来し、すなわちYは1,2-フェニレンである。サリチル酸残基はエステルであり、例えばメチルまたはエチルエステル、好ましく

50

はエチルエステルである。

【0063】

様々な実施形態において、各 R^3 は、互いに独立して、一般式 (3) :

【化13】



の基を表す。

【0064】

様々な実施形態において、Yは上記で定義したとおりであり； R^6 は、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせ、または R^7 からなる群から選択され； R^7 は、一般式 (4) :

10

【化14】



[式中、

R^8 は、任意にO、N、SまたはSiなどのヘテロ原子で分断されているアルキレン基であり、好ましくは C_{1-10} または C_{1-8} アルキレン基、より好ましくは C_{1-3} アルキレン基、最も好ましくはメチレン(CH_2)またはプロピレン($(CH_2)_3$)基であり；

20

各 R^9 は、水素、ハロゲン、アミノ、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

各 R^{10} は、置換または非置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、およびアシル基、好ましくは非置換の低級アルキル基、より好ましくはメチル基またはエチル基からなる群から独立して選択され；および

各pは、独立して0、1または2、好ましくは0または1、より好ましくは0を表す]の基である。

30

【0065】

様々な実施形態において、式 (3) の基において、Yは、上記式 (2) の基について定義したとおりであり、すなわち、Yは、6個の炭素環原子を有する置換または非置換の芳香族基、好ましくは1,2-フェニレン、または $-(C(R^5)_2)_o-$ [式中、oは1であり、 R^5 基の1つは水素であり、第2の R^5 基は、1~10個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特にメチル、カルボキシメチルまたはその(アルキル)エステル、例えばエチルカルボキシメチルである] である。

【0066】

様々な実施形態において、 R^6 は、好ましくは水素、1~10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基、好ましくは1~10個の炭素原子、より好ましくは1~6個の炭素原子を有する非置換のアルキル基、さらにより好ましくは1~4個の炭素原子を有する非置換のアルキル基または水素を表す。

40

【0067】

様々な実施形態において、 R^8 は、好ましくは式 $-(CH_2)_{1-8}-$ 、より好ましくは $-(CH_2)_{1-5}-$ 、さらにより好ましくは $-(CH_2)_{1-3}-$ 、最も好ましくは $-CH_2-$ または $-(CH_2)_3-$ のアルキレン基である。

【0068】

様々な実施形態において、各 R^9 は互いに独立して、好ましくは1~10個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、好ましくは1~10個の炭素原子、特に1~4個の炭素原子を有する非置換のアルキル基、特に好ましくはメチルまたはエチルを表す。

50

【0069】

様々な実施形態において、各 R^{10} は互いに独立して、好ましくは1～10個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、好ましくは1～10個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有する非置換のアルキル基、特に好ましくはメチルまたはエチル、最も好ましくはメチルを表す。

【0070】

好ましくは、各 R^3 は、互いに独立して一般式(3)〔式中、Yは6個の炭素環原子を有する置換もしくは非置換の芳香族基、好ましくは1,2-フェニレン、または $-C(R^5)_2$ 〕。-〔式中、oは1であり、 R^5 基の1つは水素であり、第2の R^5 基は1～10個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特にメチル、カルボキシメチルまたはその(アルキル)エステルである〕であり、 R^6 は水素、1～10個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基を表し、 R^7 は一般式(4)〔式中、 R^8 は C_{1-10} アルキレン基、好ましくは C_1 または C_3 アルキレン基であり、各 R^9 は互いに独立して、1～10個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特に好ましくはメチルまたはエチルを表し、各 R^{10} は互いに独立して、1～10個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特に好ましくはメチルまたはエチルを表し、pは0または1、好ましくは0である〕の基を表す〕の基を表す。

【0071】

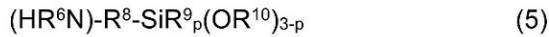
第1の実施形態では、一般式(I)中のnおよびmは、n+mの和が3になるように選択される。この場合、式(I)のシランは R^3 基を含まない、すなわちヒドロキシカルボン酸アミド基を含まない。この場合の式(I)の好ましいシラン基は、メチルビス(エチルラクタト)シラン、エチルビス(エチルラクタト)シラン、フェニルビス(エチルラクタト)シラン、ビニルビス(エチルラクタト)シラン、トリ(エチルラクタト)シラン、メチルビス(エチルサリチラト)シラン、エチルビス(エチルサリチラト)シラン、フェニルビス(エチルサリチラト)シラン、ビニルビス(エチルサリチラト)シラン、トリ(エチルサリチラト)シラン、メチルビス(ジエチルマラト)シラン、エチルビス(ジエチルマラト)シラン、フェニルビス(ジエチルマラト)シラン、ビニルビス(ジエチルマラト)シラン、トリ(ジエチルマラト)シラン、およびこれらの混合物から選択される。

【0072】

第2の実施形態では、一般式(I)中のnおよびmは、n+mの和が最大2となるように選択される。この場合、一般式(I)のシランは、少なくとも1つの R^3 基、すなわち少なくとも1つのヒドロキシカルボン酸アミド基を含む。好ましくは、各 R^3 は、互いに独立して、一般式(3)〔式中、Yは6個の炭素環原子を有する置換もしくは非置換の芳香族基、好ましくは1,2-フェニレン、または $-C(R^5)_2$ 〕。-〔式中、oは1であり、 R^5 基の1つは水素であり、第2の R^5 基は1～10個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特にメチル、カルボキシメチルまたはその(アルキル)エステルである〕であり、 R^6 は水素、1～10個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基を表し、 R^7 は式(4)〔式中、 R^8 は C_{1-10} アルキレン基、好ましくは C_1 または C_3 アルキレン基であり、各 R^9 は互いに独立して、1～10個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特に好ましくはメチルまたはエチルを表し、各 R^{10} は互いに独立して、1～10個の炭素原子、特に1～4個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキル基、特に好ましくはメチルまたはエチルを表し、pは0または1、好ましくは0である〕の基を表す〕の基を表す。この場合の一般式(I)の好ましいシランは、メチルビス(エチルラクタト)シラン、エチルビス(エチルラクタト)シラン、フェニルビス(エチルラクタト)シラン、ビニルビス(エチルラクタト)シラン、トリ(エチルラクタト)シラン、メチルビス(エチルサリチラト)シラン、エチルビス(エチルサリチラト)シラン、フェニルビス(エチルサリチラト)シラン、ビニルビス(エチルサリチラト)シラン、トリ(エチルサリチラト)シラン、メチルビス(ジエチルマラト)シラン、エチルビス(ジエチルマラト)シラ

ン、フェニルビス（ジエチルマラト）シラン、ビニルビス（ジエチルマラト）シラン、トリ（ジエチルマラト）シラン、およびそれらの混合物と、一般式（５）：

【化１５】



【式中、

p、R⁶、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、いずれの場合も、互いに独立して、前述の一般的な、好ましい、および特に好ましい意味を有する】のアミンとの選択的アミド化により得られる化合物から選択される。特に好ましくは、これはメチルビス（エチルラクタト）シラン（methyl bis(ethyl lactato)silane）、エチルビス（エチルラクタト）シラン、フェニルビス（エチルラクタト）シラン、ビニルビス（エチルラクタト）シラン、トリ（エチルラクタト）シラン、メチルビス（エチルサリチラト）シラン（methyl bis(ethyl salicylato)silane）、エチルビス（エチルサリチラト）シラン、フェニルビス（エチルサリチラト）シラン、ビニルビス（エチルサリチラト）シラン、トリ（エチルサリチラト）シラン、メチルビス（ジエチルマラト）シラン（methyl bis(diethyl malato)silane）、エチルビス（ジエチルマラト）シラン、フェニルビス（ジエチルマラト）シラン、ビニルビス（ジエチルマラト）シラン、トリ（ジエチルマラト）シラン、およびそれらの混合物と、３－アミノプロピルトリメトキシシランおよび／または３－アミノプロピルトリエトキシシランとのアミド化生成物に関する。

【００７３】

様々な実施形態において、硬化性組成物は、組成物の総重量に基づいて、いずれの場合も、２０～９７重量％の量で、特に好ましくは２５～７０重量％の量で、ポリオルガノシロキサン（Ａ）を含有する。ポリオルガノシロキサンの混合物を使用する場合、その量は組成物中のポリオルガノシロキサンの総量に関する。こうした混合物が使用される場合、ポリオルガノシロキサンのうちの１つのみが、本明細書に記載のポリオルガノシロキサンであってもよい。しかし、組成物に使用されるポリオルガノシロキサンの本質的にすべて、すなわち少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも７０または８０重量％が、本明細書に記載されているものであることが好ましい。

【００７４】

硬化性組成物は、成分（Ｂ）として、好ましくはスズ触媒、チタン触媒、アルミニウム触媒、またはジルコニウム触媒、より好ましくはスズ触媒またはチタン触媒、またはそれらの混合物から選択される少なくとも１つの硬化触媒を含む。

【００７５】

様々な実施形態において、硬化触媒はスズ化合物、好ましくは有機スズ化合物または無機スズ塩であってもよい。これらのスズ化合物中のスズは、好ましくは２価または４価である。成分（Ｂ）は、特に架橋触媒として組成物に添加される。適当な無機スズ塩は、例えば塩化スズ（Ⅱ）や塩化スズ（Ⅳ）である。ただし、スズ化合物としては有機スズ化合物（スズオルガニル）が好ましく使用される。適当な有機スズ化合物は、例えば、２価または４価のスズの１，３－ジカルボニル化合物、例えば、ジ（ｎ－ブチル）スズ（Ⅳ）ジ（アセチルアセトナート）、ジ（ｎ－オクチル）スズ（Ⅳ）ジ（アセチルアセトナート）、（ｎ－オクチル）（ｎ－ブチル）スズ（Ⅳ）ジ（アセチルアセトナート）などのアセチルアセトナート；ジアルキルスズ（Ⅳ）ジカルボキシレート、例えば、ジ－ｎ－ブチルスズジラウレート、ジ－ｎ－ブチルスズマレエート、ジ－ｎ－ブチルスズジアセテート、ジ－ｎ－オクチルスズジラウレート、ジ－ｎ－オクチルスズジアセテート、または対応するジアルコキシレート、例えば、ジ－ｎ－ブチルスズジメトキシド；４価のスズの酸化物、例えばジアルキルスズオキシド、例えばジ－ｎ－ブチルスズオキシド、ジ－ｎ－オクチルスズオキシド；およびスズ（Ⅱ）カルボキシレート、例えばスズ（Ⅱ）オクトエートまたはスズ（Ⅱ）フェノレートである。

【００７６】

[式中、

R^z は、有機基、好ましくは 1 ～ 20 個の C 原子を有する置換または非置換の炭化水素基であり、4 個のアルコキシ基 $-OR^z$ は同一または異なっている。さらに、 OR^z 基の 1 つ以上をアシルオキシ基 $-OCOR^z$ で置換することができる。]

のチタンアルコキシドである。

【0085】

同様にチタン触媒として適当なものは、1 つ以上のアルコキシ基がヒドロキシ基またはハロゲン原子で置換されたチタンアルコキシドである。

【0086】

さらに、チタンキレート錯体も使用できる。

10

【0087】

アルミニウム触媒、例えばアルミニウムアルコキシド：

【化 17】



[式中、 R^z は上記の意味を有する；すなわち、有機基、好ましくは 1 ～ 20 個の C 原子を有する置換または非置換の炭化水素基であり、3 つの R^z 基は同一または異なる。アルミニウムアルコキシドの場合も同様に、1 つ以上のアルコキシ基をアシルオキシ基 $-OC(O)R^z$ で置き換えることができる]

も硬化触媒として使用することができる。

20

【0088】

さらに、1 つ以上のアルコキシ基がヒドロキシ基またはハロゲン原子で置換されたアルミニウムアルコキシドを使用することができる。

【0089】

記載されたアルミニウム触媒のうち、純粋なアルミニウムアルコラートは、水分に対する安定性およびそれらが添加される混合物の硬化性の点で好ましい。さらに、アルミニウムキレート複合体が好ましい。

【0090】

ジルコニウム触媒として適切なものは、例えばテトラメトキシジルコニウムまたはテトラエトキシジルコニウムである。

30

【0091】

ジイソプロポキシジルコニウムビス（エチルアセトアセテート）、トリイソプロポキシジルコニウム（エチルアセトアセテート）、およびイソプロポキシジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）が非常に特に好ましくは使用される。

【0092】

さらに、ジルコニウムアシレート、ハロゲン化ジルコニウム触媒、またはジルコニウムキレート複合体も使用できる。

【0093】

加えて、金属のカルボン酸塩、または複数のこうした塩の混合物も硬化触媒として使用でき、これらは以下の金属のカルボン酸塩から選択される：カルシウム、バナジウム、鉄、亜鉛、チタン、カリウム、バリウム、マンガン、ニッケル、コバルト、および／またはジルコニウム。

40

【0094】

カルボン酸塩の中では、カルシウム、バナジウム、鉄、亜鉛、チタン、カリウム、バリウム、マンガン、およびジルコニウムカルボキシレートは、高い活性を示すので好ましい。カルシウム、バナジウム、鉄、亜鉛、チタン、およびジルコニウムカルボキシレートが特に好ましい。鉄およびチタンカルボキシレートが特に好ましい。

【0095】

硬化性組成物は、硬化触媒を、好ましくは、組成物の総重量に基づいて、いずれの場合も、約 0.05 ～ 2 重量%、好ましくは 0.1 ～ 1.5 重量%の量で含有する。異なる触

50

媒の混合物を使用する場合、その量は組成物中の総量を指す。

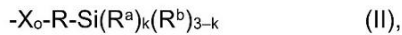
【0096】

本発明の組成物は、水分の存在下で架橋し、その際に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成して硬化する。

【0097】

硬化性組成物は、必須成分 (C) として、一般式 (II) :

【化18】



[式中、

X は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む2価の連結基であり；

R は、1～12個の炭素原子を有する2価の炭化水素残基から選択される；

各 R^a は、互いに独立して、1～20個の炭素原子を含む炭化水素ラジカルから選択され、各 R^b は、互いに独立して、ヒドロキシル基または加水分解性基から選択され、ここで、 R^a および R^b は、Si 原子と直接結合した置換基である、または置換基 R^a および R^b のうちの2つはそれらが結合している Si 原子と共に環を形成し；

k は0、1、または2であり；および

o は0または1である]

の少なくとも1つのシラン官能基を有する、少なくとも1つのポリマーをさらに含む。

【0098】

この文脈において、少なくとも1つのヘテロ原子を含む2価の結合基（連結基）X は、ポリマー (C) のポリマー骨格を一般式 (II) の残基 R と連結する2価の化学基であると理解される。

【0099】

様々な実施形態において、一般式 (II) 中の2価の連結基 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-$ 、 $-\text{R}'-\text{O}-$ 、置換または非置換のアミド、カルバメート、ウレタン、尿素、イミノ、カルボキシレート、カルバモイル、アミジノ、カーボネート、スルホネートまたはスルフィネート基から選択され、ここで、 R' は、水素、または1～12個の炭素原子を有する直鎖または分岐かつ置換または非置換の炭化水素残基である；および R' は、1～12個の炭素原子を有する直鎖または分岐かつ置換または非置換の炭化水素残基である。これらの基に関する「置換された」という用語は、これらの基に存在する水素原子が、アルキル基またはアリール基、好ましくは C_{1-12} アルキルまたは C_{6-14} アリール基などの非水素部分で置換されていてもよいことを意味する。

【0100】

好ましい実施形態では、連結基 X はウレタン基またはウレア基であり、より好ましくはウレタン基である。ウレタン基は、例えば、ポリマー骨格が末端ヒドロキシ基を含み、イソシアナトシランがさらなる成分として使用される場合、または逆に、末端イソシアネート基を有するポリマーが末端ヒドロキシ基を含むアルコキシシランと反応する場合のいずれかで形成できる。同様に、シラン上またはポリマー上の末端第1級または第2級アミノ基を使用すれば、尿素基を得ることができる。これはそれぞれの反応物質中に存在する末端イソシアネート基と反応する。つまり、アミノシランが末端イソシアネート基を有するポリマーと反応するまたはアミノ基で末端置換されたポリマーがイソシアナトシランと反応することを意味する。ウレタン基やウレア基は、ポリマー鎖や架橋ポリマー全体の強度を有利に高める。

【0101】

好ましい実施形態において、連結基 X は、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')-$ 、 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})$

10

20

30

40

50

）－、－S－、－O－、－NR'－、および－R'－O－からなる群から選択され、ここで、R'およびR'は、上記で定義されたとおりである。より好ましい実施形態において、連結基Xは、－O－C(=O)－N(R')－、－N(R')－C(=O)O－、－N(R')－C(=O)－N(R')－、－S－、－O－、－N(R')－、または－R'－O－から選択され、ここで、R'およびR'は、上記で定義されたとおりである。特に好ましい実施形態において、連結基Xは、－O－C(=O)－N(R')－、－N(R')－C(=O)－N(R')－、－O－、または－R'－O－から選択され、ここで、R'およびR'は、上記で定義されたとおりであり、より好ましくは、－O－C(=O)－NH－または－NH－C(=O)－NH－であり、最も好ましくは、－O－C(=O)－NH－である。

10

【0102】

インデックス「o」は0（ゼロ）または1に対応する、すなわち、連結基Xはポリマー骨格を残基Rと連結する（o＝1）、またはポリマー骨格は残基Rと直接に結合または連結している（o＝0）。好ましい実施形態では、oは1である。

【0103】

残基Rは、1～12個の炭素原子を有する2価の炭化水素残基である。炭化水素残基は、直鎖、分岐または環状アルキレン残基であり得、置換または非置換であり得る。炭化水素残基は飽和または不飽和であり得る。好ましい実施形態において、Rは1～6個の炭素原子を有する2価の炭化水素残基である。組成物の硬化速度は、結合リンクの1つを形成する炭化水素残基の長さ、またはポリマー骨格とシリル残基との間の結合リンクの長さに影響され得る。特に好ましくは、Rはメチレン、エチレンまたはn-プロピレン、特にメチレンまたはn-プロピレンである。

20

【0104】

ポリマー骨格への結合リンクとしてメチレン基を有するアルコキシシラン官能性化合物、いわゆる「アルファ-シラン」は、シリル基の反応性が特に高い。

【0105】

一般に、結合する炭化水素鎖が長くなると、ポリマーの反応性が低下する。特に、「ガンマ-シラン」（非分岐プロピレン残基を結合リンクとして含む）は、必要な反応性（許容可能な硬化時間）と遅延硬化（オープンアセンブリー時間、接着後の修正の可能性）のバランスが取れた比率を有している。

30

【0106】

R^aとR^bは、Si原子と直接結合している置換基である、またはR^aとR^bの2つが、それらが結合しているSi原子と共に環を形成できる。好ましい実施形態では、R^aとR^bは、Si原子と直接結合した置換基である。

【0107】

一般式（II）中の各R^aは、互いに独立して、1～20個の炭素原子を含む炭化水素ラジカル、好ましくはC₁－C₈アルキル基、より好ましくはメチルまたはエチルから選択される。

【0108】

一般式（II）中の各R^bは、互いに独立して、ヒドロキシル基または加水分解性基、好ましくはC₁－C₈アルコキシ基、C₁－C₈アシルオキシ基、または－O－Y－COOR⁴から選択され、ここでYおよびR⁴は上記一般式（2）について定義したとおりである。R^bが－O－Y－COOR⁴である場合、一般式（2）の観点から本明細書に開示した好ましい実施形態が適用される。

40

【0109】

好ましい実施形態において、各R^bは、互いに独立して、C₁－C₈アルコキシ基、特にメトキシ、エトキシ、i-プロピルオキシもしくはi-ブチルオキシ基、または－O－Y－COOR⁴から選択され、ここでYおよびR⁴は、上記一般式（2）について定義されたとおりであり、特にエチルラクタト、エチルサリチラト、またはジエチルマラト基である。kが0または1の場合、複数の基の組み合わせも可能である。例えば、R^bの1つ

50

は $C_1 - C_8$ アルコキシ基から選択でき、 R^b の他の 1 つは $-O-Y-COOR^4$ から選択できる。ただし、アセトキシ基 $-O-CO-CH_3$ などのアシルオキシ基も加水分解性基として使用できる。

【0110】

好ましい実施形態では、 k は 0 または 1 である。

【0111】

特に好ましい実施形態において、シリル基、すなわち $-Si(R^a)_k(R^b)_{3-k}$ は、アルキルジアルコキシシリルまたはトリアルコキシシリルから選択され、好ましくはメチルジメトキシシリル、エチルジエトキシシリル、トリメトキシシリル、またはトリエトキシシリルから選択され、最も好ましくはメチルジメトキシシリルまたはトリメトキシシリルである。アルコキシ基を含む組成物の硬化中に粘膜を刺激する物質が放出されない

10

ので、アルコキシ基は有利である。残基の加水分解によって生成されるアルコールは、放出おされる量において無害であり、蒸発する。

【0112】

一般に、ジ-またはトリアルコキシシリル基を含むポリマーは、反応性の高い連結点を有し、迅速な硬化、高度な架橋、従って良好な最終強度を可能にする。ジアルコキシシリル基の特別な利点は、硬化後、対応する組成物がトリアルコキシシリル基を含む系よりも弾力性があり、より柔らかく、より柔軟であるという事実にある。従って、特にシーラントとしての使用に適している。加えて、硬化中放出されるアルコールがさらに少なくなるため、アルコールの放出量を低減すべき場合に特に関心を集めている。

20

【0113】

一方、トリアルコキシシリル基を用いると、より高度な架橋を達成でき、これは硬化後に硬くて強い材料が所望される場合に特に有利である。さらに、トリアルコキシシリル基は反応性がより高いため、より迅速に架橋し、必要な触媒の量を低減し、「コールドフロー」（力と、場合によっては温度の影響下における、対応する接着剤の寸法安定性）に有利である。

【0114】

比較的小さな加水分解性基であるメトキシ基とエトキシ基は、立体的な嵩が低いため、非常に反応性が高く、触媒の使用量が少なくても速やかな硬化が可能である。そのため、例えば高い初期接着力が要求される接着剤のように、速やかな硬化が望ましい系で特に興味を引いている。

30

【0115】

また、2 つの基を組み合わせることで、興味深い構成の可能性も広がる。例えば、同じアルコキシシリル基内の R^b の 1 つにメトキシを選択し、他の R^b にエトキシを選択した場合、メトキシ基のみを有するシリル基は反応性が高すぎ、エトキシ基を有するシリル基は使用目的に対して十分な反応性がないと判断される場合には、シリル基の所望の反応性を特に細かく調整できる。

【0116】

メトキシ基やエトキシ基のほかに、より大きな残基を加水分解性基として使用することももちろんでき、これらは本来、反応性が低い。このことは、アルコキシ基の配置によって遅延硬化も達成しなければならない場合に特に興味深い。

40

【0117】

一般式 (II) のシラン官能基は、ポリマー (C) のポリマー鎖内の側方基またはポリマー (C) の末端基であり得る。好ましい実施形態では、一般式 (II) のシラン官能基はポリマーの末端基である。

【0118】

好ましい実施形態では、ポリマー (C) は、一般式 (II) の少なくとも 2 つのシラン官能基を有する。この場合、ポリマー (C) は、一般式 (II) の少なくとも 1 つの側方シラン官能基および一般式 (II) の少なくとも 1 つの末端シラン官能基；または、一般式 (II) の少なくとも 2 つの側方シラン官能基；または、一般式 (II) の少なくとも

50

2つの末端シラン官能基を有し得る。

【0119】

特に好ましい実施形態では、ポリマー(C)は、一般式(II)の少なくとも2つの末端シラン官能基を有する。そして、各ポリマー鎖には少なくとも2つの連結点があり、そこでポリマーの縮合が完了し、大気中の水分の存在下で加水分解された残基を分離できる。このようにして、規則的で迅速な架橋性が達成され、良好な強度の結合が得られる。加えて、加水分解性基の量と構造によって、例えば、ジ-またはトリアルコキシシリル基、メトキシ基またはより長い残基を使用することによって、長鎖系(熱可塑性樹脂)、比較的広いメッシュの三次元ネットワーク(エラストマー)または高度に架橋した系(熱硬化性樹脂)として達成できるネットワークの構成を制御できるので、特に、完成した架橋組成物の弾性、柔軟性および耐熱性にこのように影響を及ぼすことができる。

10

【0120】

好ましい実施形態において、ポリマー(C)のポリマー骨格は、ポリエーテル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ- α -オレフィン、より好ましくはポリエーテルまたはポリウレタン、またはポリエーテルおよびポリ(メタ)アクリル酸エステルコポリマーなどの前記ポリマーの少なくとも2つのコポリマーから選択される。

【0121】

本明細書において同義で使用される、「ポリエーテル」、「ポリオキシアルキレン」または「ポリアルキレングリコール」は、有機繰り返し単位が主鎖においてエーテル官能基C-O-Cを含むポリマーであると理解される。こうしたポリマーの例は、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよびそれらのコポリマーである。セルロースエーテル、デンプンエーテル、ビニルエーテルポリマーなどの側方エーテル基を有するポリマー、並びにポリオキシメチレン(POM)などのポリアセタールはポリエーテルには含まれない。

20

【0122】

「ポリ(メタ)アクリル酸エステル」とは、(メタ)アクリル酸エステルをベースとするポリマーであり、これは従って繰り返し単位として構造モチーフ-CH₂-CR'(COOR')-を有するものと理解され、ここでR'は水素原子(アクリル酸エステル)またはメチル基(メタクリル酸エステル)を示し、R''は直鎖アルキル残基、分岐アルキル残基、環状アルキル残基および/または官能性置換基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシルまたは2-ヒドロキシエチル残基を含むアルキル残基を示す。

30

【0123】

「ポリウレタン」とは、主鎖に少なくとも2つのウレタン基-NH-CO-O-を有するポリマーであると理解される。

【0124】

特に好ましい実施形態では、シラン変性ポリマー(C)はポリエーテル骨格を有する。ポリエーテルは柔軟な弾性構造を有し、優れた弾性特性を有する組成物を製造できる。ポリエーテルは骨格が柔軟なだけでなく、同時に丈夫である。従って、例えばポリエーテルは、例えばポリエステルとは対照的に、水やバクテリアによって攻撃されたり分解されたりしない。

40

【0125】

ポリマーのベースとなるポリエーテルの数平均分子量M_nは、好ましくは500~100,000 g/mol(ダルトン)、より好ましくは500~50,000、特に好ましくは1,000~30,000、特に好ましくは2,000~20,000 g/mol、最も好ましくは8,000~20,000 g/molである。少なくとも500 g/molの数平均分子量であると、対応する組成物が粘度(加工のしやすさ)、強度および弾性のバランスのとれた比率を有するので、本発明のポリエーテルに有利である。

【0126】

50

分子量分布が狭く、従って多分散度が低いポリエーテルを使用すれば、特に有利な粘弾性特性が得られる。これらは例えば、いわゆる二重金属シアン化物触媒反応（DMC触媒反応）によって製造できる。このようにして製造されたポリエーテルは、分子量分布が特に狭く、平均分子量が高く、ポリマー鎖末端の二重結合の数が非常に少ないことで特徴付けられる。

【0127】

本発明の特別な実施形態では、ポリマーのベースとなるポリエーテルの最大多分散度 M_w/M_n は2、特に好ましくは1.5、最も特に好ましくは1.3である。

【0128】

比 M_w/M_n （多分散度）は、分子量分布の幅を示し、従って多分散ポリマーにおける個々の鎖の異なる重合度を示す。多くのポリマーや重縮合物では、多分散度については約2が適用される。厳密な単分散度は値1で存在する。例えば1.5未満の低い多分散度は、分子量分布が比較的狭いことを示し、その結果、例えば粘度のような分子量に関連した特性を特異的に発現する。従って、特に本発明の文脈において、ポリマーCがベースとするポリエーテルは、1.3未満の多分散度（ M_w/M_n ）を有する。

【0129】

特に好ましい実施形態において、一般式（II）の少なくとも1つのシラン官能基を有するポリマー（C）は、少なくとも1つのポリオールと少なくとも1つのイソシアナトシランを反応させることによって得ることができる。必要であれば、ポリオールをまず少なくとも1つのポリイソシアネートと反応させて鎖延長できる。

【0130】

特定の実施形態において、一般式（II）の少なくとも1つのシラン官能基を有するポリマー（C）は、少なくとも1つのポリオールを化学量論的に過剰な少なくとも1つのポリイソシアネートと反応させ、得られたNC O末端ポリウレタンプレポリマーを少なくとも1つのアミノシラン、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシランなどと反応させることによって得ることができる。

【0131】

「ポリオール」とは、他の官能基を含むかどうかに関係なく、少なくとも2つのOH基を含む化合物であると理解される。しかしながら、本発明に従って使用されるポリオールは、好ましくは、官能基としてOH基のみを含む、または、他の官能基が存在する場合、これらの他の官能基のいずれも、ポリオールとイソシアナトシランまたはポリイソシアネートとの反応時の支配的な条件下で、少なくともイソシアネートに対して反応性ではない。

【0132】

前記シラン末端ポリマー（C）の調製に適当なポリオールは、好ましくはポリエーテルポリオールである。ポリエーテルの分子量と多分散度に関する上記の説明は、ポリエーテルポリオールに当てはまる。ポリエーテルポリオールは、好ましくはポリアルキレンオキシドであり、特に好ましくはポリエチレンオキシドおよび／またはポリプロピレンオキシドである。好ましい実施形態では、一種のポリエーテルまたは二種のポリエーテルの混合物が使用される。

【0133】

本発明に従って使用されるポリオールは、好ましくは約1～約250のOH価を有する。

【0134】

ポリエーテルの他に、ポリオール混合物は他のポリオールを含むことができる。例えば、分子量約200～約30,000のポリエステルポリオールを含むことができる。

【0135】

上記反応に使用されるイソシアナトシランは、 $OCN-R-Si(R^a)_k(R^b)_{3-k}$ の一般式を有すると理解され、式中、R、 R^a 、 R^b およびkは、一般式（II）について定義したとおりである。

10

20

30

40

50

【0136】

「ポリイソシアネート」は、少なくとも2つのイソシアネート基-NCOを有する化合物と理解される。この化合物はポリマーである必要はなく、低分子化合物であることが多い。

【0137】

本発明のポリウレタンを調製するのに適したポリイソシアネートとしては、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメトキシブタ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(HDI)、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、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(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ-1,3-または-1,4-フェニレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-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、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XDI)、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トルイレンジイソシアネート(TDI)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、およびこれらの異性体混合物が挙げられる。また、MDIの部分的または完全に水素化されたシクロアルキル誘導体、例えば完全に水素化されたMDI(H₁₂-MDI)、アルキル置換ジフェニルメタンジイソシアネート、例えばモノ-、ジ-、トリ-またはテトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネートおよびそれらの部分的または完全に水素化されたシクロアルキル誘導体、4,4'-ジイソシアナトフェニルパーフルオロエタン、フタル酸-ビス-イソシアナトエチルエステル、1-クロロメチルフェニル-2,4-または-2,6-ジイソシアネート、1-ブロモメチルフェニル-2,4-または-2,6-ジイソシアネート、3,3'-ビスクロロメチルエーテル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、2モルのジイソシアネートと1モルのチオジグリコールまたはジヒドロキシジヘキシルスルフィドを反応させることによって得られるような硫黄含有ジイソシアネート、二量体脂肪酸のジイソシアネート、または前述のジイソシアネートの2種以上の混合物も適している。ポリイソシアネートは、好ましくはIPDI、TDIまたはMDIである。

【0138】

本発明の使用に適した他のポリイソシアネートは、例えばジイソシアネートのオリゴマー化、より具体的には上記のイソシアネートのオリゴマー化によって得られる、官能価が3以上のイソシアネートである。こうしたトリイソシアネートおよびそれ以上のイソシアネートの例には、HDIもしくはIPDIもしくはそれらの混合物のトリイソシアヌレート、またはそれらの混合トリイソシアヌレート、およびアニリン/ホルムアルデヒド縮合物のホスゲン化によって得られるポリフェニルメチレンポリイソシアネートがある。

【0139】

本発明の組成物の中の、一般式(II)の少なくとも1つのシラン官能基を有するポリマー(C)の総割合は、硬化性組成物の総重量に基づいて、いずれの場合も、好ましくは約0.1~約10.0重量%、より好ましくは約0.1~約5.0重量%、最も好ましくは約0.5~約2.0重量%である。ポリマー(C)の含有量が0.1重量%未満では、様々な基材、特にPMMAなどのアクリル系基材に対する十分な接着性が得られない。ポリマー(C)の含有量が10.0重量%を超えると、組成物を調製している間に相分離が起こる場合があり、そのことが機械的特性に悪影響を及ぼす。

【0140】

硬化性組成物は、少なくとも1つの接着促進剤(D)をさらに含み得る。

【0141】

本明細書に記載の組成物は、従来の接着促進剤(粘着付与剤)を最大約20重量%含有することができる。接着促進剤として適しているのは、例えば、樹脂、テルペンオリゴマー、クマロン／インデン樹脂、脂肪族石油化学樹脂、および変性フェノール樹脂である。本発明の文脈内で適当なりものは、例えば、主に α -または β -ピネン、ジペンテン、またはリモネンなどのテルペン類の重合によって得ることができる炭化水素樹脂である。これらのモノマーは一般に、フリーデルクラフツ触媒を用いて開始し、カチオン重合される。テルペン樹脂には、例えば、テルペンと他のモノマー、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、イソプレンなど、との共重合体も含まれる。前述の樹脂は、例えば、接触接着剤やコーティング材の接着促進剤として使用される。テルペンまたはロジンに酸触媒でフェノールを付加することによって調製されるテルペンフェノール樹脂も適している。テルペンフェノール樹脂はほとんどの有機溶剤や油に溶解し、他の樹脂、ワックス、天然ゴムと混和性がある。ロジン樹脂およびそれらの誘導体、例えばそれらのエステルも、本発明の文脈内において、前述の意味での添加剤として適している。

10

【0142】

例えばアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、またはハロゲンなどの(さらなる)官能基を有するシラン接着促進剤、特にアルコキシシランも適している。例えば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス-(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アクロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート、および γ -クロロプロピルトリメトキシシランも適している。

20

【0143】

好ましい実施形態において、接着促進剤は、以下から選択される少なくとも1つの化合物を含む：

30

(i) 場合によりアルキル-、アルケニル-またはアリール-アルコキシシランと共にオリゴマー化された、アミノシラン；

(ii) 場合によりアルキル-、アルケニル-またはアリール-アルコキシシランと共にオリゴマー化された、アミノシランの縮合から得られるオリゴマー；または

(iii) それらの混合物。

【0144】

より好ましくは、接着促進剤としては、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、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、(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、ジエチレントリアミノプロピルトリメトキシシラン、フェニ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-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(N-フェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-ピペラジニルプロピルメチルジメトキシシラン、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、トリ[(3-トリエトキシシリル)プロピル]アミン、トリ[(3-トリメトキシシリル)プロピル]アミン、およびそれらのオリゴマー、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、(N,N-ジメチルアミノ)メチルトリメトキシシラン、(N,N-ジメチルアミノ)メチルトリエトキシシラン、3-(N,N

40

50

ージエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3-(N,N-ジエチルアミノ) プロピルトリエトキシシラン、(N,N-ジエチルアミノ) メチルトリメトキシシラン、(N,N-ジエチルアミノ) メチルトリエトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリル) プロピルアミン、ビス(3-トリエトキシシリル) プロピルアミン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、および4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、並びにそれらの混合物、特に好ましくは3-アミノプロピルトリ(m)エトキシシラン、アミノメチルトリ(m)エトキシシラン、3-(N,N-ジメチルアミノ) プロピルトリ(m)エトキシシラン、(N,N-ジメチルアミノ) メチルトリ(m)エトキシシラン、3-(N,N-ジエチルアミノ) プロピルトリ(m)エトキシシラン、(N,N-ジエチルアミノ) メチルトリ(m)エトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリ(m)エトキシシラン、ビス(3-トリ(m)エトキシシリル) プロピルアミン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、上記のアミノシランの少なくとも1つの縮合から得られるオリゴマー、またはそれらの混合物が挙げられる。上記のモノマーアミノシランまたはオリゴマーは、アルキル-、アルケニル-またはアリール-アルコキシシラン、好ましくはメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、および/またはオクチルトリメトキシシランと共にオリゴマー化できる。

10

【0145】

本明細書で使用する「(m)エトキシ」は、メトキシおよびエトキシに関する。従って、「アミノプロピルトリ(m)エトキシシラン」は、アミノプロピルトリメトキシシランとアミノプロピルトリエトキシシランの両方に関する。

20

【0146】

好ましい実施形態において、本発明の組成物は、上記のような少なくとも1つのアミノシラン、より好ましくは少なくとも2種のアミノシラン、特に少なくとも1つの第1級アミノシランおよび少なくとも1つの第3級アミノシランを含むことができる。本明細書で使用する「第3級アミノシラン」は、アミノ基の窒素原子が3つの非水素残基に共有結合しているアミノシランを指す。様々な実施形態において、アミノシランは、トリ[(3-トリ(m)エトキシシリル)プロピル]アミン、およびそのオリゴマー、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルトリ(m)エトキシシラン、(N,N-ジメチルアミノ)メチルトリ(m)エトキシシラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)プロピルトリ(m)エトキシシラン、(N,N-ジエチルアミノ)メチルトリ(m)エトキシシラン、ビス(3-トリ(m)エトキシシリル)プロピルアミン、およびそれらの混合物、特に好ましくは3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルトリ(m)エトキシシラン、(N,N-ジメチルアミノ)メチルトリ(m)エトキシシラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)プロピルトリ(m)エトキシシラン、および(N,N-ジエチルアミノ)メチルトリ(m)エトキシシランからなる群から選択される。

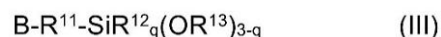
30

【0147】

様々な実施形態において、使用される接着促進剤は、式(III)：

【化19】

40



[式中、

R^{11} は、O、N、SまたはSiなどのヘテロ原子で場合により分断されたアルキレン基、好ましくは C_{1-10} アルキレン、より好ましくは C_1 または C_3 アルキレンであり；

各 R^{12} は、水素、ハロゲン、アミノ、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

各 R^{13} は、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、またはアシル基

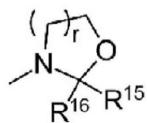
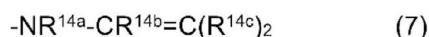
50

からなる群から独立して選択され、好ましくはエチル基であり；

q は、独立して 0、1、または 2 を表し；

B は、式 (6)、(7)、(8) または (9)：

【化 20】



(8)



10

〔式中、

各 R^{14} 、 R^{14a} 、 R^{14b} 、 R^{14c} 、 R^{15} および R^{16} は、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせからなる群から独立して選択され；

r は、1、2、3 または 4 であり；

R^{17} は、 $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$ であり、 R^{18} は $-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$ 、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール、ヘテロアリール、およびヘテロ脂環式基、またはそれらの組み合わせから選択される、または R^{17} および R^{18} は結合して、それらが結合している窒素原子と共に式 $-\text{Si}(\text{R}^{19})_2-\text{C}_2-\text{C}_2-\text{Si}(\text{R}^{19})_2-$ (ここで、各 R^{19} は独立して、水素、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロ脂肪族、アリール基、またはそれらの組み合わせから選択される) の基を形成する〕

の群から選択される窒素含有基である〕

のキャップされた接着促進剤であってもよい。

【0148】

本明細書において、式 (III) の化合物に関する「ブロックされた」および「キャップされた」という用語は、同義で使用される。さらに本明細書では、式 (III) の化合物をブロック／キャップされた接着促進剤と称する。本明細書において式 (III) の化合物に関連して使用される「ブロックされた」とは、活性化合物が水および／または酸素との接触時にのみ放出されるように、前記化合物が誘導体化されていることを指す。

【0149】

様々な実施形態において、式 (6) 中、一方の R^{14} は水素またはメチル、好ましくは水素であり、他方の R^{14} は、例えばイソブチルまたはメチルなどの、1～10個の炭素原子を有する、好ましくは1～4個の炭素原子を有する非置換のアルキル基、または非置換アリール基、好ましくはフェニルである。

【0150】

様々な実施形態において、式 (7) 中、 R^{14a} および R^{14b} 並びに一方の R^{14c} は水素またはメチル、好ましくは水素であり、他方の R^{14c} は1～10個の炭素原子を有する非置換のアルキル基、好ましくは1～4個の炭素原子を有する非置換アリール基、好ましくはフェニルである。

【0151】

様々な実施形態において、式 (8) 中の R^{15} および R^{16} は水素である。他の実施形態では、一方は水素であり、他方はアルキル、好ましくは3-ヘプチルもしくは2-プロピルなどの C_1-C_{10} アルキル、アリールまたは2-(1-(4-tert-ブチルフェニル)プロピル)などの最大15個の炭素原子のアルキルアリールである。別の実施形態では、式 (8) 中の R^{15} および R^{16} はいずれも水素ではなく、好ましくは前述の基

20

30

40

50

から選択され得る。

【0152】

式(8)中、 r は好ましくは1または2であり、より好ましくは1である。

【0153】

式(9)中、 R^{17} は $-Si(R^{19})_3$ であり、各 R^{19} は好ましくは独立して水素、非置換のアルキル、より好ましくはエチルもしくはメチルなどの C_{1-4} アルキル、またはビニルなどのアルキレンである。 R^{18} は、好ましくは水素、 $-Si(R^{19})_3$ で置換されたプロピレンもしくはメチレンなどのアルキル、または $-Si(R^{19})_3$ 、好ましくは $-Si(R^{19})_3$ であり、各 R^{19} は独立して、非置換アルキル、好ましくはメチルもしくはエチル、より好ましくはメチルであり、あるいは別法では、ビニルなどのアルキレンである。一般に、1つの R^{19} が水素の場合、その他の R^{19} 基は好ましくは水素ではない。 R^{17} の好ましい基としては、 $SiH(CH_3)_2$ 、 $Si(CH_3)_2(CH=CH)_2$ 、 $-Si(CH_3)_2(C_6H_5)$ 、および $-Si(CH_3)_3$ が挙げられるが、これらに限定されない。こうした実施形態において、 q は0または1であってもよく、 R^{11} はプロピレンであってもよく、 R^{12} は、存在する場合、メチルであってもよく、 R^{13} は、メチルまたはエチルであってもよく、好ましくはエチルである。

10

【0154】

他の好ましい実施形態において、 R^{17} および R^{18} は結合して、それらが結合している窒素原子と共に、式 $-Si(R^{19})_2-C_{2-3}$ アルキレン $-Si(R^{19})_2-$ 、特に $-Si(R^{19})_2-(CH_2)_2-Si(R^{19})_2-$ の基を形成する、ただし R^{19} は非置換のアルキル、好ましくはメチルまたはエチル、より好ましくはメチル、あるいは、別法ではビニルである。

20

【0155】

様々な実施形態において、キャップされた接着促進剤は、式(III)のケチミンであり、 q は0であり、 R^{11} はメチレンまたはプロピレン、好ましくはプロピレンであり、各 R^{13} はエチルであり、 B は式(6)の基であり、ここで、

(i) 一方の R^{14} はメチルであり、他の R^{14} はイソブチルまたはメチルである；または

(ii) 一方の R^{14} は水素であり、他の R^{14} はフェニルである。

【0156】

様々な他の実施形態において、キャップされた接着促進剤は式(III)のシラザンであり、 q は0であり、 R^{11} はメチレンまたはプロピレン、好ましくはプロピレンであり、各 R^{13} はエチルまたはメチル、好ましくはエチルであり、 B は式(9)の基である。ここで R^{17} は $-Si(R^{19})_3$ であり、 R^{18} は水素、 $-Si(R^{19})_3$ で置換されたアルキル、または $-Si(R^{19})_3$ 、好ましくは $-Si(R^{19})_3$ であり、各 R^{19} は独立してアルキル、好ましくはメチルまたはエチル、より好ましくはメチルである。様々な別法の実施形態において、少なくとも1つの R^{19} はアルキレン、好ましくはビニルであり得る。

30

【0157】

好ましい実施形態において、硬化性組成物は、組成物の総重量に基づいて、いずれの場合も、最大約5重量%、より好ましくは約0.01~約5重量%、特に好ましくは約0.1~約2重量%の量で接着促進剤を含有する。(キャップされた)接着促進剤の混合物が使用される場合、その量は、組成物中のこうした(キャップされた)接着促進剤の総量を指す。

40

【0158】

様々な実施形態において、キャップされていない接着促進剤の量は最小限に抑えることができる。従来のアミノシランとは対照的に、こうしたキャップされた接着促進剤は副反応の影響を受けにくい。従って、本発明は、式(III)のキャップされた接着促進剤以外に追加の接着促進剤を添加しない実施形態を包含する。

【0159】

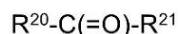
50

様々な実施形態において、(キャップされた)接着促進剤 (D) と硬化触媒 (B)、好ましくはスズ化合物のモル比は、少なくとも 1 : 1、例えば 1 : 1 ~ 50 : 1 の範囲であるように調整できる。これによって、硬化性組成物が、一方では非常に高い貯蔵安定性を有し、他方では、室温 (23℃) でも大気中の水分の存在下で、塗布後に確実にかつ十分な速度で硬化することを確実にする一助となり得る。

【0160】

硬化性組成物は、式 (IV) :

【化21】



10

[式中、

R^{20} は、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルケニルオキシ、アルキニル、アルキルニルオキシ、シクロ脂肪族、シクロ脂肪族-O-、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、ヘテロ脂環式、ヘテロ脂環式オキシ、アシル、アシルオキシ基またはそれらの組み合わせから選択され；

R^{21} は、水素、ハロゲン、アミノ、オキシイミノ、置換または非置換のアルキル、アルケニル、アルケニルオキシ、アルキニル、アルキルニルオキシ、シクロ脂肪族、シクロ脂肪族-O-、アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール、ヘテロアリールオキシ、ヘテロ脂環式、ヘテロ脂環式オキシ、アシル、アシルオキシ基、またはそれらの組み合わせから選択される；または

20

R^{20} および R^{21} は、それらが結合している炭素原子と共に、5員~18員の置換または非置換の脂環式基またはヘテロ脂環式基を形成し；

R^{20} および R^{21} は合わせて最大24個、好ましくは最大18個の炭素原子を含む]のケトン官能性部分を有する少なくとも一つの添加剤 (E) をさらに含むことができる。

【0161】

様々な実施形態において、添加剤 (E) は最大500 g/mol、好ましくは最大300 g/molの分子量を有する。添加剤 (E) はモノマー成分であることが好ましい。

【0162】

様々な実施形態において、添加剤 (E) は、式 (IV) のケトンおよびアルデヒドから選択され、ここで

30

(i) R^{20} は、置換または非置換のアルキル、アリール、ヘテロアリール、またはそれらの組み合わせ、好ましくは C_{1-10} アルキル、 C_{6-14} アリールおよび C_{5-13} ヘテロアリール、より好ましくは置換または非置換のフェニル、最も好ましくはフェニルまたはメトキシフェニルから選択され； R^{21} は水素である；または

(ii) R^{20} および R^{21} はそれぞれ独立して、置換または非置換のアルキル、アリール、ヘテロアリール、またはそれらの組み合わせから選択され、好ましくは C_{1-10} アルキル、 C_{6-14} アリールおよび C_{5-13} ヘテロアリールである。

【0163】

様々な実施形態において、添加剤 (E) は、4-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタン-2-オン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、1,1,1-トリクロルアセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、iso-プロピルメチルケトン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、iso-ブチルメチルケトン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、tert-ブチルメチルケトン、4-ヘプタノン、シクロペンタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、ジ-iso-ブチルケトン、5-ノナノン、ジ-n-ブチルケトン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、ジ-iso-プロピルケトン、2,4-ペンタンジオン、アセチルアセトン、シベトン、カルボン、およびカンファ-を含むがこれらに限定されないものから選択される。

40

【0164】

50

様々な実施形態において、添加剤（E）は、p-トルアルデヒド、バニリン（4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド）、バレルアルデヒド、サリチルアルデヒド、シンナムアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、n-ペンタナール、n-ヘキサナール、n-ヘプタナール、2-エチルヘキサナール、n-オクタナール、n-ノナナール、n-デカナール、n-ウンデカナール、ドデカナール、トランス-ヘキセン-2-アール、ベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、3-メトキシベンズアルデヒド、および4-メトキシベンズアルデヒドを含むがこれらに限定されないアルデヒドから選択される。

【0165】

様々な実施形態において、添加剤（E）は、香料または香料組成物の一部としても使用されるアルデヒドであってもよい。こうしたアルデヒドには、組成物の臭いを改善し、他の成分によって引き起こされる悪臭を隠すまたは防止できるというさらなる利点がある。適当なアルデヒドには、アドキサール（2, 6, 10-トリメチル-9-ウンデセナール）、アニスアルデヒド（4-メトキシベンズアルデヒド）、シマール（3-（4-イソプロピルフェニル）-2-メチルプロパナール）、エチルバニリン、フロヒドラール（3-（3-イソプロピルフェニル）ブタナール）、ヘリオナール（3-（3, 4-メチレンジオキシフェニル）-2-メチルプロパナール）、ヘリオトロピン、ヒドロキシシトロネラール、ラウラルアルデヒド、リラル（3-および4-（4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル）-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリデヒド）、メチルノニルアセトアルデヒド、リリアール（3-（4-tert-ブチルフェニル）-2-メチルプロパナール）、フェニルアセトアルデヒド、ウンデシレナール、デヒド(dehyde)、バニリン、2, 6, 10-トリメチル-9-ウンデセナール、3-ドデセン-1-アール、アルファ-n-アミルシンナムアルデヒド、メロナール（2, 6-ジメチル-5-ヘプテナール）、2, 4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリデヒド（トリプラール）、4-メトキシベンズアルデヒド、ベンズアルデヒド、3-（4-tert-ブチルフェニル）-プロパナール、2-メチル-3-（パラ-メトキシフェニル）プロパナール、2-メチル-4-（2, 6, 6-トリメチル-2（1）-シクロヘキセン-1-イル）ブタナール、3-フェニル-2-プロペナール、シス/トランス-3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエン-1-アール、3, 7-ジメチル-6-オクテン-1-アール、〔（3, 7-ジメチル-6-オクテニル）オキシ〕アセトアルデヒド、4-イソプロピルベンジルアルデヒド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-8, 8-ジメチル-2-ナフトアルデヒド、2, 4-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリデヒド、2-メチル-3-（イソプロピルフェニル）プロパナール、1-デカナール、2, 6-ジメチル-5-ヘプテナール、4-（トリシクロ〔5. 2. 1. 0（2, 6）〕-デシリデン-8）-ブタナール、オクタヒドロ-4, 7-メタン-1H-インデンカルボキシアリデヒド、3-エトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド、パラ-エチル-アルファ, アルファ-ジメチルヒドロシンナムアルデヒド、アルファ-メチル-3, 4-（メチレンジオキシ）-ヒドロシンナムアルデヒド、3, 4-（メチレンジオキシ）-ベンズアルデヒド、アルファ-n-ヘキシルシンナムアルデヒド、m-シメン-7-カルボキシアリデヒド、アルファ-メチルフェニルアセトアルデヒド、7-ヒドロキシ-3, 7-ジメチルオクタナール、ウンデセナール、2, 4, 6-トリメチル-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリデヒド、4-（3）（4-メチル-3-ペンテニル）-3-シクロヘキセンカルボキシアリデヒド、1-ドデカナール、2, 4-ジメチルシクロヘキセン-3-カルボキシアリデヒド、4-（4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル）-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリデヒド、7-メトキシ-3, 7-ジメチルオクタン-1-アール、2-メチルウンデカナール、2-メチルデカナール、1-ノナナール、1-オクタナール、2, 6, 10-トリメチル-5, 9-ウンデカジエナール、2-メチル-3-（4-tert-ブチル）プロパナール、ジヒドロシンナムアルデヒド、1-メチル-4-（4-メチル-3-ペンテニル）-3-シクロヘキセン-1-カルボキシアリデヒド、5-または6-メトキシヘキサヒドロ-4, 7-メタンインダン-1-または-2-カルボキシアリデヒド、3

10

20

30

40

50

、7-ジメチルオクタノール-1-アル、1-ウンデカノール、10-ウンデセン-1-アル、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド、1-メチル-3-(4-メチルペンチル)-3-シクロヘキセンカルボキシアアルデヒド、7-ヒドロキシ-3,7-ジメチル-オクタノール、トランス-4-デセノール、2,6-ノナジエノール、パラトリルアセトアルデヒド、4-メチルフェニルアセトアルデヒド、2-メチル-4-(2,6,6-トリメチル-1-シクロヘキセン-1-イル)-2-ブテナール、オルト-メトキシシナムアルデヒド、3,5,6-トリメチル-3-シクロヘキセンカルボキシアアルデヒド、3,7-ジメチル-2-メチレン-6-オクテノール、フェノキシアセトアルデヒド、5,9-ジメチル-4,8-デカジエノール、6,10-ジメチル-3-オキサ-5,9-ウンデカジエノール-1-アル、ヘキサヒドロ-4,7-メタンインダン-1-カルボキシアセトアルデヒド、2-メチルオクタノール、アルファ-メチル-4-(1-メチルエチル)ベンゼンアセトアルデヒド、6,6-ジメチル-2-ノルピネン-2-プロピオンアルデヒド、パラ-メチルフェノキシアセトアルデヒド、2-メチル-3-フェニル-2-プロペン-1-アル、3,5,5-トリメチルヘキサノール、ヘキサヒドロ-8,8-ジメチル-2-ナフトアルアルデヒド、3-プロピル-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプト-5-エン-2-カルバルデヒド、9-デセノール、3-メチル-5-フェニル-1-ペンタノール、メチルノニルアセトアルデヒド、ヘキサノール、およびトランス-2-ヘキセノールが含まれるが、これらに限定されない。

【0166】

様々な実施形態において、添加剤(E)は、香料または香料組成物の一部としても使用されるケトンであってもよい。こうしたケトン類には、組成物の臭いを改善し、他の成分によって引き起こされる悪臭を隠すまたは防止できるというさらなる利点がある。適当なケトンには、メチル-ベターナフチルケトン、ムスクインダノン(1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロ-1,1,2,3,3-ペンタメチル-4H-インデン-4-オン)、トナリド(6-アセチル-1,1,2,4,4,7-ヘキサメチルテトラリン)、アルファ-ダマスコン、ベター-ダマスコン、デルタ-ダマスコン、イソダマスコン、ダマスケノン、ジヒドロジャスモン酸メチル、メントン、カルボン、カンファー、3,4,5,6,6-ペンタメチルヘプト-3-エン-2-オン、フェンコン、アルファ-イオノン、ベター-イオノン、ガンマ-メチル-イオノン、フローラモン(2-ヘプチルシクロペンタノン)、ジヒドロジャスモン、シスジャスモン、イソ-E-スーパー(1-(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-2,3,8,8-テトラメチル-2-ナフタレニル)-エタン-1-オン(および異性体)、メチルセドレニルケトン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、パラ-メトキシアセトフェノン、メチル-ベターナフチルケトン、ベンジルアセトン、ベンゾフェノン、パラヒドロキシフェニルブタノン、3-メチル-5-プロピル-2-シクロヘキセノン、6-イソプロピルデカヒドロ-2-ナフトン、ジメチルオクテノン、フレスコメンテ(2-ブタン-2-イル-シクロヘキサノール-1-オン)、4-(1-エトキシビニル)-3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキサノン、メチルヘプテノン、2-(2-(4-メチル-3-シクロヘキセン-1-イル)プロピル)シクロペンタノン、1-(p-メンテン-6(2)イル)-1-プロパノン、4-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-2-ブタノン、2-アセチル-3,3-ジメチルノルボルナン、6,7-ジヒドロ-1,1,2,3,3-ペンタメチル-4(5H)-インダノン、4-ダマスコール(5-メチル-5-フェニルヘキサノール-3-オン)、ダルシニル(4-(1,3-ベンゾジオキサール-5-イル)ブタン-2-オン)、ヘキサロン(1-(2,6,6-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-イル)-1,6-ヘプタジエノール-3-オン)、イソサイクルモンE(1-(1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-2,3,8,8-テトラメチル-2-ナフタレニル)エタノン)、メチルノニルケトン、メチルシクロシトロン、メチルラベンダーケトン、オリボン(orivon)(4-tert-アミル-シクロヘキサノン)、4-tert-ブチルシクロヘキサノン、デルフォン(2-ペンチルシクロペンタノン)、ムスコン(muscone)(CAS 541-91-3)、ネオブテノン(1-(5,5-ジメチル-1-シクロヘキセニル)ペン

10

20

30

40

50

ト-4-エン-1-オン)、プリカトン (CAS 41724-19-0)、ヴェロトン (velouton) (2, 2, 5-トリメチル-5-ペンチルシクロペンタン-1-オン)、2, 4, 4, 7-テトラメチル-オクト-6-エン-3-オン、およびテトラメラン (6, 10-ジメチルウンデセン-2-オン) が含まれるが、これらに限定されない。

【0167】

これらの他の成分は、例えば、可塑剤、増量剤、安定剤、酸化防止剤、フィラー、反応性希釈剤、乾燥剤、UV安定剤、レオロジー助剤、および／または溶剤を含む群から選択することができる。特に重要なのは、通常、可塑剤、フィラー、および酸化防止剤とUV安定剤を含む安定剤である。

【0168】

好ましくは、硬化性組成物は少なくとも1つのさらなる成分を含む。

【0169】

硬化性組成物の粘度が用途によっては高すぎることも考えられる。その場合は、反応性希釈剤を使用することで、硬化した塊に分離の兆候（例えば、可塑剤の移行）が発生することなく、通常、簡単で便利な方法で粘度を低減することができる。

【0170】

硬化性組成物の粘度を下げるために、反応性希釈剤に加えて、またはその代わりに、溶剤および／または可塑剤を使用することができる。

【0171】

溶媒として適しているのは、脂肪族または芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ケトン、エーテル、エステル、エステルアルコール、ケトアルコール、ケトエーテル、ケトエステル、およびエーテルエステルである。

【0172】

本明細書に記載の組成物は、さらに親水性可塑剤を含むことができる。これらは吸湿性を向上させ、それによって低温での反応性を向上させるために使用される。可塑剤として適したものは、例えば、アビエチン酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、安息香酸エステル、酪酸エステル、酢酸エステル、約8～約44個の炭素原子を有する高級脂肪酸のエステル、エポキシ化脂肪酸、脂肪酸エステルおよび脂肪、グリコール酸エステル、リン酸エステル、フタル酸エステル、1～12個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルコール、プロピオン酸エステル、セバシン酸エステル、スルホン酸エステル、チオ酪酸エステル、トリメリット酸エステル、クエン酸エステル、ニトロセルロースおよびポリ酢酸ビニルをベースとするエステル、並びにそれらの2種以上の混合物である。

【0173】

例えば、フタル酸エステルの中では、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソウンデシル、またはフタル酸ブチルベンジルが適しており、アジピン酸エステルの中では、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、またはオレイン酸ブチルが適している。

【0174】

また、可塑剤として適しているのは、単官能性、直鎖または分岐C₄₋₁₆アルコールの純粋または混合エーテル、またはこうしたアルコールの2つ以上の異なるエーテルの混合物、例えばジオクチルエーテル(Cetiol OEとして入手可能、Cognis Deutschland GmbH、デュッセルドルフ)である。

【0175】

例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレングリコールのジ-C₁₋₄-アルキルエーテル、特にジエチレングリコールまたはジプロピレングリコールのジメチルエーテルまたはジエチルエーテル、およびそれらの2種以上の混合物もまたエンドキャップされたポリエチレングリコール可塑剤として適している。

【0176】

適当な可塑剤は、アルキル基が最大4個のC原子を有するポリエチレンまたはポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどのエンドキャップされたポリエチレングリコー

10

20

30

40

50

ルであり、特にジエチレングリコールおよびジプロピレングリコールのジメチルエーテルおよびジエチルエーテルである。特にジメチルジエチレングリコールでは、あまり好ましくない塗布条件（低湿度、低温）でも許容できる硬化が達成される。可塑剤の詳細については、関連する化学技術文献が参照される。

【0177】

可塑剤としてはジウレタンも適しており、これは例えば、OH末端基を有するジオールと単官能イソシアネートとを、実質的にすべての遊離OH基が反応するような化学量論を選択して反応させることによって調製することができる。任意で、過剰のイソシアネートを、例えば蒸留によって反応混合物から除去することができる。ジウレタンを調製するためのさらなる方法は、単官能アルコールをジイソシアネートと反応させることからなり、可能な限りすべてのNCO基が反応する。

10

【0178】

様々な実施形態において、可塑剤は、(A)とは異なるポリジメチルシロキサン、特に式(I)の末端基を有さないPDMSであってもよい。

【0179】

様々な実施形態において、硬化性組成物は、少なくとも1つの可塑剤、例えばポリジメチルシロキサンを含む。

【0180】

硬化性組成物は、可塑剤を、組成物の総重量に基づいて、いずれの場合も、好ましくは1~50重量%の量で、好ましくは10~40重量%の量で、特に好ましくは20~30重量%の量で含むことができる。可塑剤の混合物を使用する場合、その量は組成物中の可塑剤の総量を指す。

20

【0181】

硬化性組成物は、酸化防止剤、UV安定剤、および乾燥剤から選択される少なくとも1つの安定剤をさらに含むことができる。

【0182】

酸化防止剤として、従来のすべての酸化防止剤を使用できる。好ましくは最大約7重量%、特に最大約5重量%存在する。

【0183】

本明細書の組成物はUV安定剤を含むことができ、これは好ましくは最大約2重量%、より好ましくは約1重量%使用される。いわゆるヒンダードアミン光安定剤(HALS)は、UV安定剤として特に適している。本発明の文脈内では、シリル基を有し、架橋または硬化中に最終製品に組み込まれるUV安定剤が使用されると好ましい。製品Lowilite 75およびLowilite 77(Great Lakes社、米国)は、この目的に特に適している。さらに、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、ベンゾエート、シアノアクリレート、アクリレート、立体障害フェノール、リン、および／または硫黄を添加することもできる。

30

【0184】

保存性(保存期間)をさらに向上させるために、乾燥剤によって、浸透する水分に対して組成物を安定化させることは有用なことが多い。

【0185】

このような保存性の向上は、例えば乾燥剤を使用することで達成することができる。水と反応して、製剤中に存在する反応性基に対して不活性な基を形成する化合物はすべて、乾燥剤として適しており、それによって分子量の変化が可能な限り小さくなる。さらに、製剤中に浸透する水分に対する乾燥剤の反応性は、製剤中に存在する本発明のシリル基を有するポリマーの基の反応性よりも高くなければならない。

40

【0186】

例えば、イソシアネートは乾燥剤として適している。

【0187】

また一方、有利なことに、シランは乾燥剤として使用される。例えば、3-ビニルプロピルトリエトキシシランなどのビニルシラン、メチル-O, O', O''-ブタン-2-オ

50

ンートリオキシモシランまたは O 、 O' 、 O'' 、 O''' －ブタン－2－オン－テトラオキシモシランなどのオキシムシラン（CAS Nos. 022984-54-9および03420640-1）、またはビス（ N －メチルベンズアミド）メチルエトキシシラン（CAS No. 16230-35-6）などのベンズアミドシラン、またはカルバマトメチルトリメトキシシランなどのカルバマトシラン。メチルー、エチルーまたはビニルトリメトキシシラン、テトラメチルーまたはテトラエチルエトキシシランの使用も可能である。ビニルトリメトキシシランとテトラエトキシシランは、コストと効率の点で特に適している。

【0188】

分子量（ M_n ）が約5000 g/mol未満であり、浸透した水分に対する反応性が、本発明に従って使用されるポリマーの反応性基の反応性と少なくとも同程度、好ましくはそれよりも高い末端基を有するならば、前述の反応性希釈剤もまた乾燥剤として好適である。

10

【0189】

最後に、アルキルオルトホルメートまたはアルキルオルトアセテート、例えば、メチルオルトホルメートもしくはエチルオルトホルメート、またはメチルオルソアセテートもしくはエチルオルソアセテートも乾燥剤として使用することができる。

【0190】

組成物は一般に、約0～約6重量%の乾燥剤を含む。

【0191】

本明細書に記載の組成物は、さらにフィラーを含むことができる。ここで適当なものは、例えば、チョーク、石灰粉、沈殿シリカおよび／または発熱性（ヒュームド）シリカ、ゼオライト、ベントナイト、炭酸マグネシウム、珪藻土、アルミナ、粘土、獣脂、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、砂、石英、フリント、雲母、ガラス粉末、およびその他の粉砕鉱物物質である。例えば、カーボンブラック、グラファイト、木質繊維、木粉、おがくず、セルロース、綿、パルプ、木材チップ、刻みわら、籾殻などの有機充填剤も使用できる。ガラス繊維、ガラスフィラメント、ポリアクリロニトリル、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレン繊維などの短繊維を加えることもできる。アルミニウム粉末もまたフィラーとして適している。

20

【0192】

発熱性（ヒュームド）シリカおよび／または沈殿シリカは、好ましくは10～250 m²/gのBET比表面積を有する。これらを使用した場合、本発明の組成物の粘度をさらに上昇させるのではなく、硬化した組成物の強化に寄与する。

30

【0193】

フィラーとして、有利には100～250 m²/g、特に110～170 m²/gのBET比表面積を有する発熱性シリカおよび／または沈殿シリカを使用することも同様に考えられる。BET比表面積が大きいと、より少ない重量割合のケイ酸で、同じ効果、例えば硬化剤の強化が達成できる。従って、さらなる物質を使用して本明細書に記載された組成物を他の要求事項の観点から改良することができる。

【0194】

フィラーとしてさらに適しているのは、ミネラルシェルまたはプラスチックシェルを有する中空球である。これらは例えば、Glass Bubbles（登録商標）という商品名で市販されている中空ガラス球である場合がある。プラスチックベースの中空球、例えばExpandcel（登録商標）やDualite（登録商標）は、例えば欧州特許第0520426号明細書に記載されている。それらは無機物質または有機物質で構成され、それぞれ1 mm以下、好ましくは500 μm以下の直径を有する。

40

【0195】

製剤にチキソトロピー性を付与するフィラーは、多くの用途に好ましい。こうしたフィラーは、レオロジー補助剤、例えば水添ヒマシ油、脂肪酸アミド、またはPVCなどの膨潤性プラスチックとしても記載されている。適当な分注装置（例えばチューブ）から容易

50

に絞り出すことができるように、こうした製剤は、3000～15000、好ましくは40000～80000mPas、さらには50000～60000mPasの粘度を有する。

【0196】

フィラーは好ましくは1～80重量%、特に好ましくは2～60重量%の量で使用される。もちろん、複数のフィラーを混合して使用することもできる。この場合、定量データは当然、組成物中のフィラーの総量を指す。

【0197】

好ましい実施態様において、本発明の硬化性組成物は、記載された重量割合で以下の成分を含む：

少なくとも1つのポリオルガノシロキサン（A）、約20～97重量%、好ましくは25～70重量%；

少なくとも1つの硬化触媒（B）、約0.05～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%；

少なくとも1つのポリマー（C）、約0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%；および、

任意に、少なくとも1以上の補助物質（ここで重量比は合計で100重量%となり、重量比は硬化性組成物の総重量に基づく）。

【0198】

他の好ましい実施態様において、本発明の硬化性組成物は、記載された重量割合で以下の成分を含有する：

少なくとも1つのポリオルガノシロキサン（A）、約20～97重量%、好ましくは25～70重量%；

少なくとも1つの硬化触媒（B）、約0.05～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%；

少なくとも1つのポリマー（C）、約0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%；

少なくとも1つの接着促進剤（D）、約0.01～5重量%、好ましくは0.1～2重量%；および、

任意に、少なくとも1以上の補助物質（ここで重量比は合計で100重量%となり、重量比は硬化性組成物の総重量に基づく）。

【0199】

個々の成分の好ましい代表例およびその好ましい使用量に関しては、それぞれの成分の説明で上述の記述が適用される。

【0200】

本発明の硬化性組成物の調製は、ポリオルガノシロキサン（A）、硬化触媒（B）、シラン官能性ポリマー（C）、および任意に本明細書に記載の他の成分を単純に混合することによって行うことができる。これは、適当な分散装置、例えば高速ミキサーで行うことができる。この場合、望ましくない早期硬化を引き起こす可能性のある水分と混合物ができるだけ接触しないように注意することが好ましい。適当な対策は十分に知られており、例えば不活性雰囲気中、場合によっては保護ガス下での作業、および添加前の各成分の乾燥／加熱を含む。

【0201】

本発明は、本発明の硬化性組成物を含む接着剤、シーラント、またはコーティング材料にも関する。

【0202】

本発明はさらに、本発明の硬化性組成物の接着剤、シーラント、またはコーティング材料としての使用に関する。本組成物のさらなる応用分野は、栓塞用コンパウンド、ホールフィラー、クラックフィラーとしての使用である。接着剤および／またはシーラントとしての使用が好ましい。この組成物は、特に、PVC（ポリ塩化ビニル）、ABS（アクリ

10

20

30

40

50

ロニトリル—ブタジエ—スチレンコポリマー)、ポリカーボネート、アクリル系材料、特にPMMA(ポリ(メチルメタクリレート))、金属、ガラス、セラミック、タイル、木材、木質系材料、紙、紙ベースの材料、ゴム、および織物などのプラスチックの接着、床の接着、建築要素、窓、壁装材、床装材、接合部全般の封止に適している。この場合、材料はそれら自体を接着することもできる、または所望に応じて互いに接着することもできる。

【0203】

以下の実施例は本発明を説明するのに役立つが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0204】

配合物を以下の表に記載されているように調製し、以下の通り硬化性能試験に供した：

【0205】

スキンオーバータイム(SOT)の測定：スキンオーバータイム(SOT)は、材料が粘着性のない表面皮膜を形成するのに必要な時間として定義される。スキンオーバータイムの測定は、標準気候条件(23±2℃、相対湿度50±5%)下、DIN 50014に従って実施する。シーラントの温度は23±2℃である必要があり、シーラントはあらかじめ実験室内で少なくとも24時間保管する。シーラントを一枚の紙に塗布し、パテナイフで広げて膜(skin)(厚さ約2mm、幅約7cm)を形成する。ストップウォッチをすぐに開始する。間隔を置いて、指先で表面に軽く触れ、指を引き離す；スキン形成タイムに達するまで、表面に跡が残るほど、表面に十分な圧力をかける。シーリングコンパウンドがもはや指先に付着しなくなるとき、スキンオーバータイムに達したとする。スキンオーバータイム(SOT)は分単位で表す。

【0206】

ショアA硬度の測定：ショアA硬度はISO 868に従って測定した。

【0207】

硬化深度(DOC)の測定：高さ10mm(±1mm)、幅20mm(±2mm)の材料のストリップを、テフロン製スパチュラを用いてプラスチック箔(PP)上に塗布した。試料を通常の条件(23±2℃、相対湿度50±5%)で24時間保存した後、ストリップの一部を切り取り、ノギスで硬化層の厚さを測定した。24時間後の硬化の深さはミリメートルで表す。

【0208】

機械的特性の評価(引張試験)：引張試験では、DIN 53504に従い、破断強度、破断伸び、および降伏応力値(modulus)を測定する。試験は、通常条件(23±2℃、相対湿度50±5%)でS3試験片を用いて行った。測定は硬化7日後に行った。手順：プレポリマー混合物(調製物)を均一な表面に広げ、厚さ2mmのフィルムを形成した。フィルムを通常の条件下(上記参照)で7日間硬化させた後、ダンベル試験片を打ち抜いた。各測定に3つの試験片を使用した。試験は通常の条件下で行った。試験片は、測定が行われる温度と同じでなければならない。測定に先立ち、試験片の厚さは、ノギスを用いて、少なくとも3つの異なる位置(中央と両端)で測定する。平均値を測定ソフトウェアに入力する。長手方向軸が引張試験機の機械軸と一致し、ミドルバーをクランプすることなく、ロッドヘッドの可能な限り広い表面が含まれるように、試験片を引張試験機にクランプする。次に、ダンベルを50mm/分の速度で<0.1MPaまで引っ張る。その後、50mm/分の線速度でカー伸長曲線を記録する。評価：次の値が測定される：破断強度[N/mm²]、破断伸び[%]および、100%伸長時の弾性率[N/mm²]。

【0209】

剥離試験：可能であり必要な場合、適当な溶剤を使用して、塗布前に基材(試験パネル)を洗浄する。テフロン製スパチュラ/カートリッジおよびカートリッジガンを用いて、高さ10mm(±1mm)および幅20mm(±2mm)の材料のストリップを、基材上に

10

20

30

40

50

塗布した。試料を通常の条件（ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ ）で7日間保存した。硬化した材料をシェイプブレードで少なくとも15mmに切断し、ビード（bead）を手で引っ張った。破壊モードを以下の様に記録した：

✓：凝集破壊（CF）

～：「強い抵抗」を伴う接着破壊（AF）

✕：接着破壊（AF）

【0210】

10

実施例1

本発明の組成物1-Aおよび1-B、並びに比較組成物1-C～1-Fは、表1に記載した原料を用いて調製した。特に、まず、可塑剤、増量剤、（エンドキャッピング）触媒の存在下で、 α ， ω -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンとビニルトリス（エチルラクタト）シランを反応させ、ラクテートシラン末端ポリジメチルシロキサンを生成した。その後の工程で、他の成分を添加した。混合は、デュアル非対称遠心ミキサー（Speed Mixer（商標）DAC 400.2 VAC-P）を用い、各工程につき真空下（80～200mbar）、0～2500RPMで、100～120秒間行った。

【0211】

20

【表1】

成分（重量部）	1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F
粘度が80，000cSTの α ， ω -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン	51.77	51.77	51.77	51.77	51.77	51.77
可塑剤（粘度が1，000cSTのポリジメチルシロキサン）	22.66	22.66	22.66	22.66	22.66	22.66
可塑剤（粘度が100，000cSTのポリジメチルシロキサン）	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44
脱芳香族脂肪族溶媒(Dearomatized aliphatic fluids)-増量剤(extendere)	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44
ビニルトリス（エチルラクタト）シラン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
高分散シリカ	8.88	8.88	8.88	8.88	8.88	8.88
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
3-（N,N-ジメチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DOTL(ジオクチルスズジラウレート)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
シラン変性ポリマー(Desmoseal (登録商標) S XP 2749, Covestro)	1.0					
シラン変性ポリマー(Geniosil(登録商標)STP-E 10, Wacker)		1.0				
PPG 2000(Voranol 2000)				1.0		
PPG 12000 (Acclaim(登録商標)12200)					1.0	
PPG 18000 (Acclaim(登録商標)18200)						1.0

30

40

【0212】

50

【表 2】

表 2－混合直後の組成物の剥離試験

	1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F
PMMA透明	✓	✓	✕	✕	✕	✕
Perspex Asterite（登録商標）1A17	✓	✓	✕	✕	✕	✕
PVC	✓	✓	✓	✓	✓	✓

【0213】

実施例 2

10

本発明の組成物 2－A～2－F は、実施例 1 に記載した同様の方法に従い、表 3 に記載した原料を使用して調製した。

【0214】

【表 3】

成分（重量％）	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E	2-F
粘度が 80,000 cST の α,ω -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン	52.24	52.03	51.77	51.25	49.68	47.06
可塑剤（粘度が 1,000 cST のポリジメチルシロキサン）	22.86	22.77	22.66	22.43	21.74	20.6
可塑剤（粘度が 100,000 cST のポリジメチルシロキサン）	4.48	4.46	4.44	4.39	4.26	4.03
脱芳香族脂肪族溶媒－増量剤	4.48	4.46	4.44	4.39	4.26	4.03
ビニルトリス（エチルラクタト）シラン	5.05	5.02	5.0	4.95	4.8	4.55
高分散シリカ	8.96	8.92	8.88	8.79	8.52	8.07
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.9	0.9	0.9	0.9	0.86	0.81
3-（N,N-ジメチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン	0.76	0.75	0.75	0.74	0.72	0.68
DOTL（ジオクチルスズジラウレート）	0.17	0.17	0.17	0.17	0.16	0.15
シラン変性ポリマー（Desmoseal（登録商標）S XP 2749, Covestro）	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0

20

30

【0215】

【表 4】

表 4－混合直後の組成物の剥離試験

	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E	2-F
PMMA透明	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Perspex Asterite（登録商標）1A17	✓	✓	✓	✓	✓	✓
ポリカーボネート	✓	✓	✓	✓	✓	✓
ポリスチレン	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PVC	✓	✓	✓	✓	✓	✓

40

【0216】

実施例 3

本発明の組成物 3－A および 3－B、並びに比較組成物 3－C は、表 5 に記載した原料を用いて調製した。特に、まず可塑剤、増量剤、（エンドキャッピング）触媒の存在下で、 α,ω -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンとビニルトリス（エチルラクタト）シ

50

ランを反応させ、ラクテートシラン末端ポリジメチルシロキサンを生成した。その後の工程で、他の成分を添加した。混合は、ブレード攪拌機とディゾルバーブレードを備えたP C Lab Mixer(PC Laborsystem GmbH製)を用い、各工程につきN₂雰囲気または真空中(80~200mbar)、0~200RPMで、3~10分間行った。

【0217】

【表5】

成分(重量%)	3-A	3-B	3-C
粘度が80,000cSTの α,ω -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン	51.77	51.77	51.77
可塑剤(粘度が1,000cSTのポリジメチルシロキサン)	22.83	21.98	23.66
可塑剤(粘度が100,000cSTのポリジメチルシロキサン)	4.28	4.12	4.44
脱芳香族脂肪族溶媒-増量剤	4.44	4.44	4.44
ビニルトリス(エチルラクタト)シラン	5.0	5.0	5.0
高分散シリカ	8.88	8.88	8.88
3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.9	0.9	0.9
3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン	0.74	0.74	0.75
DOTL(ジオクチルスズジラウレート)	0.17	0.17	0.17
シラン変性ポリマー(Desmoseal(登録商標)SXP 2749, Covestro)	1.0	2.0	0

10

20

【0218】

【表6】

表6-機械的特性および混合直後の剥離試験

	3-A	3-B	3-C
SOT(分)	15	7	18
ショアA 1日	n/a	18	19
ショアA 7日	22	21	20
キュアスルー(24時間後のmm)	n/a	2.7	2.84
100%での弾性率	0.50	n/a	0.49
破断伸び	620.1	n/a	491.4
剥離試験			
PMMA透明	✓	✓	✗
Perspex Asterite(登録商標)1A17	✓	✓	✗
PVC	✓	✓	✓
真ちゅう	✓	✓	✗

30

40

【0219】

50

【表 7】

表 7－機械的特性および混合直後の剥離試験(4 週間；室温)

	3-A	3-B	3-C
S O T (分)	20	21	20
ショア A 1 日	19	11	n/a
ショア A 7 日	20	21	n/a
キュアスルー (2 4 時間後のmm)	3.46	3.12	2.68
1 0 0 %での弾性率	0.46	n/a	n/a
破断伸び	470.8	n/a	n/a
剥離試験			
PMMA 透明	✓	✓	✕
Perspex Asterite (登録商標) 1A17	✓	✓	✕
P V C	✓	✓	✓
真ちゅう	✓	~	✕

10

【 0 2 2 0 】

【表 8】

表 8－機械的特性および混合直後の剥離試験(8 週間；室温)

	3-A	3-B
S O T (分)	23	27
ショア A 1 日	13	13
ショア A 7 日	18	18
キュアスルー (2 4 時間後のmm)	3.2	3.08
1 0 0 %での弾性率	0.43	0.38
破断伸び	402.3	505.3
剥離試験		
PMMA 透明	✓	✓
Perspex Asterite (登録商標) 1A17	✓	✓
P V C	✓	✓
真ちゅう	~	~

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/079691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L83/04 C08L83/06 C09D183/04 C09J183/04 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 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.										
A	CN 109 929 113 A (UNIV HUBEI) 25 June 2019 (2019-06-25) abstract; example 22 -----	1-15										
A	US 2016/017195 A1 (PICHL ULRICH [DE] ET AL) 21 January 2016 (2016-01-21) paragraph [0134] -----	1-15										
A	WO 2009/027103 A2 (NITROCHEMIE GMBH [DE]; EDERER THEODOR [DE] ET AL.) 5 March 2009 (2009-03-05) cited in the application page 26 -----	1-15										
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 22 March 2023		Date of mailing of the international search report 03/04/2023										
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Denis, Cécile										

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/079691

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 109929113	A	25-06-2019	NONE
US 2016017195	A1	21-01-2016	CN 105121012 A 02-12-2015
			EP 2774672 A1 10-09-2014
			EP 2964382 A1 13-01-2016
			ES 2746326 T3 05-03-2020
			JP 6345708 B2 20-06-2018
			JP 2016516101 A 02-06-2016
			KR 20150123891 A 04-11-2015
			PL 2964382 T3 18-05-2020
			US 2016017195 A1 21-01-2016
			WO 2014135261 A1 12-09-2014
WO 2009027103	A2	05-03-2009	EP 2030976 A1 04-03-2009
			ES 2425174 T3 11-10-2013
			JP 5399392 B2 29-01-2014
			JP 2010537015 A 02-12-2010
			KR 20100056533 A 27-05-2010
			PL 2030976 T3 29-11-2013
			SI 2030976 T1 30-10-2013
			US 2012016072 A1 19-01-2012
			WO 2009027103 A2 05-03-2009

フロントページの続き

,MC,ME,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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. ケブラー

2. テフロン

ドイツ 4 0 8 2 2 メットマン、ゼーローゼンシュトラッセ 1

(72)発明者 グタッカー、アンドレア

ドイツ 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、シュテフェンスホーフェナー・シュトラッセ 2 5

(72)発明者 ドウラク、アドリアン

ドイツ 4 0 5 8 9 デュッセルドルフ、ボナー・シュトラッセ 1 0 8

(72)発明者 デイトゲス、ニコル

ドイツ 4 2 6 5 3 ザーリンゲン、ラントハウスシュトラッセ 1 0 アー

(72)発明者 ボーク、レティシア

ドイツ 4 0 6 6 7 メーアブッシュ、ガルテンシュトラッセ 2

(72)発明者 ジャオ、リガン

ドイツ 4 0 5 9 3 デュッセルドルフ、ウルデンバッハー・ドルフ・シュトラッセ 4 9 デー

(72)発明者 カプスタ、ゼバスティアン

ドイツ 4 1 4 6 6 ノイス、リリエンシュトラッセ 2 8

(72)発明者 ブデ、エレヌ

ドイツ 4 0 7 2 1 ヒルデン、ポルシェヴェーク 5 ベー

F ターム (参考) 4J002 CP032 CP03X CP061 CP06W EZ006 EZ016 FD156 GH01