

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5523309号
(P5523309)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(51) Int.Cl.

F 1

C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00
C09J 11/04	(2006.01)	C09J 11/04
C09C 1/28	(2006.01)	C09C 1/28
C09C 3/12	(2006.01)	C09C 3/12
C01B 33/18	(2006.01)	C01B 33/18

E

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-508779 (P2010-508779)
 (86) (22) 出願日 平成20年5月6日 (2008.5.6)
 (65) 公表番号 特表2010-528134 (P2010-528134A)
 (43) 公表日 平成22年8月19日 (2010.8.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/055565
 (87) 國際公開番号 WO2008/141929
 (87) 國際公開日 平成20年11月27日 (2008.11.27)
 審査請求日 平成23年5月6日 (2011.5.6)
 (31) 優先権主張番号 102007024099.8
 (32) 優先日 平成19年5月22日 (2007.5.22)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック テグサ ゲーエムベーハー
 E von i k D e g u s s a G m b H
 ドイツ連邦共和国 エッセン レーリングハ
 ウザー シュトラーセ 1-11
 R e l l i n g h a u s e r S t r a s
 s e 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 10009483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シラン化されたおよびボールミルまたは連続作動式ボールミルの機械的作用によって構造変性された熱分解法で製造されたシリカを含み、その際、前記熱分解法で製造されたシリカが、その表面に付着されたビニル基またはビニルシリル基と、その表面に付着されたトリメチルシリル基、ジメチルシリル基およびモノメチルシリル基からなる群から選択される疎水性基とを含有し、かつ

接着剤のベースポリマーとして、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、シラン末端ポリマー、ビニルエステル樹脂、アクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、エチレン-酢酸ビニル、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、多硫化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素化炭水化物、ポリアミド、飽和ポリエステルおよびコポリエステル、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール-ノレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリスルホン、およびそれらの混合物からなる群から選択される化合物を含む、接着剤。

【請求項 2】

前記熱分解法で製造されたシリカが、構造変性後、粉碎されることを特徴とする、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 3】

前記熱分解法で製造されたシリカが、構造変性および／または粉碎後、熱処理されることを特徴とする、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 4】

前記接着剤が、1～40質量%の前記熱分解法で製造されたシリカを含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 5】

エポキシ樹脂に基づく注型用コンパウンドであって、前記接着剤に混合されたコンパウンド中に、前記熱分解法で製造されたシリカを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の接着剤。

10

【請求項 6】

溶剤、水、充填剤、搖変剤、接着促進剤、カラーペースト、触媒、および／または老化劣化防止剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の接着剤。

【請求項 7】

注型用コンパウンドとして、電機または電子産業におけるコーティング剤に使用されることを特徴とする、請求項 1 に記載の接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シラン化および構造変性された熱分解法で製造されたシリカを含む接着剤を提供する。本発明は、構造変性された熱分解法で製造されたシリカの接着剤における使用をさらに提供する。

20

【0002】

接着剤は、表面接着と内部強度とによって、被接着体を接合させることができる非金属性材料と定義される。従来技術において数々の異なる接着剤が知られており、使用されている接着剤の大部分は、有機化合物に基づく組成を有する。本質的に、物理的に固化する接着剤と化学的に硬化する接着剤は区別される。物理的に固化する接着剤は、最終接着物質（ポリマーであることが多い）をそのまま用い、その接着剤を物理過程によって凝固させるものである。

【0003】

30

したがって既知のものは、例えば、ホットメルト接着剤、分散液ベースの接着剤、有機溶剤を含有する湿式接着剤、およびコンタクト接着剤である。これら全てのタイプの接着剤に共通の特徴は、まず接着剤を加工可能な形態で塗布し、そのあと例えば溶剤の蒸発または冷却の結果として凝固が生じることである。

【0004】

化学的に硬化する接着剤の場合、個々の構成要素を塗布し、続いてそれらの個々の構成要素の化学反応によって新しい生成物が形成されて凝固が生じる。反応型接着剤の中で、2成分系と1成分系とが区別される。2成分系の場合、接着剤を別々の構成物質から塗布し、化学反応によって凝固させる。1成分接着剤の場合、接着剤は、周囲条件の変化、例えば温度の上昇、空気の侵入、蒸発、水蒸気、または大気中の酸素などに起因する化学反応で硬化する。

40

【0005】

化学的に硬化する接着剤の群には、例えば、シアノアクリレート接着剤、メチルメタクリレート接着剤、嫌気性硬化型接着剤、放射線硬化型接着剤、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂接着剤、シリコン、シラン架橋ポリマー接着剤、ポリイミド接着剤、エポキシ樹脂接着剤、およびポリウレタン接着剤が含まれる。種々の接着剤の概説は、Ullmann's Enzyklopädie der Chemie, 4th edition, volume 14 (1997) の 227 ページ以降に記載されている。

【0006】

また、接着剤における様々な添加剤の使用も知られているが、なかでも例えば、効果的

50

な懸念剤である熱分解(ヒュームド)シリカは、エポキシ樹脂をベースとする接着剤に使用されている(Degussaの顔料カタログシリーズ(2001)のNo. 27および54)。

【0007】

シラン化表面を有する熱分解法で製造されたシリカは、従来技術から既知である。EP0 672 731 A1は、シラン化シリカを記載している。その中に記載されているシリカは、構造変性されていない。

【0008】

かかるシリカの使用に関連する不利点は、これらが低濃度でしか使用できることである。これは低濃度で使用しなければ、接着剤が濃厚になって加工性を確保することができなくなってしまうためである。これは、接着剤に少量の熱分解シリカしか使用できず、したがって所望の懸念効果を十分に確保できないことを意味する。

10

【0009】

この不利点は、接着剤の破壊靭性、衝撃強さ、引っかき抵抗性および摩耗抵抗性、収縮特性、熱膨張、および熱安定性などの特性を向上させるために、接着剤中の充填剤を高レベルにしたい場合に特に顕著である。そのような場合には、接着剤が濃厚になりすぎると、もはや加工ができなくなることから、不十分量の熱分解シリカを添加することしかできない。

【0010】

したがって、本発明が対処する技術的課題は、レオロジー特性を改善する目的で、接着剤の濃厚化を生じさせず、かつ接着剤を加工可能なままにしつつ、かなり多量の熱分解シリカを混和することができる接着剤を提供することである。

20

【0011】

この技術的課題は、本発明によって、その表面に付着したビニル基またはビニルシリル基を含有し、さらに疎水性基、例えばトリメチルシリル、および/またはジメチルシリル、および/またはモノメチルシリルも表面に付着した、シラン化および構造変性された熱分解法で製造されたシリカを含む接着剤を用いて解決される。これらは以下の物理化学的特性を有しうる：

BET表面積 m² / g : 25 ~ 400

平均一次粒径 nm : 5 ~ 50

30

pH : 3 ~ 10

炭素含有量 % : 0.1 ~ 10

DBP数 % : < 200 または判定不可。

【0012】

シラン化シリカは、従来技術のDE102 39 424 A1から既知であり、この中でシラン化シリカは、コーティング表面の引っかき抵抗性を向上させるためにコーティング材料に使用されている。EP0 672 731 A1も同様にシラン化熱分解シリカを開示しているが、これらのシリカは、構造変性されておらず、またこれらはコーティング材料および樹脂の増粘剤として使用されている。

40

【0013】

驚くべきことに、本発明による構造変性された熱分解法で製造されたシリカは、EP0 672 731 A1に記載の従来技術に反して、接着剤の濃厚化を全く生じず、強い濃厚化作用を伴わずに接着剤中にかなり多量に導入することができる事が認められた。この作用の達成に関与しているのは、特定のシラン化基と併せて、特に構造変性であることがわかっている。

【0014】

熱分解法で製造されたシリカは、典型的には、四塩化ケイ素、水素、および酸素から、高温加水分解によって製造される。熱加水分解によって製造されたシリカは、本発明により接着剤に使用することができ、またこれらはシラン化および構造変性前の親水性の状態において、第1表に示す物理化学的データを有する。第1表の中で、熱分解法で製造され

50

たシリカであるAerosil 200、Aerosil 150、およびAerosil 300が好適である。特に好適なものは、熱分解法で製造されたシリカAerosil 300である。

【0015】

【表1】

水に対する性質		Aerosil 90	Aerosil 130	Aerosil 150	Aerosil 200	Aerosil 300	Aerosil 380	Aerosil 50X	Aerosil 600	
外観		さらさらした白色粉末								
BET表面積 ¹⁾ m ² /g	90 ± 15	130 ± 25	150 ± 15	200 ± 25	300 ± 30	380 ± 30	50 ± 15	200 ± 50		
平均一次粒径 nm	20	16	14	12	7	7	40	40		
タップ密度 ²⁾	約 80	約 50	約 50	約 50	約 50	約 50	約 130	約 60		
標準生成物 g/1	—	約 120	約 120	約 120	約 120	約 120	—	—		
圧縮生成物 g/1	(添え字「V」)									
供給施設出発時の乾燥減量 ³⁾										
(1000°Cで2時間) %	< 1.0	< 1.5	< 0.5 ⁹⁾	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 2.5	
強熱減量 ⁴⁾ %	< 1	< 1	< 1	< 1	< 2	< 2	< 1	< 2.5	< 2.5	
(1000°Cで2時間)										
pH ⁵⁾ (4%の水性分散液中)	3.6-4.5	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.6-4.3	3.8-4.8	3.6-4.5		
SiO ₂ ⁶⁾	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	> 99.8	
Al ₂ O ₃ ⁷⁾	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	
TiO ₂ ⁹⁾	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	
HCl ¹⁰⁾	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	
ふるい残留分 ¹¹⁾	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	
(Möller法、45 μm)										

【第1表：シラン化前の熱分解シリカの特性

【0016】

1) DIN 66131

2) DIN ISO 787/XII, JIS K 5106-1/18 (錯過せず)

3) DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21

4) DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

5) DIN ISO 787/IX, ASTM D 208, JIS K 5101/24

6) DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20

7) 105°Cで2時間乾燥させた物質に基づく

8) 1000°Cで2時間焼成させた物質に基づく

9) HCl含量は、強熱減量の構成成分である

この種の熱分解シリカは、例えば、DE 1 0 2 3 9 4 2 4 A 1 から既知である。熱分解シリカは、Winnacker - Kuechler, Chemische Technologie, volume 3 (1983), 4th editionの77ページ、およびUllmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4th edition (1982), volume 21の462ページ以降にも記載されている。

【0017】

オルガノシランによる表面変性は、シリカに適切な場合にはまず水を、次に表面変性剤を噴霧することによって実施できる。使用する水は、酸、例えば塩酸を用いて、pH 7 ~ 1に酸性化させておいてもよい。2種以上の表面変性剤を用いる場合、それらは共に塗布してもよいが、別々に、連続して、または混合物として塗布する。1つまたは複数の表面変性剤は、適切な溶剤中の溶液であってもよい。噴霧が終わると、さらに5 ~ 30分混ぜ続けるてもよい。

【0018】

続いて混合物を温度20 ~ 400で0.1 ~ 6時間熱処理する。熱処理は、不活性ガス(例えば窒素)下で行なってもよい。

【0019】

シリカの表面変性の代替方法は、シリカを蒸気形態の表面変性剤で処理し、次にその混合物を温度50 ~ 800で0.1 ~ 6時間熱処理することによって実施することができる。熱処理は、不活性ガス(例えば窒素)下で行なってもよい。

【0020】

温度処理は、複数の段階において、様々な温度で行なうことができる。

【0021】

1つまたは複数の表面変性剤は、1流体、2流体、もしくは超音波ノズルを用いて塗布することができる。

【0022】

表面変性は、噴霧装置を備える加熱可能なミキサおよび乾燥機内で、連続して、またはバッチ式で実施することができる。適切な装置には、例えば、プローシェアミキサ、プレート乾燥機、流動層乾燥機、または流動化層乾燥機を含みうる。

【0023】

シリカ表面にビニル基もしくはビニルシリル基、およびトリメチルシリル基、および/またはジメチルシリル基、および/またはモノメチルシリル基を付着させるのに適したいかなる化合物も、表面変性剤として使用できる。特に、ビニルシリル基およびメチルシリル基は、化合物、例えば1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンまたはジメチルビニルシラノールなど、あるいは複数の化合物、例えばビニルトリエトキシシランとヘキサメチルジシラザンもしくはトリメチルシラノールなどによって、シリカに付与することができる。

【0024】

このように製造されたシリカの構造変性を、続いて機械的作用によって実施する。構造変性のあと、適切な場合には粉碎を行なってもよい。適切な場合には、構造変性および/または粉碎後、熱処理を行なってもよい。

【0025】

構造変性は、例えばボールミルを用いて、または連続作動式ボールミルを用いて行なうことができる。粉碎は、例えば、エアジェットミル、歯付きディスクミル、またはピン付きディスクミルを用いて行なってもよい。

【0026】

熱処理は、例えば乾燥用オープン内でバッチ式で行なっても、あるいは例えば流動化層または流動層内で連続して行なってもよい。熱処理は、不活性ガス(例えば窒素)下で行なってもよい。

【0027】

10

20

30

40

50

接着剤は、1～40%、好ましくは2～30%、より好ましくは4～10質量%の構造変性された熱分解法で製造されたシリカを含有することが好ましい。

【0028】

好適な一実施形態において、接着剤は、そのベースポリマーとして、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、シラン末端ポリマー、ビニルエステル樹脂、アクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、エチレン-酢酸ビニル、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、多硫化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素化炭水化物、ポリアミド、飽和ポリエステルおよびコポリエステル、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール-ノレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリスルホン、またはそれらの混合物からなる群から選択される化合物を含む。

10

【0029】

好適な一実施形態において、構造変性された熱分解法で製造されたシリカは、エポキシ樹脂に導入してから、この樹脂とともに接着剤に混合してもよい。

【0030】

接着剤は、それぞれの化学組成および被接着体への塗布時に優勢となる物理的状態によつて、表面を湿らせ、また結合された接合部において、被接着体間の力の伝達に必要な接着層を形成する製品である。シーラントと同様に、接着剤は、ベースポリマーに加え、類似する成分、例えば、溶剤（例えば、ケトン）、水、充填剤（例えば、チヨーク）、搖変剤（例えば、熱分解シリカ）、接着促進剤（例えば、シラン）、カラーペースト（例えば、顔料グレードのカーボンブラック）、ならびにさらなる添加剤（例えば、触媒、劣化防止剤）などを含む。

20

【0031】

シーラントと比較して、接着剤は、より高い引張りせん断強さとより低い伸長値とを有する。すなわち、接着剤は硬性から弾性であり、シーラントは弾性から塑性である。

【0032】

エポキシ樹脂は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。エポキシ樹脂は、例えば、塩基性媒質中で2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンとを縮合させることによって製造される。使用する両反応物の当量により、生成物は異なるモル質量を有するグリシジルエーテルである。近年、ビスフェノールFによるエポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、ならびに脂環式および複素環式のエポキシ樹脂も重要なになってきている。

30

【0033】

エポキシ樹脂は単独では不十分な塗膜形成要素であるため、適切な架橋剤を用いた分子拡大が必要となる。エポキシ樹脂に使用する架橋剤の例には、ポリアミン、ポリアミノアミド、カルボン酸無水物、およびジシアソニアミドが含まれる。アミン硬化剤の中で、脂肪族、脂環式、芳香族、および芳香脂肪族のポリアミンが区別される。硬化は、反応生成物の除去を伴わずに進行される。これは一般的には、反応性水素原子のエポキシド基への添加を必要とし、ヒドロキシル基の形成を伴う。

40

【0034】

不飽和ポリエステル樹脂は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。これらは不飽和および飽和のジカルボン酸またはポリカルボン酸とアルコールの重縮合によって得られる。適切な反応形態を前提として、二重結合は酸および/またはアルコール中に保たれ、不飽和モノマー、例えばスチレンとの重合反応を可能にする。好ましく使用される不飽和ジカルボン酸は、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸である。

【0035】

好ましく使用される飽和ジカルボン酸は、オルト-フタル酸およびオルト-無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジ

50

ピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、テトラブロモフタル酸である。

【0036】

好ましく使用されるグリコールは、プロピレン1,2-グリコール、エチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、ジプロモネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ジシクロペニタジエンである。

【0037】

好ましく使用される架橋用モノマーは、スチレン、-メチルスチレン、メタ-およびパラ-メチルスチレン、メタクリル酸メチル、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリルである。

【0038】

この一覧は、可能な出発物質を全て記してはいない。当業者は、原料の状況に応じて、別の化合物を使用することもできる。さらに、ジシクロペニタジエンの添加は通例であり、その結果、樹脂の反応性が変更される。生成される「不飽和ポリエステル樹脂」は、そのままで、または反応性モノマーを用いた希釈物として使用することができる。反応性モノマーは、スチレン、スチルベン、アクリル酸のエステル、メタクリル酸のエステル、フタル酸ジアリル、およびその他の不飽和化合物であるが、ただしこれらは十分に低い粘度と不飽和ポリエステル樹脂との適当な混和性とを有するものとする。

【0039】

ポリウレタン樹脂は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリウレタンは、イソシアヌ酸から得られる。極めて反応性の高い化合物として、これは活性水素原子を有する化合物に非常に容易に付加される。この反応過程で、窒素と炭素との間の二重結合は切断され、活性水素は窒素に、酸素結合ラジカルは炭素に付着し、ウレタン基を形成する。接着層およびシーラント層に必要なより高分子量のこの種の架橋ポリウレタンを得るために、少なくとも2つの官能基を有する出生成物である反応パートナー、例えばジイソシアネートもしくはトリイソシアネート、例えば、ポリマー部分を有するジフェニルメタン4,4-ジイソシアネート(MDI)、またはトリレンジイソシアネート(TDI)とポリオールとの反応生成物、および多価アルコール(ジオールまたはポリオール、分子中に2つ以上のヒドロキシル官能性を有する化合物)を提供する必要がある。この種のアルコールは、例えば、飽和ポリエステルの形態で存在してもよく、これは過剰量の多価アルコールを用いて製造される。

【0040】

2成分反応型接着剤は、低分子量のポリイソシアネートと、同様に比較的低分子量のポリエステルポリオール、例えばポリアジピン酸ポリアルキレンとから構成される。2つの成分の混合後、ウレタン基が、接着剤中または接着層中で形成される。

【0041】

1成分反応型接着剤は、比較的高分子量のポリウレタンから構成されるが、これは大気中の水蒸気と反応することによって固化する。原理上は、この状況も2つの相互に作用する化学成分のうちの1つであるが、1つのみの物理的成分が接着剤加工に供給される。水蒸気との反応時に、単純な低分子量のポリイソシアネートは、低い強度値を有する比較的硬性かつ脆性の接着層を形成するため、1成分系は、プレポリマーとして既知の予備架橋したポリマーから出発する。このような化合物は、比較的高分子量のポリオールと化学量論的過剰量のイソシアネートから製造する。このように、存在する化合物はすでにウレタン結合を有するが、さらに水蒸気と反応しやすい反応性イソシアネート基をも有する。水との反応は、尿素結合の形成を開始する。分解反応の過程で形成された第1級アミンは、さらなるイソシアネート基と即座に反応して、ポリ尿素を形成する。したがって、1成分系の場合、完全に硬化したポリマーは、ウレタン化合物だけでなく、尿素化合物も含有する。

10

20

30

40

50

【0042】

溶剤型ポリウレタン接着剤は、物理的固化系として、また化学的反応系として利用可能である。物理的固化系の場合、ポリマーは、高分子量ヒドロキシルポリウレタンの形態をとり、使用する溶剤は、例えばメチルエチルケトンである。化学的反応系には、さらにヒドロキシルポリウレタン、および架橋剤として、また第2の成分としてのさらなるポリイソシアネートが含まれる。

【0043】

分散液ベースの接着剤は、高分子量のポリウレタンを水中分散液として含む。

【0044】

熱的に活性化可能なポリウレタン接着剤の場合、イソシアネート成分は、化合物中で「キャップ」または「ブロック」された状態であり、比較的高い温度でのみイソシアネート成分が除去される。 10

【0045】

反応性ポリウレタンホットメルト接着剤は、比較的高分子量の結晶性かつ溶解可能なジオール成分およびイソシアネート成分を使用して製造する。これらの成分は、ホットメルト接着剤として、およそ70 ~ 120で被接着体に塗布する。冷却後、結合は十分な初期強度をもたらし、これにより迅速なさらなる加工が可能になる。続いて、依然として存在する反応性イソシアネート基をさらに水蒸気に曝露した結果、尿素結合による架橋が生じて、接着層ポリマーが形成される。

【0046】

シラン末端ポリマーは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。 20

【0047】

「シラン末端ポリマー」、あるいは「シラン変性ポリマー」という用語は、鎖末端あるいは側鎖のいずれかに、少なくとも1つの加水分解可能な結合を有するシリル基を担持するが、そのポリマー骨格はシロキサンに典型的なシロキサン結合を含有しないプレポリマー全てを包含する。

【0048】

一般的に、いかなるシラン変性ポリマーも、その化学構造にかかわりなく、ハイブリッドの性質を有するであろうと考えられる。硬化はシリコンのものと類似しており、その他の特性は、シリル基間の様々な可能なポリマー骨格によって形成される。シラン末端ポリマーまたはシラン変性ポリマーは、その構造に関して、ポリウレタンとシリコンとの間に分類することができる。 30

【0049】

シラン変性ポリマーの合成は、複数の段階を含む。初期主成分は、2個もしくは3個の水酸基を含むポリオキシプロピレングリコールであり、これは相当するビスアリル化合物に変換される。その化合物を反応させ、所望の最終生成物、ビス(3-(メチルジメトキシリル)プロピル)ポリオキシプロピレンを形成する。

【0050】

その結果鎖に導入されたシリル基は、シリコン化学において知られているような機序によって、すなわち少量の水またはメタノールの除去に伴って、互いに架橋し、それにより弾性かつ不溶性のネットワークを生じる。 40

【0051】

シリコン変性ポリマーに基づくシーラントおよび接着剤を得るにはさらなる可能な方法があるが、これには例えば、NCO末端プレポリマーの、対応して反応性を有するアミノシランまたはメルカプトシランとの反応がある。ポリマー骨格は、全ての考えうる合理的な構造要素、例えば、エーテル、エステル、チオエーテル、またはジスルフィド架橋を含んでもよい。同様に、NH₂-、SH-、もしくはOH-末端プレポリマーをイソシアネートシランと反応させることができる逆の例も考えられる。末端メルカプト基をプレポリマーまたはシラン中のC-C二重結合に付加することにより、技術的に興味深いさらなる経路が提供される。 50

【0052】

ビニルエステル樹脂は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。化学的な側面では、ビニルエステル樹脂は、特に硬化反応、加工技術、および使用分野に関する限り、UP樹脂との特定の関係を有する。これらの樹脂は、液体エポキシ樹脂およびアクリル酸の重付加物である。分子鎖中のエステル基の還元の結果として、これらの樹脂は、効果的な弾性および衝撃韌性と並行して、より良好な耐加水分解性を有する。架橋に使用するモノマーは、不飽和ポリエステル樹脂に対するものと同様であり、特にスチレンである。

【0053】

アクリレートは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。集合的な用語である「アクリレートベースの接着剤」は、硬化がアクリル基の炭素-炭素二重結合によって生じる、反応型接着剤全てを包含する。

【0054】

接着剤配合物において、メタクリル酸エステルおよび - シアノアクリル酸エステルには特に重要となっている。アクリレート接着剤の硬化は、付加重合によって達成されるが、その過程において、開始剤が接着剤の継続的硬化をもたらす連鎖反応を引き起こす。「アクリレート」接着剤の重合は、フリーラジカルによって、あるいは - シアノアクリレートの場合には、アニオンによって開始することができる。硬化に利用する重合機序に従い、アクリレート接着剤は以下の群：

アニオン硬化性接着剤： - シアノアクリレート 1 成分接着剤、フリーラジカル硬化性接着剤：嫌気性 1 成分接着剤、フリーラジカル硬化性接着剤： 2 成分接着剤にさらに分割される。

【0055】

ポリアクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルコポリマーおよびポリメタクリル酸エステルに基づくシーラントの場合、溶剤含有系と水溶液系とは区別される。ポリアクリレートシーラントは、溶剤または分散液の水の蒸発によって、物理的に硬化する。

【0056】

ポリ酢酸ビニルは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリ酢酸ビニルは、酢酸ビニルの重合生成物である。分子中に存在する極性の強い酢酸基により、ポリ酢酸ビニルは、多くの被接着体表面に対する非常に良好な接着性を有する。使用は、主に固形分およそ 50% ~ 60% を有する分散液ベースの接着剤としてであり、また場合によつては酢酸ビニルコポリマー（例えば、塩化ビニルとの）に基づく。

【0057】

ポリビニルアルコールは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。

【0058】

ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルとおよびその他の類似するポリエステルの加水分解生成物として生じる。分子量により、ポリビニルアルコールは、いくぶん高い粘度を有する液体の形態をとる。これは、例えば、セルロース系材料、例えば紙、ボール紙、木材などを結合させるために、また分散液ベースの接着剤の安定化および固化速度上昇のための保護コロイドとして使用する。

【0059】

ポリビニルエーテルは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリビニルエーテルの中で、3種のポリマー、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテルは、接着剤の基剤として特に関心が高い。

【0060】

中程度の重合度のポリビニルエーテルは、多孔質面および平滑面に対する非常に良好な接着性を有する、粘着性のある可塑化樹脂である。ポリビニルメチルエーテルは、特に、その水溶性により再び湿潤させることが可能であり、したがって例えば、デキストリンまたは膠との混合物としてラベル用紙上の粘剤として使用することができ、それらの接着性を向上させることで注目に値する。その永久的粘着性から、ポリビニルエーテルは、感圧

10

20

30

40

50

型接着剤にも使用される。

【0061】

エチレンと酢酸ビニルとのコポリマーであるエチレン-酢酸ビニルは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。その分子構造において、酢酸ビニル分子は、エチレン鎖にランダムに組み込まれている。酢酸の除去は、ポリ酢酸ビニルを温度負荷下で比較的不安定にするが、エチレンとのコポリマーは、酸化および熱分解に対して、耐性が著しく高い。この理由から、およそ40%の割合の酢酸ビニルを有するEVAコポリマーは、重要なホットメルト接着剤基剤群に含まれる。

【0062】

エチレン-アクリル酸コポリマーは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。これらは、エチレンとアクリル酸および/またはアクリル酸エステルとのコポリマーである。

10

【0063】

ポリエチレンの耐薬品性と酸および/またはエステル部分の良好な特性とを兼ね備えたこれらのコポリマーは、重要なホットメルト接着剤用ベースポリマーを代表する。使用するエステル成分は、好ましくはアクリル酸エチルである。

【0064】

ポリビニルアセタールは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリビニルアセタールは、アルコールに対するアルデヒドの作用によって生じる。接着剤製造に最も重要なアセタールは、ポリビニルホルマールおよびポリビニルブチラールである。双方とも、フェノール樹脂ベースの接着剤の可塑化成分の機能を果たす。さらに、ポリビニルブチラールは、積層安全ガラスにおいて接着膜として利用される。

20

【0065】

ポリスチレンは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。このモノマーは、接着剤基剤の構成要素として、主に2つの分野で使用されているが、1つは可塑化モノマー、特にブタンジエンとのコモノマーとして、スチレン-ブタジエン分散液の製造に、もう1つは「重合可能な」溶剤として、不飽和ポリエステルとの共重合に使用されている。

【0066】

ポリ塩化ビニルは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。これは、より具体的にはプラスチゾル接着剤に、また酢酸ビニルとのコポリマーとして、溶剤ベースの接着剤、分散液ベースの接着剤、ヒートシール接着剤中に塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマーを提供するために、また高周波溶接の助剤としても使用される。

30

【0067】

スチレン-ブタジエンゴムは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。スチレン-ブタジエンゴムは、エラストマーの適用性と熱可塑性物質の適用性とを兼ね備えた、熱可塑性エラストマーの典型的な例である。スチレン-ブタジエンコポリマー(SBS)およびスチレン-イソブレンコポリマー(SIS)は、いわゆるトリプロックコポリマーであり、個々のプロックにおいて連続する同一のモノマー単位により線状に構築されている。末端プロックは、ポリスチレンセグメントであり、一方中間プロックは、ポリブタジエン(スチレン-ブタジエン-スチレンプロックコポリマー、SBS)あるいはイソブレン(スチレン-イソブレン-スチレンプロックポリマー、SIS)である。

40

【0068】

スチレンの割合のブタジエンの割合に対する比率、またはスチレンの割合のイソプロピレンの割合に対する比率は、およそ1:3である。その弾性特性が可塑剤の付加によるものである接着層ポリマーとは異なり、この方法では「内部可塑化」が実現される。これらのゴムコポリマーの特別な利点は、良好な接着性および高い可撓性を有する接着層を形成する能力である。したがって、接着結合した被接着体が、実用時に高い変形応力を受ける場合、例えば履物の中、あるいはゴム/ゴム結合またはゴム/金属結合を有する場合に、重要な用途が存在する。

50

【0069】

クロロブレンゴム (C R) は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。クロロブレンゴム (ポリクロロブレン) は、クロロブレン (2-クロロブタジエン) の重合生成物および共重合生成物として生じる。良好な接着性に加え、線状高分子は、結晶化の強い傾向を有し、これは接着層側の比較的高い強度に貢献する。これらのポリマーおよびコポリマーは、コンタクト接着剤の重要な基剤である。ポリクロロブレン分子内に存在する二重結合は、対応して反応性を有する分子群とのさらなる架橋を可能にする。この目的で使用する熱固化性成分には、イソシアネートおよびフェノール樹脂が含まれる。

【0070】

ニトリルゴム (N B R) は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ニトリルゴムは、ブタンジエンとおよそ 20% ~ 40% の割合のアクリロニトリルとのコポリマーである。このアクリロニトリルの高い割合は、これらのポリマーに効果的な耐可塑剤性を与え、それにより例えば可塑化されたプラスチックの結合に非常に適したものにする。

【0071】

ブチルゴムは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ブチルゴムは、大部分をイソブチレンから構成されるイソブレンとのコポリマーである。この直鎖分子内に、長いポリイソブチレンセグメントの形態で、飽和していることを特徴とする鎖が非常に高い割合で存在し、そこではさらなる架橋が不可能である。唯一の架橋可能な成分はイソブレン分子であり、そのためブチルゴムの全体的な特性は、イソブレンにより既定される二重結合の数の割合によって決定される。反応性は、塩素または臭素を含有するモノマーを組み込むことによって、さらに影響されうる。

【0072】

多硫化物は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。多硫化物シーラントの原料は、Thiokol (登録商標) の商標名で長く知られている。多硫化物ポリマーは、ジクロロエチルホルマールを多硫化ナトリウムと反応させることによって得られる。液体ポリマーの分子量は、3000 ~ 4000 である。これらは、酸化剤、例えば二酸化マンガンとの反応によって、最終的ゴム弾性状態に転化させることができる。

【0073】

ポリエチレンは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。2 ~ 2000 g / 10 分の範囲のメルトインデックスを有する低分子量タイプのものは、粘着付与樹脂およびマイクロワックスと組み合わせて、紙およびボール紙産業においてホットメルト接着剤として使用される。

【0074】

ポリプロピレンは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリプロピレンは、中程度の強度特性を有するホットメルト接着剤の基剤として、より具体的にはアタクチックポリプロピレンの形態で使用されている。

【0075】

フッ素化炭水化物は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリフルオロ-エチレン-プロピレンは、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーであり、ホットメルト接着剤の基剤として研究されてきた。これらの製品の利点は、高い長期温度耐久性にある。

【0076】

ポリアミドは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリアミドは、物理的に固化するホットメルト接着剤の最も重要な基剤のうちのいくつかを代表する。ポリアミドの製造に適しているのは、下記に記載する反応であり、これらは典型的には窒素雰囲気下、溶融状態で実施する：ジアミンのジカルボン酸との重縮合；アミノカルボン酸の重縮合；ラクタムからの重縮合；ジアミンの二量化脂肪酸との重縮合。

【0077】

飽和ポリエステルおよびコポリエステルは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使

10

20

30

40

50

用される。飽和ポリエステルおよびコポリエステルは、ジカルボン酸およびジオールから重縮合によって生じる。これらは、ホットメルト接着剤の重要な基剤である。

【0078】

フェノール - ホルムアルデヒド樹脂は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。これらのポリマーは、フェノールとホルムアルデヒドとの重縮合反応によって生じ、例えば航空機製造のための接着剤の基剤として使用される、高度に架橋されたフェノール樹脂を形成する。純粋なフェノール - ホルムアルデヒド樹脂は、一般的に、脆性であります。この理由から、これらは熱可塑性ポリマーを用いて変性されるが、これは例えばポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリアミド、エポキシ樹脂、またはエラストマー、例えばポリクロロブレンおよびニトリルゴムとの共重合または共縮合によって行なわれる。

【0079】

クレゾール - レゾルシノール - ホルムアルデヒド樹脂は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ホルムアルデヒド縮合の出発モノマーとしてのフェノールに加え、フェノール誘導体、例えばクレゾールおよびレゾルシノールも共反応物として使用される。

【0080】

尿素 - ホルムアルデヒド樹脂は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。多数の窒素含有有機化合物をアルデヒドと重縮合することができる。接着剤としての適用には、尿素およびメラミンが特に重要である。尿素 - ホルムアルデヒド樹脂では、一連の反応は、最初に弱酸性溶液中の付加反応の形で行なわれる。ポリマー接着層の形成に至る実際の重縮合反応は、エーテル架橋あるいはメチレン架橋のいずれかの形成によって、高度に架橋されたポリマーをもたらす。

【0081】

メラミン - ホルムアルデヒド樹脂は、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。尿素と同様に、メラミンもホルムアルデヒドと反応して、メチロール化合物を形成する。尿素反応の場合同様に、これらの化合物との重縮合もメチレンもしくはメチレンエーテル結合によって進行し、高分子量の高度に架橋された、硬性でありかつ場合によっては脆性の接着層を形成する。

【0082】

ポリイミドは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリイミドの使用についての実験は、高い温度負荷で使用可能な有機ベースの接着剤を得ることへの関心から行なわれた。技術的に使用可能なポリイミドの製造は、四塩基酸無水物、例えばピロメリト酸無水物と、芳香族ジアミン、例えばジアミノジフェニルオキサイドとの反応によって実施される。接着剤としての使用は、予備縮合物から出発して、溶液または膜の形態で達成される。

【0083】

ポリベンズイミダゾールは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。

【0084】

ポリベンズイミダゾールは、同様に、高い耐熱性を有する接着剤に分類されるべきである。これらは芳香族テトラミンとカルボン酸との重縮合反応によって生じる。

【0085】

ポリスルホンは、接着剤のベースポリマーとして好ましく使用される。ポリスルホンは、同様に、耐熱接着剤の群に属する。これらは、例えば、ジヒドロキシジフェニルスルホンとビスフェノールAとの重縮合反応によって得られる。

【0086】

本発明の接着剤は、注型用コンパウンドに好ましく使用されるが、これらは電機・電子産業においてコーティング剤として使用される。

【0087】

記載したシリカは、比較的迅速に本発明の接着剤に混和させることができ、また高レベ

10

20

30

40

50

ルの充填剤にもかかわらず、接着剤の粘度および加工性に関して不利点が認められなかつたことは驚くべきことであった。

【0088】

本発明は、その表面に付着したビニル基またはビニルシリル基を含有し、さらに疎水性基、例えばトリメチルシリル、および／またはジメチルシリル、および／またはモノメチルシリルも表面に付着した、シラン化および構造変性された熱分解法で製造されたシリカの、接着剤における使用をさらに提供する。

【0089】

以下の実施例は、さらに詳しく本発明を明らかにすることを目的とする。

【0090】

実施例

実施例1

シラン化および構造変性されたシリカの製造

製造は、熱分解法で製造されたシリカ、または第1表からのシリカを用いて実施する。使用する表面変性剤は、例えば、第2表のシリカ4の場合は、ビニルトリエトキシシランおよびヘキサメチルジシラザンである。使用する表面変性剤のさらなる詳細は第2表に示す。このシリカをミキサに装入し、激しく攪拌しながら、まずは水を、次にオルガノシランを噴霧する。噴霧が終了すると、さらに15～30分間混合を継続し、その後100～160で1～3時間熱処理を行なう。熱処理は、不活性ガス（例えば窒素）下で行なつてもよい。

【0091】

シラン化シリカの構造変性は、連続作動式ボールミル内の機械的作用、および場合によつてはそれに続く粉碎によって実行する。粉碎のあと、熱処理を行なつてもよい。粉碎は、エアジェットミル、歯付きディスクミル、またはピン付きディスクミルを用いて実施する。熱処理は、乾燥用オープン内でバッチ式で行なうか、あるいは流動化層または流動層乾燥機内で連続して行なつてもよい。下記の第2表は、第1表から使用する個々のシリカの反応条件を示している。

【0092】

比較用シリカの製造

2kgのAEROSIL（登録商標）をミキサに装入し、激しく攪拌しながら、まずは0.1kgの水を、次に0.4kgのヘキサメチルジシラザンと0.17kgのビニルトリエトキシシランとの混合物を噴霧する。噴霧が終了すると、さらに15分間混合を継続し、反応混合物をまず50で5時間、次に140で1時間熱処理する。

【0093】

得られたシラン化シリカの物理化学的特徴は、以下の第3表に示す。

【0094】

10

20

30

【表2】

識別	使用シリカ	水の量 (部/シリカ100部)	SM ^{*)} (部/シリカ100部)	温度処理		粉碎 ^{**)}	温度処理 ^{***)}
				第1段階	第2段階		
S 1	AEROSIL® 200	5	A/5 D/5	140/2	—	実施せず	実施せず
S 2	AEROSIL® 300	5	B/15 C/1.8	20/2	140/2	実施	実施
S 3	AEROSIL® 300	5	A/8.5 B/20	50/5	140/1	実施	120/2
S 4	AEROSIL® 300	5	A/16 B/12	20/6	120/5	実施	120/3
S 5	AEROSIL® 150	5	C/20	130/2	—	実施	120/2
S 6	AEROSIL® 130	2	C/5 D/5	150/3	—	実施せず	実施せず
S 7	AEROSIL® 300	5	A/8.5 B/20	50/5	140/1	実施せず	実施せず

【第2表：熱分解シリカのシラン化のための反応条件

【0095】

【表3】

S 8	AEROSIL® 200	5	B/10 C/5	20/20	140/3	実施	実施せざ
S 9	AEROSIL® 300	5	C/16	20/2	140/2	実施	実施せざ
S 10	AEROSIL® 200	2	A/10 B/5	20/2	140/24	実施	120/2
S 11	AEROSIL® 300	5	A/8.5 B/20	50/5	140/1	実施	実施せざ

【0096】

*) SM=表面改質剤： A=ビニルトリエトキシシラン、B=ヘキサメチルジシラザン、
C=1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、D=メチルトリメチキシシラン。
複数のSMを使用する場合は、混合物を用いた。

**) 粉碎=構造改質後の粉碎

***) 溫度処理=粉碎後の温度処理

【表4】

識別	タップ密度 [g/1] 2)	乾燥減量 [%] 3)	強熱減量 [%] 4), 6)	PH 5)	炭素含有量 [%]	DBP吸着量 [m ² /g] 1)	DET比表面積 [m ² /g] 1)
比較用シリカ	48	0.9	4.1	9.0	4.0	判定不可	197
シリカ 1	236	1.2	1.6	4.4	1.1	9.7	136
シリカ 2	147	0.7	3.8	6.2	3.8	判定不可	201
シリカ 3	120	0.4	3.6	7.5	4.0	判定不可	191
シリカ 4	132	0.5	3.0	5.2	3.5	128	189
シリカ 5	138	0.2	2.8	5.5	2.8	判定不可	103
シリカ 6	249	0.8	1.1	6.3	1.5	91	79
シリカ 7	266	1.1	3.4	8.5	4.0	121	204
シリカ 8	161	0.9	2.7	6.1	4.3	91	117
シリカ 9	132	1.0	4.0	6.7	4.9	判定不可	205
シリカ 10	149	0.6	2.8	5.1	2.8	判定不可	155
シリカ 11	163	0.8	3.5	8.5	4.0	判定不可	197

1) DIN 66131 5) DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

2) DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (輪過せず)

6) 105°Cで2時間乾燥させた物質に基づく

3) DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21

4) DIN 55 921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

第3表：構造改質後に得られたシラン化シリカおよび改質していない比較用シリカの物理化学的データ

【0097】

実施例2

レオロジー特性

実施例2において、使用する構造変性された熱分解シリカのレオロジー特性をエポキシ樹脂R enlam M1 (H untsman) 中で判定する。比較用製品および本発明に

使用する構造変性されたシリカを用いたそれぞれの粘度を解明する。粘度は、シリカ添加の前後に測定する。

【0098】

レオロジー特性の判定は、下記に記載の方法によって実施する。

【0099】

167.5 g の R e n l a m M - 1 と 10 g のシリカを計量して 350 ml のビーカーに入れ、ディソルバー・ディスクを完全に浸水させる。次に、蓋を閉じて、シリカを 1000 rpm の速度 n_1 で、完全に混和するまで均質化する。シリカが完全に混和するとすぐに、速度を $n_2 = 3000$ rpm に上昇させ、真空下で 3 分間分散を行なう。粘度は、Brookfield DV III レオメーターを用いて判定する。報告されている粘度値は、室温 25 °C で得られた。測定は、No. 7 スピンドルを用いて、2.5 rpm で行なう。 10

【0100】

下記の第4表は、結果を示している。

【0101】

【表5】

第4表：レオロジー特性

第6表からのシリカ	添加後の25°Cにおける粘度 [mPas]	シリカの初期質量 [g/質量%]
比較用シリカ	104 000	10 / 5.6
シリカ4	28 800	10 / 5.6

20

【0102】

第4表から、エポキシ樹脂に添加したとき、比較用シリカの粘度が非常に大幅に増加することが明らかである。これと比較して、シリカ S-4 の添加は、エポキシ樹脂の著しく低い粘度をもたらす。この実験は、高レベルの充填剤であっても、当業者が従来技術から予想したであろうように、エポキシ樹脂のレオロジー特性に悪影響はなく、濃厚化は生じないことを示している。 30

30

【0103】

実施例3

ポリエステル接着樹脂への混和に対する性質

100 g の P a l a t a 1 A 410 (ポリエステル樹脂、B u e f a) を計量して 350 ml のビーカーに入れ、水浴中で 25 °C に調整する。ビーカーをディソルバーの取り付け装置のアルミニウム挿入部に挿入する。攪拌器を目的の深度 $t = 10$ mm (ビーカーの底部から上方に) まで浸水させ、500 分⁻¹ の速度 n で作動させる。樹脂表面上に 3 g のシリカを均一に配置し、ストップウォッチを始動する。シリカが樹脂中で均質化されるのに要する時間を測定する。 40

40

【0104】

第5表は結果を示している。

【0105】

【表6】

第5表：混和に対する性質

シリカ	混和時間 [秒]
比較例	196
シリカ4	58

【0106】

本発明のシリカS-4は、Palatal A-410に非常に迅速に、58秒以内に混和させることができる。対照的に、比較例は完全な混和に196秒要する。したがって、およそ30%に時間節約される。10

フロントページの続き

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 マリオ ショルツ

ドイツ連邦共和国 グリューンダウ ヴァインベルクシュトラーセ 35

(72)発明者 ユルゲン マイヤー

ドイツ連邦共和国 シュトックシュタット グロースオストハイマー シュトラーセ 51

(72)発明者 ユルゲン ハイム

ドイツ連邦共和国 ヘールシュタイン ハインビュールシュトラーセ 23

(72)発明者 ピア ブッケル

ドイツ連邦共和国 ブルフケーベル ミュールバッハシュトラーセ 25

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特表2005-531672 (JP, A)

国際公開第2005/095525 (WO, A1)

特開2006-117813 (JP, A)

特開2004-331820 (JP, A)

国際公開第2007/004584 (WO, A1)

特表2007-512428 (JP, A)

特表2008-530255 (JP, A)

特表2009-513741 (JP, A)

特開2007-051184 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10