

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-519057

(P2017-519057A)

(43) 公表日 平成29年7月13日(2017.7.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/10 (2006.01)	CO8L 101/10	4FO70
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04	4J002
CO8K 5/31 (2006.01)	CO8K 5/31	
CO8K 5/29 (2006.01)	CO8K 5/29	
CO8L 75/04 (2006.01)	CO8L 75/04	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-562981 (P2016-562981)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月10日 (2015.4.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年12月14日 (2016.12.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/057853
 (87) 国際公開番号 W02015/158624
 (87) 国際公開日 平成27年10月22日 (2015.10.22)
 (31) 優先権主張番号 102014207506.8
 (32) 優先日 平成26年4月17日 (2014.4.17)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390008969
 ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ
 フト
 Wacker Chemie AG
 ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー
 ザイデループラッツ 4
 Hanns-Seidel-Platz
 4, D-81737 Muenchen
 , Germany
 (74) 代理人 100091982
 弁理士 永井 浩之
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100082991
 弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガニルオキシシラン末端ポリマーを基にした架橋性物質

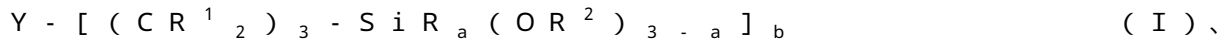
(57) 【要約】

本発明は、A) 式(I) : $Y - [(CR^1_2)_3 - SiR_a (OR^2)_3 - a]_b$ を有する化合物を100重量部、B) 式(II) : $R^3_c (R^4O)_d R^5_e SiO_{(4-c-d-e) / 2}$ を有する単位を含むシリコン樹脂を少なくとも5重量部、および、C1) 金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、ならびに、C2) 式(III) : $D_h Si (OR^7)_g R^6_f O_{(4-f-g-h) / 2}$ の単位を含む共触媒を含み、式中、基および添え字は請求項1に記載の定義である、架橋性材料に関する。本発明はまた、前記ポリマーの調製方法、ならびに接着剤および密封剤としてのそれらの使用法、特に基材の接着結合に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)式



(式中、

Yは、窒素、酸素、硫黄または炭素を介して結合しているx価の重合体ラジカルであり、

Rは、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

R¹は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または窒素、リン、酸素、硫黄、もしくはカルボニル基を介して炭素原子に結合し得る置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、R²は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

bは、1～10までの整数、好ましくは1、2または3、より好ましくは1または2であり、且つ、

aは、同一でも異なってもよく、0、1または2、好ましくは0または1である。

)

の化合物を100重量部、

(B)式



(式中、

R³が同一でも異なってもよく、水素原子であるか、置換されていてもよい一価のSiC結合脂肪族炭化水素基であるか、または2つの前記式(II)の単位を架橋する置換されていてもよい二価の脂肪族炭化水素基であり、R⁴は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、R⁵は、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価のSiC結合芳香族炭化水素基であり、

c+d+eの合計が3以下であり、且つ、前記式(II)の単位の少なくとも40%においてc+eの合計が0または1であることを条件として

cは、0、1、2または3であり、

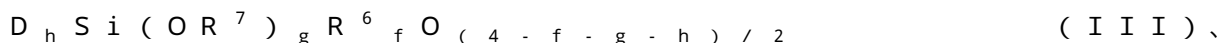
dは、0、1、2または3、好ましくは0、1または2、より好ましくは0または1であり、且つ、

eは、0、1または2、好ましくは0または1である。)

の単位を含んでなるシリコーン樹脂を少なくとも5重量部、

(C1)金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、および

(C2)式



(式中、

R⁶は、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価のSiC結合無窒素有機基であり、R⁷は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい炭化水素基であり、

Dは、同一でも異なってもよく、カルボニル基(C=O)に結合していない少なくとも1個の窒素原子を有する一価のSiC結合基であり、

f+g+hの合計が4以下であり、且つ、分子当たり少なくとも1つの基Dが存在することを条件として

fは、0、1、2または3、好ましくは1であり、

gは、0、1、2または3、好ましくは1、2または3、より好ましくは1または3で

10

20

30

40

50

あり、且つ、

hは、0、1、2、3または4、好ましくは1である。）

の単位を含んでなる共触媒

を含んでなり、

化合物(C2)中の基Dに対する化合物(C1)のモル比が1:1~1:400であり、且つ、100重量部の成分(A)当たり総量で0.2~50重量部の成分(C1)と成分(C2)を含んでなる、架橋性組成物。

【請求項2】

重合体ラジカルYがポリウレタンラジカルまたはポリオキシアルキレンラジカルを含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の架橋性組成物。

10

【請求項3】

いずれの場合にも前記式(II)の単位の総数に基づいてeが1である前記式(II)の単位を少なくとも20%有するシリコーン樹脂(B1)が成分(B)として使用されることを特徴とする、請求項1または2に記載の架橋性組成物。

【請求項4】

可塑剤(D)が100重量部の成分(A)当たり5~300重量部の量で存在することを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の架橋性組成物。

【請求項5】

前記触媒(C1)がスズ含有化合物であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の架橋性組成物。

20

【請求項6】

化合物(C2)中の基Dに対する前記化合物(C1)のモル比が1:2~1:200であることを特徴とする、請求項1~5のいずれか一項に記載の架橋性組成物。

【請求項7】

化合物(C2)中の基Dに対する化合物(C1)のモル比が1:2~1:200であり、且つ、前記架橋性組成物が100重量部の成分(A)当たり総量で0.3~35重量部の成分(C1)と成分(C2)を含むことを条件として、前記架橋性組成物が

(A)前記式(I)の化合物を100重量部、

(B)前記式(II)の単位からなり、好ましくは樹脂(B1)を含んでなるシリコーン樹脂を5~60重量部、

30

(C1)金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、

(C2)前記式(III)の単位からなる共触媒、

(D)可塑剤を5~300重量部、

含んでなり、所望により

(E)充填剤、

所望により

(F)接着促進剤、

所望により

(G)水捕捉剤、

所望により

40

(H)添加物、および

所望により

(I)アジュバント

を含んでなる組成物であることを特徴とする、請求項1~6のいずれか一項に記載の架橋性組成物。

【請求項8】

前記の個々の成分を任意の順序で混合することによる、請求項1~7のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項9】

請求項1~7のいずれか一項に記載の組成物を架橋することにより製造される成形体。

50

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物が少なくとも 1 つの基材に塗布され、その後で架橋させられる複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシラン架橋性プレポリマーの架橋性組成物、それらの製造方法、ならびに接着剤および密封剤としてのそれらの使用法、特に基材の結合のための使用法に関する。

【背景技術】

【0002】

反応性アルコキシシリル基を有するポリマー系は長い歴史を持つ。これらのアルコキシシラン末端ポリマーは、水または大気水分と接触すると室温であっても相互に縮合することができ、それにはアルコキシ基の除去が伴う。そのような材料の最も重要な用途の 1 つは接着剤の製造である。

【0003】

そこで、アルコキシシラン架橋性ポリマー系接着剤は完全硬化状態で多数の基材に対する良好な接着性ばかりでなく、非常に良好な機械的特性も示し、非常に弾性に富むことが可能であるばかりか引張強度を有することも可能である。シラン架橋系のその他の重要な利点は、他の多数の接着剤や密封剤の技術と比べて（例えば、イソシアネート架橋系と比べて）プレポリマーが毒物学的に問題無いことである。

【0004】

大気水分と接触すると硬化する一成分系（1K系）が多数の用途に好ましい。一成分系の場合は使用者が異なる接着剤成分を混合する必要が無いので何よりもそれらの系が非常に使いやすいことが一成分系の重要な利点である。時間/労働力の節約および起こりうる計量エラーの確実な回避の他、一成分系に関しては多成分系の場合のように 2 つの成分が完全に混合された後に通常かなり短い時間枠の中で接着剤/密封剤を処理する必要性も無い。

【0005】

アルコキシシラン架橋性ポリマー系接着剤の 1 つの特定の変形体が独国特許出願公開第 102011006130 (A) 号明細書に記載されており、独国特許出願公開第 102011081264 (A) 号明細書にも記載されており、シラン架橋性ポリマーと共にフェニルシリコン樹脂を含む。それら対応する樹脂添加は多種多様な基材に対する接着を改善するだけでなく、特に独国特許出願公開第 102011081264 (A) 号明細書に記載される高樹脂含量に関して完全な硬化の後でかなり改善された硬度と引張せん断強度を示す接着剤も生み出す。

【0006】

それにもかかわらず、実際に先行技術文献に記載されているそれらの系はアルコキシシリル基が 1 つの CH_2 基によってヘテロ原子から分けられているいわゆる - アルコキシシラン基を有するポリマーを含む材料に限定される。この特定の種類のポリマーは特に高い反応性を特徴とし、その為、例えば有機スズ化合物、アミジン誘導体またはゲアニジン誘導体などの高活性触媒の使用が不必要である。添加されたフェニルシリコン樹脂の Si-O-Si 結合がアルコキシシラン官能性ポリマーの Si-OCH_3 基と反応する交換反応が高活性触媒によって触媒され得る限りにおいてこのことは非常に有利である。この種の交換反応はアルコキシシラン官能性ポリマー間に Si-O-Si 結合を形成し、粘度の劇的な上昇またはその材料の完全なゲル化を引き起こす可能性がある。対応する製剤は貯蔵時にもはや安定ではなくなる。

【0007】

しかしながら、先行技術文献に記載されているこれらの系の欠点は、ほとんど全ての市販の種類のパリマーが必要な高反応性 - アルコキシシラン基を有しておらず、代わりにアルコキシシラン単位が $(\text{CH}_2)_3$ スペーサーによって隣接するヘテロ原子に接続され

10

20

30

40

50

ているいわゆる - アルコキシシラン基を有することである。このことは、特に商業的に入手可能である少数の - アルコキシシラン官能性ポリマーも、例えば、それらの製造の結果として比較的が高価であることまたは他に比較的に弾性が低いことなどの体系的な欠点を有しているので、使用可能である原料に対する大きな制約を意味する。したがって、既存の技術で実現することができない多数の特性プロファイルが存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】独国特許出願公開第102011006130(A)号明細書

【特許文献2】独国特許出願公開第102011081264(A)号明細書

10

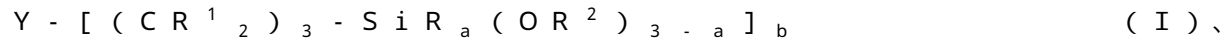
【特許文献3】独国特許出願公開第102011081264号明細書

【発明の概要】

【0009】

本発明は、

(A)式



(式中、

Yは、窒素、酸素、硫黄または炭素を介して結合しているx価の重合体ラジカルであり、

、

Rは、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

20

R¹は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または窒素、リン、酸素、硫黄、またはカルボニル基を介して炭素原子に結合し得る置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

R²は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

bは、1~10の整数、好ましくは1、2または3、より好ましくは1または2であり、且つ、

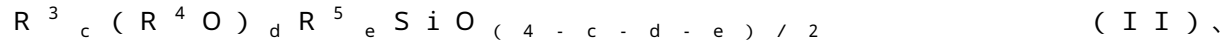
aは、同一でも異なってもよく、0、1または2、好ましくは0または1である。

)

の化合物を100重量部、

30

(B)式



(式中、

R³は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、置換されていてもよい一価のSi結合脂肪族炭化水素基であるか、または2つの前記式(II)の単位を架橋する置換されていてもよい二価の脂肪族炭化水素基であり、

R⁴は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

R⁵は、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価のSi結合芳香族炭化水素基であり、

40

c + d + eの合計が3以下であり、且つ、前記式(II)の単位の少なくとも40%においてc + eの合計が0または1であることを条件として

cは、0、1、2または3であり、

dは、0、1、2または3、好ましくは0、1または2、より好ましくは0または1であり、且つ、

eは、0、1または2、好ましくは0または1である。))

の単位を含むシリコーン樹脂を少なくとも5重量部、

(C1)金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、および

(C2)式

50

$D_h Si(OR^7)_g R^6_f O_{(4-f-g-h)/2}$ (III)、
(式中、

R^6 は、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価の Si-C 結合無窒素有機基であり、

R^7 は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい炭化水素基であり、

D は、同一でも異なってもよく、カルボニル基 (C=O) に結合していない少なくとも 1 個の窒素原子を有する一価の Si-C 結合基であり、

f + g + h の合計が 4 以下であり、且つ、分子当たり少なくとも 1 つの基 D が存在することを条件として、

f は、0、1、2 または 3、好ましくは 1 であり、

g は、0、1、2 または 3、好ましくは 1、2 または 3、より好ましくは 1 または 3 であり、且つ、

h は、0、1、2、3 または 4、好ましくは 1 である。))

の単位を含む共触媒

を含み、化合物 (C2) 中の基 D に対する化合物 (C1) のモル比が 1 : 1 ~ 1 : 400 であり、且つ、100 重量部の成分 (A) 当たり総量で 0.2 ~ 50 重量部の成分 (C1) と成分 (C2) を含む架橋性組成物を提供する。

【0010】

本発明は、触媒 (C1) と共触媒 (C2) から構成される本発明の触媒混合物の使用により、本発明のポリマー (A) とシリコーン樹脂 (B) に基づく組成物において、十分な貯蔵安定性を享受するばかりか大気水分と接触すると急速に架橋および硬化するそれら組成物を得ることが可能であるという驚くべき知見に基づくものである。

【0011】

基 R の例はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、1-n-ブチル基、2-n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基などのアルキル基；n-ヘキシル基などのヘキシル基；n-ヘプチル基などのヘプチル基；n-オクチル基、イソオクチル基、および 2, 2, 4-トリメチルペンチル基などのオクチル基；n-ノニル基などのノニル基；n-デシル基などのデシル基；n-ドデシル基などのドデシル基；n-オクタデシル基などのオクタデシル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、および 2-プロペニル基などのアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基、およびフェナントリル基などのアリール基；o-トリル基、m-トリル基、および p-トリル基などのアルカリール基；キシリル基およびエチルフェニル基；ならびにベンジル基、フェニルエチル基およびフェニルエチル基などのアラルキル基である。

【0012】

置換基 R の例は 3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル基、およびヘプタフルオロイソプロピル基などのハロアルキル基、ならびに o-クロロフェニル基、m-クロロフェニル基、および p-クロロフェニル基などのハロアリール基である。

【0013】

基 R はハロゲン原子で置換されていてもよい 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基を含むことが好ましく、1 個または 2 個の炭素原子を有するアルキル基を含むことがより好ましく、より具体的にはメチル基を含む。

【0014】

基 R¹ の例は水素原子であり、R について示された基であり、窒素、リン、酸素、硫黄、炭素、またはカルボニル基を介して炭素原子に結合している置換されていてもよい炭化水素基でもある。

【0015】

10

20

30

40

50

基 R^1 は水素原子、および 1 ~ 20 個の炭素原子を有する炭化水素基であることが好ましく、より具体的には水素原子である。

【0016】

基 R^2 の例は水素原子、または基 R について示された例である。

【0017】

基 R^2 は水素原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよい 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を含むことが好ましく、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を含むことがより好ましく、より具体的にはメチル基およびエチル基を含む。

【0018】

本発明の目的のため、重合体ラジカル Y の元となるポリマーは、主鎖の全ての結合のうち少なくとも 50 %、好ましくは少なくとも 70 %、より好ましくは少なくとも 90 % が炭素間結合、炭素窒素間結合、または炭素酸素間結合である全てのポリマーである。

【0019】

重合体ラジカル Y の例はポリエステルラジカル、ポリエーテルラジカル、ポリウレタンラジカル、ポリアルキレンラジカル、およびポリアクリレートラジカルである。

【0020】

重合体ラジカル Y は高分子鎖としてポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンコポリマー、およびポリオキシプロピレン-ポリオキシブチレンコポリマーなどのポリオキシアルキレン；ポリイソブチレンおよびイソブレンとのポリイソブチレンのコポリマーなどの炭化水素ポリマー；ポリクロロブレン；ポリイソブレン；ポリウレタン；ポリエステル；ポリアミド；ポリアクリレート；ポリメタクリレート；ビニルポリマー、およびポリカーボネートを含む有機高分子のラジカルを含むことが好ましく、且つ、それらは -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-、-NR'- を介して単数または複数の基 - [(CR¹₂)₃ - SiR_a (OR²)₃ - a] (式中、R' は同一でも異なってもよく、R について示された定義を有するか、または基 - CH(COOR') - CH₂ - COOR' であり、式中 R' は同一でも異なってもよく、R について示された定義を有する。) に結合していることが好ましい。

【0021】

基 R' は基 - CH(COOR') - CH₂ - COOR' または置換されていてもよい 1 ~ 20 個までの炭素原子を有する炭化水素であることが好ましく、1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、または環状のアルキル基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリール基であることがより好ましい。

【0022】

基 R' の例はシクロヘキシル、シクロペンチル、n-プロピルおよびイソプロピル、n-ブチル、イソブチル、およびt-ブチル、ペンチル基、ヘキシル基、またはヘプチル基の様々な立体異性体、ならびにフェニル基である。

【0023】

基 R'' は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、またはプロピル基であることがより好ましい。

【0024】

この成分 (A) は記載されたように、例えば、鎖内および/または末端などのそのポリマー内のあらゆる所望の位置に結合している複数の基 - [(CR¹₂)₃ - SiR_a (OR²)₃ - a] を有し得る。

【0025】

重合体ラジカル Y はポリウレタンラジカルまたはポリオキシアルキレンラジカルを含む

10

20

30

40

50

ことが好ましく、末端に結合した複数の基 - $[(CR^1_2)_b - SiR_a(OR^2)_3 - a]$ との 0 ~ 3 か所の分岐点をいずれの場合にも有する鎖状ポリウレタンラジカルまたは鎖状ポリオキシアルキレンラジカルを含むことがより好ましく、本発明の意味での分岐点は主鎖から伸び、且つ、1 個より多くの炭素原子を有する全ての分岐を指し、且つ、それらのラジカルおよび指数は上記の定義を有する。

【0026】

より具体的には、式 (I) の中の重合体ラジカル Y は末端に結合した複数の基 - $[(CR^1_2)_b - SiR_a(OR^2)_3 - a]$ を有する分岐点を含まない鎖状ポリウレタンラジカルまたは鎖状ポリオキシアルキレンラジカルを含み、それらのラジカルおよび指数は上記の定義を有する。

10

【0027】

前記ポリウレタンラジカル Y は - NH - C(=O)O - 、 - NH - C(=O) - NH - 、 - NR' - C(=O) - NH - または - NH - C(=O) - NR' - を介して、より具体的には - O - C(=O) - NH - または - NH - C(=O) - NR' - を介して単数または複数の基 - $[(CR^1_2)_3 - SiR_a(OR^2)_3 - a]$ に結合している鎖末端を有するラジカルであることが好ましく、それらのラジカルおよび指数の全てが上記の定義のうちの一つを有する。これらのポリウレタンラジカルは直鎖状ポリオキシアルキレンまたは分岐状ポリオキシアルキレンから調製可能であることが好ましく、より具体的にはポリプロピレングリコールとジイソシアネートまたはポリイソシアネートから調製可能である。これらのラジカル Y は好ましくは 400 ~ 30,000 g/mol、より好ましくは 4,000 ~ 20,000 g/mol の平均分子量 M_n (数平均) を有する。そのような成分 (A) を製造するための適切な方法、および成分 (A) 自体の例も欧州特許第 1093482 (B1) 号明細書 (段落 [0014] ~ [0023]、段落 [0039] ~ [0055] および実施例 1 と比較例 1) または欧州特許第 1641854 (B1) 号明細書 (段落 [0014] ~ [0035]、実施例 4 および 6、ならびに比較例 1 および 2) を含む参考文献に記載されており、それらの参考文献は本特許出願の開示内容の一部として見なされる。

20

【0028】

本発明の目的のため、この数平均分子量 M_n は 100 μ L の注人体積を用いる米国の Waters 社の Styragel HR3 - HR4 - HR5 - HR5 カラムセットを用いた 60、1.2 mL/分の流速、THF 中でのポリスチレン標準物質に対するサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) と RI (屈折率検出器) による検出によって決定される。

30

【0029】

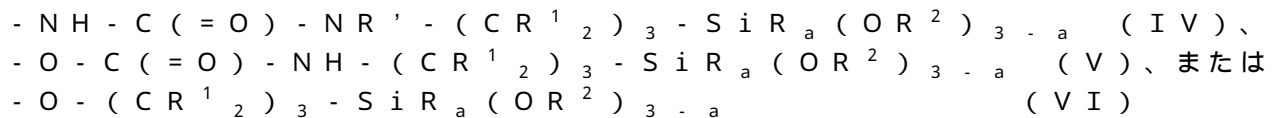
前記ポリオキシアルキレンラジカル Y は好ましくは - O - C(=O) - NH - または - O - を介して単数または複数の基 - $[(CR^1_2)_3 - SiR_a(OR^2)_3 - a]$ に結合していることが好ましい鎖端を有する直鎖状ポリオキシアルキレンラジカルまたは分岐状ポリオキシアルキレンラジカルであり、より好ましくはそのようなポリオキシプロピレンラジカルであり、それらのラジカルおよび指数は上記の定義のうちの一つを有する。ここで好ましくは全ての鎖端の少なくとも 85%、より好ましくは少なくとも 90%、より具体的には少なくとも 95% が - O - C(=O) - NH - によって基 - $[(CR^1_2)_3 - SiR_a(OR^2)_3 - a]$ に結合している。前記ポリオキシアルキレンラジカル Y は好ましくは 4,000 ~ 30,000 g/mol の、より好ましくは 8,000 ~ 20,000 g/mol の平均分子量 M_n を有する。そのような成分 (A) を製造するための適切な方法、および成分 (A) 自体の例も欧州特許第 1535940 (B1) 号明細書 (段落 [0005] ~ [0025] ならびに実施例 1 と 3 および比較例 1 ~ 4 も) または欧州特許第 1896523 (B1) 号明細書 (段落 [0008] ~ [0047]) を含む参考文献に記載されており、それらの参考文献は本特許出願の開示内容の一部として見なされる。

40

【0030】

50

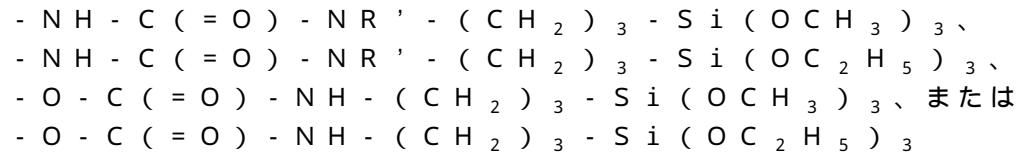
本発明により使用される前記化合物 (A) の末端基は一般式



の基であって、それらの基および指数は上記で示されている定義のうちの1つを有する基であることが好ましい。

【0031】

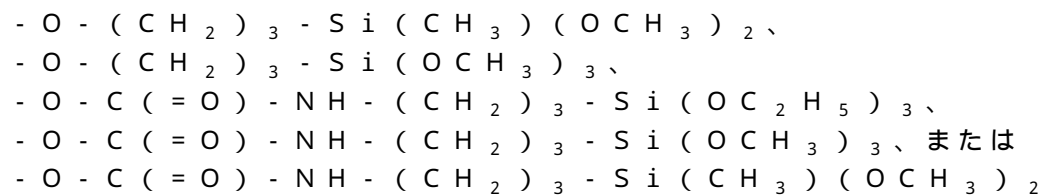
好ましいことに化合物 (A) がポリウレタンである場合、それらは R' が上記の定義を有する次の末端基



のうちの1つ以上を有することが好ましい。

【0032】

同様に好ましくは、前記化合物 (A) がポリプロピレングリコールである場合、それらは次の末端基



のうちの1つ以上を有することが好ましい。

【0033】

化合物 (A) の平均分子量 M_n は好ましくは少なくとも 400 g/mol であり、より好ましくは少なくとも $4,000 \text{ g/mol}$ であり、より具体的には少なくとも $10,000 \text{ g/mol}$ であり、且つ、好ましくは $30,000 \text{ g/mol}$ 以下であり、より好ましくは $20,000 \text{ g/mol}$ 以下であり、より具体的には $19,000 \text{ g/mol}$ 以下である。

【0034】

化合物 (A) の粘度は 20 で測定されたいずれの場合においても好ましくは少なくとも 0.2 Pas であり、より好ましくは少なくとも 1 Pas であり、非常に好ましくは少なくとも 5 Pas であり、且つ、好ましくは 700 Pas 以下であり、より好ましくは 100 Pas 以下である。

【0035】

本発明の目的に適した前記粘度は 23 へ条件つけた後に ISO 2555 に準拠して 2.5 rpm でスピンドル 5 を使用して A. Paar 社の DV 3 P 回転粘度計 (Brookfield systems 社) によって決定される。

【0036】

本発明に従って使用される前記化合物 (A) は市販の製品であるか、または化学の分野で一般的である方法によって製造され得る。

【0037】

前記ポリマー (A) は、例えば、ヒドロシリル化、マイケル付加、ディールス・アルダー付加、またはイソシアネート官能性化合物とイソシアネート反応基を有する化合物との間の反応のような付加反応などの公知の方法によって製造され得る。

【0038】

本発明により使用される前記成分 (A) は前記式 (I) の1種類だけの化合物を含んでもよく、そうでなければ前記式 (I) の様々な種類の化合物の混合物を含んでもよい。この場合にその成分 (A) は、前記重合体ラジカル Y に結合している全てのシリル基のうちの 90% 超、好ましくは 95% 超、より好ましくは 98% 超が同一である前記式

10

20

30

40

50

(I)の化合物を専ら含んでいてもよい。あるいは、その場合に異なるシリル基が重合体ラジカルYに結合している前記式(I)の化合物を少なくとも部分的に含む成分(A)を使用してよい。最後に、前記式(I)の異なる化合物の混合物を成分(A)として使用することも可能であり、その場合に重合体ラジカルYに結合する全部で少なくとも2つの異なる種類のシリル基が存在するが、1つの重合体ラジカルYに結合している全てのシリル基は同一である。

【0039】

本発明の組成物は、化合物(A)を好ましくは多くとも60重量%、より好ましくは多くとも40重量%、且つ、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも15重量%の濃度で含む。

10

【0040】

100重量部の成分(A)に基づいて、本発明の組成物は好ましくは少なくとも10重量部、より好ましくは少なくとも15重量部の成分(B)を含む。100重量部の成分(A)に基づいて、本発明の組成物は好ましくは200重量部以下、より好ましくは60重量部以下、より具体的には50重量部以下の成分(B)を含む。

【0041】

成分(B)は少なくとも90重量%の程度まで前記式(II)の単位からなることが好ましい。成分(B)または(B1)は専ら前記式(II)の単位からなることがより好ましい。

【0042】

基R³の例はRについて上で示された脂肪族例である。あるいは、基R³は相互に前記式(II)の2つのシリル基を接続する例えば1~10個の炭素原子を有するアルキレン基などの二価の脂肪族基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、またはブチレン基などを含んでいてもよい。二価脂肪族基の特に一般的な例はエチレン基である。

20

【0043】

しかしながら、基R³はハロゲン原子で置換されていてもよい好ましくは1~18個の炭素原子を有する一価のSiC結合脂肪族炭化水素基、より好ましくは1~6個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、より具体的にはメチル基を含む。

【0044】

基R⁴の例は水素原子、または基Rについて示された例である。

30

【0045】

基R⁴は水素原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよい1~10個の炭素原子を有するアルキル基を含むことが好ましく、1~4個の炭素原子を有するアルキル基を含むことがより好ましく、より具体的にはメチル基およびエチル基を含む。

【0046】

基R⁵の例はRについて上で示された芳香族基である。

【0047】

基R⁵はハロゲン原子で置換されていてもよいSiC結合した1~18個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基、例えばエチルフェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、ナフチル基、またはスチリル基を含むことが好ましく、フェニル基を含むことがより好ましい。

40

【0048】

成分(B)として使用するには全ての基R³の少なくとも90%がメチル基であるシリコーン樹脂が好ましい。

【0049】

成分(B)として使用するには全ての基R⁴の少なくとも90%がメチル基、エチル基、プロピル基、またはイソプロピル基であるシリコーン樹脂が好ましい。

【0050】

成分(B)として使用するには全ての基R⁵の少なくとも90%がフェニル基であるシリコーン樹脂が好ましい。

50

【0051】

本発明によると、いずれの場合にも前記式(I I)の単位の総数に基づいてcが0である少なくとも20%の前記式(I I)の単位を有するシリコーン樹脂(B)を使用することが好ましく、cが0である少なくとも40%の前記式(I I)の単位を有するシリコーン樹脂(B)を使用することがより好ましい。

【0052】

いずれの場合にも前記式(I I)の単位の総数に基づいてdが0または1である少なくとも70%の前記式(I I)の単位を有するシリコーン樹脂(B)を使用することが好ましく、dが0または1である少なくとも80%の前記式(I I)の単位を有するシリコーン樹脂(B)を使用することがより好ましい。

10

【0053】

いずれの場合にも前記式(I I)の単位の総数に基づいてeが1である少なくとも20%、より好ましくは少なくとも40%、より具体的には少なくとも50%の前記式(I I)の単位を有するシリコーン樹脂(B 1)を成分(B)として使用することが好ましい。

【0054】

本発明の1つの特定の実施形態はeが1である前記式(I I)の単位を専ら有するシリコーン樹脂(B 1)を使用する。

【0055】

本発明の1つの特に好ましい実施態様では、いずれの場合にも前記式(I I)の単位の総数に基づいてeが1であり、且つ、cが0である少なくとも20%、より好ましくは少なくとも40%、より具体的には少なくとも50%の前記式(I I)の単位を有するシリコーン樹脂が成分(B 1)として使用される。

20

【0056】

本発明により使用される前記シリコーン樹脂(B)の例は、Meがメチル基であり、Phがフェニル基であり、且つ、R⁴が水素原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよい1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり、好ましくは1~4個の炭素原子を有する非置換型アルキル基である式SiO_{4/2}、Si(OR⁴)O_{3/2}、Si(OR⁴)₂O_{2/2}、およびSi(OR⁴)₃O_{1/2}の(Q)単位、式PhSiO_{3/2}、PhSi(OR⁴)O_{2/2}、およびPhSi(OR⁴)₂O_{1/2}の(T)単位、式Me₂SiO_{2/2}およびMe₂Si(OR⁴)O_{1/2}の(D)単位、および式Me₃SiO_{1/2}の(M)単位から選択される単位より実質的になる、好ましくは専らなるオルガノポリシロキサン樹脂であって、1モルの(T)単位当たり好ましくは0~2molの(Q)単位、0~2molの(D)単位、および0~2molの(M)単位を含む前記樹脂である。

30

【0057】

本発明により使用される前記シリコーン樹脂(B)の好ましい例は、Meがメチル基であり、Phがフェニル基であり、且つ、R⁴が水素原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよい1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり、好ましくは1~4個の炭素原子を有する非置換型アルキル基である式PhSiO_{3/2}、PhSi(OR⁴)O_{2/2}、およびPhSi(OR⁴)₂O_{1/2}のT単位から選択される単位、らなびに、式MeSiO_{3/2}、MeSi(OR⁴)O_{2/2}、およびMeSi(OR⁴)₂O_{1/2}のT単位からも選択される単位より実質的になる、好ましくは専らなるオルガノポリシロキサン樹脂である。

40

【0058】

本発明により使用される前記シリコーン樹脂(B)のさらに好ましい例は、Meがメチル基であり、Phがフェニル基であり、且つ、R⁴が水素原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよい1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり、好ましくは1~4個の炭素原子を有する非置換型アルキル基である式PhSiO_{3/2}、PhSi(OR⁴)O_{2/2}、およびPhSi(OR⁴)₂O_{1/2}のT単位から選択される単位、式MeSiO_{3/2}、MeSi(OR⁴)O_{2/2}、およびMeSi(OR⁴)₂O_{1/2}のT

50

単位から選択される単位、ならびに、式 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ および $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OR}^4)\text{O}_{1/2}$ の D 単位からも選択される単位より実質的になる、好ましくは専らなるオルガノポリシロキサン樹脂であって、0.5 ~ 4.0 のメチルシリコーン単位に対するフェニルシリコーン単位のモル比を有する前記樹脂である。それらのシリコーン樹脂中の D 単位の量は 10 重量% 以下であることが好ましい。

【0059】

本発明により使用される前記シリコーン樹脂 (B1) の特に好ましい例は、Ph がフェニル基であり、且つ、 R^4 が水素原子、またはハロゲン原子で置換されていてもよい 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を有する非置換型アルキル基である式 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 、 $\text{PhSi}(\text{OR}^4)\text{O}_{2/2}$ 、および / または $\text{PhSi}(\text{OR}^4)_2\text{O}_{1/2}$ の T 単位からいずれの場合にも単位の総数に基づいて 80% 程度までが、好ましくは 90% 程度までが、より具体的には、ほぼ全てがオルガノポリシロキサン樹脂である。

10

【0060】

本発明により使用される前記シリコーン樹脂 (B) は好ましくは少なくとも 400 g/mol の、より好ましくは少なくとも 600 g/mol の平均モル質量 (数平均) M_n を有する。前記平均モル質量 M_n は好ましくは 400,000 g/mol 以下、より好ましくは 10,000 g/mol 以下、より具体的には 3,000 g/mol 以下である。

【0061】

本発明により使用される前記シリコーン樹脂 (B) は 23 および 1,000 hPa において固体または液体のどちらかであり得、シリコーン樹脂 (B) は液体であることが好ましい。シリコーン樹脂 (B) は好ましくは 10 ~ 100,000 mPas の粘度、より好ましくは 50 ~ 50,000 mPas の粘度、より具体的には 100 ~ 20,000 mPas の粘度を有する。

20

【0062】

前記シリコーン樹脂 (B) は好ましくは 5 以下の多分散度 (M_w / M_n)、より好ましくは 3 以下の多分散度を有する。

【0063】

質量平均モル質量 M_w は数平均モル質量 M_n のように 100 μL の注人体積を用いる米国の Waters 社の Styragel HR3 - HR4 - HR5 - HR5 カラムセットを用いた 60、1.2 mL/分の流速、THF 中でのポリスチレン標準物質に対するサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) と RI (屈折率検出器) による検出によって決定される。

30

【0064】

前記シリコーン樹脂 (B) は純品形態または適切な溶媒 (BL) 中の混合物形態のどちらかの形態で使用され得る。

【0065】

ここで使用可能である溶媒 (BL) は、室温で成分 (A) と成分 (B) に対して反応性ではない 1,013 mbar において 250 未満の沸点を有する全ての化合物である。

【0066】

溶媒 (BL) の例はエーテル (例えばジエチルエーテル、メチル - tert - ブチルエーテル、グリコールのエーテル誘導体、THF)、エステル (例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、グリコールエステル)、脂肪族炭化水素 (例えばペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、または他の長鎖分岐状アルカンおよび非分岐状アルカン)、ケトン (例えばアセトン、メチルエチルケトン)、芳香族 (例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン) であり、そうでなければアルコール (例えばメタノール、エタノール、グリコール、プロパノール、イソプロパノール、グリセロール、ブタノール、イソブタノール、tert - ブタノール) である。

40

【0067】

例えば Wacker Chemie AG 社 (ミュンヘン、ドイツ) の SILRES (

50

登録商標)SY 231樹脂、SILRES(登録商標)IC 231樹脂、SILRES(登録商標)IC 368樹脂、またはSILRES(登録商標)IC 678樹脂のような多数の市販の樹脂(B1)は23 および1,013 hPaでは液体であるが、それでもそれらの調製に由来して少量の溶媒(BL)、特にトルエンを含む。上で特定された樹脂は、例えば、前記樹脂の総重量に基づいて約0.1重量%のトルエンを含む。

【0068】

本発明の1つの好ましい実施態様では0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満、より好ましくは0.02重量%未満、より具体的には0.01重量%未満の芳香族溶媒(BL)を含む成分(B1)が成分(B)として使用される。

【0069】

本発明の1つの特に好ましい実施態様は、R⁴が上記の定義を有するアルコールR⁴OHを別として0.1重量%未満、好ましくは0.05重量%未満、より好ましくは0.02重量%未満、より具体的には0.01重量%未満の溶媒(BL)を含む成分(B1)を成分(B)として使用する。

【0070】

本発明の1つのとりわけ好ましい実施態様は、R⁴が上記の定義のものであるアルコールR⁴OHを別として溶媒(BL)を全く含まない樹脂(B1)を成分(B)として使用し、アルコールR⁴OHは調製の結果として好ましくは最大で10重量%の量、より好ましくは最大で5重量%の量で存在し得る。

【0071】

本発明により使用される前記シリコーン樹脂(B)および/または(B1)は市販の製品であるか、またはケイ素化学分野で一般的である方法によって製造され得る。

【0072】

好ましいもの、またはより好ましいものとして記載される前記化合物(A)は定められた割合で樹脂(B1)と併用されることが好ましい。

【0073】

本発明の組成物に使用される触媒(C1)は今日までに開示されているあらゆる所望の金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類であり得る。

【0074】

本発明により使用される金属含有硬化触媒(C1)は有機チタン化合物および有機スズ化合物であることが好ましい。

【0075】

前記金属含有硬化触媒(C1)の例はチタン酸テトラブチル、チタン酸テトラプロピル、チタン酸テトライソプロピル、およびチタニウムテトラアセチルアセトネートなどのチタンエステル；ジラウリン酸ジブチルスズ、ニマレイン酸ジブチルスズ、二酢酸ジブチルスズ、ジオクタン酸ジブチルスズ、ジブチルスズアセチルアセトネート、ジブチルスズ酸化物、ジブチルスズエチルヘキサノラート、ジブチルスズジステアレート、ジオクチルスズジラウレート、マレイン酸ジオクチルスズ、二酢酸ジオクチルスズ、ジオクタン酸ジオクチルスズ、ジオクチルスズアセチルアセトネート、ジオクチルスズ酸化物、ジオクチルスズエチルヘキサノラート、またはジオクチルスズジステアレート、スズ(II)塩、特にスズ(II)カルボキシレートなどの有機スズ化合物である。

【0076】

使用される本発明の触媒(C1)は1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン(DBN)および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン(DBU)などのアミジン類であり得、または1,3-ジフェニルグアニジン、1,1,2-トリメチルグアニジン、1,2,3-トリメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,1,2,3,3-ペンタメチルグアニジン、2-エチル-1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、および1,5,7-トリアザビシクロ-[4.4.0]デ-5-センなどのグアニジン類であり得、様々な7-アルキル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デ-5-

10

20

30

40

50

セン誘導体でもあり得る。

【0077】

本発明により使用される触媒(C1)は好ましくはチタン含有化合物、スズ含有化合物、アミジン類、およびグアニジン類であり、より好ましくはスズ含有化合物、アミジン類、およびグアニジン類であり、より具体的にはスズ含有化合物である。

【0078】

本発明により使用される触媒(C1)は市販の製品である。

【0079】

本発明の組成物に使用される共触媒(C2)はシラン、すなわち $f + g + h = 4$ である前記式(III)の化合物、またはシロキサン、すなわち $f + g + h = 3$ である前記式(III)の単位を含む化合物のどちらかであってよく、シランが好ましい。

10

【0080】

基R⁶の例はRについて示された例である。

【0081】

基R⁶はハロゲン原子で置換されていてもよい1~18個の炭素原子を有する炭化水素基を含むことが好ましく、1~5個の炭素原子を有する炭化水素基を含むことがより好ましく、より具体的にはメチル基を含む。

【0082】

置換されていてもよい炭化水素基R⁷の例は基Rについて示された例である。

【0083】

前記基R⁷は好ましくは水素原子、およびハロゲン原子で置換されていてもよい1~18個の炭素原子を有する炭化水素基であり、より好ましくは水素原子、および1~10個の炭素原子を有する炭化水素基であり、より具体的にはメチル基およびエチル基である。

20

【0084】

基Dの例は、式 $H_2N(CH_2)_3-$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$ 、 $H_3CNH(CH_2)_3-$ 、 $C_2H_5NH(CH_2)_3-$ 、 $C_3H_7NH(CH_2)_3-$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_3-$ 、 $C_5H_{11}NH(CH_2)_3-$ 、 $C_6H_{13}NH(CH_2)_3-$ 、 $C_7H_{15}NH(CH_2)_3-$ 、 $H_2N(CH_2)_4-$ 、 $H_2N-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $H_2N(CH_2)_5-$ 、シクロ-C₅H₉NH(CH₂)₃-、シクロ-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-、フェニル-NH(CH₂)₃-、(CH₃)₂N(CH₂)₃-、(C₂H₅)₂N(CH₂)₃-、(C₃H₇)₂N(CH₂)₃-、(C₄H₉)₂N(CH₂)₃-、(C₅H₁₁)₂N(CH₂)₃-、(C₆H₁₃)₂N(CH₂)₃-、(C₇H₁₅)₂N(CH₂)₃-、 $H_2N(CH_2)-$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)-$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)-$ 、 $H_3CNH(CH_2)-$ 、 $C_2H_5NH(CH_2)-$ 、 $C_3H_7NH(CH_2)-$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)-$ 、 $C_5H_{11}NH(CH_2)-$ 、 $C_6H_{13}NH(CH_2)-$ 、 $C_7H_{15}NH(CH_2)-$ 、シクロ-C₅H₉NH(CH₂)₃-、シクロ-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-、フェニル-NH(CH₂)₃-、(CH₃)₂N(CH₂)₃-、(C₂H₅)₂N(CH₂)₃-、(C₃H₇)₂N(CH₂)₃-、(C₄H₉)₂N(CH₂)₃-、(C₅H₁₁)₂N(CH₂)₃-、(C₆H₁₃)₂N(CH₂)₃-、(C₇H₁₅)₂N(CH₂)₃-、(CH₃O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃-、(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃-、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃-、および(C₂H₅O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃-の基であり、一級アミノ基に対して反応性を有するエポキシド基または二重結合を含む化合物と上述の一級アミノ基の反応産物でもある。

30

40

【0085】

基Dは好ましくは基 $H_2N(CH_2)_3-$ 、基 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$ 、および基シクロ-C₆H₁₁NH(CH₂)₃-を含む。

【0086】

50

本発明により使用されてもよい前記式 (I I I) のシランの例は $H_2N(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OH)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OH)_2CH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OH)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OH)_2CH_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OH)_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OH)_2CH_3$ 、 $HN((CH_2)_3-Si(OCH_3)_3)_2$ 、 $HN((CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3)_2$ 、 $HN((CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3)_2$ 、 $HN((CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_2CH_3)_2$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OH)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OH)_2CH_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ 、フェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OH)_3$ 、およびフェニル - $NH(CH_2)_3-Si(OH)_2CH_3$ であり、それらの部分的加水分解物でもあり、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ 、およびシクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ が好ましく、いずれの場合にもそれらの部分的加水分解物も好ましく、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ 、シクロ - $C_6H_{11}NH(CH_2)_3-Si(OCH_3)_2CH_3$ が特に好ましく、いずれの場合にもそれらの部分的加水分解物も特に好ましい。

【0087】

本発明により使用される共触媒 (C 2) は市販の製品であるか、および / または化学分野で一般的である方法によって調製可能である。

【0088】

本発明の組成物では化合物 (C 2) 中の基 D に対する化合物 (C 1) のモル比は好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 200 であり、より好ましくは 1 : 3 ~ 1 : 100 であり、より具体的には 1 : 10 ~ 1 : 80 である。

【0089】

本発明の架橋性組成物はいずれの場合にも 100 重量部の成分 (A) 当たり総量で好ましくは 0.3 ~ 35 重量部までの、より好ましくは 0.6 ~ 30 重量部までの成分 (C 1) と成分 (C 2) を含む。

【0090】

10

20

30

40

50

使用される成分(A)、成分(B)、成分(C1)および成分(C2)の他に本発明の組成物は今日までに架橋性組成物の中にも使用されており、且つ、成分(A)、成分(B)、成分(C1)、および成分(C2)と異なるその他の全ての物質を含んでいてもよく、例は非反応性可塑剤(D)、充填剤(E)、接着促進剤(F)、水捕捉剤(G)、添加物(H)、およびアジュバント(I)である。

【0091】

本発明の目的に適した非反応性可塑剤(D)は、80未満の温度において水とも成分(A)、成分(B)、成分(C1)、および成分(C2)とも反応せず、20および1,013 hPaにおいて液体であり、1,013 hPaにおいて250を超える沸点を有し、且つ、次のもの

- ・完全にエステル化した芳香族カルボン酸または脂肪族カルボン酸、
- ・完全にエステル化したリン酸の誘導体、
- ・完全にエステル化したスルホン酸の誘導体、
- ・分岐型飽和炭化水素または非分岐型飽和炭化水素、
- ・ポリスチレン、
- ・ポリブタジエン、
- ・ポリイソブチレン、
- ・ポリエステル、および
- ・ポリエーテル

からなる物質群より選択される全ての有機化合物である。

【0092】

カルボン酸エステル(D)の例は、例えば、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソオクチル、およびフタル酸ジウンデシルなどのフタル酸エステル；ジイソノニル1,2-シクロヘキサジカルボキシレートおよびジオクチル1,2-シクロヘキサジカルボキシレートなどのペルヒドロ化フタル酸エステル；アジピン酸ジオクチルなどのアジピン酸エステル；安息香酸エステル；トリメリット酸のエステル、グリコールエステル；2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートおよび2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジイソブチレートなどの飽和アルカンジオールのエステルである。

【0093】

ポリエーテル(D)の例は好ましくは200~20,000 g/molのモル質量を有するポリエチレングリコール、ポリTHF、およびポリプロピレングリコールである。

【0094】

少なくとも200 g/molの、より好ましくは500 g/molを超える、より具体的には900 g/molを超えるモル質量、高分子可塑剤の場合は平均モル質量 M_n を有する可塑剤(D)が使用するのに好ましい。それらの可塑剤は好ましくは多くとも20,000 g/mol、より好ましくは多くとも10,000 g/mol、より具体的には8,000 g/mol以下のモル質量または平均モル質量 M_n を有する。

【0095】

成分(D)として使用するにはペルヒドロ化フタル酸エステル、トリメリット酸のエステル、ポリエステル、またはポリエーテルなどのフタル酸エステルを含まない可塑剤が好ましい。

【0096】

可塑剤(D)は特に好ましくはポリエーテルであり、より具体的にはポリエチレングリコール、ポリTHF、およびポリプロピレングリコールであり、非常に好ましくはポリプロピレングリコールである。これらの好ましいポリエーテル(D)は好ましくは400 g/mol~20,000 g/molの、より好ましくは800 g/mol~12,000 g/molの、より具体的には1,000 g/mol~8,000 g/molのモル質量を有する。

【0097】

10

20

30

40

50

本発明の組成物が可塑剤(D)を含む場合、含まれる量は、いずれの場合にも100重量部の成分(A)当たり好ましくは5~300重量部、より好ましくは10~150重量部、より具体的には26~100重量部である。本発明の組成物は可塑剤(D)を含むことが好ましい。

【0098】

本発明の組成物の中に使用されてもよい充填剤(E)は今日までに知られているあらゆる所望の充填剤であり得る。

【0099】

充填剤(E)の例は、好ましくは最大で50m²/gのBET表面積を有する石英、珪藻土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、タルク、カオリン、ゼオライト；酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄または酸化亜鉛、および/またはそれらの混合酸化物などの金属酸化物粉末；硫酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、窒化シリコン、炭化シリコン、窒化ホウ素、ガラス粉末、およびポリアクリロニトリル粉末などの重合体粉末のような充填剤である非補強性充填剤；50m²/gを超えるBET表面積を有する加熱調製シリカ、沈降シリカ、沈降炭酸石灰、ファーネスブラックおよびアセチレンブラックなどのカーボンブラック、および高BET表面積を有するシリコン酸化アルミニウム混合物のような充填剤である補強充填剤；三水酸化アルミニウム；セラミックマイクロビーズ、弾性重合体ビーズ、ガラスビーズなどの中空ビーズ状の充填剤、または繊維状の充填剤である。提示された充填剤は、例えばオルガノシランおよび/またはオルガノシロキサンを用いる処理、またはステアリン酸を用いる処理によって、またはヒドロキシル基のアルコキシ基へのエーテル化によって疎水化されていてもよい。

10

20

【0100】

使用されてもよい前記充填剤(E)は炭酸カルシウム、タルク、三水酸化アルミニウム、およびシリカであることが好ましい。好ましい種類の炭酸カルシウムはすりつぶされ、または沈殿させられており、且つ、ステアリン酸などの脂肪酸またはそれらの塩で表面処理されてもよい。その好ましいシリカはヒュームドシリカであることが好ましい。

【0101】

使用されてもよい充填剤(E)は好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下の水分含量を有する。

【0102】

本発明の組成物が充填剤(E)を含む場合、含まれる量は、いずれの場合にも100重量部の成分(A)当たり好ましくは10~2,000重量部、より好ましくは40~1,000重量部、より具体的には80~500重量部である。本発明の組成物は充填剤(E)を含むことが好ましい。

30

【0103】

本発明の1つの特に好ましい実施態様では本発明の組成物は充填剤(E)として

- a) シリカ、より具体的にはヒュームドシリカ、および
 - b) 炭酸カルシウム、三水酸化アルミニウムおよび/またはタルク
- の組合せを含む。

40

【0104】

本発明の組成物が異なる充填剤(E)のこの特に好ましい組合せを含む場合、それらの組成物はいずれの場合にも100重量部の成分(A)当たり好ましくは1~50重量部までの、より好ましくは5~20重量部のシリカ、より具体的にはヒュームドシリカを含み、且つ、好ましくは10~500重量部、より好ましくは50~300重量部の炭酸カルシウム、三水酸化アルミニウム、タルクまたはこれらの材料の混合物を含む。

【0105】

本発明の別の特に好ましい実施態様では本発明の組成物は充填剤(E)として専ら炭酸炭素、三水酸化アルミニウムおよび/またはタルクをいずれの場合にも100重量部の成分(A)当たり好ましくは合計で10~500重量部、より好ましくは50~300重量部の量で含む。

50

【0106】

本発明の組成物の中に使用されてもよい接着促進剤（F）は、シラン縮合によって硬化する系について今日までに記載されているあらゆる所望の接着促進剤であり得る。

【0107】

接着促進剤（F）の例はグリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、グリシジルオキシプロピル-メチルジメトキシシラン、グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランまたはグリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3-トリエトキシシリルプロピル)マレイン酸無水物、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)尿素、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)尿素、N-(トリメトキシシリルメチル)-尿素、N-(メチルジメトキシシリルメチル)尿素、N-(3-トリエトキシシリルメチル)尿素、N-(3-メチルジエトキシシリルメチル)尿素、O-メチル-カルバマト-メチル-メチルジメトキシシラン、O-メチル-カルバマト-メチル-トリメトキシシラン、O-エチルカルバマト-メチル-メチルジエトキシシラン、O-エチルカルバマトメチルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシメチル-トリメトキシシラン、メタクリロイルオキシメチル-メチルジメトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルメチルジエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシメチルメチルジメトキシシラン、アクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、およびアクリロイルオキシメチルメチルジエトキシシランなどのエポキシシランであり、それらの部分縮合物でもある。

10

20

【0108】

本発明の組成物が接着促進剤（F）を含む場合、含まれる量は、いずれの場合にも100重量部の架橋性組成物当たり好ましくは0.5~30重量部、より好ましくは1~10重量部である。

【0109】

本発明の組成物の中に使用されてもよい水捕捉剤（G）はシラン縮合によって硬化する系について記載されているあらゆる所望の水捕捉剤であり得る。

【0110】

水捕捉剤（G）の例はビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、O-メチルカルバマトメチルメチルジメトキシシラン、O-メチルカルバマトメチルトリメトキシシラン、O-エチルカルバマトメチルメチルジエトキシシラン、O-エチルカルバマトメチルトリエトキシシラン、および/またはそれらの部分縮合物などのシランであり、1,1,1-トリメトキシエタン、1,1,1-トリエトキシエタン、トリメトキシメタン、およびトリエトキシメタンなどのオルトエステルでもあり、ビニルトリメトキシシランが好ましい。

30

【0111】

本発明の組成物が水捕捉剤（G）を含む場合、含まれる量は、いずれの場合にも100重量部の架橋性組成物当たり好ましくは0.5~30重量部、より好ましくは1~10重量部である。本発明の組成物は水捕捉剤（G）を含むことが好ましい。

【0112】

本発明の組成物の中に使用されてもよい添加物（H）は、シラン架橋系に典型的である今日までに知られているあらゆる所望の添加物であり得る。

40

【0113】

本発明により使用されてもよい前記添加物（H）は、成分（A）~（G）と異なる化合物であり、好ましくは抗酸化剤であり、HALS化合物などのUV安定剤であり、例えば抗真菌剤であり、BYK社（ヴェーゼル、ドイツ）の市販の消泡剤であり、例えばBYK社（ヴェーゼル、ドイツ）の市販の湿潤剤であり、例えば顔料である。

【0114】

本発明の組成物が添加物（H）を含む場合、含まれる量は、いずれの場合にも100重量部の成分（A）当たり好ましくは0.01~30重量部、より好ましくは0.1~10

50

重量部である。本発明の組成物は添加物（H）を含むことが好ましい。

【0115】

本発明により使用されてもよいアジュバント（I）は成分（H）と異なり、反応性可塑剤、レオロジー添加剤、難燃剤、および有機溶媒であることが好ましい。

【0116】

好ましい反応性可塑剤（I）は6～40個の炭素原子を有するアルキル鎖を含み、且つ、前記化合物（A）に対して反応性である基を有するシランである。例はイソオクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、N-オクチルトリメトキシシラン、N-オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、およびヘキサデシルトリエトキシシランである。

10

【0117】

レオロジー添加剤（I）は好ましくは1,013hPaの圧力下および室温において固体である化合物であり、好ましくはポリアミドワックス、水素化ひまし油、またはステアレートである。

【0118】

難燃剤（I）として接着剤系および密封剤系に典型的な種類のあらゆる典型的な難燃剤、より具体的にはハロゲン化合物およびハロゲン化誘導体を使用することが可能である。

20

【0119】

有機溶媒（I）の例は溶媒（BL）として上で既に提示された化合物、好ましくはアルコールである。

【0120】

本発明の組成物にどんな有機溶媒（I）も添加しないことが好ましい。

【0121】

本発明の組成物が1種類以上の成分（I）を含む場合、含まれる量は、いずれの場合にも100重量部の成分（A）当たり好ましくは0.5～200重量部、より好ましくは1～100重量部、より具体的には2～70重量部である。

30

【0122】

本発明の組成物は、

(A) 前記式（I）の化合物を100重量部、
(B) 前記式（II）の単位からなり、好ましくは樹脂（B1）を含むシリコン樹脂を5～60重量部、

化合物（C2）中の基Dに対する化合物（C1）のモル比が1：1～1：200であり、且つ、前記架橋性組成物が100重量部の成分（A）当たり総量で0.2～50重量部の成分（C1）と成分（C2）を含むことを条件として

(C1) 金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、

(C2) 前記式（III）の単位からなる共触媒、

を含み、所望により

40

(D) 可塑剤、

所望により

(E) 充填剤、

所望により

(F) 接着促進剤、

所望により

(G) 水捕捉剤、

所望により

(H) 添加物、および

所望により

50

(I) アジュバント

を含む組成物であることが好ましい。

【 0 1 2 3 】

本発明の組成物は、

(A) 前記式 (I) の化合物を 1 0 0 重量部、

(B) 前記式 (I I) の単位からなり、好ましくは樹脂 (B 1) を含むシリコン樹脂を 5 ~ 6 0 重量部、

化合物 (C 2) 中の基 D に対する化合物 (C 1) のモル比が 1 : 2 ~ 1 : 2 0 0 であり、
且つ、前記架橋性組成物が 1 0 0 重量部の成分 (A) 当たり総量で 0 . 3 ~ 3 5 重量部の
成分 (C 1) と成分 (C 2) を含むことを条件として

(C 1) 金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、

(C 2) 前記式 (I I I) の単位からなる共触媒、

(D) 可塑剤を 5 ~ 3 0 0 重量部、

含み、所望により

(E) 充填剤、

所望により

(F) 接着促進剤、

所望により

(G) 水捕捉剤、

所望により

(H) 添加物、および

所望により

(I) アジュバント

を含む組成物であることが特に好ましい。

【 0 1 2 4 】

本発明の組成物は、

(A) 前記式 (I) の化合物を 1 0 0 重量部、

(B) 前記式 (I I) の単位からなり、好ましくは樹脂 (B 1) を含むシリコン樹脂を 5 ~ 6 0 重量部、

化合物 (C 2) 中の基 D に対する化合物 (C 1) のモル比が 1 : 2 ~ 1 : 2 0 0 であり、
且つ、前記架橋性組成物が 1 0 0 重量部の成分 (A) 当たり総量で 0 . 3 ~ 3 5 重量部の
成分 (C 1) と成分 (C 2) を含むことを条件として

(C 1) 金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、

(C 2) 前記式 (I I I) の単位からなる共触媒、

(D) 可塑剤を 5 ~ 3 0 0 重量部、

(E) 充填剤を 4 ~ 1 , 0 0 0 重量部、

含み、所望により

(F) 接着促進剤、

所望により

(G) 水捕捉剤、

所望により

(H) 添加物、および

所望により

(I) アジュバント

を含む組成物であることが非常に好ましい。

【 0 1 2 5 】

本発明の組成物は、

(A) Y がポリプロピレンオキシドラジカルである前記式 (I) の化合物を 1 0 0 重量部、

(B) 前記式 (I I) の単位からなるシリコン樹脂 (B 1) を 1 0 ~ 5 0 重量部、

10

20

30

40

50

化合物 (C 2) 中の基 D に対する化合物 (C 1) のモル比が 1 : 2 ~ 1 : 2 0 0 であり、且つ、前記架橋性組成物が 1 0 0 重量部の成分 (A) 当たり総量で 0 . 3 ~ 3 5 重量部の成分 (C 1) と成分 (C 2) を含むことを条件として

(C 1) スズ含有化合物から選択される触媒、

(C 2) 前記式 (I I I) の単位からなる共触媒、

(D) 可塑剤を 3 0 ~ 1 5 0 重量部、

(E) 充填剤を 6 0 ~ 5 0 0 重量部、

含み、所望により

(F) 接着促進剤、

(G) 水捕捉剤を 0 . 5 ~ 3 0 重量部、

(H) 抗酸化剤および UV 安定剤から選択される添加物を 0 . 1 ~ 1 0 重量部、および所望により

(I) アジュバント

を含む組成物であることが非常に好ましい。

【 0 1 2 6 】

本発明の組成物は提示された成分 (A) ~ (I) の他に他の成分を含まないことが好ましい。

【 0 1 2 7 】

本発明により使用される前記成分はいずれの場合にも 1 種類のそのような成分であり得るか、そうでなければ少なくとも 2 種類の各成分の混合物であり得る。

【 0 1 2 8 】

本発明の組成物はいずれの場合にも 2 5 で好ましくは 5 0 0 ~ 3 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a s の、より好ましくは 1 5 , 0 0 0 ~ 1 , 5 0 0 , 0 0 0 m P a s までの粘度を有するドロットしたのからペースト状の粘稠性を有する組成物であることが好ましい。

【 0 1 2 9 】

本発明の組成物は、例えば湿気硬化組成物の製造にとって普通の種類の方法および混合法によるものなどの公知のあらゆる方法で製造され得る。様々な成分を相互に混合する順序を所望により変えてよい。

【 0 1 3 0 】

本発明の更なる目的は、個々の前記成分をあらゆる順序で混合することにより本発明の組成物を製造する方法である。

【 0 1 3 1 】

この混合は室温および周囲大気の下において、言い換えると約 9 0 0 ~ 1 , 1 0 0 h P a で行われてよい。あるいは、この混合は所望により例えば 3 0 ~ 1 3 0 の範囲内の温度のようにより高い温度で行われてもよい。例えば揮発性化合物および / または空気を取り除くために 3 0 ~ 5 0 0 h P a の絶対圧などの陰圧下で混合を一時的または連続的に行うことがさらに可能である。

【 0 1 3 2 】

本発明のこの混合は湿気が存在しない状態で行われることが好ましい。

【 0 1 3 3 】

本発明の方法は連続的または不連続的に行われてよい。

【 0 1 3 4 】

本発明の組成物は一成分架橋性組成物であることが好ましい。あるいは、本発明の組成物は水などの OH 含有化合物が第 2 成分で添加される二成分架橋系の一部であってよい。

【 0 1 3 5 】

本発明の組成物は水が存在しない状態で貯蔵可能であり、本発明の組成物は水が侵入すると架橋性になる。

【 0 1 3 6 】

空気の通常的水分含量は本発明の組成物の架橋に充分である。本発明の組成物は室温で架橋されることが好ましい。所望により室温よりも高い温度または低い温度で、例えば -

10

20

30

40

50

5 ~ 15 または 30 ~ 50 のような温度で、および/または空気の通常の水分含量を超える水濃度によって架橋が行われてもよい。架橋は好ましくは 100 ~ 1,100 hPa の圧力下で、より具体的には周囲大気の圧力下、言い換えると約 900 ~ 1,100 hPa で行われる。

【0137】

本発明の更なる目的は本発明の組成物を架橋することによって製造される成形体である。

【0138】

本発明の成形体は好ましくは少なくとも 1 MPa の引張強度、より好ましくは少なくとも 1.5 MPa の引張強度、より具体的には少なくとも 2 MPa の引張強度を有し、いずれの場合にも DIN EN 53504 に従って測定される。

10

【0139】

本発明の成形体は、例えば、シール材、圧縮成形体、押し出し形材、被覆材、含浸系、注型物、レンズ、プリズム、多角形体、ラミネート層、または接着剤層などのあらゆる所望の成形体であり得る。

【0140】

本発明の更なる目的は、本発明の組成物が少なくとも 1 つの基材に塗布され、その後で架橋させられる複合材料の製造方法である。

【0141】

その例は、成形品、複合材料、および複合成型品の、被覆、注型、および製造である。複合成品はここで本発明の組成物の架橋産物と少なくとも 1 つの基材からそれら 2 つの部分の間にしっかりとした耐久性のある接着状態が存在するように構成されている複合材料を含む単一の成形品を指すものとされる。

20

【0142】

複合材料を製造するための本発明の方法では本発明の組成物は、例えば接着剤、ラミネート、またはカプセル封入系の場合のように少なくとも 2 つの同一の基材または異なる基材の間で加硫処理されてもよい。

【0143】

本発明により密封または接着結合され得る基材の例は PVC を含むプラスチック、コンクリート、木材、鋳物基材、金属、ガラス、セラミックス、および被覆面である。

30

【0144】

本発明の組成物は、水が存在しない状態で貯蔵可能であり、且つ、水が侵入すると室温で架橋してエラストマーになる組成物を使用することが可能である全ての最終利用法に使用され得る。

【0145】

したがって本発明の組成物は、例えば、建築物、陸上車両、船舶および航空機等における例えば 10 ~ 40 mm の内のり幅の縦目地をはじめとする目地および同様の空隙のシーリング材として、屋根、壁、または床の密封などの拡張部の密封のためのシーリング材として、または例えば窓の構築もしくはガラスキャビネットの製造における接着剤またはパテとして、およびまた、例えば保護被覆の製造またはスリップ防止被覆の製造または成形弾性物品の製造における接着剤またはパテとして、およびまた、電気装置または電子装置の絶縁のための接着剤またはパテとして非常に適切である。

40

【0146】

本発明の組成物の利点はそれらが製造しやすいことである。

【0147】

本発明の架橋性組成物は、それらが非常に高い貯蔵安定性と速い架橋速度で注目に値するという利点を有する。さらに、本発明の架橋性組成物は優れた接着プロファイルという利点を有する。

【0148】

本発明の架橋性組成物のその他の利点は加工しやすいことである。

50

【0149】

別段の指示が無い限り、下の実施例における操作の全ては周囲大気の下で、言い換えると約1,013 hPaで、且つ、室温で、言い換えると約23℃で、またはさらに過熱したり冷却したりすることなく反応物が室温で混合されるときに生じる温度で実施される。本組成物の架橋は約50%の相対大気湿度で実施される。また、全ての部およびパーセンテージは別段の指示がない限り重量によるものである。

【実施例】

【0150】

実施例1

滴下漏斗、リービッヒ冷却器、KPG攪拌機、および温度計が付いた2Lの四首フラスコに室温で1,000gのフェニルトリメトキシシランを入れ、攪拌しながら20gの20%強度の塩酸水溶液をこの最初の分量に添加する。これに続いて穏やかな還流が始まるまで65~68℃の温度に加熱する。その後、還流させながら74gの水と40gのメタノールの混合物を30分間の期間にわたって一定の速度で添加する。その添加の終了後に還流させながら攪拌をさらに10分間にわたって継続し、続いて室温まで冷却する。

10

【0151】

その反応混合物を約16時間にわたって室温で放置し、その後で攪拌しながら60gの炭酸水素ナトリウムを添加し、30分間にわたって攪拌した後でそれにより生じた固形物を濾過により単離する。最後に低沸点溶媒（基本的にメタノール）を蒸留により除去する。この操作において取り除かれる蒸留物のうちの約80~90%の量が最初に1,013 mbar、120℃の温度で除去され、その後で圧力を10mbarまで下げ、残りの低沸点残留物を後続の15~20分間にわたって除去する。

20

【0152】

1,200g/molの平均分子量 M_n 、23℃で30mPa sの粘度、および総樹脂質量に基づいて18重量%のメトキシ基含量を有するフェニルシリコン樹脂が得られる。

【0153】

実施例2

実施例1の手順を繰り返す。しかしながら、成分とそれらの量を次のように変更する。1,000gのフェニルトリメトキシシランの代わりに700gのフェニルトリメトキシシランと300gのメチルトリメトキシシランの混合物を最初の分量として入れる。そして、これは同じままであるが塩を添加し、65~68℃の温度へ加熱した後に還流させながら30分間の期間にわたって一定の速度で添加される混合物は74gの水と40gのメタノールの混合物ではなく、92.5gの水と62gのメタノールの混合物である。他の工程パラメーター、成分およびそれらの量の全ては変わっていない。

30

【0154】

1,100g/molの平均分子量 M_n 、23℃で30mPa sの粘度、および全樹脂質量に基づいて19%のメトキシ基含量を有するフェニルメチルシリコン樹脂が得られる。

【0155】

実施例3

発明的接着剤製剤の製造

18,000g/molの平均分子量(M_n)および式-O-C(=O)-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃の2末端基を有する85.6gのシラン末端ポリプロピレングリコール(ドイツ、ミュンヘンのWacker Chemie AG社からGENIOSIL(登録商標)STP-E35の名称で商業的に入手可能)と59.2gの2,000g/molの平均分子量 M_n を有するポリプロピレングリコールを8.0gのフェニルトリメトキシシラン、54.4gの実施例1により調製された樹脂、および2.0gの安定化剤混合物(BASF AG社(ドイツ)からTINUVIN(登録商標)B75の名称で商業的に入手可能であり、且つ、20%のIrganox(登録商標)1135

40

50

(CAS番号125643-61-0)、40%のTinuvin(登録商標)571(CAS番号23328-53-2)および40%のTinuvin(登録商標)765(CAS番号41556-26-7)から構成される混合物)と約25 で2本交差アームミキサーが装備されたPC-Laborssystem社の実験室用プレタリーミキサーの中で2分間にわたって200rpmで混合および均一化する。その後、脂肪酸被覆を有し、且つ、約0.07 μ mの平均粒径(D50%)を有する186.0gの沈降炭酸石灰(オーストリア、グンメルンのShiraiishi Omya GmbH社からHakuenka(登録商標)CCR S10の名称で商業的に入手可能)を1分間にわたって600rpmで攪拌しながら混入する。その炭酸石灰の混入の後に4gのアミノプロピルトリメトキシシランと0.8gのジオクチルスズジラウレート(登録商標)を1分間にわたって200rpmで混入する。最後に泡が無くなるまで攪拌しながら約100mbarの圧力下において600rpmで2分間、および200rpmで1分間にわたって均一化を行う。

10

【0156】

得られた組成物を310mLのPEカートリッジに分注し、それに気密シールを施し、そして試験前の24時間にわたって20 で貯蔵する。

【0157】

実施例4

発明的接着剤製剤の製造

実施例3に記載されている手順を繰り返す。しかしながら、GENIOSIL(登録商標)STP-E35と実施例1により調製されたフェニルシリコン樹脂の実施例3において示された量を変更する。よって、ここでは103.6gのGENIOSIL(登録商標)STP-E35と36.4gの実施例1により調製された樹脂を使用する。全ての他の出発物質の使用量は変わっていない。

20

【0158】

得られた組成物を310mLのPEカートリッジに分注し、それに気密シールを施し、そして試験前の24時間にわたって20 で貯蔵する。

【0159】

実施例5

発明的接着剤製剤の製造

実施例3に記載されている手順を繰り返す。しかしながら、GENIOSIL(登録商標)STP-E35と実施例1により調製されたフェニルシリコン樹脂の実施例3において示された量を変更する。よって、ここでは122.0gのGENIOSIL(登録商標)STP-E35と18.0gの実施例1により調製された無溶媒樹脂を使用する。全ての他の出発物質の使用量は変わっていない。

30

【0160】

得られた組成物を310mLのPEカートリッジに分注し、それに気密シールを施し、そして試験前の24時間にわたって20 で貯蔵する。

【0161】

比較例1

非発明的接着剤製剤の製造

実施例3に記載されている手順を繰り返す。しかしながら、実施例1により調製されたフェニルシリコン樹脂を添加しない。その代り、85.6gではなく140gのGENIOSIL(登録商標)STP-E35を使用する。

40

【0162】

得られた組成物を310mLのPEカートリッジに分注し、それに気密シールを施し、そして試験前の24時間にわたって20 で貯蔵する。

【0163】

比較例2

非発明的接着剤製剤の製造

実施例3に記載されている手順を繰り返す。しかしながらジオクチルスズジラウレート

50

を添加しない。その代り、使用される 2, 0 0 0 の平均分子量 M_n を有するポリプロピレングリコールの量を 59.2 g から 60 g にわずかに増加させる。全ての他の出発物質の使用量は変わっていない。

【0164】

実施例 6

実施例 3 ~ 5 において得られた組成物、および比較例 1 および 2 (C1 および C2) において得られた組成物も架橋させ、それらの組成物の被膜形成特性およびそれらの機械的特性について試験する。結果を表 1 に示す。

【0165】

被膜形成時間 (SFT)

被膜形成時間の決定のために前記実施例で得られた架橋性組成物を 2 mm 厚の層として PE フィルムに塗布し、標準的条件下 (23 および 50 % の相対湿度) で貯蔵する。硬化時に被膜形成を 5 分ごとに検査する。試料の表面に乾燥した実験用へらを注意深く置き、それを上方へ引き上げることでこれを行う。試料が指にくっつく場合では被膜はまだ形成されていない。指にくっつく試料がもはや無ければ被膜が形成されており、その時間を記録する。

10

【0166】

機械的特性

圧延テフロンプレートに前記組成物をそれぞれ 2 mm の厚みで被覆し、23 および 50 % 相対湿度で 2 週間にわたって硬化した。

20

【0167】

ショア A 硬度を DIN 53505 により決定する。
引張強度を DIN 53504 - S1 により決定する。
破断点伸度を DIN 53504 - S1 により決定する。

【0168】

【表 1】

組成物例	3	4	5	C1	C2
成分 (A) に対する成分 (B) の比率	0.63	0.35	0.15	0.00	0.63
(C1) と (C2) の触媒混合物	有り	有り	有り	有り	無し
被膜形成時間 [分]	126	94	36	8	1000 超
ショア A 硬度	63	54	50	50	n. d.
引張強度 [N/mm ²]	4.5	5.6	4.1	3.2	n. d.
破断点伸度 [%]	612	748	680	418	n. d.

30

n. d. : 決定不可能

40

【0169】

例 3、4、5、および C1 の比較はフェニルシリコーン樹脂 (成分 (B)) 含む本発明の系が成分 (B) を含まない非発明的組成物よりもずっと良好な引張強度を示すばかりか、驚くべきことにかなり良好な破断点伸度も示すことを示している。

【0170】

同時に同じ例の比較は驚くべきことにフェニルシリコーン樹脂 (成分 (B)) の添加によって被膜形成時間が顕著に延長されることを示している。成分 (C1) と成分 (C2) の併用が無い場合、実用的に適切な硬化時間を達成することができない (比較例 2 を参照されたい)。

50

【0171】

実施例7

発明的接着剤製剤の製造

18,000 g/molの平均分子量 (M_n) および式 $-O-C(=O)-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ の2末端基を有する160.0 gのシラン末端ポリプロピレングリコール(ドイツ、ミュンヘンのWacker Chemie AG社からGENIOSIL(登録商標)STP-E35の名称で商業的に入手可能)を42.0 gの実施例1により調製された無溶媒樹脂および2.0 gの安定化剤混合物(ドイツのBASF AG社(ドイツ)からTINUVIN(登録商標)B75の名称で商業的に入手可能)と約25 で2本交差アームミキサーが装備されたPC-Laborssystem社の実験室用プレタリーミキサーの中で2分間にわたって200 rpmで均一化する。その後、 $3\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積および $1.7\sim 2.1\ \mu\text{m}$ のd50を有する189.6 gの三水酸化アルミニウム(Albemarle社からMartinal(登録商標)OL104の名称で商業的に入手可能)を1分間にわたって600 rpmで攪拌しながら混入する。その充填剤の混入の後に6 gのアミノプロピルトリメトキシシランと0.4 gのジオクチルスズジラウレート(ドイツのBASF AG社からLupragen(登録商標)N700の名称で商業的に入手可能)を使用する。最後に泡が無くなるまで攪拌しながら約100 mbarの圧力下において600 rpmで2分間、および200 rpmで1分間にわたって均一化を行う。

10

【0172】

得られた組成物を310 mLのPEカートリッジに分注し、それに気密シールを施し、そして試験前の24時間にわたって20 で貯蔵する。

20

【0173】

実施例8

発明的接着剤製剤の製造

実施例7に記載されている手順を繰り返す。しかしながら、0.4 gのジオクチルスズジラウレートの代わりに0.4 gの1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン(DBU、ドイツのBASF AG社からLupragen(登録商標)N700の名称で商業的に入手可能)を使用する。

【0174】

得られた組成物を310 mLのPEカートリッジに分注し、それに気密シールを施し、そして試験前の24時間にわたって20 で貯蔵する。

30

【0175】

実施例9

発明的接着剤製剤の製造

実施例7に記載されている手順を繰り返す。しかしながら、0.4 gのジオクチルスズジラウレートの代わりに0.4 gのジイソプロポキシチタン-エチレンアセトアセテート(米国、スタフォードのDorf Ketal Chemicals有限会社から「Tyzor(登録商標)IBAY」の名称で商業的に入手可能)を使用する。

【0176】

得られた組成物を310 mLのPEカートリッジに分注し、それに気密シールを施し、そして試験前の24時間にわたって20 で貯蔵する。

40

【0177】

比較例3

非発明的接着剤製剤の製造

実施例7に記載されている手順を繰り返す。しかしながら0.4 gのジオクチルスズジラウレートの添加を置き換えることなく省略する。

【0178】

得られた組成物を310 mLのPEカートリッジに分注し、それに気密シールを施し、そして試験前の24時間にわたって20 で貯蔵する。

【0179】

50

実施例 10

実施例 7 ~ 9 において得られた組成物、および比較例 3 (C3) において得られた組成物も架橋させ、それらの組成物の被膜形成特性およびそれらの機械的特性について試験する。結果を表 2 に示す。

【0180】

被膜形成時間 (SFT)

実施例 6 において記載されるように被膜形成時間を決定する。

【0181】

機械的特性

DIN EN 204 に記載されるように引張せん断強度を決定する。ここで引張せん断強度の決定において、接着される予定の両方のブナ材ブロックに各組成物を塗布し、続いて 100 μm のドクターブレードを用いてドロダウンする。その後、5 kg の圧力を加えてそれら 2 つの木材ブロックを 1 cm \times 2 cm の面積にわたって接着する。24 時間の圧力印加後に標準的条件下でそれらのブロックを貯蔵する。D1 値の決定のためにはその貯蔵時間は 7 日である。その後、それら 2 つの接着されたブロックの引張せん断強度を直接的に測定する。D4 測定の場合では標準的条件下での貯蔵時間は 21 日であり、その後 6 時間にわたる沸騰水中での追加の貯蔵がある。その後でその水からそれらのブロックを取り出し、乾燥し、そして 1 時間にわたって室温で貯蔵する。この後に引張せん断強度の決定が続く。

【0182】

【表 2】

組成物例	7	8	9	C3
SFT [分]	97	60	336	1165
D1測定値 [MPa]	5.7	5.1	5.4	3.8
D4測定値 [MPa]	2.3	2.1	2.0	1.6

【0183】

実施例 11

発明的接着剤製剤の製造

実施例 5 に記載されている手順を繰り返す。しかしながら、18 g の実施例 1 により調製されたフェニルシリコン樹脂の代わりに 18 g の実施例 2 により調製されたフェニルメチルシリコン樹脂を使用する。全ての他の操作パラメーター、成分およびそれらの量は変わっていない。

【0184】

得られた組成物を 310 mL の PE カートリッジに分注し、気密シールを施し、そして試験前の 24 時間にわたって 20 $^{\circ}\text{C}$ で貯蔵する。

【0185】

実施例 6 に記載されている手順に従う被膜形成時間と機械的特性の決定時に見られた値は次の通りである。

被膜形成時間： 21 分

ショア A 硬度： 49

引張強度： 3.6 N / mm²

破断点伸度： 486 %

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 5 月 13 日 (2016.5.13)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

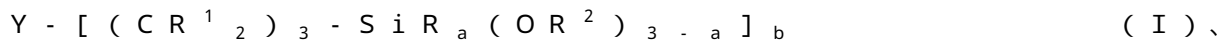
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)式



(式中、

Yは、窒素、酸素、硫黄または炭素を介して結合しているx個の重合体ラジカルであり、

、

Rは、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

R¹は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または窒素、リン、酸素、硫黄、またはカルボニル基を介して炭素原子に結合し得る置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

R²は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

bは、1～10の整数、好ましくは1、2または3、より好ましくは1または2であり、且つ、

aは、同一でも異なってもよく、0、1または2、好ましくは0または1である。

)

の化合物を100重量部、

(B)式



、

(式中、

R³は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、置換されていてもよい一価のSi結合脂肪族炭化水素基であるか、または2つの前記式(II)の単位を架橋する置換されていてもよい二価の脂肪族炭化水素基であり、

R⁴は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい一価の炭化水素基であり、

R⁵は、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価のSi結合芳香族炭化水素基であり、

c + d + eの合計が3以下であり、且つ、前記式(II)の単位の少なくとも40%においてc + eの合計が0または1であることを条件として

cは、0、1、2または3であり、

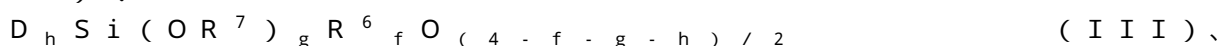
dは、0、1、2または3、好ましくは0、1または2、より好ましくは0または1であり、且つ、

eは、0、1または2、好ましくは0または1である。))

の単位を含んでなるシリコーン樹脂を少なくとも5重量部、

(C1)金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、および

(C2)式



(式中、

R⁶は、同一でも異なってもよく、置換されていてもよい一価のSi結合無窒素有機基であり、

R⁷は、同一でも異なってもよく、水素原子であるか、または置換されていてもよい炭化水素基であり、

Dは、同一でも異なってもよく、カルボニル基(C=O)に結合していない少なく

とも1個の窒素原子を有する一価のSiC結合基であり、

f + g + hの合計が4以下であり、且つ、分子当たり少なくとも1つの基Dが存在することを条件として

fは、0、1、2または3、好ましくは1であり、

gは、0、1、2または3、好ましくは1、2または3、より好ましくは1または3であり、且つ、

hは、0、1、2、3または4、好ましくは1である。）

の単位を含んでなる共触媒

を含んでなり、且つ、

(E)炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムおよび/またはタルクを合計で10~500重量部、

も含んでなり、

化合物(C2)中の基Dに対する化合物(C1)のモル比が1:1~1:400であり、且つ、100重量部の成分(A)当たり総量で0.2~50重量部の成分(C1)と成分(C2)を含んでなる、架橋性組成物。

【請求項2】

重合体ラジカルYがポリウレタンラジカルまたはポリオキシアルキレンラジカルを含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の架橋性組成物。

【請求項3】

いずれの場合にも前記式(II)の単位の総数に基づいてeが1である少なくとも20%の前記式(II)の単位を有するシリコン樹脂(B1)が成分(B)として使用されることを特徴とする、請求項1または2に記載の架橋性組成物。

【請求項4】

可塑剤(D)が100重量部の成分(A)当たり5~300重量部の量で存在することを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の架橋性組成物。

【請求項5】

前記触媒(C1)がスズ含有化合物であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の架橋性組成物。

【請求項6】

化合物(C2)中の基Dに対する前記化合物(C1)のモル比が1:2~1:200であることを特徴とする、請求項1~5のいずれか一項に記載の架橋性組成物。

【請求項7】

化合物(C2)中の基Dに対する化合物(C1)のモル比が1:2~1:200であり、且つ、前記架橋性組成物が100重量部の成分(A)当たり総量で0.3~35重量部の成分(C1)と成分(C2)を含むことを条件として、前記架橋性組成物が

(A)前記式(I)の化合物を100重量部、

(B)前記式(II)の単位からなり、好ましくは樹脂(B1)を含んでなるシリコン樹脂を5~60重量部、

(C1)金属含有硬化触媒、グアニジン類、およびアミジン類から選択される触媒、

(C2)前記式(III)の単位からなる共触媒、

(D)可塑剤を5~300重量部、

(E)炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムおよび/またはタルクを合計で10~500重量部、

含んでなり、所望により

(F)接着促進剤、

所望により

(G)水捕捉剤、

所望により

(H)添加物、および

所望により

(I) アジュバント

を含んでなる組成物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の架橋性組成物。

【請求項 8】

前記の個々の成分を任意の順序で混合することによる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物を架橋することにより製造される成形体。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物が少なくとも 1 つの基材に塗布され、その後で架橋させられる複合材料の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/057853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/08 C09J183/10 C09J183/12 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) C08G C09J C09D C08L		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2012 201734 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 8 August 2013 (2013-08-08) examples 5a,5b paragraphs [0056] - [0061], [0091] -----	1-10
A	DE 10 2011 087604 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 6 June 2013 (2013-06-06) example 1 -----	1-10
A	DE 10 2011 081264 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 21 February 2013 (2013-02-21) example V.1 -----	1-10
A	DE 10 2011 006130 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 27 September 2012 (2012-09-27) example 1 -----	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 June 2015		25/06/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Queste, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/057853

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102012201734 A1	08-08-2013	CN 104114625 A DE 102012201734 A1 EP 2812387 A1 US 2015007938 A1 WO 2013117471 A1	22-10-2014 08-08-2013 17-12-2014 08-01-2015 15-08-2013
DE 102011087604 A1	06-06-2013	DE 102011087604 A1 WO 2013079344 A1	06-06-2013 06-06-2013
DE 102011081264 A1	21-02-2013	CN 103748128 A DE 102011081264 A1 EP 2744842 A1 JP 2014521819 A KR 20140048993 A US 2014155545 A1 WO 2013026654 A1	23-04-2014 21-02-2013 25-06-2014 28-08-2014 24-04-2014 05-06-2014 28-02-2013
DE 102011006130 A1	27-09-2012	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/057853

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G77/08 C09J183/10 C09J183/12 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09J C09D C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2012 201734 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 8. August 2013 (2013-08-08) Beispiele 5a,5b Absätze [0056] - [0061], [0091] -----	1-10
A	DE 10 2011 087604 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 6. Juni 2013 (2013-06-06) Beispiel 1 -----	1-10
A	DE 10 2011 081264 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 21. Februar 2013 (2013-02-21) Beispiel V.1 -----	1-10
A	DE 10 2011 006130 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 27. September 2012 (2012-09-27) Beispiel 1 -----	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Juni 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25/06/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Queste, Sébastien

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/057853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102012201734 A1	08-08-2013	CN 104114625 A	22-10-2014
		DE 102012201734 A1	08-08-2013
		EP 2812387 A1	17-12-2014
		US 2015007938 A1	08-01-2015
		WO 2013117471 A1	15-08-2013

DE 102011087604 A1	06-06-2013	DE 102011087604 A1	06-06-2013
		WO 2013079344 A1	06-06-2013

DE 102011081264 A1	21-02-2013	CN 103748128 A	23-04-2014
		DE 102011081264 A1	21-02-2013
		EP 2744842 A1	25-06-2014
		JP 2014521819 A	28-08-2014
		KR 20140048993 A	24-04-2014
		US 2014155545 A1	05-06-2014
		WO 2013026654 A1	28-02-2013

DE 102011006130 A1	27-09-2012	KEINE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 8 L	71/02	(2006.01)	C 0 8 L	71/02	
C 0 8 K	3/26	(2006.01)	C 0 8 K	3/26	
C 0 8 K	5/57	(2006.01)	C 0 8 K	5/57	
C 0 8 K	3/34	(2006.01)	C 0 8 K	3/34	
C 0 8 K	3/22	(2006.01)	C 0 8 K	3/22	
C 0 8 J	3/24	(2006.01)	C 0 8 J	3/24	C E Z A
			C 0 8 J	3/24	C F F

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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74) 代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74) 代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(72) 発明者 フォルカー、スタンイェク

ドイツ連邦共和国アムプフینگ、ネルケンバーク、5

(72) 発明者 ラルス、ザンダー

ドイツ連邦共和国アルトエツティング、ヨーゼフ - ライトル - シュトラーセ、1 2

F ターム(参考) 4F070 AA52 AA53 AB07 AC15 AC16 AC27 AC52 AC53 AC67 AE01

AE02 AE08 GA01 GB03 GC09

4J002 CH012 CH051 CK021 CP053 DE146 DE236 DJ046 EX037 EX078 EZ049

FD016 FD147 FD148 FD159 GJ01