

(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2006-521420

(P2006-521420A)

(43) 公表日 平成18年9月21日(2006.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 18/61 (2006.01)</b>	CO8G 18/61	4CO83
<b>CO8G 18/65 (2006.01)</b>	CO8G 18/65	4J034
<b>CO8G 77/388 (2006.01)</b>	CO8G 77/388	4J038
<b>CO9D 183/04 (2006.01)</b>	CO9D 183/04	4J040
<b>CO9J 183/04 (2006.01)</b>	CO9J 183/04	4J246
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-500057 (P2006-500057)  
 (86) (22) 出願日 平成16年3月11日 (2004.3.11)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年10月27日 (2005.10.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2004/002532  
 (87) 国際公開番号 W02004/085516  
 (87) 国際公開日 平成16年10月7日 (2004.10.7)  
 (31) 優先権主張番号 10313936.2  
 (32) 優先日 平成15年3月27日 (2003.3.27)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

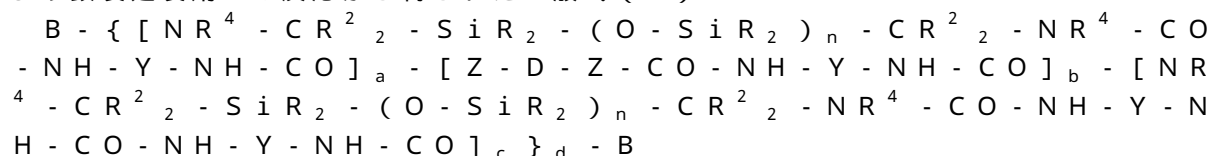
(71) 出願人 390009003  
 コンゾルテイウム フュール エレクトロ  
 ケミツシエ インヅストリー ゲゼルシヤ  
 フト ミット ベシユレンクテル ハフツ  
 ング  
 Consortium fuer ele  
 ktrochemische Indus  
 trie GmbH  
 ドイツ連邦共和国 D-81379 ミユ  
 ンヘン ツイールシユタツトシユトラーセ  
 20  
 Zielstattstrasse 20  
 , D-81379 Muenchen,  
 Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサン／ポリ尿素／ポリウレタン-ブロックコポリマー

## (57) 【要約】

本発明は、アミノメチル末端のポリジメチルシロキサンと、ジイソシアナートと、場合により鎖長延長剤との反応から得られた一般式(1)

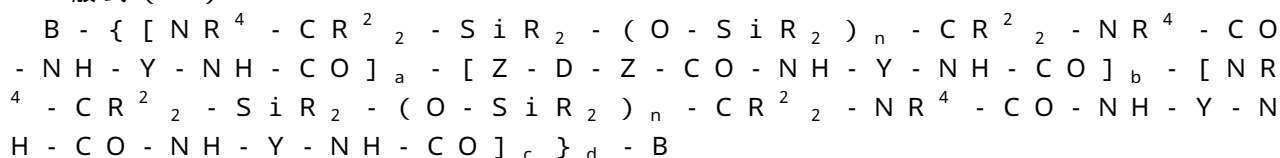


のオルガノポリシロキサン／ポリ尿素／ポリウレタン-ブロックコポリマー、その製造方法並びにその使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 (1)



[式中、

R は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する、1 価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は炭化水素 - オキシ - 基を表し、

10

R<sup>2</sup> は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する、1 価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は水素を表し、

R<sup>4</sup> は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する、1 価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は水素を表し、

Z は、酸素原子又はアミノ基 - NR - を表し、

R は、水素又は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

Y は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する、2 価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基を表し、

D は、1 ~ 700 個の炭素原子を有する、フッ素、塩素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキルエステルで置換されていてよいアルキレン基を表し、その際、互いに隣位にないメチレン単位は基 - O - 、 - COO - 、 - OCO - 又は - COOO - で置換されていてよく、

20

B は、官能性の又は非官能性の有機又は有機ケイ素基を表し、

n は、1 ~ 4000 の数を表し、

a は、少なくとも 1 の数を表し、

b は、0 ~ 40 の数を表し、

c は、0 ~ 30 の数を表し、かつ

d は 0 より大きい数を表す] のオルガノポリシロキサン / ポリ尿素 / ポリウレタン - ブロックコポリマー。

## 【請求項 2】

30

R は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する、一価の炭化水素基又は炭化水素オキシ基であることを特徴とする、請求項 1 記載のオルガノポリシロキサン / ポリ尿素 / ポリウレタン - ブロックコポリマー。

## 【請求項 3】

R は、メチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、メトキシ基及びエトキシ基を有するグループから選択される一価の非置換の炭化水素基であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のオルガノポリシロキサン / ポリ尿素 / ポリウレタン - ブロックコポリマー。

## 【請求項 4】

R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、相互に無関係に、1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のオルガノポリシロキサン / ポリ尿素 / ポリウレタン - ブロックコポリマー。

40

## 【請求項 5】

R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、相互に無関係に、水素であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のオルガノポリシロキサン / ポリ尿素 / ポリウレタン - ブロックコポリマー。

## 【請求項 6】

D は、少なくとも 2 個の炭素原子及び最高で 12 個の炭素原子を有するアルキレン基であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のオルガノポリシロキサン / ポリ尿素 / ポリウレタン - ブロックコポリマー。

## 【請求項 7】

50

Dは、少なくとも20及び最高で800個の炭素原子を有するポリオキシエチレン基及びポリオキシプロピレン基を有するグループから選択されるポリオキシアリレン基であることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマー。

【請求項8】

nは、3～800の数であることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項記載のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマー。

【請求項9】

nは、25～250の数であることを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項記載のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマー。

10

【請求項10】

aは、最高で100の数であり、cは、最高で10の数であることを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項記載のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマー。

【請求項11】

bは、1～25の数であることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項記載のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマー。

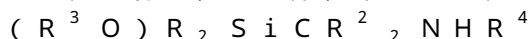
【請求項12】

cは、最高で5の数であることを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項記載のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマー。

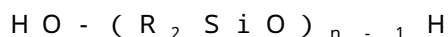
20

【請求項13】

2つの工程を有し、その際、第1の工程において一般式(2)



のシランを、一般式(3)



の有機ケイ素化合物と反応させて、一般式(4)



のビスアミノメチルポリジオルガノシロキサンにし、かつ第2の工程において、一般式(4)の前記ビスアミノメチルポリジオルガノシロキサンを、一般式(5)



30

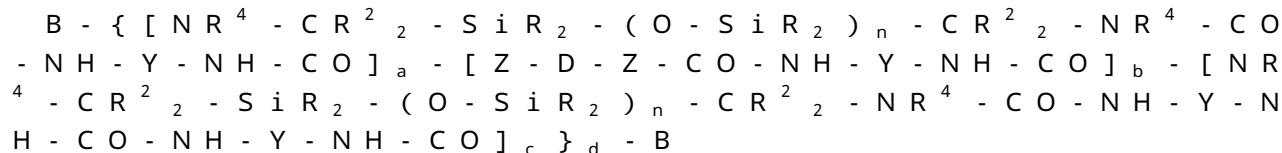
のジイソシアナート及び場合により鎖長延長剤としての水又は一般式(6)



の化合物と重合させる、

請求項1から12のいずれか1項記載の

一般式(1)



40

[前記式中、

Rは、1～20個の炭素原子を有する、1価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は炭化水素-オキシ-基を表し、

R<sup>2</sup>は、1～20個の炭素原子を有する、1価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は水素を表し、

R<sup>3</sup>は、1～20個の炭素原子を有する、1価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は水素を表し、

R<sup>4</sup>は、1～20個の炭素原子を有する、1価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は水素を表し、

Zは、酸素原子又はアミノ基-NR<sup>-</sup>を表し、

R<sup>-</sup>は、水素又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

50

Yは、1～20個の炭素原子を有する、2価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基を表し、

Dは、1～700個の炭素原子を有する、フッ素、塩素、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル又は $C_1 \sim C_6$ -アルキルエステルで置換されていてよいアルキレン基を表し、その際、互いに隣位にないメチレン単位は基-O-、-COO-、-OCO-又は-OCOO-で置換されていてよく、

Bは、官能性の又は非官能性の有機又は有機ケイ素基を表し、

nは、1～4000の数を表し、

aは、少なくとも1の数を表し、

bは、0～40の数を表し、

cは、0～30の数を表し、かつ

dは0より大きい数を表す]のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマーの製造方法。

【請求項14】

第1の工程において一般式(2)のシランを少なくとも等モル量で添加することを特徴とする、請求項13記載の方法。

【請求項15】

一般式(2)の過剰量のシランを、水の添加により又は蒸留により第2の工程の前に除去することを特徴とする、請求項14記載の方法。

【請求項16】

一般式(6)のジヒドロキシ化合物又は水を第2の工程で鎖長延長剤として添加することを特徴とする、請求項13から15までのいずれか1項記載の方法。

【請求項17】

ジイソシアナートが、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアナート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアナート、メチレンジシクロヘキシ-4,4-ジイソシアナート、メチレンジフェニル-4,4-ジイソシアナート、2,4-トルエンジイソシアナート、2,5-トルエンジイソシアナート、2,6-トルエンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、テトラメチレン-m-キシレンジイソシアナート及びこれらのイソシアナートの混合物を有するグループから選択される脂肪族又は芳香族化合物であることを特徴とする、請求項13から16までのいずれか1項記載の方法。

【請求項18】

一般式(6)の、-OH末端アルキレンは、ポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレンジオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ酢酸ビニルをベースとする、-OH末端ポリアルキレン、ポリ酢酸ビニルエチレンコポリマー、ポリ塩化ビニルコポリマー、ポリイソブチルジオールを有するグループから選択されるポリアルキレン又はポリオキシアルキレンであることを特徴とする、請求項13から17までのいずれか1項記載の方法。

【請求項19】

一般式(6)の、-OH末端アルキレンは、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール及びヘキサンジオールを有するグループから選択されるモノマーの、-アルキレンジオールであることを特徴とする、請求項13から18のいずれか1項記載の方法。

【請求項20】

一般式(6)の、-OH末端アルキレンはビスヒドロキシアルキルシリコンであることを特徴とする、請求項13から18までのいずれか1項記載の方法。

【請求項21】

方法を水分の遮断下でかつ保護ガス下で行うことを特徴とする、請求項13から20までのいずれか1項記載の方法。

【請求項22】

10

20

30

40

50

ジアルキルスズ化合物、ジブチルスズジラウラート、ジブチルスズジアセタート、3級アミン、N,N-ジメチルシクロヘキサンアミン、2-ジメチルアミノエタノール及び4-ジメチルアミノピリジンを有するグループから選択される触媒を添加することを特徴とする、請求項13から21までのいずれか1項記載の方法。

【請求項23】

接着剤及びシーラント中の成分、塗料添加物、消泡剤調製物用の材料、洗浄剤、清浄化剤又は手入れ剤用の添加剤、ボディケア剤用の添加剤、洗剤及び繊維処理剤中の助剤、繊維用の材料、ポリマー加工用の添加剤、熱可塑性エラストマー用のベース材料、熱可塑性高機能性ポリマー、プラスチック添加剤、離型剤、電子部品用の包装材料、木材、テキスタイル繊維又はテキスタイル織物用の被覆材料、又は天然物質、生体親和性材料又は光活性系用の材料又は絶縁材料又は遮断材料、ケーブル被覆、ホース、パッキング、キーボードマット、接着防止被覆、組織相容性被覆、難燃性被覆、防汚材料、樹脂、ビチューメン、シーラント、接着剤、難燃保護剤、紙、厚紙、コンタクトレンズ、化粧品、ボディケア剤並びにリソグラフィ法、光学データ保護又は光学データ転写用の系としての、請求項1から12のいずれか1項記載のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマーの使用。

10

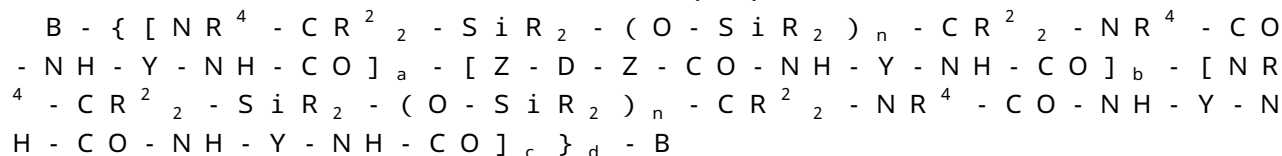
【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミノメチル末端のポリジメチルシロキサンと、ジイソシアナートと、場合により鎖長延長剤との反応から得られた一般式(1)

20



のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマー、その製造方法並びにその使用に関する。

【0002】

ポリウレタン及びシリコーンエラストマーの特性は広範囲にわたり相補的である。ポリウレタンはその卓越した機械的強度、弾性及び極めて良好な付着性、耐摩耗性並びに溶融物からの押出しによる容易な加工性を特徴とする。それに対して、シリコーンエラストマーは卓越した温度安定性、UV安定性及び耐候性を有する。この場合、これらはより低温でもその弾性的特性を維持し、従って脆化傾向を示さない。それに加え、これらは特別な撥水性及び付着防止性の表面特性を有する。

30

【0003】

従って、良好な機械的特性を有し、同時にシリコーンと比べて極めて簡単な加工性を特徴とするが、さらにシリコーンの有利な特性をも有するウレタンポリマー材料とシリコーンポリマー材料との組合せを得ることが好ましい。2つの系の利点を組み合わせることにより、低いガラス転移温度、わずかな表面エネルギー、改善された熱安定性及び光化学的安定性、わずかな吸水性を有し、かつ生理学的に不活性な材料の化合物を得ることができる。

40

【0004】

単純なポリマーブレンドの製造によっても、単に数少ない特殊な場合にのみ十分な相容性が達成され得たに過ぎない。I. Yilgoer, Polymer, 1984 (25), 1800及びEP-A-250248に記載されたポリジオルガノシロキサン-尿素ブロックコポリマーの製造によって初めて上記目的を達成することができた。最終的に、ポリマー構造単位の反応は例えばポリウレタンの製造のために適用されるような比較的容易な重付加により行われる。この場合、シロキサン-尿素-コポリマーのための出発材料として、シロキサン構造単位としてアミノアルキル末端ポリシロキサンが使用された。これは純粋なポリウレタン系中のポリエーテルと同様に、コポリマー中にソフトセグメントを形成する。ハードセグメントとして慣用

50

のジイソシアネートが使用され、その際、より高い強度を達成するために、ジアミン、例えば 1, 6 - ジアミノヘキサン又はジヒドロキシ化合物、例えばブタンジオールをなおも添加することによって前記の慣用のジイソシアネートを変性させることができた。この場合、アミノ化合物とイソシアネートとの反応は自発的に起こり、いかなる場合においても触媒は不必要である。

【 0 0 0 5 】

シリコンポリマー構造単位とイソシアネートポリマー構造単位とは、広範囲で問題なく混合可能である。機械的特性は、多様なポリマーブロックであるシリコンソフトセグメントと尿素ハードセグメントとの割合により、並びに本質的には、使用されたジイソシアネートにより決定される。尿素単位間の水素化強の強い相互作用によって熱可塑性材料が得られる。この場合、前記製造は溶液中で不連続的に、しかしながら例えば欧州特許に記載されているように連続的にも実施することができる。

10

【 0 0 0 6 】

Yilgoer et al.の場合でも、欧州特許EP 0 250 248及びEP 0 822 951の場合でも、出発物質として使用されたアミノプロピル官能性シロキサンは、シロキサンサイクレンとビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサンとからの平衡反応によって製造される。しかしながら、この平衡反応によって製造された二官能性シリコン油は多くの欠点を有する。

【 0 0 0 7 】

EP 0 250 248に記載された平衡反応は極めて時間がかかる反応であり、その際、更に、極めて高価な出発材料、例えばビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン及び特別な触媒を使用しなければならず、これらは特別に合成しなければならない。この反応は経済的に実施できない。更に、この平衡反応の場合には、比較的大量の、有利に 5 0 0 ~ 1 0 0 0 p p m の触媒が使用される。この触媒は、平衡反応の終了時に熱的に不活性化し、それにより分解生成物及び従って不純物が最終生成物中に生じ、これらが製造された材料の熱安定性に影響を及ぼす。前記熱処理の間に、このように製造されたシリコン油は、明らかに目視可能な黄色がかかった状態に変色する傾向にある。同様に、前記分解生成物はそれから合成された材料の強い固有の臭いの原因となる。この固有の臭いは、明らかに知覚可能であり、従ってこの材料の使用者又は加工者に刺激を起こさせる。

20

【 0 0 0 8 】

EP 0 822 951により製造された材料は、この場合に、一般に 1 0 0 を上回る軟化範囲を有し、このことは例えば溶融接着剤又は水分により架橋するシロキサン材料用のマトリックス材料として使用する際に、明らかに 1 2 0 を上回る適用温度を必要とし、これは慣用のホットメルト配量システムを用いて現在では達成できないか又は接着されたプラスチックシートが熱くなりすぎてしまう、それというのもこのプラスチックシート自体が溶融し始めるためである。

30

【 0 0 0 9 】

従って、この課題は、明らかにわずかな黄色を示し、かつ刺激性物質を発散しないオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン - ブロックコポリマーを提供することであった。更に、前記ブロックコポリマーは 1 0 0 未満で軟化し、従って 1 0 0 未満の加工温度を有するのが好ましい。

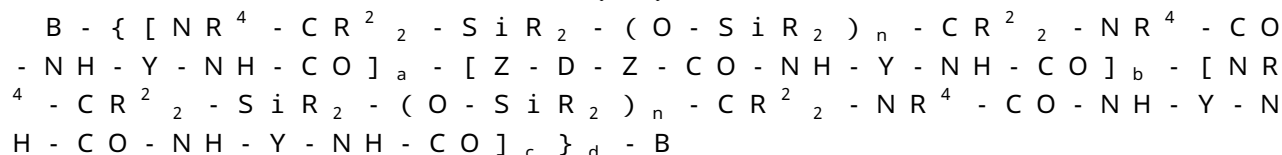
40

【 0 0 1 0 】

前記課題は、意外にも、コポリマーの製造のための出発物質として、触媒の添加なしに極めて良好な純度で得られるビスアミノメチル末端シロキサンを使用することにより解決できた。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明の対象は、次の一般式 ( 1 )



50

[ 式中、

R は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する、1 価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は炭化水素 - オキシ - 基を表し、

R<sup>2</sup> は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する、1 価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は水素を表し、

R<sup>4</sup> は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する、1 価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基又は水素を表し、

Z は、酸素原子又はアミノ基 - NR - を表し、

R は、水素又は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、

Y は、1 ~ 20 個の炭素原子を有する、2 価の、フッ素又は塩素で置換されていてよい炭化水素基を表し、 10

D は、1 ~ 700 個の炭素原子を有する、フッ素、塩素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキル又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキルエステルで置換されていてよいアルキレン基を表し、その際、互いに隣位にないメチレン単位は基 - O - 、 - COO - 、 - OCO - 又は - COOO - で置換されていてよい。

B は、官能性の又は非官能性の有機又は有機ケイ素基を表し、

n は、1 ~ 4000 の数を表し、

a は、少なくとも 1 の数を表し、

b は、0 ~ 40 の数を表し、

c は、0 ~ 30 の数を表し、かつ 20

d は 0 より大きい数を表す] のオルガノポリシロキサン / ポリ尿素 / ポリウレタン - ブロックコポリマーである。

【0012】

有利に、R は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する、一価の、殊に非置換の炭化水素基又は炭化水素 - オキシ - 基を表す。殊に有利な基 R は、メチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、メトキシ基及びエトキシ基である。

【0013】

有利に、R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する、一価の、殊に非置換の炭化水素基又は水素を表す。特に有利な基 R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、水素である。

【0014】 30

有利に、Z は酸素原子又は NH 基を表す。

【0015】

有利に、D は、少なくとも 2 個、殊に少なくとも 4 個の炭素原子、最高で 12 個の炭素原子を有するアルキレン基を表す。更に有利に、D は、少なくとも 20 個、殊に少なくとも 100 個の炭素原子、最高で 800 個、殊に最高で 200 個の炭素原子を有する、ポリオキシアルキレン基、殊にポリオキシエチレン基又はポリオキシプロピレン基を表す。有利に、基 D は非置換である。

【0016】

n は、有利に少なくとも 3、殊に少なくとも 25、有利に最高で 800、殊に最高で 400、殊に有利に最高で 250 の数を表す。 40

【0017】

有利に、a は最高で 100 の数を表す。

【0018】

b が 0 でない場合、b は有利に最高で 50、殊に最高で 25 の数を表す。

【0019】

c は有利に最高で 10、殊に最高で 5 の数を表す。

【0020】

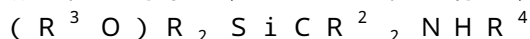
一般式 (1) のポリオルガノシロキサン - 尿素 - コポリマーは、良好な加工特性で、良好な機械的特性を示す。

【0021】 50

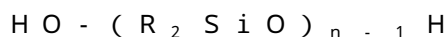
意外にも、更に、アミノメチル末端ポリジメチルシロキサン（P D M S）を使用する場合に、生じるポリ尿素 - シロキサンコポリマーはアミノプロピル末端 P D M S の使用の場合よりも柔軟な材料が得られることが見出された。これは、低い初期モジュラスだけでなく、低いショア硬度も示す。これは、低モジュラスのシーラント用途において並びにコポリマーの柔軟な手触りが決定的な適用基準であるような用途（例えば繊維用途がこの場合である）において有利である。

【0022】

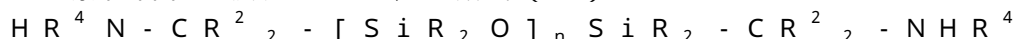
本発明の他の対象は、2つの工程を有し、その際、第1の工程において一般式(2)



のシランを、一般式(3)



の有機ケイ素化合物と反応させて、一般式(4)



のビスアミノメチルポリジオルガノシロキサンにし、かつ第2の工程において、一般式(4)の前記ビスアミノメチルポリジオルガノシロキサンを、一般式(5)

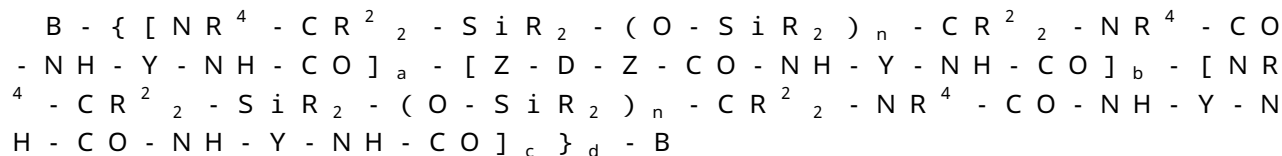


のジイソシアナート及び場合により鎖長延長剤としての水又は一般式(6)



の化合物と重合させる、

一般式(1)



[前記式中、R、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、Z、R、Y、D、B、n、a、b、c並びにdは上記の意味を有し、

R<sup>3</sup>は、1~20個の炭素原子を有する、一価の、フッ素又は塩素により置換されていてもよい炭化水素基又は水素を表す]のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマーの製造方法である。

【0023】

有利に、R<sup>3</sup>は、1~6個の炭素原子を有する、一価の、殊に非置換の炭化水素基を表す。特に有利な基R<sup>3</sup>は、メチル基、エチル基又はイソプロピル基である。

【0024】

一般式(4)のビスアミノメチルポリジオルガノシロキサンの製造はコストがわずかであり、穏和な反応条件下で進行し、無色かつ無臭の生成物が得られる。生じる副生成物はアルコールでありかつ生成物中に残留することができるが、しかしながら有利に例えばこの生成物は減圧で薄層装置で処理することにより除去される。一般式(4)のビスアミノメチルポリジオルガノシロキサン中の環式シリコーン化合物の含有量は特にわずかである、それというのもこの環式シリコーン化合物は一般式(3)のシラノール末端出発物質の段階で除去されたためである。この一般式(4)のビスアミノメチルポリジオルガノシロキサンは、更に平衡化触媒も他の残留物も含有しない、それというのもシラノール基と一般式(2)のアミノシランとの反応は触媒を用いずに、極めて短時間の行われるためである。従って、前記の官能化されたシリコーン油及びその後生成物は無臭かつ無色である。このため、ポリイソシアナートとの反応によるこの重合生成物は、特にわずかな割合の環式シロキサン化合物を含有することになる。この場合、2質量%より低い含有量が有利であり、特に<0.5質量%の含有量が有利である。

【0025】

第1の工程において、一般式(2)のシランとシラノール基を含有する出発材料とを等モル比で使用するのが理想的である、そうすれば過剰量のシランの除去を行わなくてよいためである。このために、有利にシラノール末端出発材料中の活性水素の含量を例えば滴

10

20

30

40

50



定又は分光分析により決定し、少なくとも等モル量のシランを添加することができる。合成されたアミノシリコン中の5 mol%までの残留するシラノール基のわずかな量は、しかしながら更なる使用のために許容することができる。しかしながら、1 mol%よりもわずかなSi-OH含有量を有する材料を使用するのが有利である。一般式(4)のビスアミノアルキル末端シロキサンが高純度で得られ、これは高分子シロキサン-尿素-ブロックコポリマーの製造にも特に適当である。

【0026】

一般式(4)の高純度のビスアミノアルキル末端シリコンを製造する際により短い反応時間を達成するために、有利に、一般式(2)のシランをわずかに過剰に使用し、このわずかに過剰のシランを、引き続き単純な付加的な処理工程において、例えば少量の水の添加により又は蒸留により除去することができる。この反応は、この場合に室温で又は加熱しながら実施することができる。

10

【0027】

鎖長延長剤、例えばジヒドロキシ化合物又は水を尿素基に対して付加的に使用することより、さらに機械的特性の明らかな改善を達成することができる。このようにして、機械的特性の点で従来シリコンゴムと十分に比較可能であるが、しかしながら高められた透明性を有し、付加的な活性充填剤を混入する必要のない材料を得ることができる。

【0028】

有利に、鎖長延長剤は一般式(6)



20

[式中、D及びZは上記の意味を有する]を有する。ZがOの意味を有する場合、一般式(6)の鎖長延長剤は、第2の工程における反応の前にも、一般式(5)のジイソシアネートと反応させることができる。

【0029】

一般式(5)の使用すべきジイソシアネートの例は、脂肪族化合物、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート及びメチレンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、又は芳香族化合物、例えばメチレンジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,5-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、テトラメチル-m-キシレンジイソシアネート又は前記イソシアネートの混合物である。市販の化合物の1つの例は、ドイツ在Bayer AG社のDESMODUR<sup>(R)</sup>シリーズ(H,I,M,T,W)のジイソシアネートである。Yが(シクロ-)アルキレン基である脂肪族ジイソシアネートが有利である、それというのも、この材料はポリマーの屋外使用の場合に有利である改善されたUV安定性を示すためである。

30

【0030】

一般式(6)の、-OH末端アルキレンは有利にポリアルキレン又はポリオキシアルキレンである。これらは有利に十分に、一官能価、三官能価又は多官能価ポリオキシアルキレンからの汚染物を含まない。この場合、ポリエーテルポリオール、ポリテトラメチレンジオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンジオールを使用することができるが、しかしながら又、ポリ酢酸ビニルをベースとする、-OH末端ポリアルキレン、ポリ酢酸ビニルエチレンコポリマー、ポリ塩化ビニルコポリマー、ポリイソブチルジオールを使用することもできる。この場合有利にポリオキシアルキル、殊に有利にポリプロピレングリコールを使用する。この種の化合物は、10000を上回るまでの分子量Mnを有する、とりわけポリウレタン軟質フォームのための、及び被覆適用のためのベース材料として市販されている。この例は、ドイツ在Bayer AG社のBAYCOLL<sup>(R)</sup>ポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオール、又は米国在Lyondell Inc社のAcclaim<sup>(R)</sup>ポリエーテルポリオールである。モノマーの、-アルキレンジオール、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール又はヘキサンジオールを使用することもできる。更に、本発明の範囲内ではジヒドロキシ化合物とは同様にビスヒドロキシア

40

50

ルキルシリコンであると解釈してよく、例えばこれはGoldschmidt社から商品名Tegomer H-Si 2111、2311及び2711として市販されている。

【0031】

一般式(1)の上記コポリマーの製造は、溶液中並びに固形物で、連続的又はバッチ式に行うことができる。この場合、反応条件下での選択されたポリマー混合物のために、成分を最適かつ均一に完全混合し、かつ場合により可溶化剤により相の不相容性を回避することが重要である。この場合、製造は使用した溶剤に依存する。ハードセグメントの一部がウレタン単位又は尿素単位と同様の大きさである場合、場合により、高い溶解度パラメータを有する溶剤、例えばジメチルアセトアミドを選択しなければならない。多くの合成のためにTHFは十分に好適であると認められている。

10

【0032】

有利に、全成分を不活性溶剤中に溶解させる。溶剤なしの合成は殊に有利である。

【0033】

溶剤を用いない反応の場合、反応の際に混合物を均一化することは極めて重要である。更に、多段合成の場合、反応シーケンスの選択により重合を制御することも可能である。この場合、通常の加熱された反応器、例えば押出機が使用される。この場合、場合によりポリマーの黄変を避けるために、押し出される反応混合物又はその成分中の酸素含有量はできる限りわずかとなるように留意しなければならない。

【0034】

従って、この製造を、より良好な再現性のために、一般に水分の排除下に、かつ保護ガス、通常窒素又はアルゴン下に行うことが有利である。

20

【0035】

有利に、ポリウレタンの製造の場合に慣用であるように、触媒の添加により反応を行う。この製造のための適当な触媒は、ジアルキルスズ化合物、例えばジブチルスズジラウラート、ジブチルスズジアセタート又は3級アミン、例えばN,N-ジメチルシクロヘキサミン、2-ジメチルアミノエタノール、4-ジメチルアミノピリジンである。

【0036】

一般式(1)のポリオルガノシロキサン-尿素-コポリマーの有利な用途は、接着剤及びシーラント中の成分として、熱可塑性エラストマー、例えばケーブル被覆、ホース、シール、キーボードマットのためのベース材料として、膜、例えば選択的ガス透過性膜のためのベース材料として、ポリマーブレンド中の添加物として、又は例えば付着防止被覆、組織相容性コーティング、難燃性コーティングにおける被覆用途のために、及び生体親和性材料としての使用である。更なる適用の可能性は、シーラント、ポリマー加工のための添加物、防汚被覆、化粧品、ボディケア剤、塗料添加物、洗剤及び繊維加工剤中の、樹脂の改質のための又はピチューメン改質のための助剤である。前記熱可塑性材料の使用は、以下の数多くの適用において考えられる：シーラント、接着剤において、繊維用材料として、プラスチック添加剤として、例えば耐衝撃性改良剤又は難燃剤として、消泡剤調製物用材料として、高機能性ポリマー(熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、エラストマー)として、電子部品用の包装材料として、絶縁材料又は遮断材料において、ケーブル被覆において、防汚材料において、洗浄剤、清浄化剤又は手入れ剤用添加剤として、ボディケア剤用添加剤として、木材、紙及び厚紙用被覆材料として、離型剤として、医薬的な適用における生体親和性材料、例えばコンタクトレンズとして、テキスタイル繊維又はテキスタイル織物用被覆剤として、天然物質、例えば皮革及び毛皮のための被覆材料として、膜用材料として、及び光活性系用材料、例えばリソグラフィック処理用、光データ保護用又は光データ転写用材料として。

30

40

【0037】

上記の式で記載された全ての記号はそれぞれ互いに無関係な意味を有する。

【0038】

以下の実施例において、それぞれ他に記載がない限り、全ての量及び百分率の記載は質量に基づくものであり、全ての圧力は0.10MPa(絶対)である。全ての粘度は20

50

で測定したものである。分子量はGPCを用いてトルエン(0.5 ml/分)中で23で測定した(カラム: PLgel Mixed C + PLgel 100 A, 検出器: RI ERC7515)。軟化範囲は、熱機械的分析(TMA)により測定した。

**【0039】****実施例1**

滴下漏斗と還流冷却器とを備えた2000 ml フラスコ中に、分子量3150 g/molのビスヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン1500 gを装入した。引き続き、室温でアミノメチルジメチルメトキシシラン116 gを滴加し、その後2時間放置した。引き続き、副生成物のメタノールを真空中で除去した。こうして、3280 g/molの分子量を有するビスアミノメチル末端ポリジメチルシロキサンが得られ、これは<sup>29</sup>Si-NMRによればSi-OH基不含であった。

10

**【0040】****実施例2**

滴下漏斗と還流冷却器とを備えた2000 ml フラスコ中に、分子量10800 g/molのビスヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン1080 gを装入した。引き続き、60の温度で、アミノメチルジメチルメトキシシラン23.6 gを滴加し、その後、60で5時間攪拌し、その際、形成されたメタノールを反応混合物から軽度の真空下で除去した。冷却後に、11000 g/molの分子量を有するビスアミノメチル末端ポリジメチルシロキサンが得られ、これは<sup>29</sup>Si-NMRによればSi-OH基不含であった。

**【0041】**

20

**実施例3**

滴下漏斗と還流冷却器とを備えた250 ml フラスコ中に、乾燥THF 80 mlとジメチルアセトアミド20 mlとからなる溶剤混合物中のビスアミノメチル末端PDMS(実施例1、分子量3280 g/mol)40 gを装入した。引き続き、室温で、乾燥THF 20 ml中のメチレンジ-p-フェニルジイソシアナート2.33 gの溶液を滴加し、その後還流下で1時間沸騰させた。この溶液を冷却した後、ヘキサン中に滴下することによってポリマーを析出させた。TMAで軟化範囲144を示すものが得られた。

**【0042】**

実施例4-9(本発明によらない):

実施例3と同様に、分子量3280 g/mol(実施例1と同様)又は11000 g/mol(実施例2と同様)のビスアミノメチル末端PDMSを、ジイソシアナート類のイソホロンジイソシアナート(IPDI)、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアナート(HMDI)、テトラメチレン-1,4-ジイソシアナート(TDI)、テトラメチル-m-キシレンジイソシアナート(TMxDI)又はメチレン-ビス-(4-イソシアナトシクロヘキサン)(H12MDI)と反応させた。

30

**【0043】**

【表 1】

実施例	分子量 アミン油 [g/mol]	ジイソシアナート	収率 [%]	軟化範囲 TMA [°C]
4	3280	IPDI	98	56
5	3280	HMDI	94	47
6	3280	TDI	93	110
7	3280	TMXDI	95	測定されず
8	3280	H12MDI	92	101
9	11000	MDI	91	測定されず
10	11000	IPDI	88	測定されず
11	11000	TDI	93	測定されず
12	11000	H12MDI	93	測定されず

10

20

## 【0044】

実施例 13 :

6の加熱区域を備えたCollin社(Ebersberg/Deutschland)の二軸スクリーナー中で、窒素雰囲気下で、第1の加熱区域中でジイソシアナートを、第2の加熱区域中で実施例1からの3280g/molの分子量のアミノメチル末端シリコン油を供給した。加熱区域の温度プロフィールは以下の様にプログラムされていた: 区域1 45、区域2 100、区域3 150、区域4 140、区域5 140、区域6 130。回転数は50rpmであった。このジイソシアナート(メチレン-ビス-(4-イソシアナトシクロヘキサン))を304mg/minで区域1に供給し、ビスアミノメチル末端シリコン油を3.5g/minで区域2に供給した。押出機のノズルから、105の軟化温度を有するポリジメチルシロキサン-ポリ尿素-ブロックコポリマーを取り出すことができた。

30

## 【0045】

実施例 14 :

実施例13と同様に、6の加熱区域を備えたCollin社(Ebersberg/Deutschland)の二軸スクリーナー中で、窒素雰囲気下で、温度プロフィール(区域1 30、区域2 90、区域3 120、区域4 130、区域5 100、区域6 80、回転数=50rpm)で、イソホロンジイソシアナート(IPDI)を区域1に179mg/minで、かつ実施例1からの分子量3280g/molのビスアミノメチル末端シリコン油を区域2に3.5g/minで供給した。押出機のノズルから、58の軟化温度を有するポリジメチルシロキサン-ポリ尿素-ブロックコポリマーを取り出すことができた。

40

## 【0046】

実施例 15

実施例13と同様に、6の加熱区域を備えたCollin社(Ebersberg/Deutschland)の二軸スクリーナー中で、窒素雰囲気下で、温度プロフィール(区域1 30、区域

50

2 100、区域3 170、区域4 180、区域5 160、区域6 130、回転数 = 50rpm)で、トルエン-2,4-ジイソシアナート(IPDI)を区域1に111mg/minで、かつ分子量11000g/molのビスアミノメチル末端シリコン油を区域2に5.2g/minで供給した。押出機のノズルから、107の軟化温度を有するポリジメチルシロキサン-ポリ尿素-ブロックコポリマーを取り出すことができた。

【0047】

実施例16

滴下漏斗と還流冷却器とを備えた250mlフラスコ中に、乾燥THF80mlとジメチルアセトアミド20mlとからなる溶剤混合物中の、実施例1からの分子量3280g/molのビスアミノメチル末端PDMS32gと分子量5200g/molのビスヒドロキシプロピル-PDMS(Tegomer 2711, Th. Goldschmidt AG)5gとを装入した。ジブチルスズラウラート3滴を添加した後、乾燥THF20ml中のイソホロンジイソシアナート(IPDI)2.5gの溶液を室温で滴加し、その後還流下に2時間沸騰させた。この溶液を冷却した後、ヘキサン中に滴下することによってポリマーを析出させた。分子量78000g/molの分子量を有するコポリマーが得られ、これは42の軟化点を有していた。

10

【0048】

実施例17

滴下漏斗と還流冷却器とを備えた250mlフラスコ中に、乾燥THF80mlとジメチルアセトアミド20mlとからなる溶剤混合物中の分子量3280g/molのビスアミノメチル末端PDMS32g及びブタンジオール0.9gを装入した。ジブチルスズラウラート3滴を添加した後、乾燥THF20ml中のイソホロンジイソシアナート(IPDI)4.5gの溶液を室温で滴加し、その後還流下に2時間沸騰させた。この溶液を冷却した後、ヘキサン中に滴下することによってポリマーを析出させた。63000g/molの分子量を有するコポリマーが得られた。

20

【0049】

実施例18(本発明によらない)：

6の加熱区域を備えたCollin社(Ebersberg/Deutschland)の二軸スクリーナー中で、窒素雰囲気下で、最初の加熱区域にメチレン-ビス-(4-イソシアナトシクロヘキサン(H12MDI))を、かつ第2の加熱区域にアミノプロピル末端シリコン油(EP0250248に従って平衡化により製造、分子量3250g/mol)を供給した。加熱区域の温度プロフィールは以下の様にプログラムされていた：区域1 30、区域2 100、区域3 150、区域4 180、区域5 170、区域6 140。回転数は50rpmであった。このジイソシアネートを304mg/分で領域1に供給し、アミン油(3250g/mol)を3.5g/minで領域2に供給した。押出機のノズルから、133の軟化温度を有するポリジメチルシロキサン-ポリ尿素-ブロックコポリマーを取り出すことができた。

30

【0050】

実施例19(本発明によらない)：

実施例13と同様に、6の加熱区域を備えたCollin社(Ebersberg/Deutschland)の二軸スクリーナー中で、窒素雰囲気下で、温度プロフィール(区域1 30、区域2 100、区域3 170、区域4 160、区域5 130、区域6 130、回転数 = 50rpm)で、イソホロンジイソシアナート(IPDI)を区域1に179mg/minで、かつアミノプロピル末端シリコン油(EP0250248による平衡化により製造、分子量3250g/mol)を区域2に3.5g/minで供給した。押出機のノズルから、110の軟化温度を有するポリジメチルシロキサン-ポリ尿素-ブロックコポリマーを取り出すことができた。

40

【0051】

【表 2】

実施例	種類	ジイソシアナート	軟化範囲 [°C]	ショアA	100% モジュラス [MPa]	臭い	色
13	アミノ メチル	H12MDI	105	31	0.7	弱い	透明、無色
14	アミノ メチル	IPDI	60	25	0.5	弱い	透明、無色
18	アミノ プロピル	H12MDI	133	39	1.1	刺激性	透明、黄色
19	アミノ プロピル	IPDI	110	33	0.7	刺激性	透明、 弱い黄色

10

20

## 【0052】

一定のイソシアナートの場合に、アミノメチル末端PDMSをベースとする材料は、低い軟化領域、わずかな100%モジュラス、低いショアA硬度、わずかな固有色及びわずかな固有の臭いを有することが判明した。

## 【手続補正書】

【提出日】平成17年10月27日(2005.10.27)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0021】

意外にも、更に、アミノメチル末端ポリジメチルシロキサン(PDMS)を使用する場合に、生じるポリ尿素-シロキサンコポリマーはアミノプロピル末端PDMSの使用の場合よりも柔軟な材料として得られることが見出された。これは、低い初期モジュラスだけでなく、低いショア硬度も示す。これは、低モジュラスのシーラント用途において並びにコポリマーの柔軟な手触りが決定的な適用基準であるような用途(例えば繊維用途がこの場合である)において有利である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

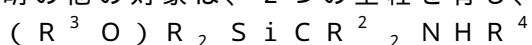
【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

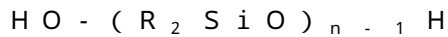
【補正の内容】

## 【0022】

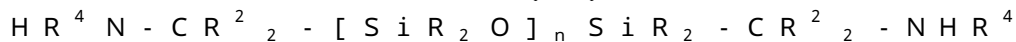
本発明の他の対象は、2つの工程を有し、その際、第1の工程において一般式(2)



のシランを、一般式(3)



の有機ケイ素化合物と反応させて、一般式(4)



のビスアミノメチルポリジオルガノシロキサンにし、かつ第2の工程において、一般式(4)の前記ビスアミノメチルポリジオルガノシロキサンを、一般式(5)

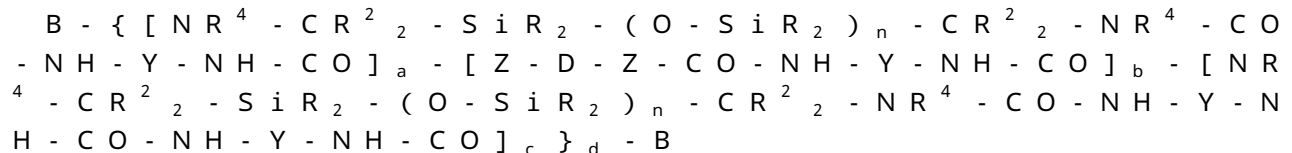


のジイソシアナート及び場合により鎖長延長剤としての水又は一般式(6)



の化合物と重合させる、

一般式(1)



[前記式中、R、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、Z、R、Y、D、B、n、a、b、c並びにdは上記の意味を有し、

R<sup>3</sup>は、1~20個の炭素原子を有する、一価の、フッ素又は塩素により置換されていてもよい炭化水素基又は水素を表す]のオルガノポリシロキサン/ポリ尿素/ポリウレタン-ブロックコポリマーの製造方法である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

実施例3

滴下漏斗と還流冷却器とを備えた250mlフラスコ中に、乾燥THF80mlとジメチルアセトアミド20mlとからなる溶剤混合物中のビスアミノメチル末端PDMS(実施例1、分子量3280g/mol)40gを装入した。引き続き、室温で、乾燥THF20ml中のメチレンジ-p-フェニルジイソシアナート2.33gの溶液を滴加し、その後還流下で1時間沸騰させた。この溶液を冷却した後、ヘキサン中に滴下することによってポリマーを析出させた。TMAで軟化範囲144を示すポリマーが得られた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

実施例4 - 12 (本発明によらない) :

実施例3と同様に、分子量3280g/mol(実施例1と同様)又は11000g/mol(実施例2と同様)のビスアミノプロピル末端PDMSを、ジイソシアナート類のイソホロンジイソシアナート(IPDI)、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアナート(HMDI)、テトラメチレン-1,4-ジイソシアナート(TDI)、テトラメチレン-キシレンジイソシアナート(TMMDI)又はメチレン-ビス-(4-イソシアナトシクロヘキサン)(H12MDI)と反応させた。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP2004/002532
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G77/458 C08G18/61 C09J183/10 C09D183/10 C08L83/10		
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) IPC 7 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/34030 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31 October 1996 (1996-10-31) claims; examples	1-12,23
X	EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23 December 1987 (1987-12-23) cited in the application claims; examples	1-12,23
X	WO 96/34029 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31 October 1996 (1996-10-31) cited in the application claims; examples	1-12,23
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  21 June 2004		Date of mailing of the international search report  29/06/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Kollitz, R



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/002532

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/014194 A (SCHINDLER WOLFRAM ; DELICA SABINE (DE); PACHALY BERND (DE); SCHAEFER O) 20 February 2003 (2003-02-20) claims; examples -----	1-12,23
X	US 2001/037008 A1 (LEIR CHARLES M ET AL) 1 November 2001 (2001-11-01) claims; examples -----	1-12,23

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/002532

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9634030	A	31-10-1996	WO 9634030 A1	31-10-1996
			AU 5668396 A	18-11-1996
			BR 9608034 A	12-01-1999
			CA 2218363 A1	31-10-1996
			CN 1186505 A	01-07-1998
			DE 69629189 D1	28-08-2003
			DE 69629189 T2	03-06-2004
			EP 0822952 A1	11-02-1998
			ES 2199288 T3	16-02-2004
			JP 11504373 T	20-04-1999
			EP 0250248	A
AU 7447487 A	24-12-1987			
BR 8703101 A	08-03-1988			
CA 1339226 C	05-08-1997			
DE 3752135 D1	11-12-1997			
DE 3752135 T2	16-04-1998			
EP 0250248 A2	23-12-1987			
EP 0737700 A2	16-10-1996			
ES 2110391 T3	16-02-1998			
HK 1011036 A1	22-09-2000			
JP 2901236 B2	07-06-1999			
JP 10310628 A	24-11-1998			
JP 3075470 B2	14-08-2000			
JP 10279915 A	20-10-1998			
JP 2799381 B2	17-09-1998			
JP 8231726 A	10-09-1996			
JP 3024678 B2	21-03-2000			
JP 10060386 A	03-03-1998			
JP 2784761 B2	06-08-1998			
JP 63003029 A	08-01-1988			
KR 9609692 B1	23-07-1996			
KR 9609691 B1	23-07-1996			
TR 24305 A	01-08-1991			
US 5512650 A	30-04-1996			
US 5461134 A	24-10-1995			
US 5214119 A	25-05-1993			
US 5290615 A	01-03-1994			
ZA 8704414 A	22-02-1989			
WO 9634029	A	31-10-1996	AU 5630296 A	18-11-1996
			BR 9608028 A	17-02-1999
			CA 2219787 A1	31-10-1996
			CN 1181764 A	13-05-1998
			DE 69623456 D1	10-10-2002
			DE 69623456 T2	07-08-2003
			EP 0822951 A1	11-02-1998
			ES 2178708 T3	01-01-2003
			JP 11504372 T	20-04-1999
			WO 9634029 A1	31-10-1996
			WO 03014194	A
WO 03014194 A1	20-02-2003			
EP 1412416 A1	28-04-2004			
US 2001037008	A1	01-11-2001	AU 5668396 A	18-11-1996
			BR 9608034 A	12-01-1999
			DE 69629189 D1	28-08-2003

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/002532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001037008	A1	DE 69629189 T2	03-06-2004
		EP 0822952 A1	11-02-1998
		JP 11504373 T	20-04-1999

---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP2004/002532

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08G77/458 C08G18/61 C09J183/10 C09D183/10 C08L83/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 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, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	WO 96/34030 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23
X	EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23. Dezember 1987 (1987-12-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23
X	WO 96/34029 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23
	-/--	
<input checked="" 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* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen, besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 21. Juni 2004		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts 29/06/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kolitz, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/002532
---

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/014194 A (SCHINDLER WOLFRAM ; DELICA SABINE (DE); PACHALY BERND (DE); SCHAEFER O) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23
X	US 2001/037008 A1 (LEIR CHARLES M ET AL) 1. November 2001 (2001-11-01) Ansprüche; Beispiele -----	1-12,23

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002532

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9634030	A	31-10-1996	WO 9634030 A1	31-10-1996
			AU 5668396 A	18-11-1996
			BR 9608034 A	12-01-1999
			CA 2218363 A1	31-10-1996
			CN 1186505 A	01-07-1998
			DE 69629189 D1	28-08-2003
			DE 69629189 T2	03-06-2004
			EP 0822952 A1	11-02-1998
			ES 2199288 T3	16-02-2004
			JP 11504373 T	20-04-1999
EP 0250248	A	23-12-1987	AU 591989 B2	21-12-1989
			AU 7447487 A	24-12-1987
			BR 8703101 A	08-03-1988
			CA 1339226 C	05-08-1997
			DE 3752135 D1	11-12-1997
			DE 3752135 T2	16-04-1998
			EP 0250248 A2	23-12-1987
			EP 0737700 A2	16-10-1996
			ES 2110391 T3	16-02-1998
			HK 1011036 A1	22-09-2000
			JP 2901236 B2	07-06-1999
			JP 10310628 A	24-11-1998
			JP 3075470 B2	14-08-2000
			JP 10279915 A	20-10-1998
			JP 2799381 B2	17-09-1998
			JP 8231726 A	10-09-1996
			JP 3024678 B2	21-03-2000
			JP 10060386 A	03-03-1998
			JP 2784761 B2	06-08-1998
			JP 63003029 A	08-01-1988
KR 9609692 B1	23-07-1996			
KR 9609691 B1	23-07-1996			
TR 24305 A	01-08-1991			
US 5512650 A	30-04-1996			
US 5461134 A	24-10-1995			
US 5214119 A	25-05-1993			
US 5290615 A	01-03-1994			
ZA 8704414 A	22-02-1989			
WO 9634029	A	31-10-1996	AU 5630296 A	18-11-1996
			BR 9608028 A	17-02-1999
			CA 2219787 A1	31-10-1996
			CN 1181764 A	13-05-1998
			DE 69623456 D1	10-10-2002
			DE 69623456 T2	07-08-2003
			EP 0822951 A1	11-02-1998
			ES 2178708 T3	01-01-2003
			JP 11504372 T	20-04-1999
			WO 9634029 A1	31-10-1996
WO 03014194	A	20-02-2003	DE 10137855 A1	27-02-2003
			WO 03014194 A1	20-02-2003
			EP 1412416 A1	28-04-2004
US 2001037008	A1	01-11-2001	AU 5668396 A	18-11-1996
			BR 9608034 A	12-01-1999
			DE 69629189 D1	28-08-2003

Format: PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002532

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001037008	A1	DE 69629189 T2	03-06-2004
		EP 0822952 A1	11-02-1998
		JP 11504373 T	20-04-1999

---

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>D 0 6 M 15/643 (2006.01)</b>	D 0 6 M 15/643	4 L 0 3 3
<b>D 0 6 M 15/564 (2006.01)</b>	D 0 6 M 15/564	
A 6 1 K 8/90 (2006.01)	A 6 1 K 8/90	

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

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74) 代理人 100094798

弁理士 山崎 利臣

(74) 代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(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

(74) 代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72) 発明者 オリヴァー シェーファー

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヘルマン - ヒラー - シュトラーセ 6 5

(72) 発明者 フランツ ツェリッヒ

ドイツ連邦共和国 ウンターハッヒング アディエヴェーク 2 4

(72) 発明者 ザビーネ デリカ

ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ヴィンバッハタールシュトラーセ 6

(72) 発明者 アンドレア クナイスル

ドイツ連邦共和国 オットーブルン クライストシュトラーセ 2 7

F ターム(参考) 4C083 AD011 CC01

4J034 BA07 BA08 CA04 CB03 CB07 CC03 CD12 CD13 DA01 DA03

DB03 DB04 DB07 DD07 DD08 DF01 DF12 DG00 DG04 DG06

DM01 DP12 DP16 DP17 HA01 HA07 HC03 HC12 HC17 HC22

HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA02 JA31 KA01

KB02 KC17 KD02 KD12 KE02 QB06 QB15 QB17 RA02 RA04

RA06 RA07 RA08 RA09 RA11 RA13 RA14 RA16 RA17

4J038 DG001 DG331 DL031

4J040 EF001 EF361 EK031

4J246 AA03 BA02X BA020 BB02X BB020 CA12E CA12U CA12X CA24X CA240

CA260 CA450 CA460 CA76E CA76M CA76X GB02 HA01 HA08 HA12

HA16 HA23 HA28 HA32 HA34 HA45 HA53 HA59 HA64

4L033 AB01 AB03 AB04 AC15 CA50 CA59