

(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2021-510653

(P2021-510653A)

(43) 公表日 令和3年4月30日(2021.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B65D 83/76 (2006.01)	B65D 83/76 120	3E014
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10 G	4H017

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2020-529276 (P2020-529276)	(71) 出願人	390008969
(86) (22) 出願日	平成30年9月7日 (2018.9.7)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(85) 翻訳文提出日	令和2年7月17日 (2020.7.17)		Wacker Chemie AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/074181		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
(87) 国際公開番号	WO2020/048616		Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen , Germany
(87) 国際公開日	令和2年3月12日 (2020.3.12)	(74) 代理人	110001173
			特許業務法人川口国際特許事務所
		(72) 発明者	シャイム, ウーベ
			ドイツ国、01640・コスビツヒ、ロマ ーシュトラーセ・4
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン化合物の包装方法

(57) 【要約】

本発明は、中空の円筒形容器の内壁とプランジャーの外面との間の間隙に、25 で測定した5000 mPas ~ 100000 mPasの粘度を有するシリコーンポリマー(A)を導入することを特徴とする、プランジャーで封止される中空の円筒形容器にシリコーン組成物を包装する方法、シリコーン組成物で充填されたカートリッジ、及び中空の円筒形容器の内面とプランジャーの外面との間隙を封止する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

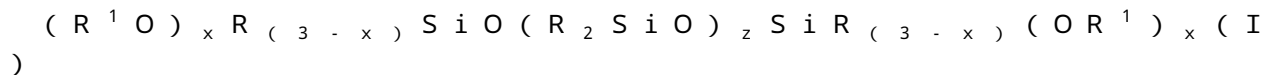
中空の円筒形容器の内壁とプランジャーの外面との間の間隙に、25 で測定した5000 mPas ~ 100000 mPasの粘度を有するシリコンポリマー(A)を導入することを特徴とする、プランジャーで封止される中空の円筒形容器にシリコン組成物を包装する方法。

【請求項 2】

使用されるシリコンポリマー(A)が、本質的に直鎖状のオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

使用されるシリコンポリマー(A)が、以下の一般式のものであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。



[式中、

Rは、同一であっても異なっていてもよく、SiC結合した、置換されていてもよい1価の炭化水素基であり、

R¹は、同一であっても異なっていてもよく、水素原子又は置換されていてもよい1価の炭化水素基であり、これは任意に酸素又は窒素等のヘテロ原子によって割り込まれていてもよく、

xは、0、1、2又は3であり、及び

zは、20 ~ 5000の整数である。]

【請求項 4】

使用されるシリコンポリマー(A)が、ビス(トリアルキルシロキシ)ポリジアルキルシロキサン、
、
-ジヒドロキシポリジアルキルシロキサン若しくはビス(ジアルコキシアルキルシロキシ)ポリジアルキルシロキサン又はそれらの混合物であ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方法。

【請求項 5】

使用されるシリコンポリマー(A)の適用量が、0.001 g/cm² ~ 0.5 g/cm²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方法。

【請求項 6】

シリコン組成物が充填された空のカートリッジをプランジャーで封止する前に、シリコンポリマー(A)が、プランジャー壁の外面にのみ適用され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方法。

【請求項 7】

シリコン組成物が充填された中空の円筒形容器であって、中空の円筒形容器の内壁と、該容器を封止するプランジャーの外面との間の間隙に、25 で測定した5000 mPas ~ 100000 mPasの粘度を有するシリコンポリマー(A)が存在することを特徴とする、容器。

【請求項 8】

中空の円筒形容器の内壁と該容器を封止するプランジャーの外面との間の間隙を、封止剤により封止するための方法であって、該封止剤が、25 で測定して5000 mPas ~ 100000 mPasの粘度を有するシリコンポリマー(A)であることを特徴とする、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中空の円筒形容器にシリコン組成物を包装し、これをプランジャーで封止するための方法、シリコン組成物を充填したカートリッジ、及び中空の円筒形容器の内面とプランジャーの外面との間の間隙を封止するための方法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

R T V - 1 封止剤を充填するための方法が知られている。それらは、単純な適用を可能にする容器に頻繁に充填される。特に、ポリエチレン製のカートリッジに包装することが多い。この場合、円筒形カートリッジを底部端部においてプランジャーで封止するのが先行技術である。これらのプランジャーは、カートリッジ内の R T V - 1 封止剤を、大気中の湿度の侵入から可能な限り効率的に保護しなければならない。また、一般的にポリエチレン又はポリプロピレンからなるプランジャーも、さらなる重要な要件を満たさなければならない。例えば、プランジャーは、機械的手段によってカートリッジに入れることが可能な限り容易なものでなければならない。この目的のために、一般には、プランジャーを配置する前に、350 m P a s ~ 1000 m P a s の粘度範囲の低粘度シリコンオイルで湿らせる。その結果、プランジャーは滑らかに挿入され、プランジャーの前方にあるカートリッジ内の空気は、プランジャーの前方に気泡が残らないように容易に排出され得る。しかし、実際には示されているように、その気密性は、長期保存を達成可能とするには、依然として不十分である。特に、カートリッジ内の組成物が、温度が上昇する場合には膨張し、温度が低下する場合には収縮するので、保存の全期間中にわたって、プランジャーはさらに移動可能なままでなければならない。そのため、プランジャーの可動性が制限されると、温度が低下した場合には、カートリッジ内に負圧が形成される。外部から空気を吸い込むことで負圧が均衡になる。これにより、下から上にカートリッジ内容物の硬化が増大する。現在では、低粘度シリコンオイルによるプランジャーの潤滑は、カートリッジ内の望ましくない硬化のための根本的で耐久性のある対策を全く生じないことが実際に示されている。これまで、これは、シリコンオイルが水蒸気に対して高い透過性を有し、シリコンオイルフィルムが湿気の侵入に対して保護機能を有しないという事実に起因していた。そこで、水蒸気透過性が非常に低く、したがってさらなる防水性を保証する組成物が求められた。D E - C 1 4334754号は、ポリブテン及びワックスからなるこのような混合物を記載する。また、この文献では、疎水性液体、例えば上記シリコンオイル等の可塑剤の使用は、これらの材料が過剰な水蒸気透過性を有し、したがってプランジャーヘッドの領域における硬化を十分に防止しないため、不十分であると記載されている。ポリブテンを用いることにより、カートリッジ壁に対するプランジャーの非常に良好な封止が達成できる。しかし、ポリブテンとワックスとの混合物は、これらのポリマーが一般にシリコン封止剤と混和しないので、カートリッジの内容物の汚染をもたらすことが示された。このため、カートリッジの下端の封止剤内に汚れが形成され、封止剤の硬化後もこれらの汚れが目に見えるため、望ましくない。また、これらの混合物は、それらのワックス状の粘稠性のために適用することが困難でもある。さらに、ポリブテン/ワックス混合物によって、プランジャーの必要な長時間持続性の可動性も、あらゆる場合において確保されているわけではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】独国特許出願公開第4334754号明細書

【発明の概要】

【0004】

本発明は、中空の円筒形容器の内壁とプランジャーの外面との間の間隙に、25 で測定した5000 m P a s ~ 100000 m P a s の粘度を有するシリコンポリマー(A)を導入することを特徴とする、プランジャーで封止される中空の円筒形容器にシリコン組成物を包装する方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0005】

実際には、プランジャーで封止された、封止剤で満たされた中空の円筒状の本体は、カートリッジと呼ばれることが多い。本発明との関連において、この全包装、すなわち中空

10

20

30

40

50

の円筒形容器、その中に含まれるシリコン組成物及びカートリッジの開口部から組成物を押し出すためにも使用される少なくとも1つの封止プランジャーは、カートリッジシステムと称される。中空円筒形容器は、好ましくは、円形キャップで製造業者によって端面において封止される。このキャップは、スプレーノズル又は任意の他の装置をそこに取り付けることができるように設計することができる。この取り付けは、ねじ山でねじ込んで行うことが好ましい。

【0006】

本発明との関連において、一端で封止めされていてもよい中空の円筒形容器は、空のカートリッジとも呼ばれる。

【0007】

本発明との関連において、中空円筒形カートリッジという用語は、そのような容器又は理想的には中空円筒形ではないが、製造及び/又は使用の最適化の結果として、中心軸に沿って、及びそれぞれの個々の円周において、空のカートリッジの全長にわたって、好ましくは5%まで変化し得る直径を有する空のカートリッジも含む。

【0008】

中空円筒形の容器を封止するプランジャー自体は円筒壁から構成され、その外面はプランジャーの配置後に空のカートリッジの内面に当接し、その円形のプランジャーヘッドは充填されたシリコン組成物に当接する。好ましくは、プランジャーは外側に向かって開いている。このため、プランジャー自体は円筒形の中空体を実際に形成する。空洞の大きさは、中空の円筒形容器内のプランジャーの特定の位置によって決まる。

【0009】

本発明に従って使用される中空円筒形容器は、プランジャーで封止されるが、好ましくは市販の空カートリッジ、特に、例えばドイツのエンゲルシュキルヒェンの F i s c h b a c h K G 又はドイツのシュバブミュンヒェンの R i t t e r G m b H から商業的に入手可能なポリエチレン製のカートリッジから選択される。同様に、本発明に従って使用されるプランジャーは、好ましくはこれらの企業から入手可能な市販製品である。

【0010】

本発明に従い包装されるシリコン組成物は、任意のシリコン組成物、例えば接着剤又は封止剤として使用することができる架橋性シリコン組成物、好ましくは、室温で架橋可能なシリコン組成物、いわゆる R T V - 1 組成物であって、大気中の湿気の侵入時に硬化するものであることができる。

【0011】

本発明に従って包装されるシリコン組成物は、好ましくは 500 Pa を超える降伏点及び好ましくは 0.9 ~ 1.6 g / c m ³ の間の密度を有する、好ましくは 20 及び 1013 h Pa でペースト様の物質である。典型的な用途は、例えば、建物の接合部のシーリングである。

【0012】

本発明に従って使用されるシリコンポリマー (A) は、好ましくは本質的に直鎖状のオルガノポリシロキサン、特に好ましくは以下の一般式のものである。

【0013】

$(R^1O)_x R_{(3-x)}SiO(R_2SiO)_z SiR_{(3-x)}(OR^1)_x(I)$

式中、

R は、同一であっても異なっていてもよく、SiC 結合した、置換されていてもよい1価の炭化水素基であり、

R¹ は、同一であっても異なっていてもよく、水素原子又は置換されていてもよい1価の炭化水素基であり、これは、任意に酸素又は窒素等のヘテロ原子によって割り込まれていてもよく、

x は、0、1、2 又は 3 であり、及び

z は、20 ~ 5000 の整数である。

10

20

30

40

50

【0014】

S i C 結合した1価の炭化水素基Rの例は、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、1 - n - ブチル、2 - n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert - ペンチル基、n - ヘキシル基のようなヘキシル基、n - ヘプチル基のようなヘプチル基、n - オクチル基及び2, 4, 4 - トリメチルペンチル基のようなイソオクチル基本等のオクチル基、n - ノニル基のようなノニル基、n - デシル基のようなデシル基、n - ドデシル基のようなドデシル基、n - オクタデシル基のようなオクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びメチルシクロヘキシル基のようなシクロアルキル基；ビニル、1 - プロペニル、2 - プロペニル、n - 5 - ヘキセニル、4 - ビニルシクロヘキシル及び3 - ノルボルネニル基のようなアルケニル基；フェニル、ピフェニル、ナフチル、アントリル及びフェナントリル基のようなアリール基；o - 、m - 、p - トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基等のアルカリル基；並びにベンジル基及び - 及び - フェニルエチル基等のアラルキル基である。

10

【0015】

基Rは、好ましくは、1 ~ 18個の炭素原子を有する、S i C 結合した1価の炭化水素基、特に好ましくはメチル、エチル、ビニル又はフェニル基、特にメチル又はビニル基から選択される。

【0016】

基R¹の例はRに特定された基である。

20

【0017】

基R¹は、好ましくは、水素原子又は1 ~ 20個の炭素原子を有するアルキル基、特に好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基から選択される。

【0018】

xは、好ましくは0、1、又は2、特に好ましくは0である。

【0019】

本発明に従い使用されるシリコーンポリマー(A)は、好ましくはビス(トリアルキルシロキシ)ポリジアルキルシロキサン、 $\text{R}_1\text{Si}(\text{R}_2)_2$ - ジヒドロキシポリジアルキルシロキサン若しくはビス(ジアルコキシアルキルシロキシ)ポリジアルキルシロキサン又はそれらの混合物、特に好ましくはビス(トリアルキルシロキシ)ポリジアルキルシロキサンである。

30

【0020】

製造の結果として、D単位をベースとする本発明に従って使用される本質的に直鎖状のシロキサンは、いずれの場合もD単位、T単位及びQ単位の合計に基づいて、好ましくは5%未満、特に好ましくは1%未満の分岐のモル比、すなわちT単位及び/又はQ単位を有してもよい。

【0021】

本発明に従って使用されるシリコーンポリマー(A)は、この種のシリコーンポリマーの1種、及び成分(A)が5000 mPas ~ 100000 mPasの範囲の粘度を有することを条件として、少なくとも2種のシリコーンポリマーの混合物であってよい。

40

【0022】

本発明に従い使用されるシリコーンポリマー(A)が混合物の形態をとる場合、例えば式(I)の2種以上のシロキサンの混合物をとる場合には、粘度が5000 mPas未満又は10000 mPasを超えるシロキサンもその製造に使用することができ、ただし成分(A)は5000 mPas ~ 100000 mPasの範囲の混合粘度を有する。

【0023】

また、本発明に従って使用される成分(A)の製造についても、シリコーンポリマーは有機溶媒(B)と均質に混合することができ、ただし成分(A)は5000 mPas ~ 100000 mPasの範囲の混合粘度を有する。

【0024】

50

有機溶媒 (B) が使用される場合、そのことは成分 (A) の適用を容易にすることができるが、その際には、実質的に芳香族を含まない、直鎖状、分枝状又は環状の炭化水素又はそれらの混合物が好ましい。これらの炭化水素 (B) は、特に好ましくは置換された基を有さない。さらに、それらは 50 モル % を超える飽和炭素 - 炭素結合を含むことが好ましい。

【 0025 】

任意に使用される炭化水素 (B) は、好ましくは、各々が 1000 hPa の圧力で、特にそれらが包装される組成物中に保持される場合には、150 を超える沸点又は 150 から始まる沸点範囲を有し、又はそれらが成分 (A) の適用後に除去される場合には、100 までの沸点又は 100 で終わる沸点範囲を有し、ここで除去は、空のカートリッジの充填及び封止の前又は後に、完全に又は部分的にのみ実施される。

10

【 0026 】

100 までの温度での任意に使用される溶媒 (B) の除去は可能であるが好ましくない。さらに、又は加えて、溶媒 (B) の除去は、負圧、例えば 5 mbar の絶対圧までの圧力の適用によって補助され得る。

【 0027 】

任意に使用される溶媒 (B) の例は、沸騰範囲 (約 1000 hPa の圧力で測定) が 230 ~ 375 、粘度が 2.4 ~ 10.3 mm² / s (40 で測定) の、Hydroseal という商品名で Total から市販されているような、13 ~ 23 個の炭素原子を有する炭化水素、又は例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、n - オクタン又は 2 - メチルオクタンのような 5 ~ 8 個の炭素原子を有する炭化水素のいずれかである。

20

【 0028 】

好ましいことではないが、成分 (A) を製造するために溶媒 (B) が使用される場合、その量は好ましくは 90 重量 % 未満、特に好ましくは 50 % 未満、特に 25 % 未満である。

【 0029 】

本発明は、さらに、シリコン組成物で充填された中空の円筒形容器であって、その中空円筒形容器の内壁と、前記容器を封止するプランジャーの外面との間隙には、25 で測定された 5000 mPas ~ 100000 mPas の粘度を有するシリコンポリマー (A) が存在することを特徴とする中空の円筒形容器に関する。

30

【 0030 】

本発明による方法において、使用されるシリコンポリマー (A) は、空のカートリッジに充填する前には空のカートリッジの下端に、及び / 又は充填後かつ空のカートリッジをプランジャーで封止する前にはプランジャーの外面に適用することができる。この場合、シリコンポリマー (A) は、既知の方法、例えば、ローリング、噴霧、ブラッシング、塗装又は浸漬により、適切な表面に適用することができる。

【 0031 】

空のカートリッジの内壁にシリコンポリマー (A) を適用する場合は、それは下端の部分、すなわち空のカートリッジの下端から、空のカートリッジの他端から軸方向に約 5 cm までの領域におけることが好ましい。しかし、所望であれば、シリコンポリマー (A) を空のカートリッジの内壁全体に適用することもできるが、これは好ましくない。

40

【 0032 】

空のカートリッジの内壁にシリコンポリマー (A) を適用する場合は、好ましくは、ブラッシング又は塗装で実施される。

【 0033 】

プランジャーにシリコンポリマー (A) を適用する場合は、好ましくは、ブラッシング又は塗装で実施される。

【 0034 】

本発明に従って使用されるシリコンポリマー (A) の適用量は、好ましくは 0.001 g / cm² ~ 0.5 g / cm²、特に好ましくは 0.005 g / cm² ~ 0.1 g / c

50

m^2 、特に $0.01 \text{ g/cm}^2 \sim 0.02 \text{ g/cm}^2$ である。

【0035】

本発明による方法の一変形例（V1）において、シリコーンポリマー（A）は、空のカートリッジに充填する前に、空のカートリッジの内壁にのみ適用される。

【0036】

本発明に従う方法のさらなる変形例（V2）において、シリコーンポリマー（A）は、シリコーン組成物が充填された空のカートリッジをプランジャーで封止する前に、プランジャー壁の外面にのみ適用される。この場合は、 $0.005 \text{ g/cm}^2 \sim 0.1 \text{ g/cm}^2$ 、特に $0.01 \text{ g/cm}^2 \sim 0.1 \text{ g/cm}^2$ の量が好ましい。

【0037】

本発明に従う方法のさらなる変形例（V3）において、シリコーンポリマー（A）は、空のカートリッジに充填する前に、空のカートリッジの下端において空のカートリッジの内壁に、充填後かつカートリッジをプランジャーで封止する前に、プランジャー壁の外面に適用される。

【0038】

本発明による方法では、変形例（V2）が好ましい。

【0039】

全ての変形例を含む本発明の方法は、好ましくはシリコーン組成物を充填するために典型的に使用される条件、好ましくは周囲の大気中の圧力、すなわち約 1013 hPa 、及び室温、すなわち約 23 、及び約 50% の相対的大気湿度で実施される。

【0040】

本発明はさらに、中空の円筒形容器の内壁と該容器を封止するプランジャーの外表面との間の間隙を、封止剤により封止するための方法であって、該封止剤が、 25 で測定して $5000 \text{ mPa s} \sim 100000 \text{ mPa s}$ の粘度を有するシリコーンポリマー（A）であることを特徴とする方法に関する。

【0041】

驚くべきことに、 25 で測定された $5000 \text{ mPa s} \sim 100000 \text{ mPa s}$ の動粘度を有するシリコーンポリマーは、高い水蒸気透過性にもかかわらず、プランジャーと中空円筒形容器の内壁との間隙を恒久的に封止し、長期保存期間にわたって潤滑性を確保するのに理想的に適していることが、現在明らかになった。

【0042】

本発明による方法はまた、反応性の高い封止剤を含む市販のカートリッジシステムが、包装されたシリコーン組成物の望ましくない反応の発生なしに、長期間にわたる困難な気候条件下で保存できるという利点を有する。

【0043】

本発明による方法は、プランジャーを空のカートリッジに自動的に導入すること（いわゆるプランジャー配置）が非常に容易であるという利点を有する。

【0044】

本発明による方法は、封止剤の気泡を含まない充填が達成可能である、すなわち、プランジャーヘッドと封止剤の間に空気が封入されないという利点を有する。

【0045】

本発明による方法は、温度が頻繁に変化する場合でも、プランジャーヘッドと封止剤の間にガス気泡が生じないという利点を有する。

【実施例】

【0046】

以下に記載する実施例では、特に記載のない限り、全ての粘度データは 25 の温度を指す。特に記載のない限り、以下の実施例は、周囲の大気中の圧力、すなわち約 1013 hPa 、及び室温、すなわち約 23 、及び約 50% の相対的大気湿度で実施される。さらに、特に記載のない限り、全ての部及びパーセントは重量による。

【0047】

10

20

30

40

50

本発明に関連して、本発明に従い使用される成分(A)の動粘度は、特に記載のない限り、Anton Paar社の「Physica MCR 300」回転レオメータを用いて25でDIN 53019に従って測定する。200mPa・sより大きい値には、コーンプレート測定システム(測定コーンCP 50-1を有するSearleシステム)を使用する。剪断速度は、ポリマーの粘度に対して調整され、すなわち：62 1/秒で5000~999mPa・s；50 1/秒で10000~12499mPa・s；38.5 1/秒で12500~15999mPa・s；33 1/秒で16000~19999mPa・s；25 1/秒で20000~24999mPa・s；20 1/秒で25000~29999mPa・s；17 1/秒で30000~39999mPa・s；10 1/秒で40000~59999mPa・s；5 1/秒で60000~149999mPa・sである。

10

【0048】

測定システムの温度を測定温度に設定した後、ならし運転期、予備剪断、粘度測定からなる3段階の測定プログラムを適用する。測定を行う予定の粘度に依存して、前記の剪断速度まで1分間かけて剪断速度を段階的に上昇させることによってならし運転期を実施する。所与の剪断速度に到達したら、予備剪断を30秒間一定の剪断速度で行い、次に各々4.8秒間で25回の個々の測定を行い、粘度を測定し、そこから平均値を決定する。平均値はmPa・sで示した動粘度に相当する。

【0049】

[実施例1]

20

<充填>

この方法の効率を調べるために、ドイツ、ミュンヘンのWacker Chemie AGから入手可能な、ELASTOSIL(R) 6000という名称の市販の酢酸エステル架橋シリコン封止剤を、ドイツ、エンゲルシュキルヒェンのFischbach KGのE310タイプのポリエチレン製の市販の空のカートリッジに充填した。空のカートリッジは市販の充填システムを用いて充填し、Fischbach社のK02タイプのHDPEプランジャーで封止した。その直前に、粘度12500mPa・sの、-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサンを、ブラシを用いてプランジャー壁の外周に塗装した。適用した油の量は0.2gであった。したがって、約0.01g/cm²の適用量を達成した。

30

【0050】

<保存>

その後、このようにして得られたカートリッジシステム10個のサンプルを、気候を制御したキャビネット内で以下のように8週間保存した。すなわち、23及び50%大気湿度で開始し、サンプルを最初に5及び95%大気湿度に1時間かけて冷却し、その後このレベルで11時間維持し、その後1時間かけて50及び95%大気湿度に加熱し、次に11時間維持した。その後、サンプルを5及び95%相対大気湿度に1時間かけて冷却し、このサイクルを計8週間実施した。2週間ごとに、2つのカートリッジを取り除き、23及び50%相対大気湿度で24時間調整し、長さ方向に切断した。プランジャーヘッド部の硬化物を取り除き、ヘラを用いて機械的に非硬化物を除き、秤量した。測定値の平均値を表1に列挙する。

40

【0051】

[比較例2]

<充填>

粘度が12500mPa・sである、-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサンの代わりに、粘度が350mPa・sである、-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサンを使用する変更を加えて、実施例1による実験を繰り返した。

【0052】

<保存>

サンプルを、実施例1に記載されているように保存した。測定値の平均値を表1に列挙

50

する。

【 0 0 5 3 】

[比較例 3]

< 充填 >

実施例 1 による実験を繰り返した。プランジャーに油を差すことを省略した。

【 0 0 5 4 】

< 保存 >

サンプルを、実施例 1 に記載されているように保存した。測定値の平均値を表 1 に列挙する。

【 0 0 5 5 】

[比較例 4]

< 充填 >

カートリッジをその下端においてポリブテンで内部被覆したという変更を加えて、実施例 1 による実験を繰り返した。

【 0 0 5 6 】

< 保存 >

サンプルを、実施例 1 に記載されているように保存した。測定値の平均値を表 1 に列挙する。

【 0 0 5 7 】

[実施例 5]

< 充填 >

粘度が 1 2 5 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサンの代わりに、粘度が 5 0 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサンを使用する変更を加えて、実施例 1 による実験を繰り返した。

【 0 0 5 8 】

< 保存 >

サンプルを、実施例 1 に記載されているように保存した。測定値の平均値を表 1 に列挙する。

【 0 0 5 9 】

[実施例 6]

< 充填 >

粘度が 1 2 5 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサンの代わりに、粘度が 6 0 0 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサンを使用する変更を加えて、実施例 1 による実験を繰り返した。

【 0 0 6 0 】

< 保存 >

サンプルを、実施例 1 に記載されているように保存した。カートリッジを実施例 1 に記載の試験に供した。測定値の平均値を表 1 に列挙する。

【 0 0 6 1 】

[実施例 7]

< 充填 >

粘度が 1 2 5 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサンの代わりに、粘度が 7 5 0 0 0 m P a s である , - ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを使用する変更を加えて、実施例 1 による実験を繰り返した。

【 0 0 6 2 】

< 保存 >

サンプルを、実施例 1 に記載されているように保存した。測定値の平均値を表 1 に列挙する。

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

50

[実施例 8]

< 充填 >

粘度が 1 2 5 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサンの代わりに、粘度が 3 5 0 0 0 0 m P a s である , - ビス (ジメトキシメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサン 8 5 重量 % と、粘度が 1 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサン 1 5 重量 % との混合物を使用し、この混合物の粘度が 8 0 0 0 0 m P a s である変更を加えて、実施例 1 による実験を繰り返した。

【 0 0 6 4 】

< 保存 >

サンプルを、実施例 1 に記載されているように保存した。測定値の平均値を表 1 に列挙する。

10

【 0 0 6 5 】

[実施例 9]

< 充填 >

粘度が 1 2 5 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサンの代わりに、粘度が 7 5 0 0 0 m P a s である , - ジヒドロキシポリジメチルシロキサン 9 0 重量 % と、粘度が 1 2 5 0 0 m P a s である , - ビス (トリメチルシロキシ) ポリジメチルシロキサン 1 0 重量 % との混合物を使用し、この混合物の粘度が 6 5 0 0 0 m P a s である変更を加えて、実施例 1 による実験を繰り返した。

20

【 0 0 6 6 】

< 保存 >

サンプルを、実施例 1 に記載されているように保存した。測定値の平均値を表 1 に列挙する。

【 0 0 6 7 】

[実施例 1 0]

< 充填 >

シリコンオイル 0 . 2 g の代わりにシリコンオイル 0 . 1 g を使用し、これは約 0 . 0 0 5 g / c m ² の適用量に相当し、自動ローラー装置を用いて適用を行い、この装置を用いて、プランジャーの外壁上にスポンジ状の弾性ゴム材料を完全に塗装する変更を加えて、実施例 1 による実験を繰り返した。

30

【 0 0 6 8 】

< 保存 >

サンプルを、実施例 1 に記載されているように保存した。測定値の平均値を表 1 に列挙する。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

表 1:

右記期間後に硬化した材料 [g]	2 週	4 週	6 週	8 週
実施例 1	0.0	1.0	4.0	15.3
比較例 2	0.0	2.3	8.0	28.4
比較例 3	0.0	1.5	9.0	33.0
比較例 4	0.0	16.5	-*	44.0
実施例 5	0.0	0.0	3.0	11.5
実施例 6	0.0	0.0	3.0	11.6
実施例 7	0.0	1.20	5.0	20.5
実施例 8	0.0	1.1	4.9	22.0
実施例 9	0.0	1.2	4.8	21.0
実施例 10	0.0	0.9	3.8	14.05

*)測定せず

【手続補正書】

【提出日】令和2年7月17日(2020.7.17)

【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】

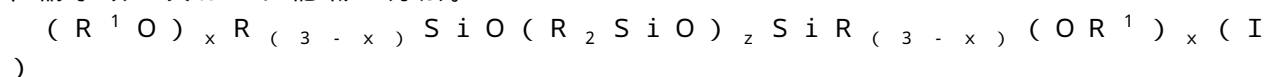
中空の円筒形容器の内壁とブランジャーの外表面との間の間に、25 で測定した5000 mPas ~ 100000 mPasの粘度を有するシリコンポリマー(A)を導入することを特徴とする、ブランジャーで封止される中空の円筒形容器にシリコン組成物を包装する方法。

【請求項 2】

使用されるシリコンポリマー(A)が、本質的に直鎖状のオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

使用されるシリコンポリマー(A)が、以下の一般式のものであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。



[式中、

R は、同一であっても異なっていてもよく、1 価の Si C 結合した置換されていてもよい炭化水素基であり、

R¹ は、同一であっても異なっていてもよく、水素原子又は 1 価の置換されていてもよい炭化水素基であり、これは任意に酸素又は窒素等のヘテロ原子によって割り込まれてい

10

20

てもよく、

x は、0、1、2 又は 3 であり、及び

z は、20 ~ 5000 の整数である。]

【請求項 4】

使用されるシリコンポリマー (A) が、ビス(トリアルキルシロキシ)ポリジアルキルシロキサン、
、
-ジヒドロキシポリジアルキルシロキサン若しくはビス(ジアルコキシアルキルシロキシ)ポリジアルキルシロキサン又はそれらの混合物であ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方法。

【請求項 5】

使用されるシリコンポリマー (A) の適用量が、 $0.001 \text{ g/cm}^2 \sim 0.5 \text{ g/cm}^2$ 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方法。

【請求項 6】

シリコン組成物が充填された空のカートリッジをプランジャーで封止する前に、シリコンポリマー (A) が、プランジャー壁の外面にのみ適用され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方法。

【請求項 7】

シリコン組成物が充填された中空の円筒形容器であって、中空の円筒形容器の内壁と、該容器を封止するプランジャーの外表面との間の間に、25 で測定した $5000 \text{ mPas} \sim 100000 \text{ mPas}$ の粘度を有するシリコンポリマー (A) が存在することを特徴とする、容器。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/074181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B65D 83/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/04</i> (2006.01)i		
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) B65D; C08L; C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 5338312 A (MONTGOMERY DAVID B [US]) 16 August 1994 (1994-08-16) column 4, lines 36-47; example IB	8 1-7
X A	WO 2008034060 A2 (BECTON DICKINSON CO [US]; WU SHANG-REN [US]) 20 March 2008 (2008-03-20) abstract paragraph [0086]	8 1-7
A	WO 2017187355 A2 (SOUDAL [BE]) 02 November 2017 (2017-11-02) pages 24-25; example 1	1-8
<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 23 April 2019		Date of mailing of the international search report 07 May 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Dalet, Pierre Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/074181

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5338312	A	16 August 1994	NONE			
WO	2008034060	A2	20 March 2008	AT	515278	T	15 July 2011
				CN	101528280	A	09 September 2009
				EP	2081615	A2	29 July 2009
				ES	2365638	T3	07 October 2011
				JP	5551439	B2	16 July 2014
				JP	2010503493	A	04 February 2010
				US	2008069970	A1	20 March 2008
				US	2013190695	A1	25 July 2013
				WO	2008034060	A2	20 March 2008
WO	2017187355	A2	02 November 2017	BE	1024173	A1	28 November 2017
				EP	3448922	A2	06 March 2019
				WO	2017187355	A2	02 November 2017

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074181

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B65D83/00 C08L83/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B65D C08L C08G		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	US 5 338 312 A (MONTGOMERY DAVID B [US]) 16. August 1994 (1994-08-16) Spalte 4, Zeilen 36-47; Beispiel IB -----	8 1-7
X A	WO 2008/034060 A2 (BECTON DICKINSON CO [US]; WU SHANG-REN [US]) 20. März 2008 (2008-03-20) Zusammenfassung Absatz [0086] -----	8 1-7
A	WO 2017/187355 A2 (SOUDAL [BE]) 2. November 2017 (2017-11-02) Seiten 24-25; Beispiel 1 -----	1-8
<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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. April 2019		07/05/2019
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) 340-9016		Bevollmächtigter Bediensteter Dalet, Pierre

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5338312	A	16-08-1994	KEINE

WO 2008034060	A2	20-03-2008	AT 515278 T 15-07-2011
			CN 101528280 A 09-09-2009
			EP 2081615 A2 29-07-2009
			ES 2365638 T3 07-10-2011
			JP 5551439 B2 16-07-2014
			JP 2010503493 A 04-02-2010
			US 2008069970 A1 20-03-2008
			US 2013190695 A1 25-07-2013
			WO 2008034060 A2 20-03-2008

WO 2017187355	A2	02-11-2017	BE 1024173 A1 28-11-2017
			EP 3448922 A2 06-03-2019
			WO 2017187355 A2 02-11-2017

フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72)発明者 シェーラー, ペーター

ドイツ国、01665・ディーラ - ツェーレン、エルプシュトラッセ・19

Fターム(参考) 3E014 PA03 PC17 PD30 PE03 PE08 PF06

4H017 AA04 AB15 AC19 AD06 AE05