

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年5月20日(20.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/055628 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/06 (2006.01) C08K 5/057 (2006.01)
C08G 79/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005906
- (22) 国際出願日: 2009年11月6日(06.11.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-291541 2008年11月13日(13.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP). 国立大学法人三重大学 (MIE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5148507 三重県津市栗真町屋町1577 Mie (JP). 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村上泰 (MURAKAMI, Yasushi) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 小林正美 (KOBAYASHI,

Masami) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号独立行政法人科学技術振興機構内 Saitama (JP). 川島拓弥 (KAWASHIMA, Takuya) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 清水航 (SHIMIZU, Wataru) [JP/JP]; 〒3860016 長野県上田市国分1985-1 フォレスト K101号 Nagano (JP). 中村修平 (NAKAMURA, Shuhei) [JP/JP]; 〒5148507 三重県津市栗真町屋町1577 国立大学法人三重大学内 Mie (JP).

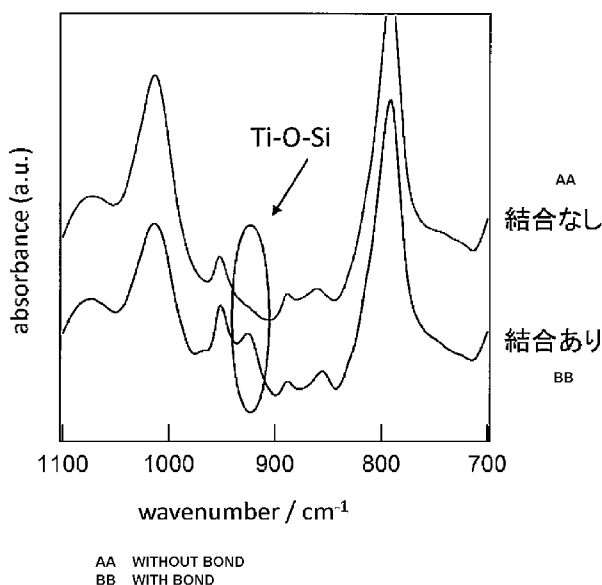
- (74) 代理人: 長谷川洋, 外 (HASEGAWA, Hiroshi et al.); 〒2310002 神奈川県横浜市中区海岸通三丁目9番地 横浜郵船ビル2階長谷川国際特許事務所内 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: POLYORGANOSILOXANE COMPOSITION, CURED PRODUCT OF THE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリオルガノシロキサン組成物、該組成物の硬化体および該組成物の製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is an organosiloxane composition which can be produced at low cost and is usable for bonding of glasses, metals and resins. The organosiloxane composition can provide a cured product exhibiting excellent heat resistance and cold resistance, while having high strength and high transparency. Specifically disclosed is a polyorganosiloxane composition containing (A) a polyorganosiloxane wherein at least one end of each molecule is modified with a silanol group, and (B) 0.5-4.0 moles of a metal alkoxide per 1 mole of the polyorganosiloxane, wherein the mean molecular weight (Mw) of the polyorganosiloxane according to the mass fraction is not more than 1,000. Also specifically disclosed are a cured product of the composition and a method for producing the composition.

(57) 要約: 【課題】 硬化体の耐熱性及び耐寒性に優れ、かつ高強度で、透明性が高く、ガラス、金属および樹脂の接着にも使用でき、さらに低コストで製造可能なオルガノシロキサン組成物を提供する。【解決手段】 本発明は、(A) 1分子中の少なくとも一方の末端がシラノール変性したポリオルガノシロキサンと、(B) 上記ポリオルガノシロキサン1モルに対して0.5~4.0モルの金属アルコキッドを含み、ポリオルガノシロキサン組成物の硬化体および該組成物の製造方法である。

キサンの質量分率による分子量の平均値 (Mw) が1000以下であるポリオルガノシロキサン組成物、該組成物の硬化体および該組成物の製造方法である。

WO 2010/055628 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリオルガノシロキサン組成物、該組成物の硬化体および該組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオルガノシロキサン組成物、該組成物の硬化体および該組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、ポリオルガノシロキサン組成物は、硬化した際に優れた耐候性および耐久性を発揮するので、接着剤やシーリング材に用いられている。近年では、ポリオルガノシロキサン組成物の硬化物は、より高い強度を要求される傾向にある。この要求に応えるべく、例えば、ポリオルガノシロキサン組成物中に無機あるいは有機化合物から成る充填材を混合させたものが知られている。

[0003] また、接着の対象となる材料（以後、「被着体」という。）の種類も広がる傾向にあり、電気・電子工業、自動車工業製品における弾性接着剤、建築用シーリング材などとして幅広く用いられている。それに伴いより苛酷な使用環境に晒される傾向にある。例えば、自動車のエンジン周辺、建築外材などに用いられ、この場合には、耐油性、耐水性、耐熱性、耐寒性などが求められる。そのような要求に応えるべきポリオルガノシロキサン組成物として、ケイ素官能性ポリオルガノシロキサン；アルコキシ基またはアルケニルオキシ基含有架橋剤；アルミニウム、チタンもしくはジルコニウムのアルコキシドとその誘導体、それらの加水分解縮合物またはキレート化合物及びイミノ基含有ケイ素化合物とオルガノシロキシ基を含む組成物が知られている（特許文献1を参照）。

[0004] また、未硬化状態での保存安定性も重視される傾向にあり、同時にポリ塩化ビニル鋼板及びプラスチック類に対して優れた接着性を示すポリオルガノ

シロキサン組成物として、ポリオルガノシロキサン組成物に β -ジケトンオキシ構造を有する基、及び有機ケイ素化合物を配合し、チタンアルコキシド等の金属アルコキシドを触媒に用いたものも知られている（特許文献2を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平9-241509号公報
特許文献2：特開平11-323132号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、上記従来のポリオルガノシロキサン組成物の硬化体には、次のような問題がある。室温で硬化してゴム弾性体を生成する従来のポリオルガノシロキサン組成物で、空気中の水分と反応して硬化するタイプのものは、保存中に微量の水分によりアルコキシ基が分解してアルコールを生成するため、保存安定性が著しく悪くなる。この問題を解決するために、硬化触媒として、生成したアルコールが生成しても保存安定性が良好でかつ硬化に優れるチタニウムアルコキシド系化合物を用いるものも知られているが、チタニウムアルコキシド系化合物を用いると、ガラス、金属、プラスチック等の被着体に対する接着性が十分ではないという問題がある。また、その製造過程で架橋剤や充填材を混合する場合には、低コストにて生産することが難しく、また接着層を薄くすることもできないという問題に加え、架橋剤や充填材の種類によっては接着剤の透明性が確保できないという問題もある。
- [0007] 本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、硬化体の耐熱性及び耐寒性に優れ、かつ高強度で、透明性が高く、ガラス、金属および樹脂の接着にも使用でき、さらに低コストで製造可能なオルガノシロキサン組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記目的を達成するために、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の質量分率による分子量の平均値（ M_w ）以下のポリオルガノシロキサンに、特定のモル比の金属アルコキシドを混合して攪拌処理を施すことにより、硬化体としたときに耐熱性及び耐寒性に優れ、かつ高強度で、透明性が高く、ガラス、金属および樹脂の接着にも使用できるポリオルガノシロキサン組成物を製造することに成功した。
- [0009] より詳細には、本発明の一形態は、
- (A) 1分子中の少なくとも一方の末端がシラノール変性したポリオルガノシロキサンと、
 - (B) ポリオルガノシロキサン1モルに対し、0.5～4.0モルの金属アルコキシドと、
- を含み、
- ポリオルガノシロキサンの質量分率による分子量の平均値（ M_w ）を1000以下としたポリオルガノシロキサン組成物である。
- [0010] また、本発明の別の形態は、さらに、金属アルコキシドの金属（M）とシリコン（Si）との間を酸素で繋ぐM-O-Si結合を有するポリオルガノシロキサン組成物である。
- [0011] また、本発明の別の形態は、さらに、金属アルコキシドを、チタニウムアルコキシドあるいはアルミニウムアルコキシドとするポリオルガノシロキサン組成物である。
- [0012] また、本発明の別の形態は、さらに、チタニウムアルコキシドをチタニウムテトラプロポキシドまたはチタニウムテトラブトキシドとするポリオルガノシロキサン組成物である。
- [0013] また、本発明の別の形態は、さらに、アルミニウムアルコキシドをアルミニウムトリブトキシドまたはアルミニウムトリエトキシドとするポリオルガノシロキサン組成物である。
- [0014] また、本発明の別の形態は、さらに、ポリオルガノシロキサンに対する金属アルコキシドのモル比が0.5～3.0であるポリオルガノシロキサン組

成物である。

[0015] また、本発明の別の形態は、さらに、ポリオルガノシロキサンに対する金属アルコキシドのモル比が、特に1.0～2.0であるポリオルガノシロキサン組成物である。

[0016] また、本発明の一形態は、上記いずれかのポリオルガノシロキサン組成物を硬化させたポリオルガノシロキサン硬化体である。

[0017] また、本発明の一形態は、1分子中の少なくとも一方の末端がシラノール変性し、質量分率による分子量の平均値(M_w)が1000以下のポリオルガノシロキサンと、ポリオルガノシロキサン1モルに対して0.5～4.0モルの金属アルコキシドとを混合してポリオルガノシロキサン組成物を製造する方法である。

[0018] また、本発明の別の形態は、金属アルコキシドの金属(M)とシリコン(Si)との間を酸素で繋ぐM-O-Si結合を有する範囲内にて、ポリオルガノシロキサンと金属アルコキシドとを攪拌する工程を含むポリオルガノシロキサン組成物の製造方法である。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、硬化体の耐熱性及び耐寒性に優れ、かつ高強度で、透明性が高く、ガラス、金属および樹脂の接着にも使用でき、さらに低コストで製造可能なオルガノシロキサン組成物と、その硬化体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1] 図1は、接着性能評価に供する試験片の形態を示す図である。

[図2] 図2は、実験1において、各ポリオルガノシロキサン組成物の900～950 cm⁻¹付近にあるTi-O-Si結合を示すFT-IRの結果を示す図である。

[図3] 図3は、実験1において、各ポリオルガノシロキサン組成物を用いた硬化体の接着強度を示すグラフである。

[図4] 図4は、実験2において、各ポリオルガノシロキサン組成物中のPDM

SのM_wと各組成物を用いた硬化体の接着強度との関係を示すグラフである。

[図5] 図5は、実験3（その2）において、各種金属被着体を用いた試験片の引張せん断試験結果を示すグラフである。

[図6] 図6は、実験4（その2）において、各種樹脂被着体を用いた試験片の引張試験結果を示すグラフである。

[図7] 図7は、実験5において、ポリオルガノシロキサン組成物から成る接着剤のTG-DTAのグラフである。

[図8] 図8は、実験5において、市販の有機系接着剤のTG-DTAのグラフである。

[図9] 図9は、実験5において、250℃に保持した時間と接着強度の関係を示すグラフである。

[図10] 図10は、実験6において、加熱冷却サイクルの回数と接着強度の関係を示すグラフである。

[図11] 図11は、実験7（その1）において、各試験片における各硬化体の厚さと接着強度との関係を示すグラフである。

[図12] 図12は、実験7（その2）において、各試験片における各硬化体の厚さと接着強度との関係を示すグラフである。

[図13] 図13は、実験8において、各ポリオルガノシロキサン組成物のチタニウムアルコキシドの種類を変えたときの各硬化体の接着強度を示すグラフである。

[図14] 図14は、実験9において、各ポリオルガノシロキサン組成物のTIP/PDMSモル比と接着強度との関係を示すグラフである。

[図15] 図15は、実験10において、各ポリオルガノシロキサン組成物の1000 cm⁻¹付近にあるAl-O-Si結合を示すFT-IRの結果を示す図である。

[図16] 図16は、実験10において、各ポリオルガノシロキサン組成物の攪拌時間と各組成物を用いた硬化体の接着強度との関係を示すグラフである。

[図17]図17は、実験11において、各ポリオルガノシロキサン組成物中のPDMSのMwと各組成物を用いた硬化体の接着強度との関係を示すグラフである。

[図18]図18は、実験12において、各種金属被着体を用いた試験片の引張せん断試験結果を示すグラフである。

[図19]図19は、実験13において、各種樹脂被着体を用いた試験片の引張試験結果を示すグラフである。

[図20]図20は、実験14において、250℃に保持した時間と接着強度の関係を示すグラフである。

[図21]図21は、実験15において、加熱冷却サイクルの回数と接着強度の関係を示すグラフである。

[図22]図22は、実験16において、各試験片における各硬化体の厚さと接着強度との関係を示すグラフである。

[図23]図23は、実験17において、各ポリオルガノシロキサン組成物のアルミニウムアルコキシドの種類を変えたときの各硬化体の接着強度を示すグラフである。

[図24]図24は、実験18において、各ポリオルガノシロキサン組成物のAl_sB/PDMSモル比と接着強度との関係を示すグラフである。

[図25]図25は、実験19において、スズ化合物の種類を変えた各種硬化体の接着強度を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 次に、本発明の好適な実施の形態について説明する。

[0022] この実施の形態に係るポリオルガノシロキサン組成物は、

(A) 1分子中の少なくとも一方の末端がシラノール変性したポリオルガノシロキサンと、

(B) ポリオルガノシロキサン1モルに対し、0.5~4.0モルの金属アルコキシドと、

を含み、

ポリオルガノシロキサンの質量分率による分子量の平均値 (M_w) を 1000 以下としたポリオルガノシロキサン組成物である。

[0023] また、この実施の形態に係るポリオルガノシロキサン組成物は、特に、金属アルコキシドの金属 (M) とシリコン (Si) との間を酸素で繋ぐ $M-O-Si$ 結合を有するポリオルガノシロキサン組成物である。

「組成物」とは、溶液、ゲル状物などの硬化前の状態の物を意味する。

[0024] 以下に、末端シラノール変性ポリオルガノシロキサン、金属アルコキシドについて説明する。

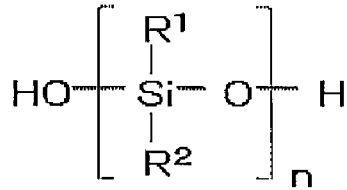
[0025] (1. 末端シラノール変性ポリオルガノシロキサン)

この実施の形態で使用可能な末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンは、次の一般式 (1) で表わされる。この式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数 4 ~ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ~ 10 のアリール若しくはアリール置換炭化水素基である。上記炭素数 1 ~ 20 の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどの各官能基を好適な例としてあげることができる。

[0026] また、炭素数 4 ~ 10 のシクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの各官能基を好適な例としてあげることができる。さらに、炭素数 6 ~ 10 のアリール基若しくはアリール置換炭化水素基としては、フェニル、トルイル、キシリル、エチルフェニル、ベンジル、フェネチルなどの各官能基を好適な例としてあげることができる。特に好ましい末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンは、両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサンである。

[0027]

[化1]



[0028] 末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンの質量平均分子量 (M_w) は、小さいほうが望ましいが、好ましくは1000以下、さらに好ましくは700以下である。ここで、 M_w とは、分子量 M_i の分子が N_i 個存在する場合において、質量分率による分子量の平均値 ($(M_i^2 \cdot N_i \text{の総和}) / (M_i \cdot N_i \text{の総和})$) をいう。ちなみに、 M_n は、全質量を分子数で除した値 ($(M_i \cdot N_i \text{の総和}) / (N_i \text{の総和})$) であり、また、 M_w/M_n は、分子量分布指数である。

[0029] (2. 金属アルコキシド)

金属アルコキシドとしては、例えば、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、スズアルコキシド等を挙げることができる。チタニウムアルコキシドとしては、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラプロポキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムテトライソプロペニルオキシドなどが挙げられる。また、これらのオリゴマーも使用することが出来る。チタニウムアルコキシドの特に好ましい例は、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラエトキシドまたはチタニウムテトラブトキシドである。

[0030] チタニウムアルコキシドは、1モルのポリオルガノシロキサンに対して、0.5~4モルの範囲、好ましくは0.5~3モルの範囲、さらに好ましくは1~2モルの範囲で組成物中に含まれる。チタニウムアルコキシドが少なすぎると、Ti-O-Si結合が形成されにくくなり、多すぎると、ポリオルガノシロキサンと被着材の基板との接着の妨げになる。

[0031] アルミニウムアルコキシドとしては、アルミニウムトリエトキシド、アル

ミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブトキシドなどが挙げられる。また、これらのオリゴマーも使用することが出来る。アルミニウムアルコキシドの特に好ましい例は、アルミニウムトリブトキシドおよびアルミニウムトリエトキシドである。アルミニウムアルコキシドは、1モルのポリオルガノシロキサンに対して、0.5～4モルの範囲、好ましくは0.5～3モルの範囲、さらに好ましくは1～2モルの範囲で組成物中に含まれる。アルミニウムアルコキシドが少なすぎると、Al-O-Si結合が形成されにくくなり、多すぎると、ポリオルガノシロキサンと被着材の基板との接着の妨げになる。

[0032] スズアルコキシドとしては、スズテトラエトキシド、スズテトラプロポキシド、スズテトラブトキシドなどが挙げられる。また、これらのオリゴマーも使用することが出来る。スズアルコキシドの特に好ましい例は、スズテトラブトキシドである。スズアルコキシドは、1モルのポリオルガノシロキサンに対して、0.5～4モルの範囲、好ましくは0.5～3モルの範囲、さらに好ましくは1～2モルの範囲で組成物中に含まれる。

[0033] 次に、ポリオルガノシロキサン組成物の製造方法について説明する。

[0034] (3. ポリオルガノシロキサン組成物の製造方法)

末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンと、金属アルコキシドとを、ポリオルガノシロキサン：金属アルコキシド＝1：0.5～4モルのモル比になるように容器内に投入して、10～50℃の範囲内の所定温度にて攪拌する。攪拌の雰囲気は、密閉雰囲気あるいは開放雰囲気のいずれかを選択することができる。また、開放雰囲気にて攪拌を行う場合には、空気中でもよいが、窒素ガスあるいはアルゴンガス等の不活性ガスの雰囲気下で行う方が好ましい。攪拌速度は、回転機器を用いる場合には、10～2000rpm、好ましくは50～1000rpm、より好ましくは200～700rpmの範囲である。攪拌時間は、120時間を越えない範囲が好ましく、特に、100時間以内が好ましく、さらに24～72時間が好ましい。金属アルコキシドをアルミニウムアルコキシドとする場合には、攪拌時間の多少に依ら

ず、ポリオルガノシロキサン組成物中にA l - O - S i結合が存在するが、金属アルコキシドをチタニウムアルコキシドとする場合には、攪拌時間を長くし過ぎると、ポリオルガノシロキサン組成物中からT i - O - S i結合が消失する傾向にあるからである。金属アルコキシドとしてチタニウムアルコキシドを用いた場合には、攪拌時間を24時間とするのが最適である。一方、アルミニウムアルコキシドを用いた場合には、攪拌時間を限定する必要性は比較的低い、攪拌時間を72時間とするのが最適である。接着剤として確実に溶液状態とする必要からである。攪拌方法は、攪拌羽根を持つ攪拌機、マグネティックスターラ、その他、超音波処理装置を用いた振動を加える方法でも良い。

[0035] 次に、ポリオルガノシロキサン組成物の硬化体の製造方法について説明する。

[0036] (4. ポリオルガノシロキサン組成物の硬化体(「ポリオルガノシロキサン硬化体」)の製造方法)

ポリオルガノシロキサン硬化体は、ポリオルガノシロキサン組成物を20℃以上の温度で加熱することにより高分子化が促進し、形成される。加熱温度は、より好ましくは、60~200℃、さらに好ましくは80~180℃である。

[0037] 接着対象となる被着体としては、ガラス、金属、樹脂、セラミックスなどが好ましい。金属の被着体の中では、特に、アルミニウム、鉄、ステンレススチール、チタニウム、銅などが好ましい。表面に酸化被膜を形成しやすい鉄および銅の場合には、酸化膜を除去してから接着剤を介在させ硬化させると、接着強度がより高くなる。また、樹脂の被着体の中では、ポリエーテルエーテルケトン樹脂(PEEK)、ポリプロピレン樹脂(PP)、ポリ塩化ビニル樹脂(PVC)、アクリル樹脂(PMMA)などが好ましい。いずれの樹脂の場合にも、接着面に対してコロナ処理を施してから接着剤を介在させて硬化させた方が、接着強度が高くなる。

[0038] 金属アルコキシドに、チタニウムアルコキシドあるいはアルミニウムアル

コキシドを用いたポリオルガノシロキサン硬化体は、接着後の熱安定性に優れており、250℃までの加熱温度にて少なくとも200時間安定した接着状態を保持でき、被着体がガラスの場合に、もっとも熱安定性に優れる。

[0039] また、チタニウムアルコキシドあるいはアルミニウムアルコキシドを用いたポリオルガノシロキサン硬化体は、透明性に優れており、ガラスを被着体として接着硬化させた後、UV-Vis等を用いて透過率を測定すると、ほぼ100%の透過率を示すことから、ポリオルガノシロキサン組成物は、透明接着剤として有用である。

実施例

[0040] 以下、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0041] 1. 両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサン-チタニウムアルコキシド系

(実験1: Ti-O-Si結合の検討)

乾燥窒素ガスを流して空気を乾燥窒素ガスで置換した状態のグローブボックス内にて、蓋付きガラス容器(容量: 50mlのスクルー管)中に、GPCにて実測Mw 590(公称400~700Mw, 以後Mw=590と呼ぶ)の両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサン(Polydimethylsiloxane: PDMS、Gelest社製、以後、両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサンを、「PDMS」という。)3.688gおよびチタニウムテトライソプロポキシド(Titanium tetraisopropoxide: TTIP(関東化学株式会社製)3.553g(PDMS:TTIP=1:2(モル比))、スターラーチップをガラス容器内に入れ、25℃に保持されたインキュベーター内で、マグネティックスターラを用いて144時間、攪拌処理を施した。攪拌速度は、550rpmとした。攪拌が進むにつれて、溶液が透明から白濁に変化した。攪拌時間が短い段階の透明な溶液と、長時間の攪拌(この実施例では120時間以上)により白濁した溶液とをサンプリングし、各硬化体の接着強度評価用

のポリオルガノシロキサン組成物とした。各ポリオルガノシロキサン組成物は、それぞれ、フーリエ変換赤外線分光分析装置（株式会社島津製作所製、IR Prestige-21、アタッチメントSmith社製Duraspill II、以後「FT-IR」という）を用いて、ボンドの特定を行った。

[0042] 図1に、接着性能評価に供する試験片の形態を示す。上図は試験片の側面図であり、下図は試験片の平面図である。

[0043] 幅25mm×長さ100mm×厚さ1.5mmのアルミニウム板を2枚用意し、図1に示すように、各アルミニウムの端部接着領域（幅25mm×長さ12.5mm、面積：312.5mm²）に、上記の各ポリオルガノシロキサン組成物（それぞれ、24時間、72時間、120時間および144時間攪拌したもの、）から成る接着剤を塗布し、2枚のアルミニウム板の間にその接着剤を挟んだ状態にて焼成を行った。各接着剤には、スペーサとして平均粒径約200μmのガラスビーズを用いた。このため、接着剤層の厚さは、一律、約200μmになった。

[0044] 焼成は、昇温速度10°C/minにて80°Cまで昇温し、80°Cにて6時間保持した後、上記昇温速度にて105°Cまで昇温し、105°Cにて12時間保持した後、上記昇温速度にて180°Cまで昇温し、180°Cにて12時間保持し、その後自然冷却した。冷却後の試験片は、その両端（端部の幅25mm×長さ50mmの領域）を固定し、株式会社エー・アンド・デイ社製RTCテンシロン万能試験機RTC250Aを用いて、JISK6251に従って、反対方向に、引張速度は5mm/minにて引っ張った。以後、接着性能評価時の引張速度は、全て同一速度とした。

[0045] 図2および図3に、各ポリオルガノシロキサン組成物の900~950cm⁻¹付近にあるTi-O-Si結合および当該組成物の各硬化体の接着強度を、それぞれ示す。

[0046] 図2に示すように、短時間の攪拌の段階でサンプリングした透明度の高いポリオルガノシロキサン組成物にはTi-O-Si結合を示すピークが認め

られたが、より長時間攪拌した段階でサンプリングした白濁状のポリオルガノシロキサン組成物にはTi-O-Si結合を示すピークが認められなかった。また、図3に示すように、Ti-O-Si結合を持つポリオルガノシロキサン組成物を硬化させた硬化体は、同結合のないポリオルガノシロキサン組成物を硬化させた硬化体に比べて、接着強度が高かった。この結果から、硬化体の接着強度は、硬化前のポリオルガノシロキサン組成物にTi-O-Si結合が多いことに起因する可能性があると考えられる。

[0047] (実験2：ポリオルガノシロキサンのM_wの検討)

M_w = 590、1000 (信越化学工業株式会社製)、2000~3500 (Gelest社製)、3000 (信越化学工業株式会社製) および4200 (Alfa Aesar社製) の5種のPDMSおよびTTIPを用いて、24時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。攪拌時間以外の作製条件は、実験1と同一とした。次に、合計5種類のポリオルガノシロキサン組成物を、実験1と同様の条件にて2枚のアルミニウム板の間に接着剤として塗布し、焼成した。

[0048] 図4に、各ポリオルガノシロキサン組成物の硬化体の接着強度を示す。

[0049] 図4に示すように、用いたPDMSのM_wが1000以下で特に接着強度が大きく、M_wが1000を超えるとM_wの増大に伴い接着強度が低下する結果が得られた。PDMSのM_wが増大すると、ポリオルガノシロキサン組成物を硬化するとき、硬化しにくくなる傾向がある。この結果から、硬化体の接着強度の高さは、PDMSのM_wが小さく硬化しやすいことに依存すると考えられる。

[0050] (実験3：被着体選択性の検討)

「その1」

M_w = 590のPDMSおよびTTIPを用いて、24時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。その他の作製条件は、実験1と同一とした。ポリオルガノシロキサン組成物を、実験1と同様の条件にて2枚のガラス板、2枚の鉄板、2枚のSUS板、2枚のTi板および2

枚のCu板の各間に接着剤として塗布し、焼成した。被着体であるガラス板、鉄板、SUS板、Ti板およびCu板には、実験1で使用したアルミニウム板と同じ形態のものを用いた。このようにして作製した試験片を各種被着体毎に5個用意した（それぞれ、Sample 1～5という）。

[0051] [表1]

	ガラス基板	Fe板	SUS板	Ti板	Cu板
Sample 1	○	×	1.36	0.776	1.13
Sample 2	○	×	×	1.28	0.563
Sample 3	○	×	1.07	0.757	×
Sample 4	○	1.29	1.4	1.55	×
Sample 5	○	0.544	0.615	1.17	1.11
平均		0.917	1.111	1.107	0.934

(N/mm²)

[0052] 表1に、各種被着体を用いた試験片の引張せん断試験結果を示す。表1中、丸は、強度測定前に基板が破壊して測定できなかったことを意味する。また、バツは、強度試験前に、硬化体と基板との界面で剥離し、接着強度の測定ができなかったことを意味する。また、表中の数値の単位は、N/mm²である。

[0053] 表1に示すように、ポリオルガノシロキサン組成物からなる接着剤は、ガラス板に対しては、極めて大きな接着強度を示し、当該組成物の硬化体が破壊あるいはその硬化体とガラス板との界面で剥離するより前に、ガラス板自身が破壊した。なお、2枚のガラス板の間に接着剤を塗布して焼成後に、光の透過率を株式会社島津製作所製UV-2100を用いてUV-Visにより測定した結果、透過率100%であった。また、Ti板およびSUS板については、当該組成物からなる接着剤は、有効に機能したが、Fe板およびCu板については、強度試験前に、2もしくは3個の試験片にて硬化体と各種基板との界面で剥離する現象がみられ、十分な接着機能を奏しないことがわかった。

[0054] 「その2」

次に、鉄板とCu板については、各接着面の表面に存在する酸化被膜を除

去する目的で、エンスアシッド5%溶液を用いて表面処理を施した。かかる表面処理後の鉄板およびCu板に加え、先に用いたガラス板、SUS板およびTi板と、新たにAl板の合計6種類の被着体の接着強度試験を行った。ポリオルガノシロキサン組成物の作製条件、接着剤の塗布および焼成条件は、「その1」と同一とした。試験片の数は、各種被着体毎に3個用意した（それぞれ、Sample 1~3という）。

[0055] [表2]

	ガラス基板	Al板	Fe板	SUS板	Ti板	Cu板
Sample 1	○	1.49	0.857	1.227	1.167	1.19
Sample 2	○	1.4	1.07	1.364	1.282	1.356
Sample 3	○	1.52	1.187	1.404	1.548	1.587
平均		1.47	1.038	1.332	1.332	1.378

(MPa)

表2および図5に、各種被着体を用いた試験片の引張せん断試験結果を示す。表2中、丸は、強度測定前に基板が破壊して測定できなかったことを意味する。表中の数値の単位は、MPaである。

[0056] 表2に示すように、ポリオルガノシロキサン組成物からなる接着剤は、ガラス板に対しては、極めて大きな接着強度を示し、当該組成物の硬化体が破壊あるいはその硬化体とガラス板との界面で剥離するより前に、ガラス板自身が破壊した。表2および図5に示すように、酸化被膜除去後の鉄板およびCu板に対しては、表1に示す接着強度試験とは異なり、高い強度が認められ、このポリオルガノシロキサン組成物を用いた接着剤は、試験に供した全ての金属について高い接着性能を持つことが確認できた。

[0057] (実験4：有機基板に対する接着性の検討)

「その1」

Mw=590のPDMSおよびTTIPを用いて、24時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。その他の作製条件は、実験1と同一とした。ポリオルガノシロキサン組成物を、実験1と同様の条件にて2枚のエポキシ板、2枚PEEK板、2枚のPC板、2枚のPOM板および2枚のPP板の各間に接着剤として塗布した。接着剤の硬化条件（加熱

条件)は、各基板の耐熱性の違いを考慮し変えた。具体的には、エポキシ板およびPEEK板の場合には、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 80°C まで昇温し、 80°C にて6時間保持した後、上記昇温速度にて 105°C まで昇温し、 105°C にて12時間保持した後、上記昇温速度にて 150°C まで昇温し、 150°C にて12時間保持し、その後自然冷却した。一方、PC板、POM板およびPP板の場合には、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 80°C まで昇温し、 80°C にて6時間保持した後、上記昇温速度にて 120°C まで昇温し、 120°C にて72時間保持し、その後自然冷却した。被着体である上記各基板には、実験1で使用したアルミニウム板と同じ形態のものを用いた。このようにして作製した試験片を各種被着体毎に2個用意した(それぞれ、Sample 1および2という)。

[0058] [表3]

	エポキシ板	PEEK板	PC板	POM板	PP板
Sample 1	○	○	○	×	×
Sample 2	○	○	○	×	×

[0059] 表3に、各種被着体を用いた試験片の引張試験結果を示す。表3中、丸は、接着強度が大きかったことを意味する。また、バツは、接着しなかったことを意味する。

[0060] 表3に示すように、ポリオルガノシロキサン組成物からなる接着剤は、エポキシ板、PEEK板およびPC板に対しては、極めて大きな接着強度を示したが、POM板およびPP板に対しては、接着性を示さなかった。この結果から、この接着剤は、樹脂板に対しても被着体選択性があると考えられる。

[0061] 「その2」

上記「その1」と同様の条件でポリオルガノシロキサン組成物を作製し、その他の作製条件は、実験1と同一とした。ポリオルガノシロキサン組成物を、実験1と同様の条件にて2枚のポリエーテルエーテルケトン樹脂板(PEEK板と称する)、2枚のポリプロピレン樹脂板(PP板と称する)、2

枚のポリ塩化ビニル樹脂板（PVC板と称する）、2枚の亚克力板（PMMA板と称する）の各間に接着剤として塗布した。また、接着面へのコロナ処理の効果を調べるため、各板の接着面にコロナ処理を行ってから接着剤の塗布を行うサンプルも用意した。コロナ処理は、火炎を被着体の接着面から約5mm離して照射して10秒間維持することにより行った。コロナ処理の有無を問わず、接着剤の硬化条件（加熱条件）は同一条件とし、各基板の耐熱性の違いを考慮し、PEEK板の場合には、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 80°C まで昇温し、 80°C にて6時間保持した後、上記昇温速度にて 105°C まで昇温し、 105°C にて12時間保持した後、上記昇温速度にて 150°C まで昇温し、 150°C にて12時間保持し、その後自然冷却した。PP板の場合には、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 80°C まで昇温し、 80°C にて6時間保持した後、上記昇温速度にて 120°C まで昇温し、 120°C にて72時間保持し、その後自然冷却した。PVC板およびPMMA板の場合には、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 60°C まで昇温し、 60°C にて168時間保持し、その後自然冷却した。被着体である上記各基板には、実験1で使用したアルミニウム板と同じ形態のものを用いた。このようにして作製した試験片を各種被着体毎に3個用意した（それぞれ、Sample 1~3という）。

[0062] 図6に、各種被着体を用いた試験片の引張試験結果を示す。図6では、コロナ処理を行わなかった試験片を「PEEK 1」のように材料の名称の最後に「1」を付し、コロナ処理を行った試験片を「PEEK 2」のように材料の名称の最後に「2」を付している。

[0063] 図6に示すように、ポリオルガノシロキサン組成物からなる接着剤は、試験に供した被着体の中で、PEEK板に対して最も大きな接着強度を示した。また、いずれの被着体の場合にも、コロナ処理を行った方が高い接着強度が認められた。

[0064] （実験5：熱安定性の検討）

Mw=590のPDMSおよびTTIPを用いて、24時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。その他の作製条件は、実

験1と同一とした。比較として、市販の有機系接着剤コニシ株式会社製ボン
ドロンアルファE x t r aも用意した。ポリオルガノシロキサン組成物か
ら成る接着剤と市販の有機系接着剤を、それぞれ、株式会社R i g a k u社
製T h e r m o p l u s T G - 8 1 2 0を用いて昇温速度5°C/minに
て昇温し、熱的安定性を調べた。

[0065] 図7および図8に、ポリオルガノシロキサン組成物から成る接着剤と市販
の有機系接着剤の各T G - D T Aグラフを、それぞれ示す。

[0066] 図7および図8を比較して明らかのように、市販の有機系接着剤の場合に
は、約80°Cから質量減少が見られ、300°Cまで昇温した時点での質量減
少は約100%であり、接着剤の熱的安定性が低かったのに対して、ポリオ
ルガノシロキサン組成物から成る接着剤の場合には、約80°Cから質量減少
が見られるものの、300°Cに昇温した時点での質量減少は約30%であっ
た。このため、180°Cでも高い接着強度が期待できる結果が得られた。

[0067] 次に、 $M_w = 590$ のPDMSおよびTTIPを、モル比にてTTIP/
PDMS = 2として、24時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン
組成物を作製した。その他の作製条件は、実験1と同一とした。その後、当
該組成物を実験1で用いた2枚のアルミニウム板2組に挟み、かつそこに、
平均径25 μ mのアルミニウムワイヤーをそれぞれ介在させて、実験1と同
じ条件で焼成した。これによって、接着剤層の厚さが約25 μ mの硬化体を
有する試験片を作製した。上記条件で作製した複数の試験片を250°Cの雰
囲気下に長時間保持し、所定時間経過後に取り出し、接着強度を調べた。

[0068] 図9は、250°Cに保持した時間と接着強度の関係を示すグラフである。

[0069] 図9に示すように、各時間当たり2個の試験片の接着強度をみると、各試
験片は、6日(144時間)経過までにその接着強度を緩やかに低下させて
いるものの、約1MPaという高い接着強度を維持していた。

[0070] (実験6：加熱冷却サイクルの検討)

実験5と同じ作製条件で用意した試験片に対して、100°Cから-196
°Cへの冷却を行い、再び100°Cに加熱するサイクルを繰り返した際の接着

強度の変化を調べた。

[0071] 図10は、加熱冷却サイクルの回数と接着強度の関係を示すグラフである。

[0072] 図10に示すように、各時間当たり3個の試験片の接着強度をみると、各試験片は、10サイクル経過までにその接着強度を緩やかに低下させているものの、約1MPaという高い接着強度を維持しており、加熱冷却の繰り返しにも十分耐えられる強度を保持していた。

[0073] また、硬化体の両側にあるアルミニウム板の一枚をエポキシ樹脂板およびセラミックス板（アルミナ板、以後同じ。）に変え、加熱冷却サイクルを実施したときの異種基板間の接着強度も調べた。その結果、図10と同様に10サイクルの加熱冷却を繰り返した後であっても、基板間の剥離は認められなかった。

[0074] （実験7：接着剤層の厚さの検討）

「その1」

Mw=590のPDMSおよびTTIPを用いて、24時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。その他の作製条件は、実験1と同一とした。当該ポリオルガノシロキサン組成物を、実験1で用いた2枚のアルミニウム板2組に挟み、かつそこに、平均粒径約200 μ mのガラスビーズおよび平均径25 μ mのアルミニウムワイヤーをそれぞれ介在させて、実験1と同じ条件で焼成した。これによって、接着剤層の厚さが約200 μ mの硬化体と約25 μ mの硬化体を作製できた。その後、焼成した2組の試験片は、実験1と同じ条件にて引張せん断試験に供した。

[0075] 図11に、各試験片における各硬化体の接着強度を示す。図11に示すように、接着剤層の厚さが薄い方が、接着強度が高い結果となった。

[0076] 「その2」

また、上記「その1」で用いた平均径25 μ mのアルミニウムワイヤーを1本、および2、4、8本をそれぞれ重ねて、合計4種類のアルミニウムワイヤーの束を用意して、2枚のアルミニウム板の間にそれぞれ介在させて2

5 μm 、50 μm 、100 μm および200 μm の隙間を設け、そこに、「その1」と同一のポリオルガノシロキサン組成物を供給して実験1と同じ条件で焼成した。かかる条件にて、接着剤層の厚さが約25~200 μm の各種硬化体を各3個作製した。その後、4種、各3個ずつの試験片は、実験1と同じ条件にて引張せん断試験に供した。

[0077] 図12に、各試験片における各硬化体の接着強度を示す。図12に示すように、「その1」の再現性を確認でき、接着剤層の厚さが薄い方が、接着強度が高い結果が得られた。

[0078] (実験8：チタニウムアルコキシドの種類の違いによる接着強度の検討)

チタニウムアルコキシドとして、先に用いてきたTTIPに加え、チタニウムテトラ-*n*-プロポキシド (Titanium tetra normal propoxide: TTnP、関東化学株式会社製)、チタニウムテトラ-*n*-ブトキシド (Titanium tetra normal butoxide: TTnB、関東化学株式会社製)、チタニウムテトライソブトキシド (Titanium tetra isobutoxide: TTIB、Alfa Aesar社製) およびチタニウムテトラ-*ter*-ブトキシド (Titanium tetra tertbutoxide: TTtB、Aldrich社製) を用いて、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。作製条件は、各チタニウムアルコキシドをPDMS 1モルに対して2モルとし、24時間の攪拌処理を行い、それら以外については、原則として実験1と同一の条件とした。ただし、PDMS-TTIB系については、ポリオルガノシロキサン組成物の乾燥が多少不十分であったため、180°Cにおける焼成時間を24時間とした。

[0079] 図13に、各ポリオルガノシロキサン組成物の硬化体の接着強度を示す。

[0080] 図13に示すように、TTIP以外のチタニウムアルコキシドでも、1MPaを超える接着強度を有する硬化体を得られることがわかった。特に、TTtBは、TTIPと同等の接着強度を発現できるチタニウムアルコキシドであることがわかった。

[0081] (実験9: TTIP/PDMSモル比による接着強度の検討)

チタニウムアルコキシドとしてTTIPを用いたPDMS-TTIP系において、TTIP/PDMSモル比を0.5~3.0に変化させたポリオルガノシロキサン組成物を作製した。攪拌時間は24時間とし、用いたPDMSおよびTTIP、その他の条件は、実験1と同一とした。

[0082] 図14に、各ポリオルガノシロキサン組成物のTTIP/PDMSモル比と接着強度との関係を示す。

[0083] 図14に示すように、TTIP/PDMSモル比=1のポリオルガノシロキサン組成物を用いた場合に、最も高い接着強度が認められた。また、TTIP/PDMSモル比=2のポリオルガノシロキサン組成物を用いた場合には、TTIP/PDMSモル比=1の場合に比べて接着強度が低いものの、安定して高い接着強度が認められた。ポリオルガノシロキサン組成物を塗布する作業面では、TTIP/PDMSモル比=2の方が容易であった。これは、TTIP/PDMSモル比が小さいほど粘度が高く、接着剤の塗布が難しくなることに起因するものと考えられる。

[0084] 次に、チタニウムアルコキシドに代えて、アルミニウムアルコキシドを用いた系の実験結果について説明する。

[0085] 2. 両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサン-アルミニウムアルコキシド系

(実験10: Al-O-Si結合の検討)

乾燥窒素ガスを流して空気を乾燥窒素ガスで置換した状態のグローブボックス内にて、蓋付きガラス容器(容量: 50mlのスクリー管)中に、GPCにて実測Mw590(公称400~700Mw, 以後Mw=590と呼ぶ)の両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサン(Polydimethylsiloxane: PDMS、Gelest社製、以後、両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサンを、「PDMS」という。)およびアルミニウムトリセブトキシド(Aluminum trisecbutoxide: AlsB、和光純薬工業株式会社製)を、PDMS: Als

B = 1 : 2 (モル比)) となるように入れ、そこにさらにスターラーチップを入れて、25°Cに保持されたインキュベーター内で、マグネティックスターラーを用いて288時間、攪拌処理を施した。攪拌速度は、550rpmとした。攪拌中、48時間後、72時間後、96時間後、120時間後、144時間後、168時間後、240時間後および288時間後にサンプリングし、攪拌終了後(288時間後)のサンプルとともに、各硬化体の接着強度評価用のポリオルガノシロキサン組成物とした。各ポリオルガノシロキサン組成物は、それぞれ、フーリエ変換赤外線分光分析装置(株式会社島津製作所製、IR Prestige-21、アタッチメントSmith社製Duraspill II、以後「FT-IR」という)を用いて、ボンドの特定を行った。被着体は、実験1と同一のものを用いて、接着性能評価に供する試験片の形態は前述の図1に示す形態と同一とした。

[0086] 焼成は、昇温速度10°C/minにて80°Cまで昇温し、80°Cにて6時間保持した後、上記昇温速度にて105°Cまで昇温し、105°Cにて12時間保持した後、上記昇温速度にて180°Cまで昇温し、180°Cにて12時間保持し、その後自然冷却した。冷却後の試験片は、その両端(端部の幅25mm×長さ50mmの領域)を固定し、株式会社エー・アンド・デイ社製RTCテンシロン万能試験機RTC250Aを用いて、JISK6251に従って、反対方向に、引張速度は5mm/minにて引っ張った。以後、接着性能評価時の引張速度は、全て同一速度とした。

[0087] 図15および図16に、各ポリオルガノシロキサン組成物の1000cm⁻¹付近にあるAl-O-Si結合および当該組成物の各硬化体の接着強度を、それぞれ示す。

[0088] 図15に示すように、攪拌時間によるAl-O-Si結合を示すピークの大きな変化は認められなかった。このことから、Al-O-Si結合は、Ti-O-Si結合と比較して安定であると考えられる。また、図16に示すように、攪拌時間が48~288時間の条件で作製したポリオルガノシロキサン組成物の硬化体は、いずれも3MPaに達する高い接着強度を有してい

た。

[0089] (実験11: ポリオルガノシロキサン M_w の検討)

$M_w=590$ 、 1000 (信越化学工業株式会社製)、 $2000\sim3500$ (Gelest社製) および 3000 (信越化学工業株式会社製) の4種のPDMSおよびA1sBを用いて、72時間の攪拌処理を施し、4種のポリオルガノシロキサン組成物を作製した。攪拌時間を72時間としたのは、ポリオルガノシロキサン組成物がゲル状から溶液状態になるのに十分な時間を確保する必要からである。以後の実験においても、同様の趣旨から、攪拌時間に72時間を採用した。また、この実験では、攪拌時間以外の作製条件は、実験10と同一とした。合計4種のポリオルガノシロキサン組成物を、実験10と同様の条件にて2枚のアルミニウム板の間に接着剤として塗布し、焼成した。

[0090] 図17に、各ポリオルガノシロキサン組成物の硬化体の接着強度を示す。

[0091] 図17に示すように、PDMSの M_w が小さいほど、接着強度が大きい結果が得られた。この結果から、チタニウムアルコキシドを用いた系と同様に、硬化体の接着強度には、PDMSの M_w が小さいことが関係していると考えられる。

[0092] (実験12: 被着体選択性の検討)

$M_w=590$ のPDMSおよびA1sBを用いて、72時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。その他の作製条件は、実験10と同一とした。ポリオルガノシロキサン組成物を、実験10と同様の条件にて2枚のガラス板、2枚の鉄板、2枚のSUS板、2枚のTi板および2枚のCu板の各間に接着剤として塗布し、焼成した。被着体であるガラス板、鉄板、SUS板、Ti板およびCu板には、実験10で使用したアルミニウム板と同じ形態のものを用いた。なお、鉄板とCu板については、各接着面の表面に存在する酸化被膜を除去する目的で、エンスアシッド5%溶液を用いて表面処理を施した。このようにして作製した試験片を各種被着体毎に3個用意した (それぞれ、Sample 1~3という)。

[0093] [表4]

	ガラス基板	Al板	Fe板	SUS板	Ti板	Cu板
Sample 1	○	2.653	2.041	0.753	1.934	2.306
Sample 2	○	2.18	1.864	1.468	1.688	1.172
Sample 3	○	1.942	2.775	1.245	2.215	2.679
平均		2.258	2.227	1.155	1.946	2.052

(MPa)

[0094] 表4および図18に、各種被着体を用いた試験片の引張せん断試験結果を示す。表4中、丸は、強度測定前に基板が破壊して測定できなかったことを意味する。表中の数値の単位は、MPaである。

[0095] 表4に示すように、ポリオルガノシロキサン組成物からなる接着剤は、ガラス板に対しては、極めて大きな接着強度を示し、当該組成物の硬化体が破壊あるいはその硬化体とガラス板との界面で剥離するより前に、ガラス板自身が破壊した。表4および図18に示すように、SUS板の接着強度が比較的低いものの1MPaを超えていることから、ポリオルガノシロキサン組成物からなる接着剤は、ガラス板のみならず、試験に供した全ての金属被着体に対しても、高い接着強度を有していた。

[0096] (実験13：有機基板に対する接着性の検討)

Mw=590のPDMSおよびAlsBを用いて、72時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。その他の作製条件は、実験10と同一とした。ポリオルガノシロキサン組成物を、実験10と同様の条件にして被着体だけを変え、2枚PEEK板、2枚のPP板、2枚のPVC板および2枚のPMMA板の各間に接着剤として塗布した。また、接着面へのコロナ処理の効果を調べるため、各板の接着面にコロナ処理を行ってから接着剤の塗布を行うサンプルも用意した。コロナ処理は、火炎を被着体の接着面から約5mm離して照射して10秒間維持することにより行った。接着剤の硬化条件(加熱条件)は、実験4(「その2」)と同一条件とし、また、被着体である上記各基板には、実験10で使用したアルミニウム板と同じ形態のものを用いた。このようにして作製した試験片を各種被着体毎に各3個用意した(それぞれ、Sample1~3という)。

[0097] 図19に、各種被着体を用いた試験片の引張試験結果を示す。図19では、コロナ処理を行わなかった試験片を「PEEK1」のように材料の名称の最後に「1」を付し、コロナ処理を行った試験片を「PEEK2」のように材料の名称の最後に「2」を付している。

[0098] 図19に示すように、ポリオルガノシロキサン組成物からなる接着剤は、試験に供した被着体の中で、PEEK板に対して最も大きな接着強度を示した。また、いずれの被着体の場合にも、コロナ処理を行った方が高い接着強度が認められた。

[0099] (実験14：熱安定性の検討)

M_w = 590のPDMSおよびA1sBを、モル比にてA1sB/PDMS = 2として、72時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。その他の作製条件は、実験10と同一とした。その後、当該組成物を実験10で用いた2枚のアルミニウム板2組に挟み、かつそこに、平均径25μmのアルミニウムワイヤーをそれぞれ介在させて、実験10と同じ条件で焼成した。これによって、接着剤層の厚さが約25μmの硬化体を有する試験片を作製した。上記条件で作製した複数の試験片を250℃の雰囲気下に長時間保持し、所定時間経過後に取り出し、接着強度を調べた。

[0100] 図20は、250℃に保持した時間と接着強度の関係を示すグラフである。

[0101] 図20に示すように、各時間当たり2個の試験片の接着強度をみると、各試験片は、6日(144時間)経過までにその接着強度を低下させているものの、約1MPaという高い接着強度を維持していた。

[0102] (実験15：加熱冷却サイクルの検討)

実験14と同じ作製条件で用意した試験片に対して、100℃から-196℃への冷却を行い、再び100℃に加熱するサイクルを繰り返した際の接着強度の変化を調べた。

[0103] 図21は、加熱冷却サイクルの回数と接着強度の関係を示すグラフである。

[0104] 図21に示すように、各時間当たり3個の試験片の接着強度をみると、各試験片は、10サイクル経過までにその接着強度を緩やかに低下させているものの、約2MPaという極めて高い接着強度を維持しており、加熱冷却の繰り返しにも十分耐えられる強度を保持していた。

[0105] また、硬化体の両側にあるアルミニウム板の一枚をエポキシ樹脂板およびセラミックス板に変え、加熱冷却サイクルを実施したときの異種基板間の接着強度も調べた。その結果、図21と同様に10サイクルの加熱冷却を繰り返した後であっても、基板間の剥離は認められなかった。

[0106] (実験16：接着剤層の厚さの検討)

Mw=590のPDMSおよびAl₂O₃を用いて、72時間の攪拌処理を施し、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。その他の作製条件は、実験10と同一とした。平均径25μmのアルミニウムワイヤーを1本、および2、4、8本をそれぞれ重ねて、合計4種類のアルミニウムワイヤーの束を用意して、2枚のアルミニウム板の間にそれぞれ介在させて25μm、50μm、100μmおよび200μmの隙間を設け、その隙間に、当該ポリオルガノシロキサン組成物を供給して実験10と同じ条件で焼成した。かかる条件にて、接着剤層の厚さが約25~200μmの各種硬化体を各3個作製した。その後、4種、各3個ずつの試験片は、実験10と同じ条件にて引張せん断試験に供した。

[0107] 図22に、各試験片における各硬化体の接着強度を示す。図22に示すように、接着剤層の厚さが薄い方が、接着強度が高い結果となった。

[0108] (実験17：アルミニウムアルコキシドの種類の違いによる接着強度の検討)

アルミニウムアルコキシドとして、先に用いたAl₂O₃に加え、アルミニウムトリエトキシド(Aluminum triethoxide: AlE、和光純薬株式会社製)を用いて、ポリオルガノシロキサン組成物を作製した。作製条件は、各アルミニウムアルコキシドをPDMS 1モルに対して2モルとし、72時間の攪拌処理を行い、それら以外については、実験10

と同一の条件とした。

[0109] 図23に、各ポリオルガノシロキサン組成物の硬化体の接着強度を示す。

[0110] 図23に示すように、いずれのポリオルガノシロキサン組成物を硬化した場合でも、高い接着強度が認められた。AIEを用いた系では、接着強度のバラツキが大きいですが、これは、PDMS-AIE系のポリオルガノシロキサン組成物自体がゲル状で粘度が高く、被着体との間の接着面積に違いがあったためではないかと推測される。一方、PDMS-AIB系のポリオルガノシロキサン組成物は、流動性があり、被着体との接着面積がほぼ一定になりやすかったと推測される。接着剤としての取り扱いの容易性の観点から、AIEよりもAIBの方が良いと思われる。

[0111] (実験18：AIB/PDMSモル比による接着強度の検討)

アルミニウムアルコキシドとしてAIBを用いたPDMS-AIB系において、AIB/PDMSモル比を0.5~3.0に変化させたポリオルガノシロキサン組成物を作製した。攪拌時間は72時間とし、用いたPDMSおよびAIB、その他の条件は、実験10と同一とした。

[0112] 図24に、各ポリオルガノシロキサン組成物のAIB/PDMSモル比と接着強度との関係を示す。

[0113] 図24に示すように、AIB/PDMSモル比=2のポリオルガノシロキサン組成物を用いた場合に、最も高い接着強度が認められた。

[0114] 3. 両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサンスズアルコキシド系
(実験19：スズ化合物の種類の違いによる接着強度の検討)

乾燥窒素ガスを流して空気を乾燥窒素ガスで置換した状態のグローブボックス内にて、蓋付きガラス容器(容量：50mlのスクリー管)中に、GPCにて実測Mw590(公称400~700Mw、以後Mw=590と呼ぶ)の両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサン(Polydimethylsiloxane：PDMS、Gelest社製、以後、両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサンを、「PDMS」という。)およびスズ化合物を、それぞれ、PDMS：スズ化合物=1：2(モル比)となるよ

うに入れ、そこにさらにスターラーチップを入れて、25°Cに保持されたインキュベーター内で、マグネティックスターラを用いて攪拌処理を施した。スズ化合物としては、スズテトラターシャルブトキシド (Tin tetrabutoxide: SntB、Sigma-Aldrich社製) の他、比較として、有機スズ (Di-n-butyl dilaurytin: DBTDL、Gelest社製) およびスズ塩 (Tin di-2-ethylhexanoate: TDEH、Sigma-Aldrich社製) も用いた。攪拌速度は、550rpmとし、24時間の攪拌を行った。それ以外については、原則として実験1と同一の条件とした。

[0115] 焼成は、昇温速度10°C/minにて80°Cまで昇温し、80°Cにて6時間保持した後、上記昇温速度にて105°Cまで昇温し、105°Cにて12時間保持した後、上記昇温速度にて180°Cまで昇温し、180°Cにて12時間保持し、その後自然冷却した。冷却後の試験片は、その両端 (端部の幅25mm×長さ50mmの領域) を固定し、株式会社エー・アンド・デイ社製RTCテンシロン万能試験機RTC250Aを用いて、JISK6251に従って、反対方向に、引張速度は5mm/minにて引っ張った。以後、接着性能評価時の引張速度は、全て同一速度とした。

[0116] 図25に、スズ化合物の種類を変えた各種硬化体の接着強度を、それぞれ示す。

[0117] 図25に示すように、スズ化合物としてスズアルコキシドを用いて作製した硬化体は、有機スズあるいはスズ塩を用いて作製したものに比べて接着強度に優れており、3個の試験片の平均で1.14MPaの強度を有していた。有機スズやスズ塩を用いた場合には、焼成後に十分に乾燥・硬化していないためほとんど接着していなかった。このことから、PDMSとの混合物は、アルコキシドである必要があると推測される。

産業上の利用可能性

[0118] 本発明のポリオルガノシロキサン組成物は、例えば、低温硬化可能なシリ

コーン接着剤、シーリング剤として利用可能である。

請求の範囲

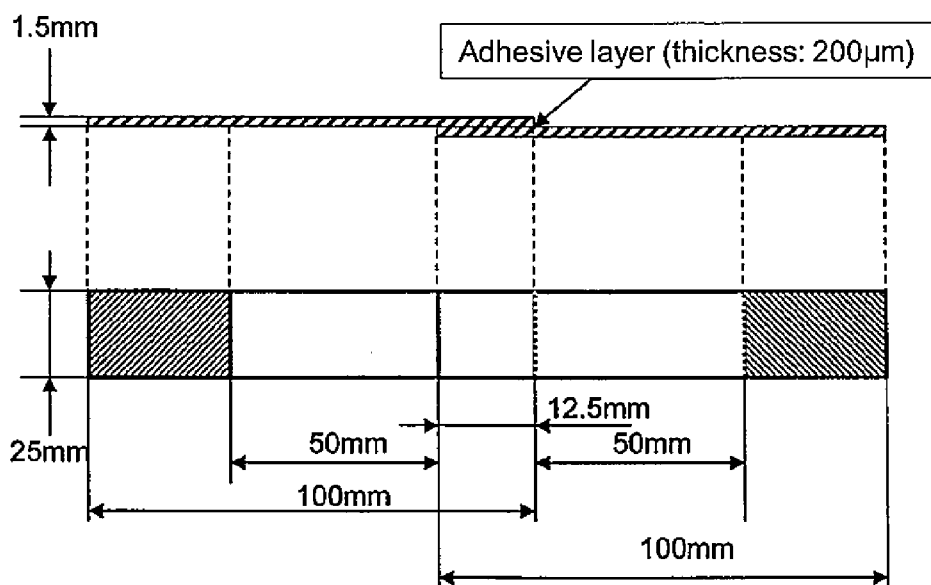
- [請求項1] (A) 1分子中の少なくとも一方の末端がシラノール変性したポリオルガノシロキサンと、
(B) 上記ポリオルガノシロキサン1モルに対し、0.5～4.0モルの金属アルコキシドと、
を含み、
上記ポリオルガノシロキサンの質量分率による分子量の平均値 (M_w) が1000以下であることを特徴とするポリオルガノシロキサン組成物。
- [請求項2] 前記金属アルコキシドの金属 (M) とシリコン (Si) との間を酸素で繋ぐM-O-Si結合を有することを特徴とする請求項1に記載のポリオルガノシロキサン組成物。
- [請求項3] 前記金属アルコキシドは、チタニウムアルコキシドあるいはアルミニウムアルコキシドであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリオルガノシロキサン組成物。
- [請求項4] 前記チタニウムアルコキシドは、チタニウムテトラプロポキシドまたはチタニウムテトラブトキシドであることを特徴とする請求項3に記載のポリオルガノシロキサン組成物。
- [請求項5] 前記アルミニウムアルコキシドは、アルミニウムトリブトキシドまたはアルミニウムトリエトキシドであることを特徴とする請求項3に記載のポリオルガノシロキサン組成物。
- [請求項6] 前記ポリオルガノシロキサンに対する前記金属アルコキシドのモル比が0.5～3.0であることを特徴とする請求項3から請求項5のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン組成物。
- [請求項7] 前記ポリオルガノシロキサンに対する前記金属アルコキシドのモル比が、特に1.0～2.0であることを特徴とする請求項6に記載のポリオルガノシロキサン組成物。
- [請求項8] 請求項1から請求項7のいずれかに1項に記載のポリオルガノシロ

キサン組成物を硬化させたポリオルガノシロキサン硬化体。

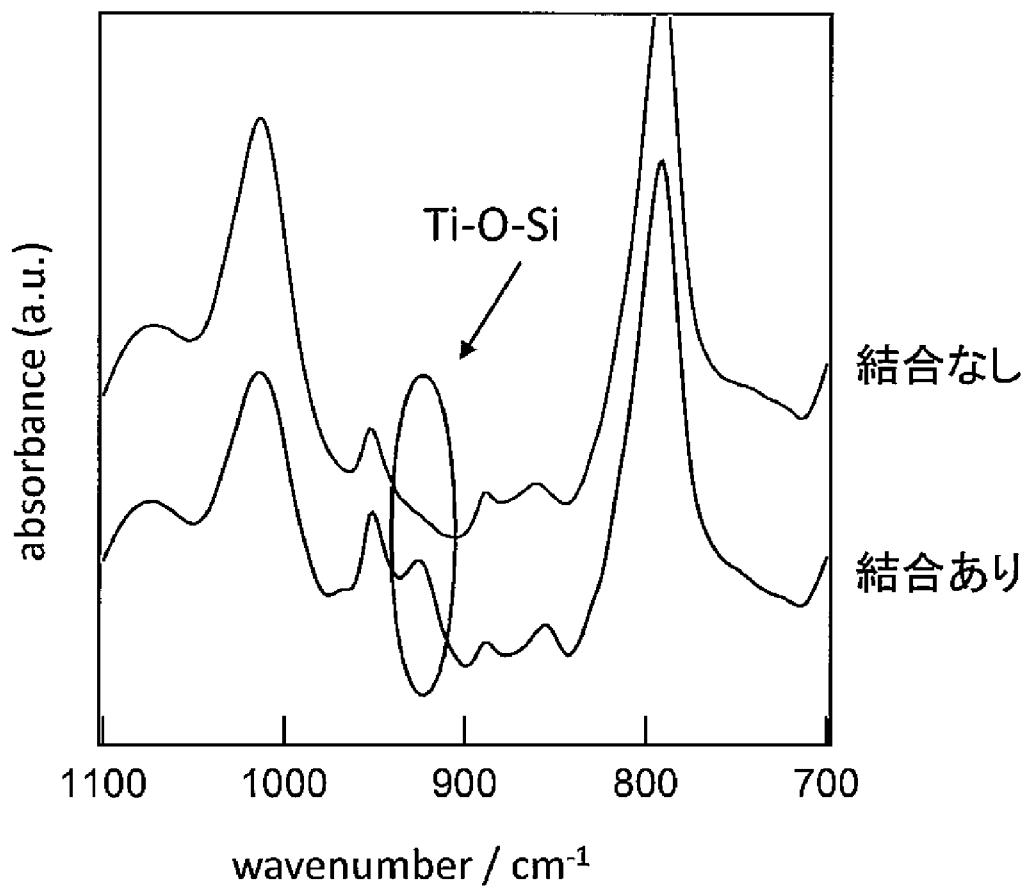
[請求項9] 1分子中の少なくとも一方の末端がシラノール変性し、質量分率による分子量の平均値（ M_w ）が1000以下のポリオルガノシロキサンと、上記ポリオルガノシロキサン1モルに対して0.5～4.0モルの金属アルコキシドとを混合してポリオルガノシロキサン組成物を製造することを特徴とするポリオルガノシロキサン組成物の製造方法。

[請求項10] 前記金属アルコキシドの金属（ M ）とシリコン（ Si ）との間を酸素で繋ぐ $M-O-Si$ 結合を有する範囲内にて、前記ポリオルガノシロキサンと前記金属アルコキシドとを攪拌する工程を含むことを特徴とする請求項9に記載のポリオルガノシロキサン組成物の製造方法。

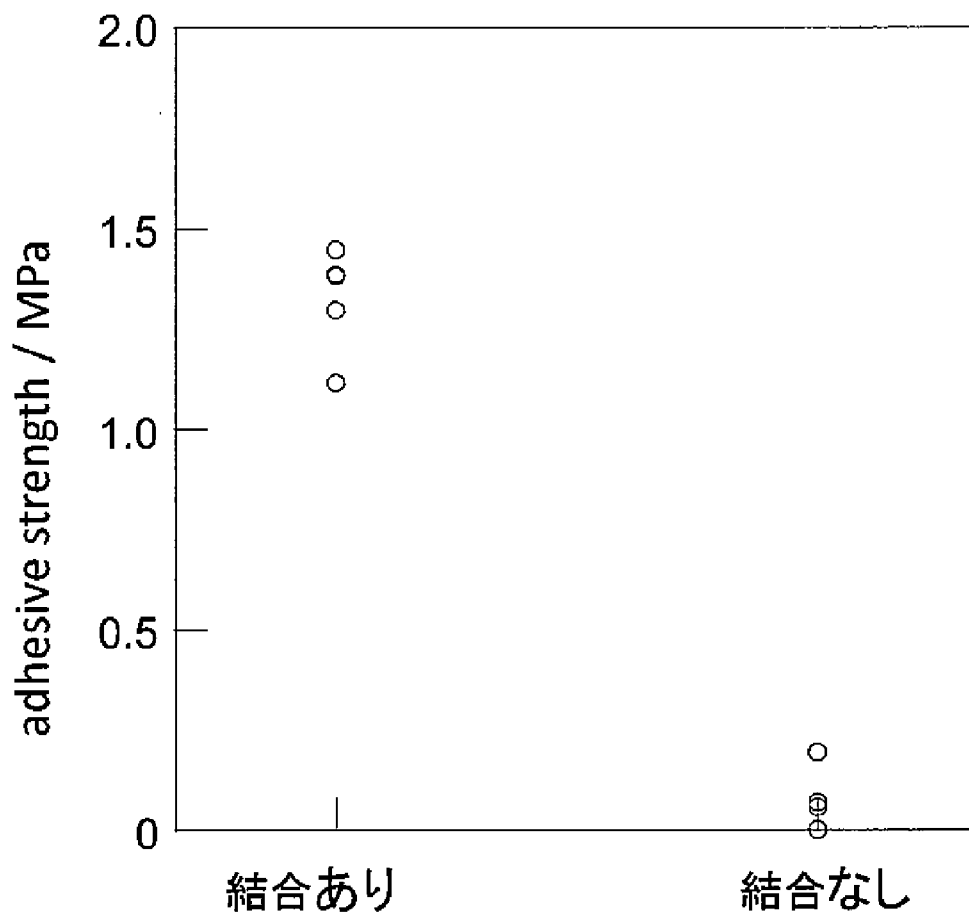
[図1]



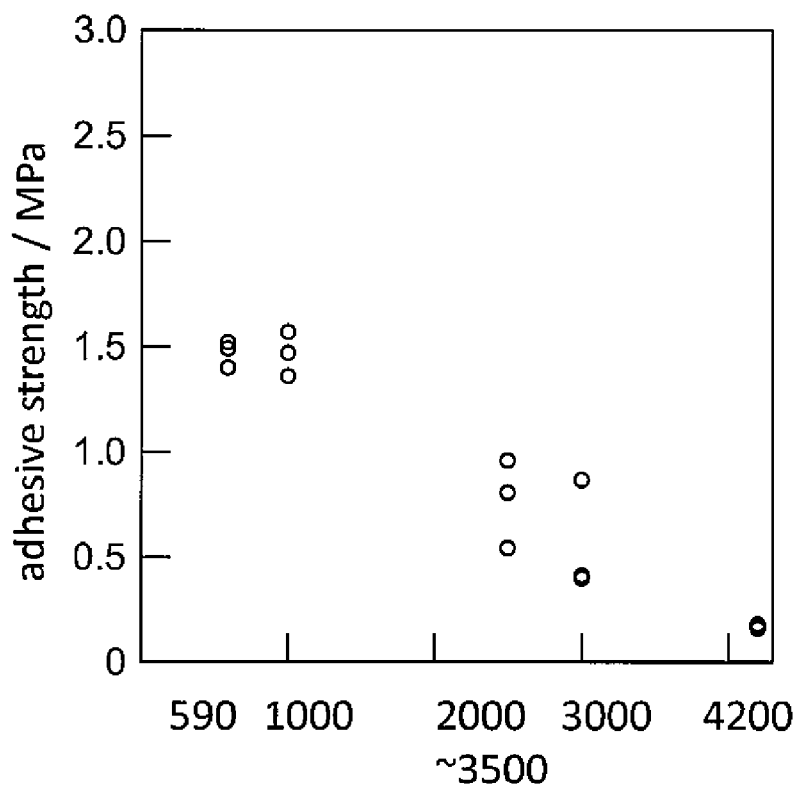
[図2]



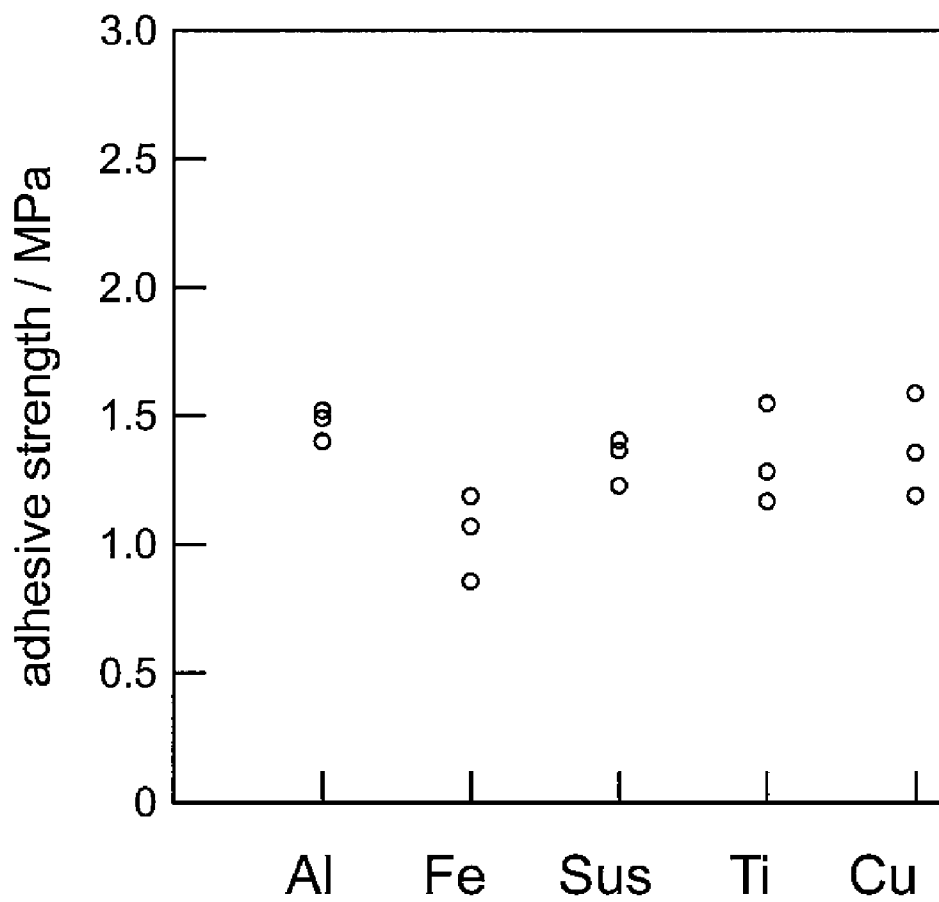
[図3]



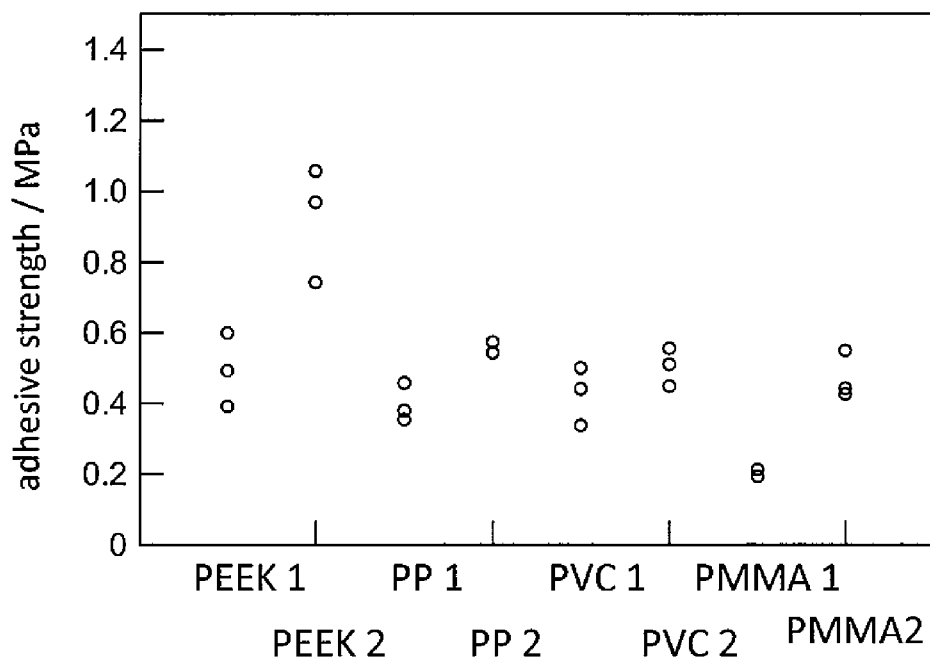
[図4]



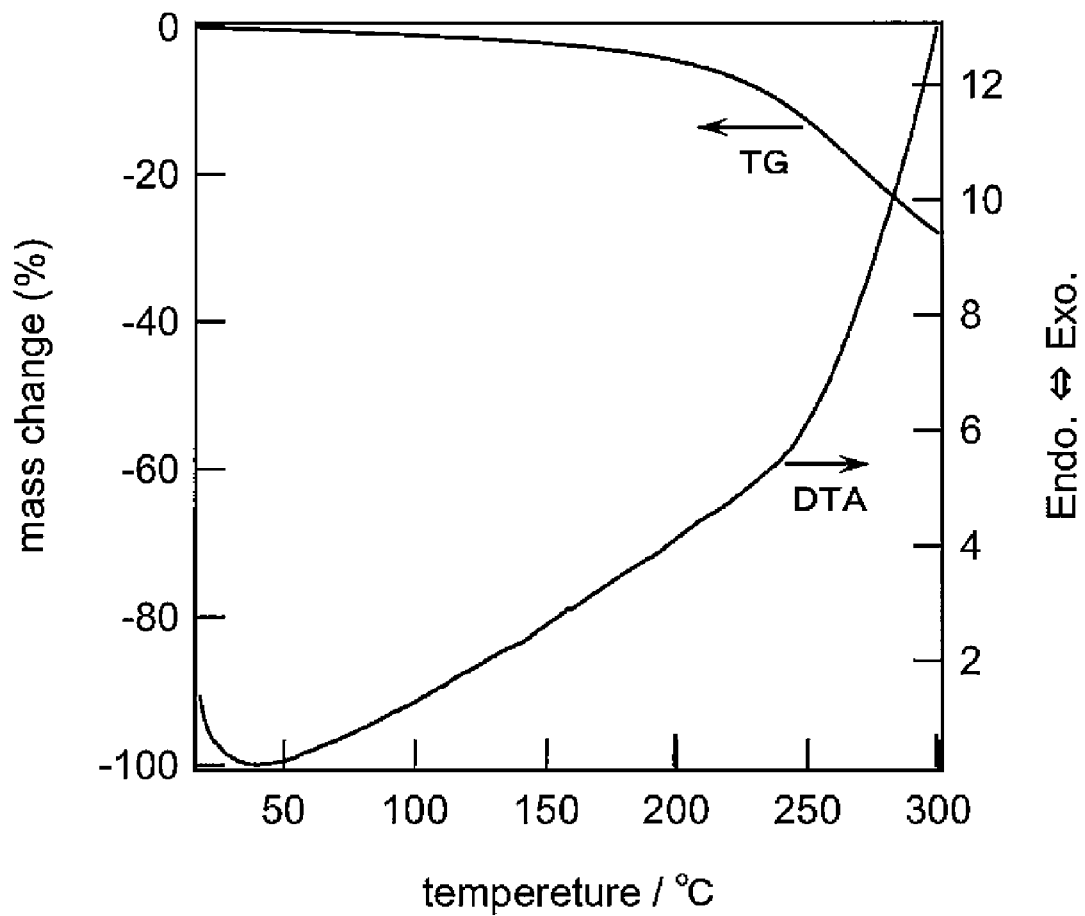
[図5]



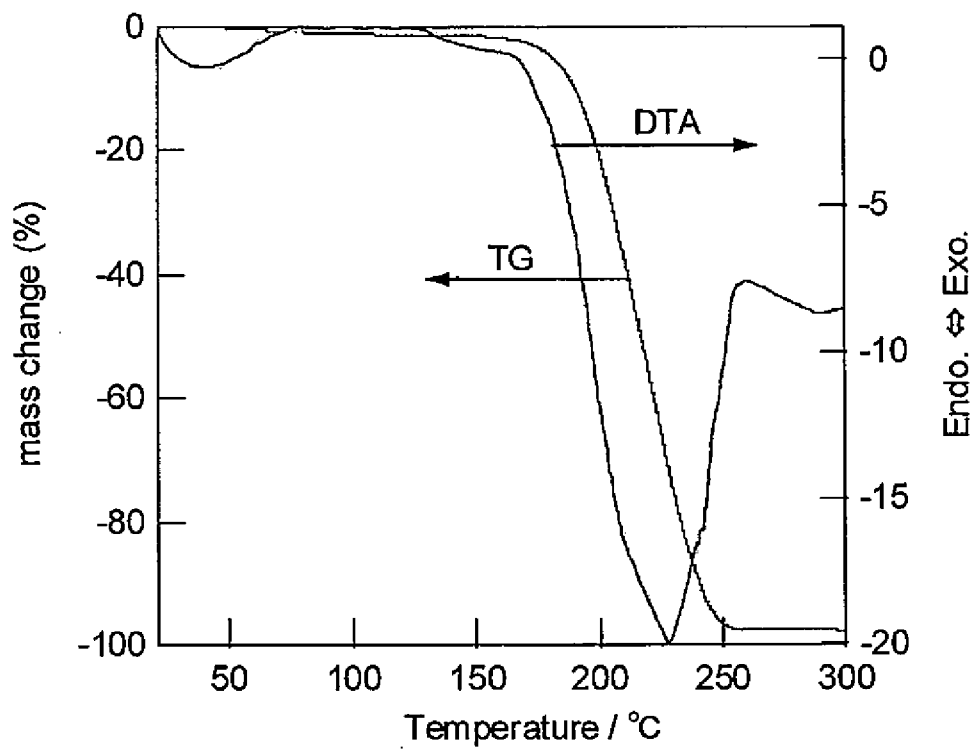
[図6]



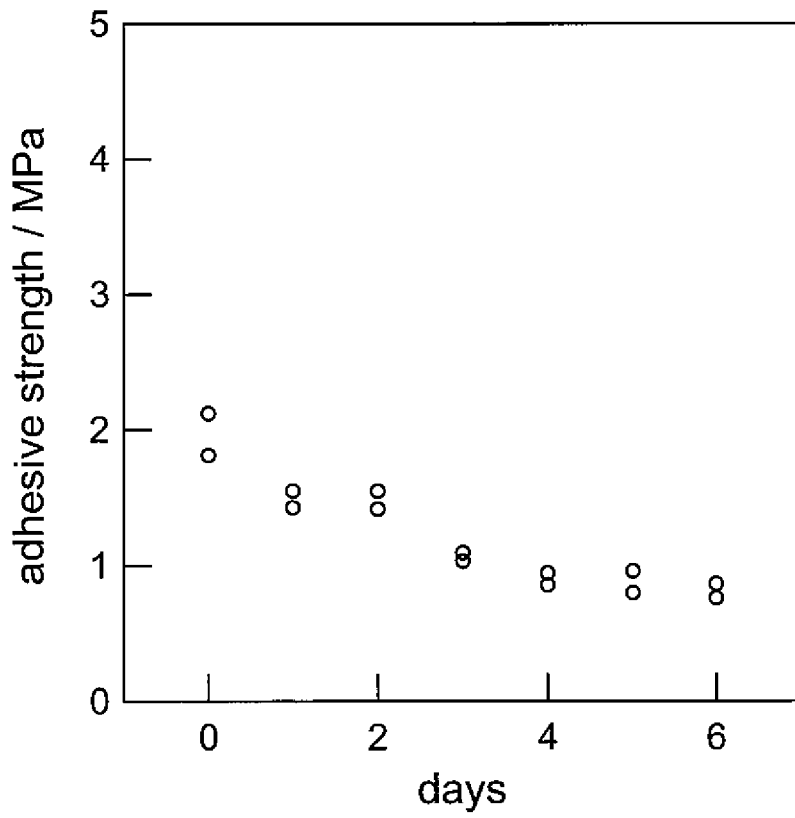
[圖7]



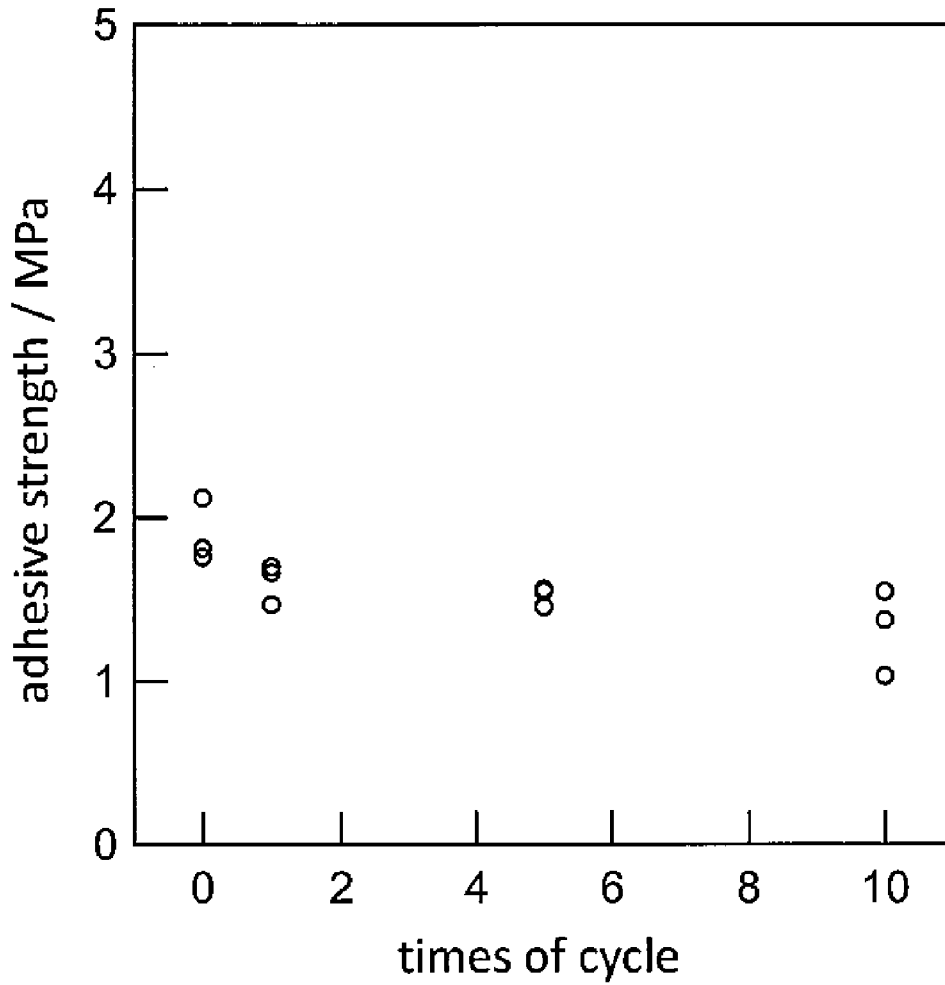
[圖8]



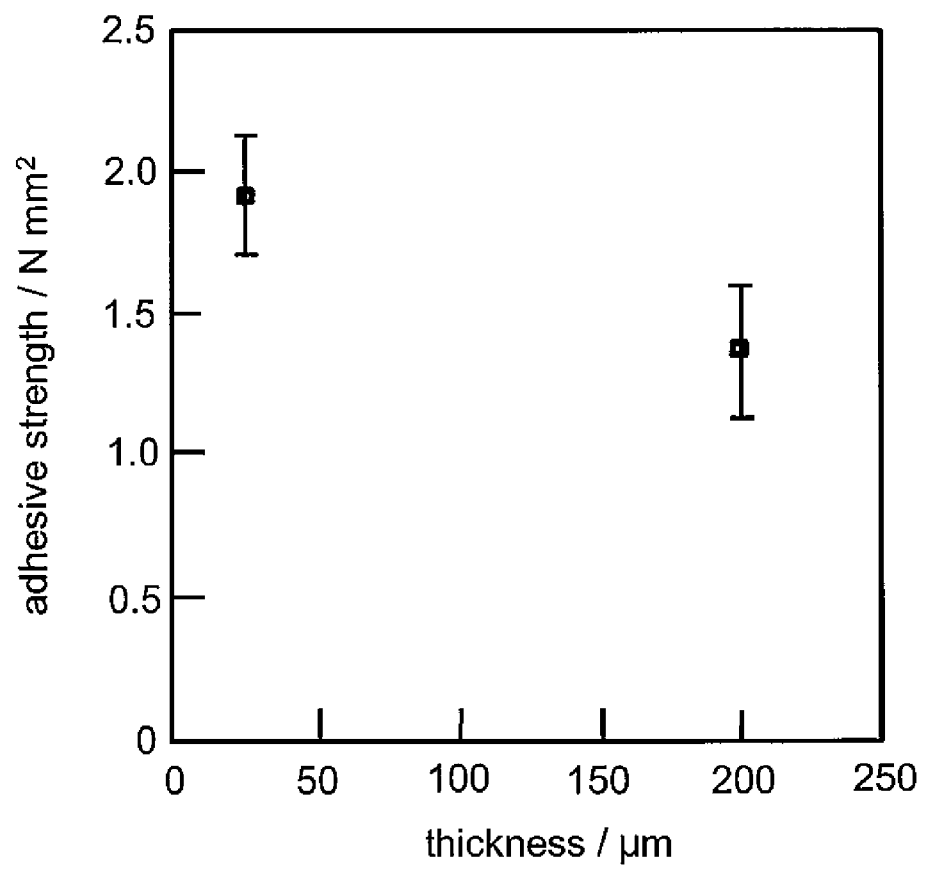
[図9]



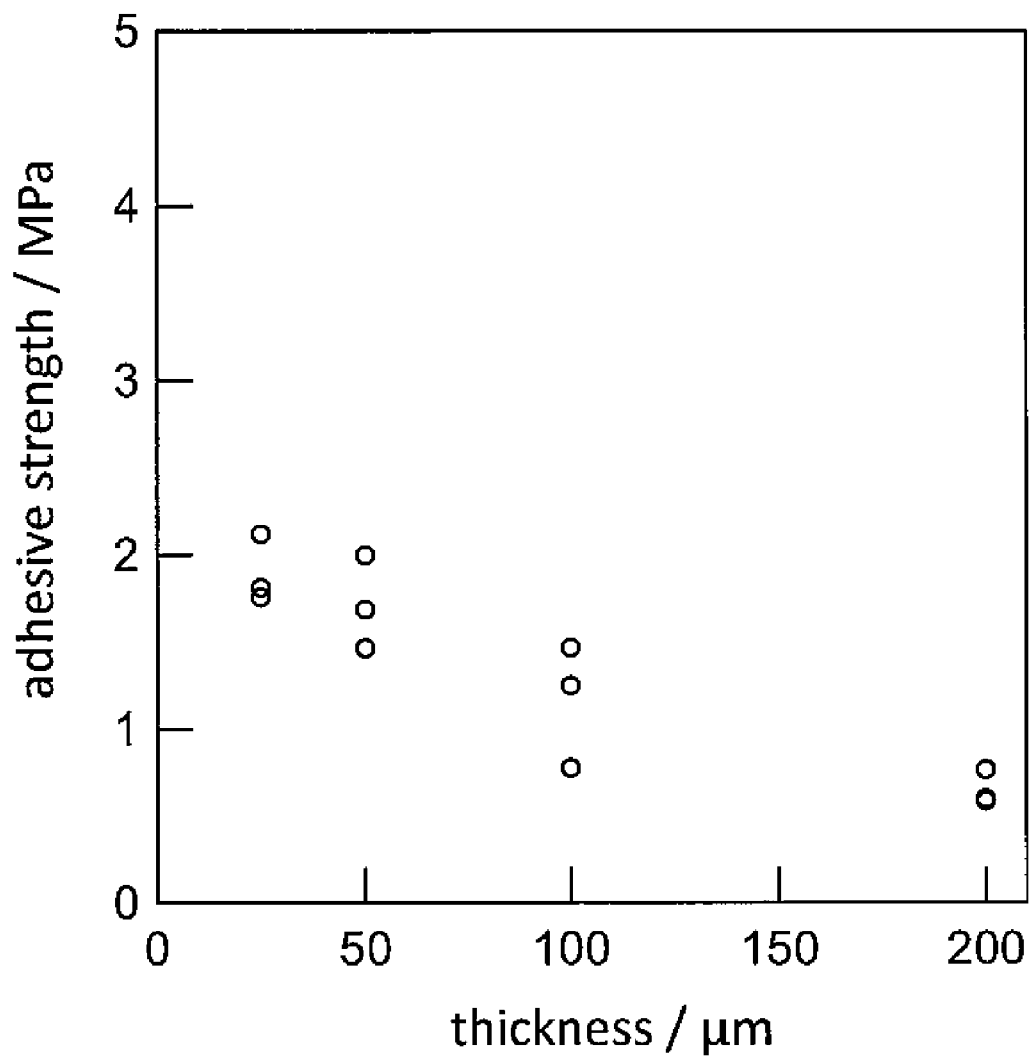
[図10]



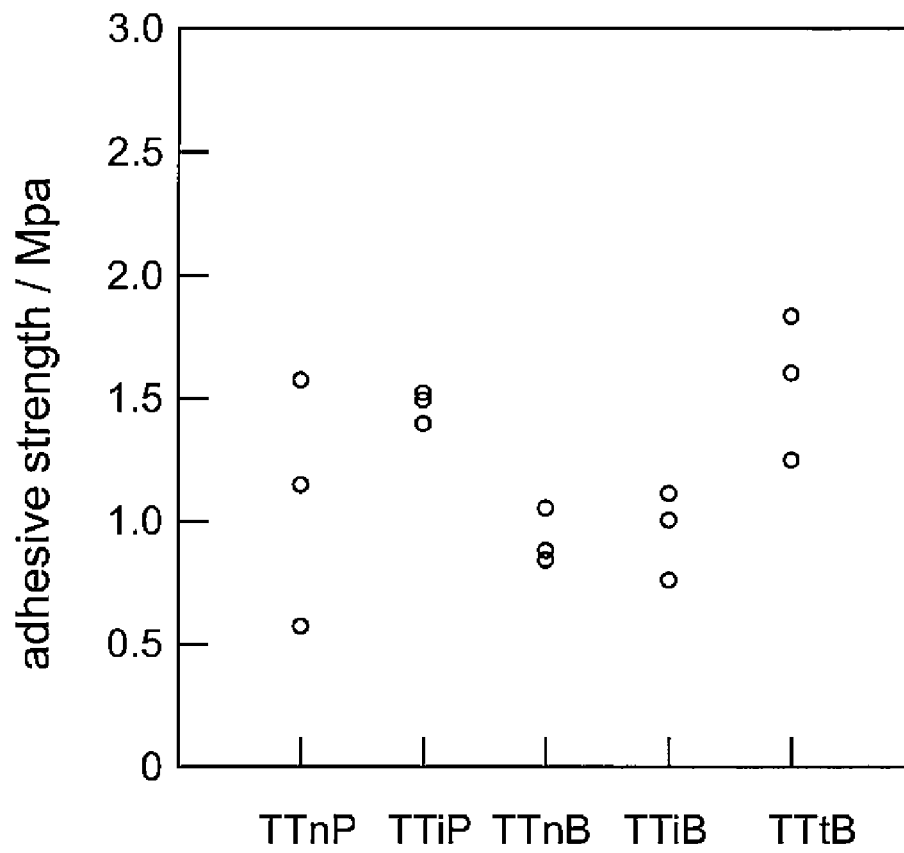
[図11]



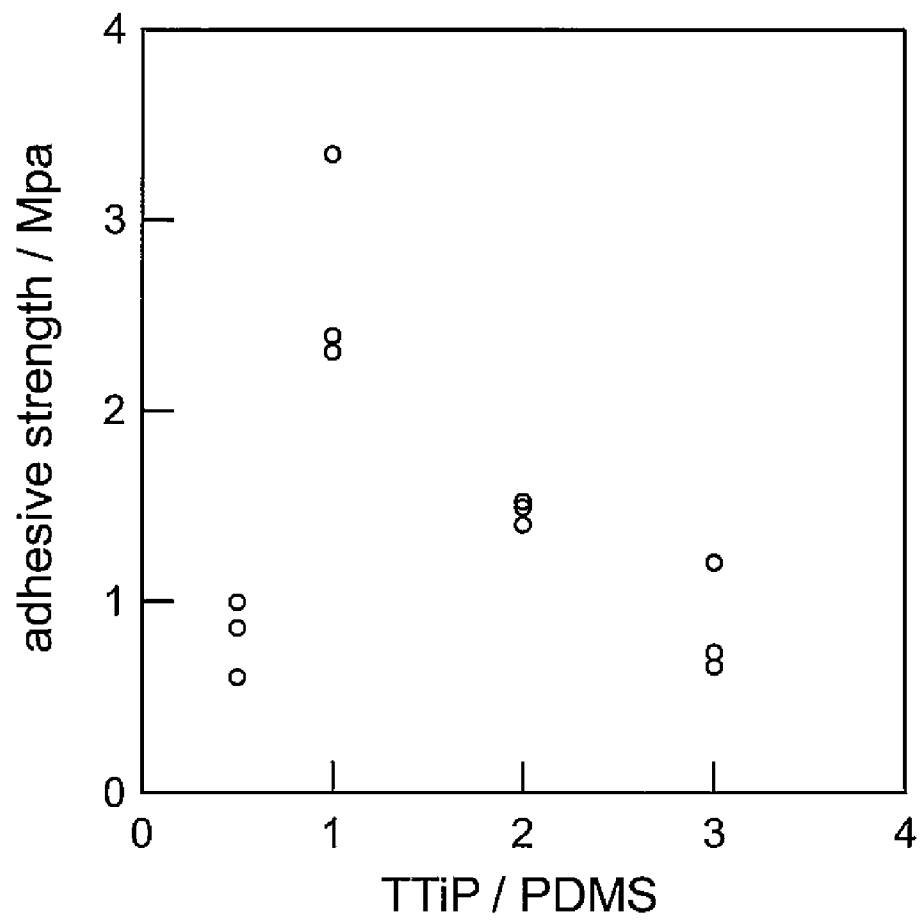
[図12]



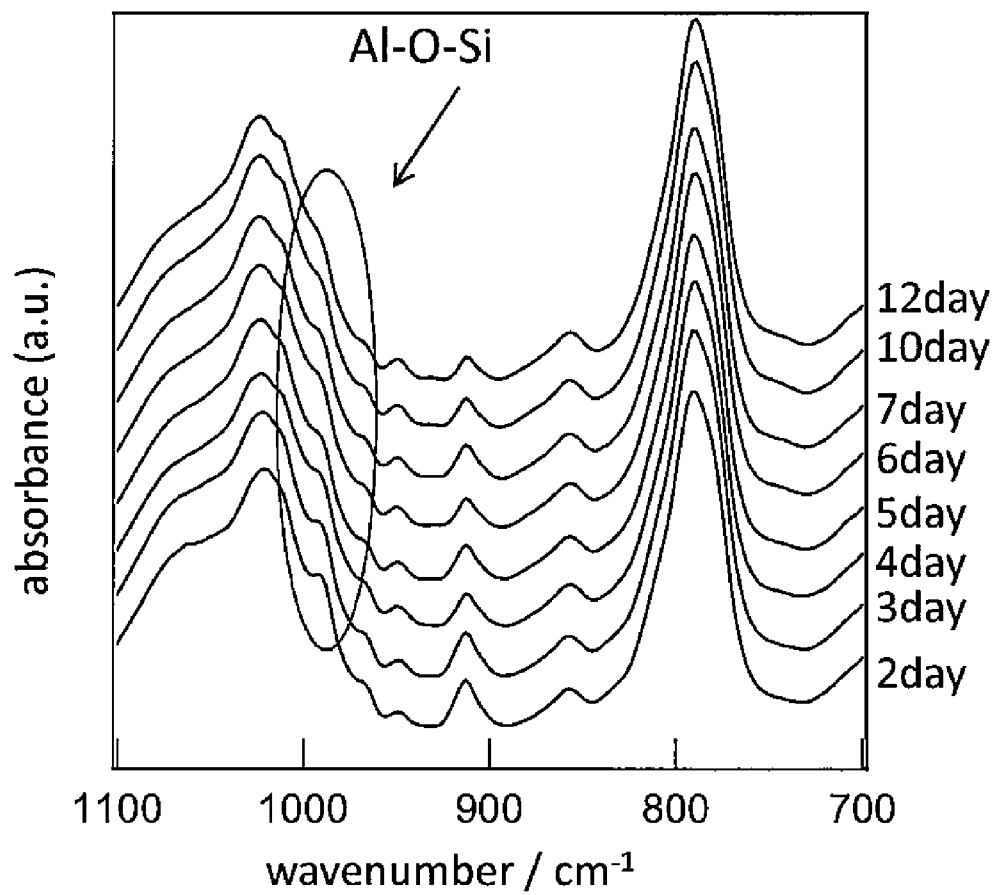
[圖13]



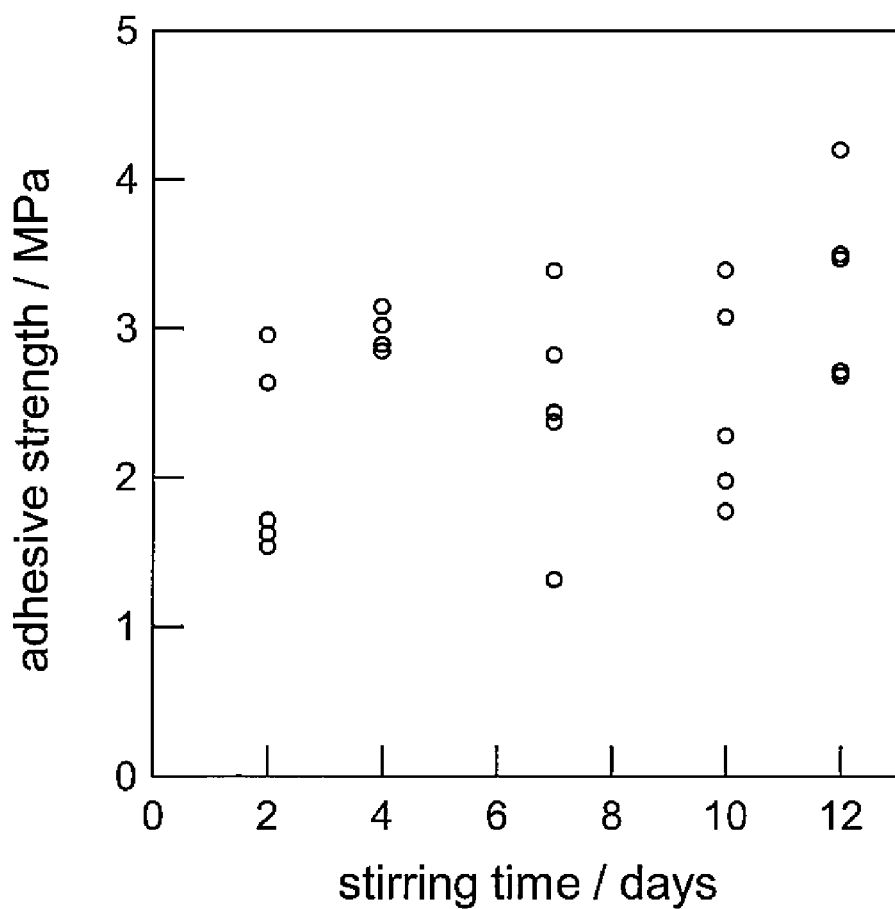
[図14]



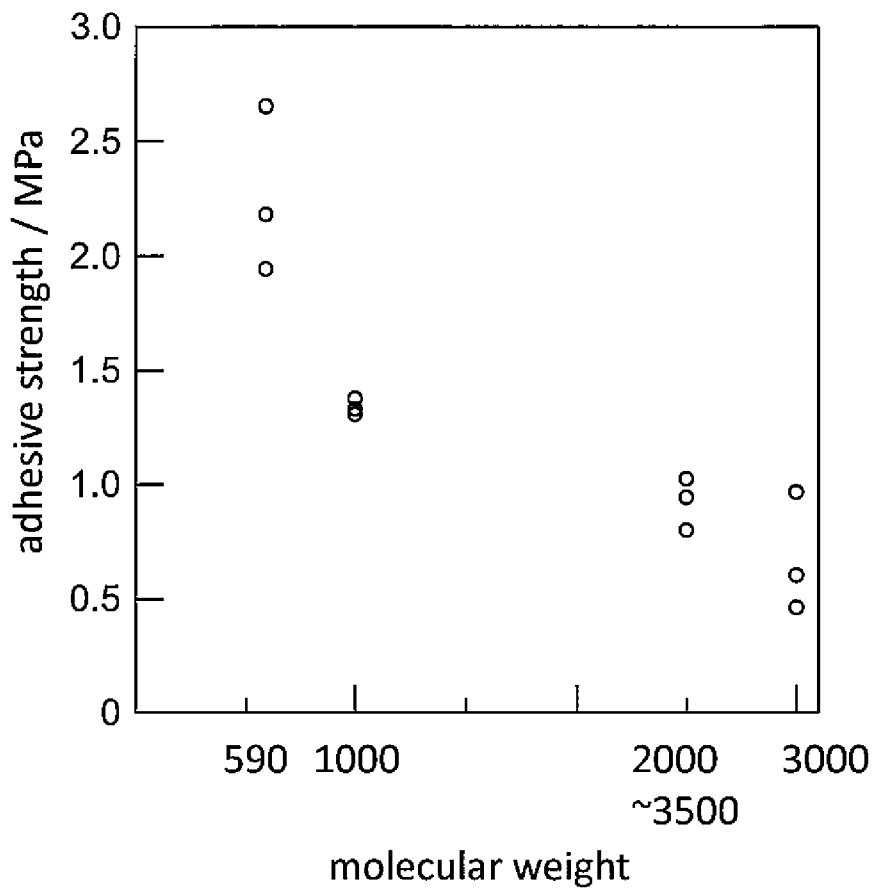
[圖15]



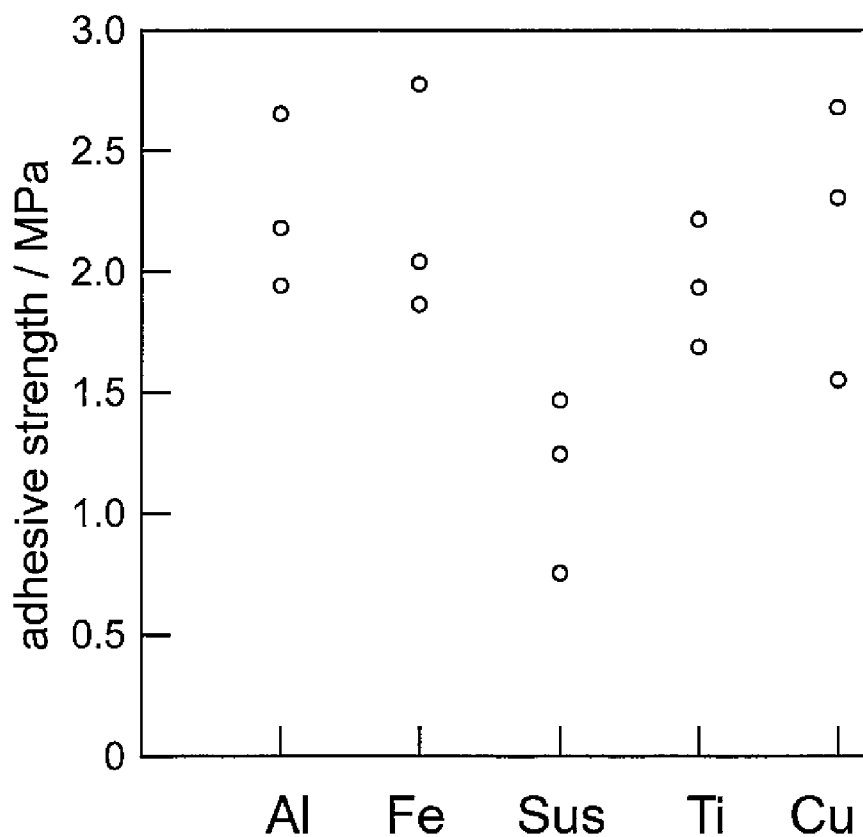
[図16]



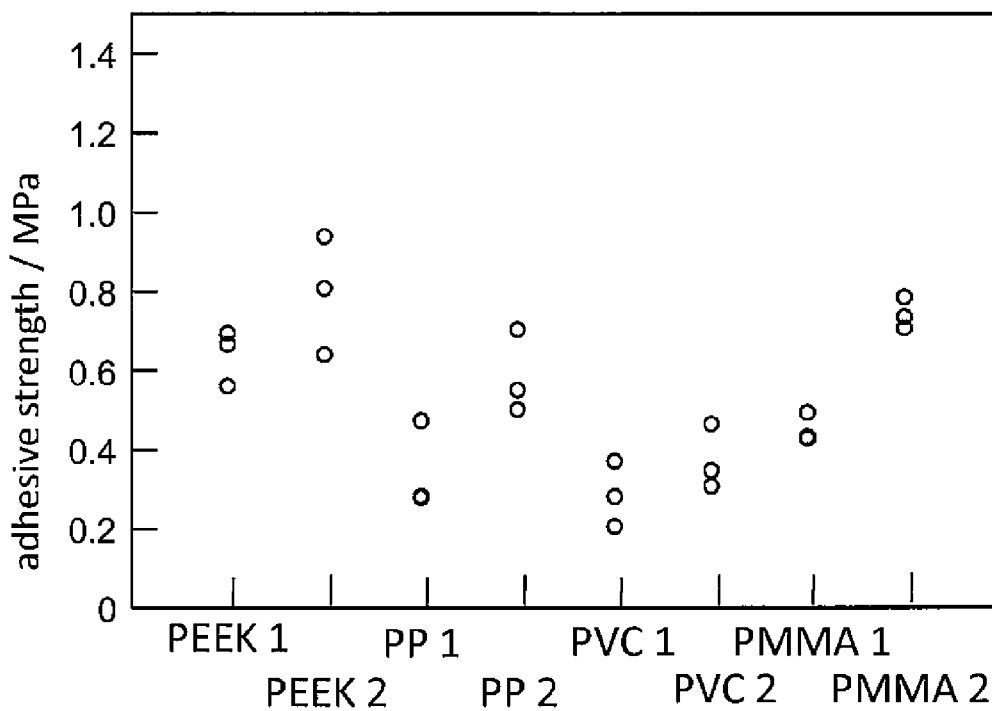
[図17]



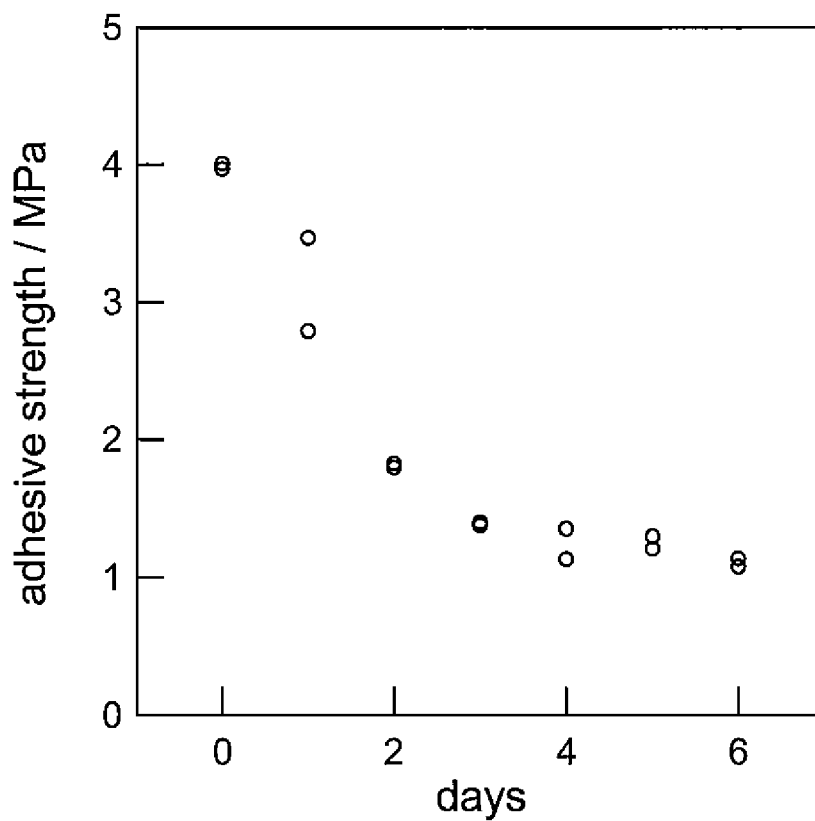
[圖18]



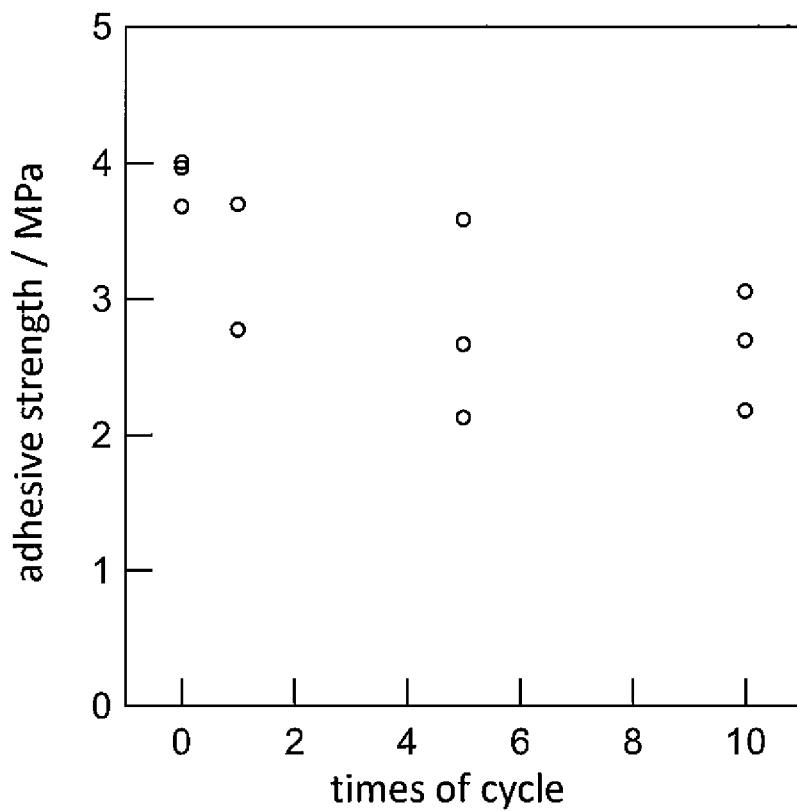
[圖19]



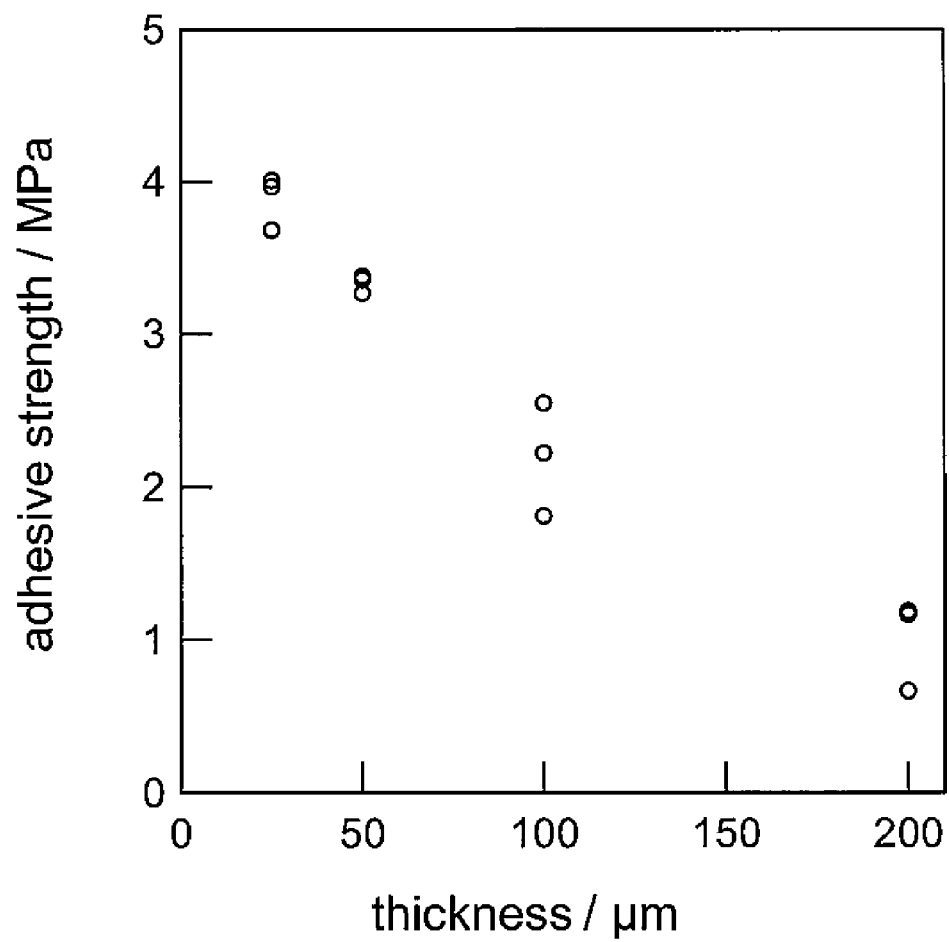
[図20]



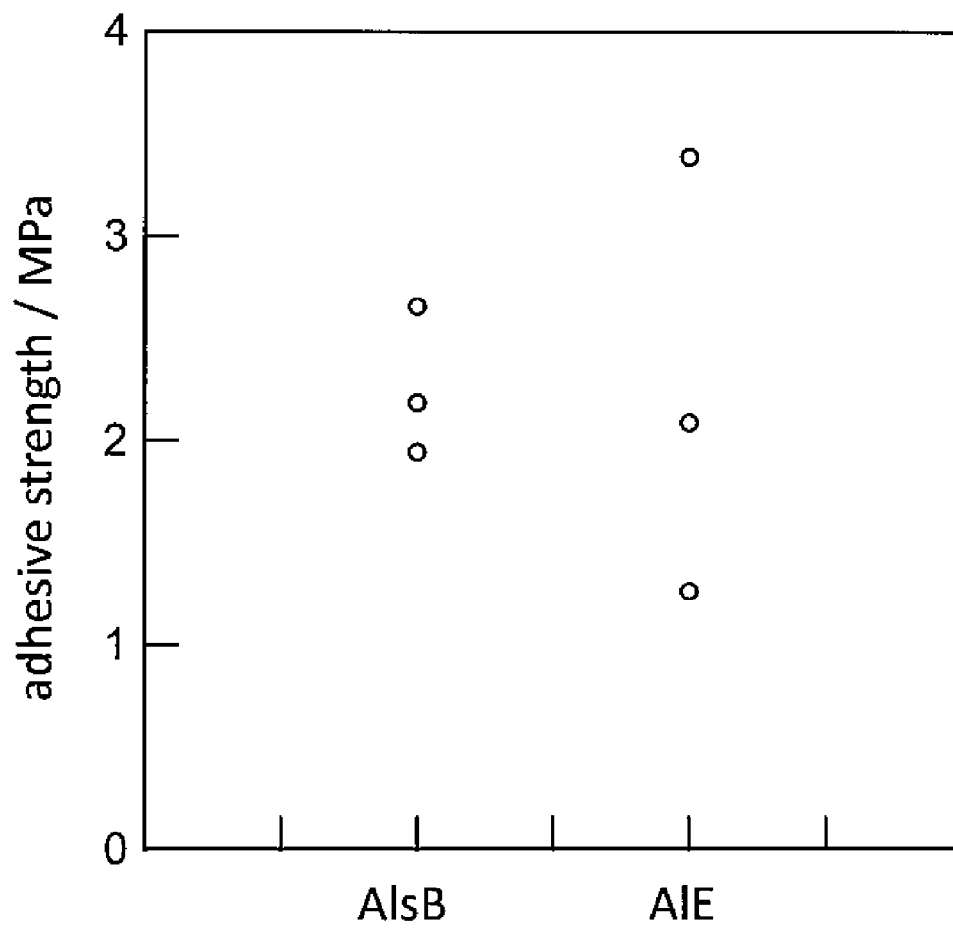
[図21]



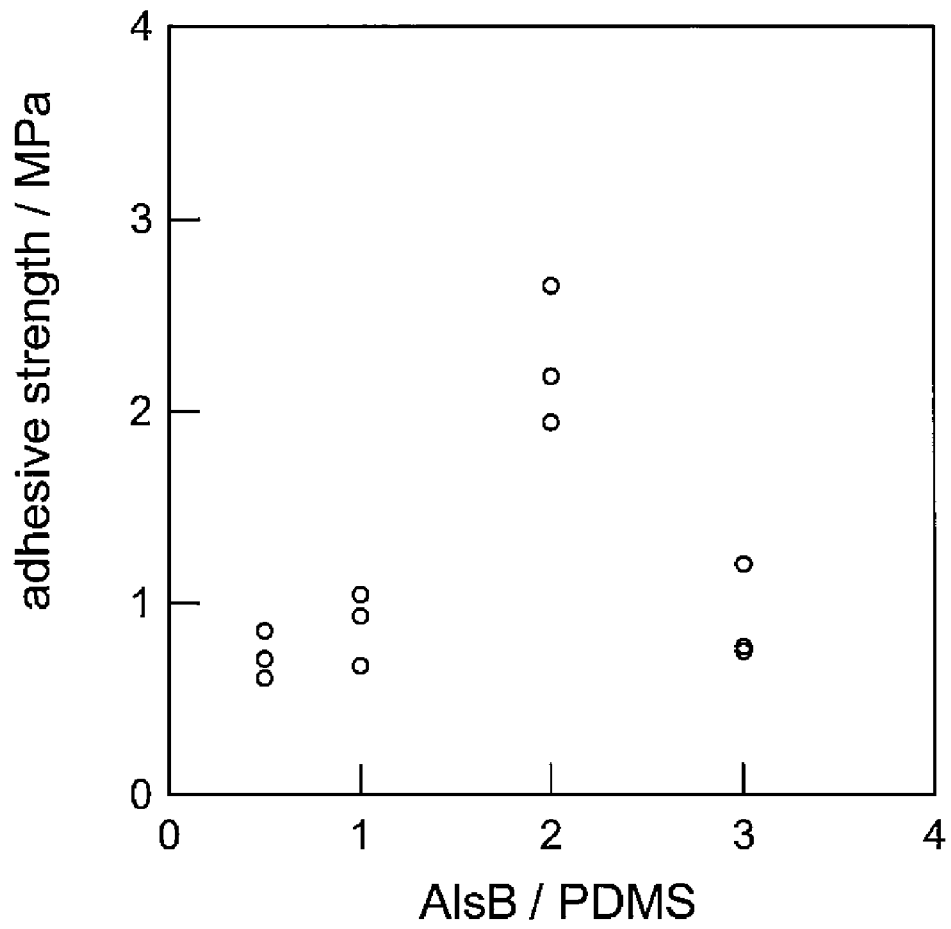
[図22]



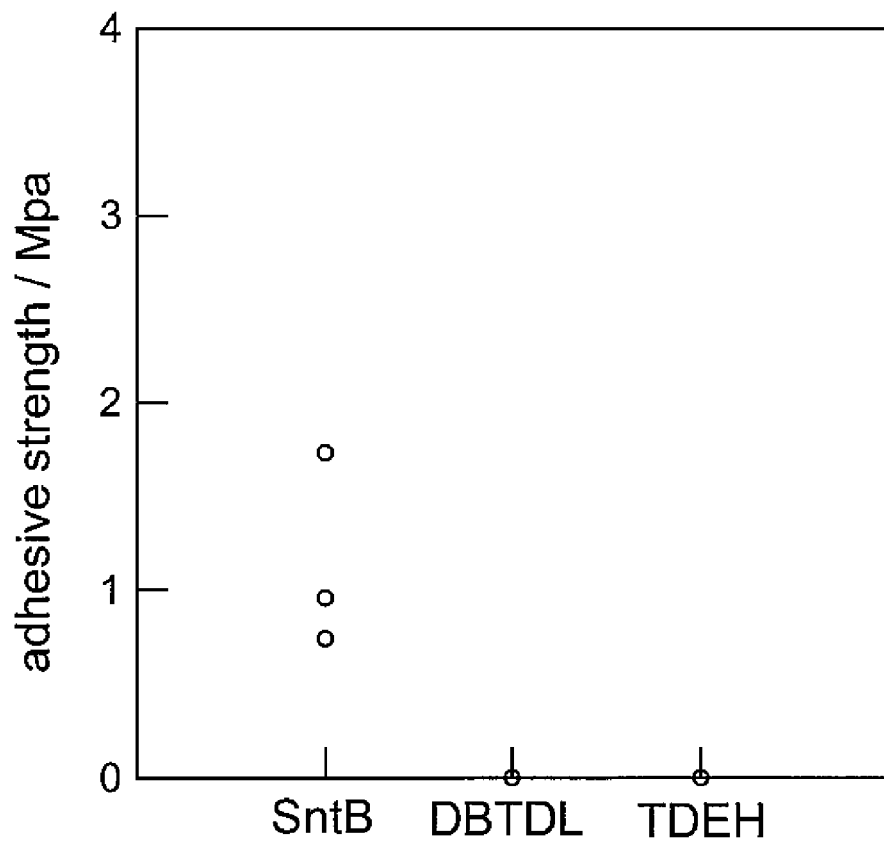
[図23]



[図24]



[図25]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/06(2006.01)i, C08G79/00(2006.01)i, C08K5/057(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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08G77/00-77/62, C08G79/00-79/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-109560 A (JSR Corp.), 18 April 2000 (18.04.2000), claims; examples & US 6207728 B1 & EP 965618 A1 & DE 69913884 T & TW 482817 B & KR 10-2000-0006232 A	1-10
A	JP 2004-252000 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd., Nippon Steel Corp.), 09 September 2004 (09.09.2004), claims; paragraphs [0007] to [0023]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2004-250665 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd.), 09 September 2004 (09.09.2004), claims; paragraphs [0007] to [0029]; examples (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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
01 February, 2010 (01.02.10)Date of mailing of the international search report
09 February, 2010 (09.02.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005906

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-210857 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; paragraphs [0007] to [0012]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2005-81669 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd., Fuji Polymer Industries Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), claims; paragraphs [0010] to [0031]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2005-209955 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), claims; paragraphs [0008] to [0032]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2005-350639 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd., Fuji Polymer Industries Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; paragraphs [0010] to [0033]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2006-2076 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd.), 05 January 2006 (05.01.2006), claims; paragraphs [0008] to [0032]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2008-120054 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd., Mie University), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; paragraphs [0010] to [0029]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2008-231400 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0020] to [0049]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2008-231402 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0023] to [0073]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2002-80785 A (Suzuka Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 March 2002 (19.03.2002), claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2002-348380 A (Kose Corp.), 04 December 2002 (04.12.2002), claims; examples & US 7052718 B2 & HK 1049968 A & TW 246924 B & KR 10-2002-0069115 A & CN 1371673 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L83/06(2006.01)i, C08G79/00(2006.01)i, C08K5/057(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C08G77/00-77/62, C08G79/00-79/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-109560 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.04.18, 特許請求の範囲、実施例 & US 6207728 B1 & EP 965618 A1 & DE 69913884 T & TW 482817 B & KR 10-2000-0006232 A	1-10
A	JP 2004-252000 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社、新日本製鐵株式会社) 2004.09.09, 特許請求の範囲、【0007】～【0023】、実施例 (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01.02.2010	国際調査報告の発送日 09.02.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉備永 秀彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J 3972

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-250665 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社) 2004.09.09, 特許請求の範囲、【0007】～【0029】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-210857 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社) 2004.07.29, 特許請求の範囲、【0007】～【0012】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-81669 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社、富士高分子工業株式会社) 2005.03.31, 特許請求の範囲、【0010】～【0031】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-209955 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社) 2005.08.04, 特許請求の範囲、【0008】～【0032】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-350639 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社、富士高分子工業株式会社) 2005.12.22, 特許請求の範囲、【0010】～【0033】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-2076 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社) 2006.01.05, 特許請求の範囲、【0008】～【0032】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-120054 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社、国立大学法人三重大学) 2008.05.29, 特許請求の範囲、【0010】～【0029】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-231400 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲、【0020】～【0049】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-231402 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲、【0023】～【0073】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-80785 A (鈴鹿富士ゼロックス株式会社) 2002.03.19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-348380 A (株式会社コーセイ) 2002.12.04, 特許請求の範囲、実施例 & US 7052718 B2 & HK 1049968 A & TW 246924 B & KR 10-2002-0069115 A & CN 1371673 A	1-10