

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4167737号
(P4167737)

(45) 発行日 平成20年10月22日 (2008. 10. 22)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008. 8. 8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 183/07 (2006. 01) C O 9 J 183/07

C O 9 J 183/05 (2006. 01) C O 9 J 183/05

C O 9 J 183/06 (2006. 01) C O 9 J 183/06

C O 9 J 11/06 (2006. 01) C O 9 J 11/06

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平9-277081	(73) 特許権者	590001418
(22) 出願日	平成9年10月9日 (1997. 10. 9)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(65) 公開番号	特開平10-121024		DOW CORNING CORPORA TION
(43) 公開日	平成10年5月12日 (1998. 5. 12)		アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (
審査請求日	平成16年8月27日 (2004. 8. 27)		番地なし)
(31) 優先権主張番号	08/723460	(74) 代理人	100064908
(32) 優先日	平成8年10月9日 (1996. 10. 9)		弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ルッセル ケイス キング
			アメリカ合衆国, ミシガン 48642,
			ミッドランド, サウス ベイ-ミッド カ
			ウンティ ライン ロード 433
		(72) 発明者	チーロン リー
			アメリカ合衆国, ミシガン 48642,
			ミッドランド, クレアモント 5202
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位および $SiO_{4/2}$ シロキサン単位からなるアルケニル官能シロキサン樹脂であって、少なくとも1個のRがアルケニル基であるという条件で各Rが炭素原子数1～6の1価炭化水素基および $-ZSiR^1_x(OR^2)_{3-x}$ から選ばれ、 $SiO_{4/2}$ 単位ごとに0.5～1.5個の $R_3SiO_{1/2}$ 単位が存在し、0.01～22重量%のアルケニル官能基を含む樹脂40～95部；

(B) 分子当たりケイ素に結合した水素s原子を平均して少なくとも1.7個有し、0.8～2, 000 mm²/sの粘度を有するSiH含有ポリオルガノシロキサン0.5～20部；

(C) 式： $R^{1}_{4-y}Si(OR^2)_y$ (式中、 R^1 は炭素原子数1～6のアルキル基および炭素原子数6～10のアリール基から選ばれ、 R^2 はアルコキシアルキル基および炭素原子数1～3のアルキル基から選ばれ、yは2～4である)により表されるモノマーであるシランまたはそれらの部分加水分解および縮合によるオリゴマー化反応生成物；

(D) 当該組成物の硬化を促進させるのに十分な量のヒドロシリル化触媒；ならびに

(E) 前記アルコキシ基の湿分硬化を促進させるための湿分硬化触媒；の混合物を含むシリコーン接着剤組成物であって、前記樹脂(A)、または前記樹脂(A)およびポリオルガノシロキサン(B)が、式： $-ZSiR^1_x(OR^2)_{3-x}$ (式中、 R^1 は上記の通りであり、 R^2 は炭素原子数1～3のアルキル基およびアルコキシアルキル基から選ばれ、Zは2価結合基であり、xは0または1の値を有する)により表される硬化性基を含み、

溶剤の不在下、 25°C で $5 \sim 1,500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の間の粘度を有し、そしてまず剥離可能な接着を提供する組成物に硬化し、その後さらに硬化して剥離不可能な接着を提供する組成物となるシリコン接着剤組成物。

【請求項 2】

(F) 分子当たり少なくとも 2 個のエチレン性またはアセチレン性不飽和基を有し、 $100 \sim 80,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度を有するポリオルガノシロキサン $0.1 \sim 50$ 部をさらに含み、前記樹脂 (A)、ポリオルガノシロキサン (B) およびポリオルガノシロキサン (F) の少なくとも 1 つが式： $-\text{ZSiR}^1_x(\text{OR}^2)_{3-x}$ (式中、 R^1 、 R^2 、Z および x は請求項 1 に記載の通りである) により表される硬化性基を含む請求項 1 記載のシリコン接着剤組成物。

10

【請求項 3】

当該組成物を室温で安定にするのに十分な量の抑制剤 (G) がさらに存在する請求項 1 記載のシリコン接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリコン接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

種々の硬化性接着剤が当該技術分野で周知である。これらの接着剤の幾つかは、室温で流動性または押し出し可能なものでないため、支持体への適用のために溶剤の使用を必要とする。例えば米国特許第 4,774,297 号明細書には、付加硬化性感圧接着剤形成組成物が開示されている。最初の付加硬化の完了によって、これらの感圧接着剤はさらに硬化して永久接着剤とならない。

20

【0003】

支持体への適用のために溶剤の使用を必要としない付加硬化性シリコン感圧接着剤組成物も当該技術分野において周知である。しかしながら、これらの組成物は本発明の組成物において見出される 2 段階硬化 (dual cure) を提供しない。米国特許第 4,988,779 号、第 5,169,727 号および第 5,292,586 号明細書には、付加硬化性シリコン感圧接着剤組成物が開示されている。

30

【0004】

種々の湿分硬化性シリコン感圧接着剤が当該技術分野で周知である。しかしながら、付加硬化性感圧接着剤という観点では、これらの組成物は本発明の組成物により提供される 2 段階硬化を示さない。例えば、米国特許第 5,210,156 号および第 5,208,300 号明細書には、湿分の存在下で硬化するシリコン感圧接着剤が開示されている。

【0005】

ヨーロッパ特許第 0664328 号明細書には、(a) ケイ素にヒドロキシルが結合している基を 1 重量%未満含有するキャップされたオルガノポリシロキサン MQ 樹脂；(b) $10,000 \sim 10,000 \text{ cp}$ の粘度を有するアルケニル官能ポリオルガノシロキサン；(c) SiH 含有ポリオルガノシロキサン；(d) アルケントリアルコキシシラン；(e) 白金含有触媒；および (f) 湿分硬化触媒を含む 2 段階硬化性シリコン感圧接着剤組成物が開示されている。ヨーロッパ特許第 0664328 号は、支持体に当該シリコン感圧接着剤を適用するために溶剤の使用を必要とするものであって、この特許明細書にはその組成物中に官能樹脂を使用することは教示されていない。

40

【0006】

米国特許第 5,473,026 号明細書には、アルコキシ官能樹脂、加水分解可能な基を含有するポリオルガノシロキサンおよび硬化触媒を含む湿分硬化性ホットメルトシリコン感圧接着剤が記載されている。しかしながら、これらの組成物は、送出するために熱を必要とし、室温で硬いものである。

【0007】

50

本発明は、溶剤の不在下、室温で押出し可能な流動性の２段階硬化性シリコーン接着剤組成物に関する。この組成物は急速に硬化して、高いグリーン強度（green strength）を有するが被着体の調整または取替えを行うことができる状態にある粘稠な粘着性の状態になり（すなわち感圧接着剤になり）、その後、ゆっくりと硬化して高強度の剥離不可能な接着（immovable bond）を提供する（すなわち永久接着剤になる）。この無溶剤２段階硬化性接着剤組成物は、

（Ａ）本質的に $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位（Ｍ単位）および $SiO_{4/2}$ シロキサン単位（Ｑ単位）からなるアルケニル官能シロキサン樹脂であって、少なくとも１個のＲがアルケニル基であるという条件で各Ｒが独立に炭素原子数１～６の１価炭化水素基であり、 $SiO_{4/2}$ 単位ごとに０．５～１．５個の $R_3SiO_{1/2}$ 単位が存在し、０．０１～２２重量％のアルケニル官能基を含む樹脂４０～９５部；

（Ｂ）分子当たりケイ素に結合した水素原子を平均して少なくとも１．７個有し、０．８～２，０００ mm^2/s の粘度を有する SiH 含有ポリオルガノシロキサン０．５～２０部；

（Ｃ）式： $R^1_{4-y}Si(OR^2)_y$ （式中、 R^1 は炭素原子数１～６のアルキル基および炭素原子数６～１０のアリール基から選ばれ、 R^2 はアルコキシアルキル基および炭素原子数１～３のアルキル基から選ばれ、 y は２～４である）により表されるモノマーであるシランまたはそれらの部分加水分解および縮合によるオリゴマー化反応生成物；

（Ｄ）当該組成物の硬化を促進させるのに十分な量のヒドロシリル化触媒；ならびに

（Ｅ）前記アルコキシ基の湿分により開始される反応を促進させるための湿分硬化触媒；

（Ｆ）任意に、分子当たり少なくとも２個のエチレン性またはアセチレン性不飽和基を有し、１００～８０，０００ mm^2/s の粘度を有するポリジオルガノシロキサン０．１～７０部；

（Ｇ）任意に、当該組成物を室温で安定なものにするのに十分な量の抑制剤；の混合物を含むものであって、樹脂（Ａ）、 SiH 含有ポリオルガノシロキサン（Ｂ）および任意のポリジオルガノシロキサン（Ｆ）の少なくとも１つは式： $-ZSiR^1_x(OR^2)_{3-x}$ （式中、 R^1 は上記の通りであり、 R^2 は炭素原子数１～３のアルキル基およびアルコキシアルキル基から選ばれ、 Z は２価結合基であり、 x は０または１の値を有する）により表される硬化性基を含み、溶剤の不在下、２５℃で５～１，５００ $Pa \cdot s$ の間の粘度を有し、そしてまずグリーン強度を有し、剥離可能な接着（movable bond）を提供する組成物に硬化し、その後さらに硬化して剥離不可能な接着を提供する組成物となる。

【０００８】

「混合物」なる用語は、上記成分の任意の配合物または初期反応生成物も意味する。従って、上記成分を互いに組み合わせる場合には、上記成分はそれらが加えられたときと同じ形態のまま残るか、またはその他の成分と偶然に反応して上記のように特定されない成分を形成する。

【０００９】

剥離可能な接着を提供する組成物となる最初の硬化は、主として成分（Ａ）、（Ｂ）および任意の（Ｆ）の間の（Ｄ）により触媒される付加反応を通じて起こる。不動結合を有する組成物となる２番目の硬化は、主として成分（Ｃ）と湿分硬化性基 $-ZSiR_x(OR^2)_{3-x}$ の間の成分（Ｅ）により触媒される縮合反応を通じて起こる。

【００１０】

【発明の実施の形態】

成分（Ａ）は、本質的に $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位（Ｍ単位）および $SiO_{4/2}$ シロキサン単位（Ｑ単位）からなるアルケニル官能シロキサン樹脂であって、前記Ｒが炭素原子数１～６の１価炭化水素基および $-ZSiR_x(OR^2)_{3-x}$ 基から選ばれるものである。 $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位および $SiO_{4/2}$ シロキサン単位に加え、当該樹脂は $HOR_2SiO_{1/2}$ 単位ならびに２価および３価シロキサン単位を含んでもよい。しかしながら、これらの単位は僅かに少量存在することを条件とする。当該樹脂が $R_3SiO_{1/2}$ シロキサン単位および $SiO_{4/2}$ シロキサン単位から実質的になることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

Rをメチルまたはエチルのようなアルキル基；フェニル基；ならびにビニル、アリルおよびヘキセニルのようなアルケニル基により例示する。Rはメチルおよびビニルからなる群から選ばれることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

前記シロキサン樹脂は典型的には0.01～22重量%のアルケニル官能基、好ましくは0.6～20重量%のアルケニル官能基、最も好ましくは0.6～8重量%のアルケニル官能基を含む。

【 0 0 1 3 】

当該樹脂中の $\text{SiO}_{4/2}$ シロキサン単位に対する $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ シロキサン単位のモル比は0.5/1～1.5/1、好ましくは0.6/1～1.1/1の値である。これらのモル比は ^{29}Si -NMR分光分析法により容易に測定される。ケイ素にヒドロキシルが結合している基（すなわち $\text{HOR}_2\text{SiO}_{1/2}$ 基または $\text{HOSiO}_{3/2}$ 基）の存在量を、樹脂の総重量の0.7重量%未満、好ましくは0.3重量%未満に保つことが好ましい。

10

【 0 0 1 4 】

前記シロキサン樹脂は、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびヘプタンのような炭化水素溶剤または低粘度の環状または線状ポリオルガノシロキサンのようなシリコーン液体に溶解することができる。

【 0 0 1 5 】

アルケニル官能シロキサン樹脂は当該技術分野において周知のものであって、周知の方法により調製することができる。

20

【 0 0 1 6 】

成分(B)は、分子当たりケイ素に結合した水素原子を平均して少なくとも2個有し、0.8～2,000 mm^2/s 、好ましくは2～200 mm^2/s の粘度を有する SiH 含有ポリオルガノシロキサンである。

【 0 0 1 7 】

ケイ素上の有機基は、炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～10のアリール基からなる群から選ばれる。この有機基をメチル、エチルおよびフェニルにより例示する。典型的には、前記 SiH 含有ポリオルガノシロキサンは、ケイ素に結合した水素を0.01～2重量%、好ましくは0.1～1.7重量%含む。

30

【 0 0 1 8 】

当該接着剤組成物中に存在する成分(B)の量は、(A)と(F)を合計したものの中に含まれるオレフィン不飽和基ごとにケイ素に結合した水素原子を1～30個提供するのに十分な量である。オレフィン不飽和基ごとにケイ素に結合した水素原子が1～10個存在することが好ましい。典型的には、このためには、当該組成物中に0.5～20部の成分(B)が必要である。

【 0 0 1 9 】

成分(B)を、ポリメチル水素シロキサン、線状ポリメチル水素シロキサン、分枝ポリメチル水素シロキサン、ポリジメチルメチル水素シロキサンコポリマー、ポリメチル水素シクロシロキサンおよびポリジメチルメチル水素シクロシロキサン； $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、および $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 $\text{CH}_3\text{HSiO}_{2/2}$ および $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ の単位を含む樹脂ならびにこれらの混合物により例示する。ケイ素に水素原子が結合している基は側基または末端基であってもよい。

40

【 0 0 2 0 】

成分(B)を式： $\text{R}^3_3\text{SiO}(\text{R}^1_2\text{SiO})_m(\text{HR}^1\text{SiO})_n\text{SiR}^3_3$ 、 $\text{R}^3_3\text{SiO}(\text{R}^3_2\text{SiO})_p\text{SiR}^3_3$ 、 $(\text{R}^1_2\text{Si})_s(\text{HR}^1\text{SiO})_t$ および $(\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2})_a(\text{SiO}_{4/2})_b(\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2})_c$ （式中、各 R^1 は独立に炭素原子数1～6のアルキル基および炭素原子数6～10のアリール基からなる群から選ばれ、 R^3 は水素原子および R^1 からなる群から選ばれるが、少なくとも1.7個の R^3 基が水素原子であることを条件とする）により表される化合物により例示する。 R^1 をメチル、

50

エチル、プロピルおよびフェニルにより例示する。下付き文字 m 、 n 、 p 、 s 、 t 、 a 、 b および c は、粘度が $0.8 \sim 2,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ となるようなものであり、 n 、 p 、 t および $a + c$ はそれぞれ 1.7 以上である。 SiH 含有ポリオルガノシロキサンは $2 \sim 2,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度を有することが好ましい。

【0021】

成分 (C) はアルコキシシランまたはそれらのオリゴマー化反応生成物である。前記シランは、式 $\text{R}^{1}_{4-y} \text{Si}(\text{OR}^2)_y$ (式中、 R^1 は炭素原子数 $1 \sim 6$ のアルキル基および炭素原子数 $6 \sim 10$ のアリール基から選ばれ、 R^2 はアルコキシアリール基および炭素原子数 $1 \sim 3$ のアルキル基から選ばれ、 y は $2 \sim 4$ である) により表される。 R^2 をメチル、エチルおよびプロピルにより例示する。前記「それらのオリゴマー化反応生成物」とは、アルコキシシランの部分加水分解/縮合により生成する低分子量生成物を意味する。

10

【0022】

アルコキシシラン (C) をメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシランおよびエチルトリメトキシシランにより例示する。

【0023】

成分 (D) はヒドロシリル化触媒である。このヒドロシリル化触媒は、ケイ素に結合した水素原子とケイ素に結合した不飽和炭素基 (すなわち $\text{C}=\text{C}$ 基) との間の反応を触媒するのに有効であるとして当該技術分野において周知の触媒のいずれであってもよい。そのような触媒には典型的には、金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金からなる群から選ばれる金属触媒が含まれる。このヒドロシリル化触媒は白金含有触媒であることが好ましい。適切な白金含有触媒は当該技術分野において周知のものであり、白金金属、白金化合物および白金錯体により例示される。白金化合物および白金錯体をクロロ白金酸、クロロ白金酸六水和物、カルステット (Karstedt's) 触媒、ジクロロ-ビス (トリフェニルホスフィン) 白金 (II)、cis-ジクロロビス (アセトニトリル) 白金 (II)、ジカルボニルジクロロ白金 (II)、塩化白金および酸化白金により例示する。水素化ケイ素と前記不飽和化合物の不飽和部分との間の反応をもたらすことができる白金含有物質も本発明において有用である。

20

【0024】

白金含有触媒は、(A)、(B) および (F) の合計重量の 100 万重量部ごとに少なくとも $0.1 \sim 1,000$ 重量部、好ましくは $1 \sim 500$ 重量部、最も好ましくは $10 \sim 300$ 重量部の白金を提供するのに十分な量で存在する。

30

【0025】

成分 (E) はアルコキシ基の湿分により開始される反応を促進させるための湿分硬化触媒である。湿分により開始される反応を促進させるのに適切であるとして当該技術分野で周知のいかなる触媒を使用することができる。適切な触媒には、オクタン酸第一錫、ジブチル錫ジラウレートおよびジブチル錫ジアセテートのようなモノカルボン酸金属塩；テトラブチルチタナート、テトラエチルヘキシルチタナートおよびテトラフェニルチタナートのようなチタンエステル；テトラキス (トリメチルシロキシ) チタンおよびビス (トリメチルシロキシ) - ビス (イソプロピル) チタンのようなシロキシチタナート；およびビス (アセチルアセトニトリル) ジイソプロピルシタナートのような β -ジカルボニルチタン化合物；ヘキシルアミンならびにそれらのアセテートおよび第4級塩のようなアミンが含まれる。好ましい触媒には、チタン ジイソプロポキシジエチルアセトアセテートおよびテトラブチルチタナートが含まれる。

40

【0026】

成分 (E) は、前記アルコキシ基の湿分により開始される反応を促進させるのに適切な量で存在する。典型的には、成分 (E) は成分 (A)、(B)、(C) および任意の (F) の合計重量に基づいて $0.5 \sim 10$ 重量% の量で存在する。成分 (E) は当該接着剤組成物の量に基づいて約 1 重量% の量で使用されることが好ましい。

【0027】

成分 (F) は任意成分である。成分 (F) は一般式： $\text{R}^1_2 \text{R}^4 \text{SiO}(\text{R}^4_2 \text{SiO})$

50

$k \text{ Si R}^4 \text{ R}_2$ (式中、各 R^1 は上記の通りであり、各 R^4 は独立にアルケニル基、アルキニル基および R^1 からなる群から選ばれるが、分子当たり少なくとも2個の R^4 基がアルケニルまたはアルキニルでなくてはならないことを条件とし、 k は (F) の粘度が 25 において $100 \sim 80,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $9,000 \sim 55,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるような値である) により表されるアルケニル官能ポリジオルガノシロキサンである。全ての R^1 基および R^4 基の好ましくは少なくとも50%、より好ましくは90%がメチルであるべきである。

【0028】

R^4 をメチル、エチルおよびプロピルのようなアルキル基、フェニルのようなアリール基、ビニル、アリル、ブテニルおよびヘキセニルのようなアルケニル基により例示する。 R^4 がアルケニル基である場合には、 R^4 がビニルであることが好ましい。

10

【0029】

成分 (F) は、上記式により表される1種のポリジオルガノシロキサン、2種以上のポリジオルガノシロキサンの混合物を含むものであっても、少なくとも1種が成分 (F) に関する上記式により表されるポリジオルガノシロキサンの混合物であってもよい。

【0030】

アルケニル官能ポリジオルガノシロキサン (F) を、 $\text{Vi Me}_2 \text{ Si O (Me}_2 \text{ Si O)}_x \text{ Si Me}_2 \text{ Vi}$ 、 $\text{Vi Me}_2 \text{ Si O (Me}_2 \text{ Si O)}_e \text{ (Me Ph Si O)}_f \text{ Si Me}_2 \text{ Vi}$ 、 $\text{Vi Me}_2 \text{ Si O (Me}_2 \text{ Si O)}_e \text{ (Me Vi Si O)}_g \text{ Si Me}_2 \text{ Vi}$ 、 $\text{Me}_3 \text{ Si O (Me}_2 \text{ Si O)}_e \text{ (Me Vi Si O)}_g \text{ Si Me}_3$ および $\text{Ph Me Vi Si O (Me}_2 \text{ Si O)}_e \text{ Si Ph Me Vi}$ により例示する。前記式中、 Me 、 Vi および Ph はそれぞれメチル、ビニルおよびフェニルを表し、下付き文字 e 、 f および g はポリマーが $100 \sim 80,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度を有するようなものである。アルケニル官能ポリジオルガノシロキサン (F) は典型的には、ケイ素に結合したビニルを0.01~15重量%、好ましくは0.05~0.5重量%含む。

20

【0031】

典型的には、0.1~70部、好ましくは1~50部、より好ましくは8~40部のアルケニル官能ポリジオルガノシロキサンが当該組成物中に存在する。

【0032】

成分 (G) は当該接着剤組成物の任意成分である。成分 (G) は、室温でヒドロシリル化触媒 (D) の触媒活性を抑制または低下させる。有用な抑制剤には、トリフェニルホスフィンのような有機リン化合物；トリブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンおよびベンゾトリアゾールのような窒素化合物；硫黄含有化合物；アセチレン性化合物；少なくとも2個のアルケニル基を有する化合物；ヒドロペルオキシ化合物およびマレイン酸誘導体が含まれる。

30

【0033】

好ましい触媒抑制剤には、酸素および Si H 反応性ヒドロシル化合物の不在下、室温でヒドロシリル化触媒 (D) の触媒活性を抑制するホスフィン、ホスファイトおよびホスフィンオキシド、例えば、トリフェニルホスフィン、トリオクチルホスフィン、ジビニルフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシドおよびトリフェニルホスフィンオキシドが含まれる。これらの抑制剤は米国特許第5,308,812号明細書に教示されている。

40

【0034】

使用される抑制剤の量は、限定するわけではないが、抑制剤の活性およびヒドロシリル化触媒 (D) の活性を含む多くの因子に依存する。典型的には、ヒドロシリル化触媒 (D) 中に存在する金属に対する触媒抑制剤のモル比は1:1~200:1の範囲内にある。

【0035】

当該組成物が2段階硬化能を示すように、前記樹脂 (A)、 Si H 含有ポリオルガノシロキサン (B) およびポリジオルガノシロキサン (F) の少なくとも1つが $-\text{Z Si R}^1_x (\text{OR}^2)_{3-x}$ (式中、 R^1 および R^2 は上記の通りであり、 Z は2価結合基であり、 x

50

は0または1の値である)により表される硬化性基を含有すべきである。前記硬化性基は前記樹脂(A)上に存在することが好ましい。

【0036】

Zは、湿分硬化反応中に当該成分から硬化性基が脱離しないように、前記硬化性基のケイ素原子を樹脂(A)、SiH含有ポリオルガノシロキサン(B)またはポリジオルガノシロキサン(F)のケイ素原子に強く連結する二価基を表す。さらに、Zは湿分硬化反応または付加硬化反応を不適切に抑制するかまたは湿分硬化反応または付加硬化反応に悪影響を及ぼすものであるべきではない。Zは典型的にはケイ素原子を加水分解安定な状態で結合させることに使用される種類の二価基から選ばれるものであって、このような二価基には、例えば、酸素；アルキレン(エチレン、プロピレンおよびイソブチレン)およびフェニレンのような炭化水素；シロキサン；ならびにこれらの組み合わせが含まれる。Zを、
-O-、-OSi(CH₃)₂O-、-CH₂CH₂-および-(OSi(CH₃)₂)CH₂CH₂-により例示する。

【0037】

硬化性基の特定の例には、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂-、(CH₃O)₃SiO-、CH₃(CH₃O)₂SiO-、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₂CH₂CH₂Si(CH₃)₂O-、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₂O-、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂O-および(CH₃O)₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂CH₂CH₂-が含まれる。

【0038】

アルコキシ官能樹脂(A)、アルコキシ官能SiH含有ポリオルガノシロキサン(B)およびアルコキシ官能ポリジオルガノシロキサン(F)を調製する方法は当該技術分野で周知である。

【0039】

上記成分に加え、当該組成物の硬化または硬化した組成物の物理的特性に悪影響を及ぼさないならば、当該組成物中に他の成分が存在してもよい。そのような追加の成分を、接着促進剤、充填剤、酸化防止剤、顔料、および熱安定剤により例示することができる。

【0040】

当該組成物を1液型または2液型組成物として調製することができる。当該組成物が1液型組成物である場合には、抑制剤(G)は当該組成物中に存在しなくてはならない。当該組成物が2液型組成物である場合には、各部分が次の3つの成分：不飽和化合物(すなわち(A)または(F))、SiH含有化合物(すなわち(B))およびヒドロシリル化触媒(D)の全てを同時に含まない限り、当該組成物に抑制剤(G)を加える必要はない。

【0041】

1液型組成物は、成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および任意の(F)を組み合わせることにより調製される。容易に組み合わせられるように、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびヘプタンのような炭化水素溶剤または熱を使用してもよい。成分の組み合わせを容易にするために炭化水素溶剤を使用する場合には、ストリッピングまたは他の周知の方法により当該組成物から溶剤を除去する。熱を使用する場合には、当該組成物を30~150の温度に加熱することが好ましい。しかしながら、ある抑制剤(G)は熱により活性化されるため、不飽和化合物(すなわち(A)または(F))、SiH含有化合物(すなわち(B))およびヒドロシリル化触媒(D)が存在する場合に熱を使用すべきでないことに注意されたい。成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)および任意の(F)を組み合わせ、抑制剤(G)を混合物に加える。

【0042】

前記1液型組成物は、使用前の付加硬化の開始を防止するために使用する抑制剤に依存して酸素およびSiH反応性ヒドロキシ化化合物または熱が存在しない環境中で調製および貯蔵されるべきである。さらに前記1液型組成物は、その使用前の硬化を防ぐために湿分の存在しない環境中で貯蔵されるべきである。酸素および湿分への暴露によって、当該

10

20

30

40

50

組成物は硬化して、高いグリーン強度を示し、剥離可能な接着を提供する接着剤組成物となり、その後、さらに硬化して剥離不可能な接着を提供する接着剤となる。

【0043】

前記2液型組成物は、各成分を2以上の部分に組み合わせ、次いでその組成物を使用することが望ましい時に種々の部分を1つに組み合わせることにより調製される。各部分は、1つの部分に不飽和化合物（すなわち（A）または（F））、SiH含有化合物（すなわち（B））および触媒（D）が存在しない限りにおいていかなる望ましい手段で配合されてもよい。2つの部分を混合すると、硬化が開始し、当該接着剤組成物が硬化して高いグリーン強度を示し、剥離可能な接着を提供する接着剤組成物となり、その後、さらに硬化して剥離不可能な接着を提供する接着剤となる。第1部分において成分（A）、（B）および任意の（F）を組み合わせ、第2部分において（A）、（C）、（D）、（E）および任意の（F）を組み合わせることにより2液型組成物を調製することが好ましい。この2液型組成物は、その使用前の硬化を防ぐために湿分の存在しない環境中で調製および貯蔵されるべきである。

10

【0044】

2液型組成物を適用するために、硬化した接着剤に所望の物理的特性を付与する程度のSiH：Siアルケニルの比でSiHおよびSiアルケニルが存在する均質な混合物を得るのに適切な手段によりそれぞれの成分を混合する。

【0045】

2液型組成物として当該組成物を調製することが好ましい。1液型組成物は、特に前記樹脂がアルケニル基および式： $-ZSiR^1_x(OR^2)_{3-x}$ により表される硬化性基の双方を含む場合に、非常に限られた貯蔵安定性を有する。

20

【0046】

当該組成物は押し出しまたは流し込みにより室温で支持体上に適用される。当該接着剤組成物が適用される表面又は支持体は、金属、紙、木材、皮革、布帛、プラスチック、シリコーンゴム、コンクリート、煉瓦およびガラスのようないかなる既知の固体材料であってもよい。支持体への適用に続き、当該組成物は硬化し始めて高いグリーン強度を示し、剥離可能な接着を提供する接着剤となる。当該組成物は急速に硬化してこの状態になるため、硬化を促進させるために当該組成物を加熱することは必要ではない。典型的には、当該組成物はその適用から数分間以内に未処理強度を有する粘着性状態に達する。当該組成物は、それらが剥離不可能な接着を提供する接着剤となるまで硬化し続ける。これは適用から数時間から数日間以内に起こりうる。この硬化を促進させるために加熱してもよいが、必要ではない。

30

【0047】

本発明の組成物は、現在のところシリコーン感圧接着剤として、多くの同様な用途において、特に自動車産業、電子産業、建設業、航空産業および医療業のような産業において有効であることが見出された。これらの用途において、本発明の感圧接着剤（PSA）組成物は、熱および湿気のような不利な環境に対して耐性を有する結合を提供する。

【0048】

次に実施例を示すが、この実施例は特許請求の範囲に記載の本発明の範囲を限定するものであると解釈されるべきではない。

40

【0049】

【実施例】

調製例1

3000の数平均分子量（ M_n ）および1.9の数平均ビニル官能価（ F_{vi} ）を有する樹脂の調製

シラノール官能MQ樹脂（ M_n は約2900）の66.9%キシレン溶液（936.9g）を大気圧で共沸乾燥させた。80℃に冷却後、44.70gの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンおよび0.28gのトリフルオロ酢酸を加えた。混合物を80℃で3時間攪拌し、77.82gのヘキサメチルジシラザンを加え、8時間反

50

応させた。次に 23.17 g のメタノールを加え、80 で 1 時間攪拌し、25 g の炭酸水素ナトリウムを加え、室温に放冷しながら攪拌した。混合物を 50 mmHg で 60 の頭部温度 (head temperature) になるまでストリップし、メトキシトリオルガノシランとキシレンよりも沸点が低い他の物質とを除去し、次いで濾過し、樹脂の 66 % 固形分キシレン溶液を得た。GPC 分析により 3,000 の M_n が示され、 ^{29}Si -NMR により 1.9 の数平均ビニル官能価に対応する 0.458 / 0.022 / 0.475 / 0.046 の $\text{SiO}_2 / \text{ROSiO}_{3/2} / \text{Me}_3\text{SiO}_{1/2} / \text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 比が示された。

【0050】

調製例 2 ~ 7

ビニル化 MQ 樹脂およびメチルトリメトキシシランからのビニルおよびアルコキシ官能樹脂の調製

10

4500 の M_n および 3.1 の数平均ビニル官能価 (F_{nvi}) を有するビニル化 MQ 樹脂のキシレン溶液 300.0 g を共沸蒸留して水を除去した。これにメチルトリメトキシシラン (MTM) (表 1 参照) およびナトリウムメトキシド (NaOMe) の 25 % (w/w) 溶液 0.7 g を加えた。これを 100 で 16 時間加熱した。ビニルジメチルクロロシラン 0.6 g を加えることによりナトリウムメトキシドを中和した。混合物を濾過し、大気圧で 135 の頭部温度になるまでストリップし、GPC および ^{29}Si -NMR により分析した。調製例 2 ~ 7 に対する条件および結果を表 1 に示す。

【0051】

【表 1】

20

表 1 : 樹脂の配合および特性

調製例	反応物の重量 (g)				最終生成物の特性	
	ビニル化 MQ 樹脂	MTM	NaOMe	ViMe ₂ SiCl ₁	M_n	F_{nvi}
2	300	13.2	0.7	0.6	4100	3.0
3	300	26.5	0.7	0.6	3300	2.1
4	300	39.7	0.7	0.6	2800	1.8
5	300	52.9	0.7	0.6	2100	1.4
6	300	66.2	0.7	0.6	1800	1.1
7	300	132.3	0.7	0.6	1200	0.6

30

【0052】

40

調製例 8 ~ 10

MQ 樹脂、シラザンおよびメチルトリメトキシシランからのビニルおよびアルコキシ官能樹脂の調製

樹脂のキシレン溶液を大気圧で共沸乾燥させた。70 に冷却後、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンおよびトリフルオロ酢酸を加え、次いで 18 時間反応させた。メタノールを加え、1 時間反応させ、135 の頭部温度になるまで混合物をストリップした。99 に冷却後、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびテトラブチルチタネートを加え、8 時間反応させた。再び反応物を 135 の頭部温度になるまでストリップした。GPC および ^{29}Si -NMR を使用して樹脂の組成を決定した。結果を表 2 に示す。

50

【 0 0 5 3 】

【 表 2 】

表 2 : 樹脂の配合および特性

調製例	8	9	10
出発樹脂のMn	4600	2600	4600
固形分 (%)	74.5	76.7	74.5
樹脂溶液の重量	596	503.3	508.85
(ViMe ₂ Si) ₂ NHの重量 (g)	17.9	15.56	0
CF ₃ CO ₂ H の重量 (g)	0.33	0.29	0
MeOHの重量 (g)	3.09	2.69	0
MeSi(OMe) ₃ の重量 (g)	118.34	57.16	61.08
ViSi(OMe) ₃ の重量 (g)	0	0	56.13
Ti(Obu) ₄ の重量 (g)	2.89	2.29	2.46
生成物の結果			
生成物のM _n	4523	2780	4692
生成物のF _{nvi}	1.7	0.94	3.24

【 0 0 5 4 】

実施例 1

O₂ が 0.1 ppm 未満および H₂O が 0.5 ppm 未満の常圧グローブボックス (atmospheric glove box) 内で容器を開放したままにすることにより全ての化学物質を脱酸素した。全ての操作をこのボックス内で行った。1.03 g のトリブチルホスフィンオキシドを 0.97 g のテトラヒドロフランに溶解させることにより触媒溶液を調製した。これにジメチルビニルシロキシ末端ブロックポリジメチルシロキサンにより希釈されたジビニルテトラメチルジシロキサンのクロロ白金酸錯体 2.19 g を加え、白金 4.21 重量%の白金濃度とした。

【 0 0 5 5 】

樹脂原料溶液を次のように調製した。樹脂のキシレン溶液 (調製例 1) 673.7 g に 55,000 mm²/s の粘度および 0.088 重量%のビニルを有するビニルジメチル末端ポリジメチルシロキサン 181.25 g を加えた。減圧下で加熱することによりキシレンの殆どを除去し、粘度が 5 mm²/s およびケイ素に結合した水素が 0.76 重量%であるトリメチルシロキシ末端ジメチルシロキシ-メチル水素シロキシコポリマー 9.44 g を加えた。2 mmHg で 160 に加熱することによりストリップングを完了した。

【 0 0 5 6 】

流し込むことができるように空気中で 120 に加熱することによりこの樹脂原料を小さなガラスジャー内に計量分配した (表 3 参照)。これらの樹脂原料のアリコートに、追加のビニルジメチル末端ポリジメチルシロキサン、粘度が 5 mm²/s およびケイ素に結合

した水素が 0.76 重量%である追加のトリメチルシロキシ末端ジメチルシロキシメチル水素シロキシコポリマー (SiH^1)、 $\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ (ETM)、チタン(IV)、ジイソプロポキシジエチルアセトアセテート (TDIDE) および $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ (SiH^2) を加えた。配合物をスパチュラを用いて 120 で混合し、酸素を除去するために開放したままドライボックス内に置いた。3日後、上記白金触媒を加え、室温で混合して白金を 100 重量 ppm とした。使用した成分の重量を表 3 に示す。

【0057】

【表 3】

表 3 : 実施例 1 ～ 7 の配合

実施例	樹脂原料の重量 (g)	SiH ¹ の重量 (g)	SiH ² の重量 (g)	ETMの重量 (g)	ビニルポリマーの重量 (g)	Ptの重量 (g)	TDIDEの重量 (g)
1	25.65	0.43	0.00	1.65	2.08	0.12	0.07
2	25.13	0.42	0.00	1.62	2.04	0.12	0.15
3	25.68	0.03	0.23	1.66	2.24	0.12	0.07
4	25.39	0.42	0.24	0.82	2.63	0.12	0.07
5	25.23	0.42	0.24	0.82	2.62	0.12	0.15
6	25.62	0.24	0.40	1.48	2.03	0.12	0.15
7	25.61	0.24	0.83	0.83	2.25	0.12	0.15

【 0 0 5 8 】

0 . 0 5 mm の接着層により 2 . 5 4 c m × 2 . 5 4 c m (1 インチ × 1 インチ) の重なりを有するアルミニウム重ね剪断試験の試験片を調製し、空気中で硬化させ、定期的に接着強さを決定した。空気中で硬化させたエラストマー試料の引張特性も決定した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 9 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表 4 : 実施例 1 ~ 7 の実験結果

実施例 ／時間	下記時間（時）でのアルミニウム重ね 剪断強さ（psi）						2 週間後の 引張特性	
	0.5	1	2	4	24	48	引張強さ (psi)	伸び (%)
1	-	1	-	-	45	77	105	207
2	-	2	-	-	60	95	210	210
3	0	2	6	14	60	129	113	220
4	0	-	-	-	94	112	75	355
5	0	0	-	3	55	113	74	433
6	0	1	-	-	110	104	146	157
7	0	1	-	5	64	132	57	924

【 0 0 6 0 】

実施例 8 ~ 1 3

樹脂原料溶液を次のように調製した。調製例 5 の樹脂溶液（キシレン中 6 2 . 6 % ） 3 4 7 . 0 g に 5 5 , 0 0 0 m m ² / s の粘度および 0 . 0 8 8 重量 % のビニルを有するビニルジメチル末端ポリジメチルシロキサン 9 0 . 3 1 g を加えた。2 m m H g で 1 6 0 に加熱することによりキシレンを除去した。

【 0 0 6 1 】

流し込むことができるように空気中で 1 2 0 に加熱することによりこの樹脂原料を小さなガラスジャー内に計量分配した（表 5 参照）。これらの樹脂原料のアリコートに、S i O ₂ 単位および H M e ₂ S i O _{1/2} 単位からなるコポリマーであって、粘度が 2 4 m m ² / s およびケイ素に結合した水素が 1 重量 % であるコポリマー（S i H ¹ ）を加えた。配合物をスパチュラを用いて 1 2 0 で混合した。

【 0 0 6 2 】

前記樹脂原料溶液にチタン（I V ）、ジイソプロポキシジエチルアセトアセテート（T D I D E ）、メチルトリメトキシシラン（M T M ）、およびジメチルビニルシロキシ末端ブロックポリジメチルシロキサンにより希釈されたジビニルテトラメチルジシロキサンのクロロ白金酸錯体（白金 4 . 2 重量 % ）を加えることにより部分 B 1、B 2 および B 3 を調製した。配合物をスパチュラを用いて 1 2 0 で混合した。

部分 A および B を調製するのに使用した成分の量を表 5 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 5】

表 5 : 部分 A および B の配合

参照 番号	樹脂原料溶液 の重量 (g)	SiH ¹ の重量 (g)	Ptの重量 (g)	MTMの重量 (g)	TDIDEの重 量 (g)
A 1	60.28	5.40			
B 1	60.03		0.091	1.53	0.00
B 2	60.10		0.091	1.53	0.19
B 3	60.22		0.091	1.54	0.38
A 2	43.40	2.60			

10

【 0 0 6 4 】

2つの部分を等体積送出するように設計された2区分型静的ミキサー (two part static mixer) のチャンバー内に種々の部分 A および B を別々に装入した。これらを2枚のアルミニウム被着体に適用し、重なり領域 2.54 cm × 2.54 cm (1 インチ × 1 インチ) および厚さ 0.05 mm の接着剤層を有する重ね剪断試験試験片を調製した。全ての接合部を30分後に再配置することができた。結果を表6に示す。

20

【 0 0 6 5 】

【表 6】

表 6 : 実施例 8 ~ 13 の配合および重ね剪断試験の結果

実施例	配 合		下記時間での重ね剪断試験の結果 (psi)			
	部分 A	部分 B	15 分	30 分	2 時間	1 週間
8	A 1	B 1	0	27	109	262
9	A 1	B 2	2	22	62	352
10	A 1	B 3	1	8	11	368
11	A 2	B 1	1	5	99	235
12	A 2	B 2	1	0	1	なし
13	A 2	B 3	0	12	54	232

30

40

【 0 0 6 6 】

実施例 14 ~ 21

樹脂原料溶液を次のように調製した。調製例 9 の樹脂溶液 (キシレン中 81%) 481.35 g に、55,000 mm² / s の粘度および 0.088 重量% のビニルを有するビニルジメチル末端ポリジメチルシロキサンのトルエン溶液 (49.7%) 466.73 g を加えた。2 mm Hg で 160 °C に加熱することによりキシレンおよびトルエンを除去した

50

。

【 0 0 6 7 】

流し込むことができるように空気中で 1 2 0 ℃ に加熱することによりこの樹脂原料を小さなガラスジャー内に計量分配した（表 7 参照）。これらの樹脂原料溶液に、 SiO_2 単位および $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位からなるコポリマーであって、粘度が $2.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ およびケイ素に結合した水素が 1 重量%であるコポリマー（ SiH^1 ）を加えることにより部分 A 3、A 4 および A 5 を調製した。配合物をスパチュラを用いて 1 2 0 ℃ で混合した。

【 0 0 6 8 】

この樹脂原料溶液に、テトラブチルチタナート（TBT）、メチルトリメトキシシラン（MTM）、ジメチルビニルシロキシ末端ブロックポリジメチルシロキサンにより希釈されたジビニルテトラメチルジシロキサンのクロロ白金酸錯体（白金 4.2 重量%）、およびエチレングリコールとテトラエチルオルトシリケートの反応から生じる生成物（接着促進剤）を加えることにより部分 B 4 ~ 8 を調製した。配合物をスパチュラを用いて 1 2 0 ℃ で混合した。部分 A および B の調製に使用した成分の量を表 7 に示す。

【 0 0 6 9 】

【表 7】

表 7：部分 A および B の配合

参照番号	樹脂原料 (g)	SiHの重量 (g)	Pt (g)	接着促進剤 (g)	TBT	MTM (g)
A 3	80.36	7.14				
A 4	79.6	10.61				
A 5	79.91	14.20				
B 4	20.05		0.04	1.30	0.05	0.22
B 5	75.19		0.63	4.90	0.20	0.82
B 6	20.08		0.17	1.31	0.11	0.22
B 7	40.13		0.68	2.63	0.00	0.44
B 8	20.06		0.34	1.32	0.05	0.22

【 0 0 7 0 】

2 つの部分等を等体積送出するように設計された 2 区分型静的ミキサーのチャンバー内に種々の部分 A および B を別々に装入した。これらを 2 枚のアルミニウム被着体に適用し、重なり領域 $2.54 \text{ cm} \times 2.54 \text{ cm}$ （1 インチ $\times$ 1 インチ）のおよび厚さ 0.05 mm の接着剤層を有する重ね剪断試験試験片を調製した。全ての接合部を 30 分後に再配置することができた。結果を表 8 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 8】

表 8 : 実施例 14 ~ 21 の配合および重ね剪断試験の結果

実施例	配 合		下記時間での重ね剪断試験の結果 (psi)					
	部分 A	部分 B	TFT	15分間	30分間	2 時間	2 日間	4 週間
14	A 5	B 5	<5	76	121	153	111	101
15	A 5	B 7	2	70	119	62	127	359
16	A 4	B 6	4	25	48	101	170	239
17	A 4	B 5	5	83	28	67	148	254
18	A 3	B 7	なし	87	74	107	200	435
19	A 4	B 4	25	105	82	119	172	394
20	A 4	B 8	なし	85	60	72	115	343
21	A 3	B 5	なし	74	107	96	182	419

【 0 0 7 2 】

比較例 1 ~ 3

樹脂原料溶液を次のように調製した。樹脂溶液（固形分 79.4%、 $M_n = 2600$ 、 $M/Q = 0.9$ ）に、 $55,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の粘度および 0.088 重量% のビニルを有するビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン 81.6 g を加えた。0.5 mmHg で 140 に加熱することによりキシレンを除去した。

【 0 0 7 3 】

流し込むことができるように空気中で 120 に加熱することによりこの樹脂原料を小さなガラスジャー内に計量分配した（表 9 参照）。これらの樹脂原料のアリコートに、追加のビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、 SiO_2 単位および $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位からなるコポリマーであって、粘度が $24 \text{ mm}^2/\text{s}$ およびケイ素に結合した水素が 1 重量% であるコポリマー（ SiH^1 ）、チタン（IV）、テトラブトキシド（TBT）、ビニル - または 1 - ヘキセニルトリメトキシシランおよび / またはジメチルビニルシロキシ末端ブロックポリジメチルシロキサンにより希釈されたジビニルテトラメチルジシロキサンのクロロ白金酸錯体（白金 4.2 重量%）を加えた。配合物をスパチュラを用いて 120 で混合し、酸素を除去するために開放したままドライボックス内に置いた。使用した成分の重量を表 9 に示す。

【 0 0 7 4 】

2 つの部分等を等体積送出するように設計された 2 区分型静的ミキサーのチャンバー内に種々の部分 A および B を別々に装入した。いずれの接着剤も PSA または非可動な状態に硬化しなかった。

【 0 0 7 5 】

【表 9】

表 9 : 比較例 1 ～ 3 に対する 2 つの部分の配合

参照 番号	樹脂原料 (g)	SiH ¹ (g)	ポリマー (g)	Pt (g)	HTM (g)	VTM (g)	TBT (g)
A 1	25.00	0.00	2.67	0.035	0.00	1.17	0.29
B 1	25.00	1.28	2.88	0.000	0.00	0.00	0.00
A 2	25.00	0.00	1.51	0.035	0.00	2.33	0.29
B 2	25.00	2.45	1.71	0.000	0.00	0.00	0.00
A 3	25.00	0.00	2.82	0.035	1.17	0.00	0.29
B 3	25.00	1.28	2.86	0.000	0.00	0.00	0.00

フロントページの続き

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平 0 3 - 2 8 5 9 5 6 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 5 8 6 2 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09J 1/00-5/10
C09J 9/00-201/10