

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4255911号  
(P4255911)

(45) 発行日 平成21年4月22日(2009.4.22)

(24) 登録日 平成21年2月6日(2009.2.6)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 7/00 (2006.01)

B O 5 D 3/04 (2006.01)

B 2 9 C 33/40 (2006.01)

C O 8 K 3/00 (2006.01)

C O 8 K 5/05 (2006.01)

C O 8 J 7/00 3 O 6

B O 5 D 3/04 C

B 2 9 C 33/40

C O 8 K 3/00

C O 8 K 5/05

請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-513009 (P2004-513009)  
 (86) (22) 出願日 平成15年6月17日(2003.6.17)  
 (65) 公表番号 特表2005-531654 (P2005-531654A)  
 (43) 公表日 平成17年10月20日(2005.10.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2003/050013  
 (87) 国際公開番号 W02003/106145  
 (87) 国際公開日 平成15年12月24日(2003.12.24)  
 審査請求日 平成18年5月23日(2006.5.23)  
 (31) 優先権主張番号 02 07443  
 (32) 優先日 平成14年6月17日(2002.6.17)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 390023135  
 ロディア・シミ  
 フランス国 オーベルビリエール 933  
 O O リュー ド ラ アイ コク 40  
 (74) 代理人 100067817  
 弁理士 倉内 基弘  
 (74) 代理人 100126527  
 弁理士 遠藤 朱砂  
 (74) 代理人 100130465  
 弁理士 吉田 匠  
 (74) 代理人 100129333  
 弁理士 中島 拓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重付加によって架橋させたシリコン含有物品の表面処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下のもの：

- ・ シロキシ単位 D を少なくとも 98% 含み且つ Si - アルケニル単位を有する少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサン (POS) A、
  - ・ Si - H 単位を有する少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサン (POS) B、
  - ・ 少なくとも 1 種の 白金ベースの重付加反応用金属触媒 C、
  - ・ 随意としての Si - アルケニル単位を有し、前記 POS - A とは異なるものである、
  - ・ 少なくとも 1 種の 分岐状 POS 樹脂 D、
  - ・ 随意としての少なくとも 1 種の架橋防止剤 E、
  - ・ 随意としての少なくとも 1 種の接着促進剤 F、
  - ・ 随意としての少なくとも 1 種の無機充填剤 G、
  - ・ 随意としての少なくとも 1 種の特異的特性を付与するための機能性添加剤 H
- を含むシリコン調製品から得られる、 Si - アルケニル単位上への Si - H 単位の重付加によって架橋させたポリオルガノシロキサン (POS) から選択される架橋シリコン含有物品の表面処理方法であって、
- ・ 前記物品のシリコン表面の少なくとも一部の上に少なくとも 1 つのプラズマジェットをスプレーすることから本質的に成り、
  - ・ 用いられるプラズマが均一大気圧プラズマであり、
  - ・ 回転ヘッドと、該回転ヘッドの回転軸に対して中心を外れた 1 つ又はそれより多くのプ

10

20

ラズマノズルとを含み、それぞれのプラズマノズルが前記回転軸に対して平行軸でプラズマジェットを発生することができるものであるプラズマスプレー装置によって連続的に実施される

ことを特徴とする、前記表面処理方法。

【請求項 2】

次の必須工程：

- ・（Ⅰ）請求項 1 に記載のシリコン調製品を基材上に塗布し又は成形型中に注ぐ；
- ・（Ⅱ）このシリコン調製品を架橋させて架橋したシリコン部材を前記基材上又は成形型中に形成させる；
- ・（Ⅲ）架橋シリコン表面の少なくとも一部をプラズマで処理する；
- ・（Ⅳ）前記工程（Ⅰ）、（Ⅱ）及び（Ⅲ）を、工程（Ⅲ）の後に得られた架橋シリコン表面に対して、実施する；

を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法によって処理された架橋シリコン物品の製造方法。

【請求項 3】

シリコン表面が受け取るプラズマの量を、該表面のエネルギーが 30 mN / m より大きくなるような量にすることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記シリコン含有物品が、柔軟な基材と、この基材に接着する単層又は多層コーティングを形成する 1 つ又はそれより多くの架橋シリコン部材とを含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記シリコン含有物品がシリコン成形型又はシリコン型成形物品であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

Si - アルケニル単位上への Si - H 単位の重付加によって架橋させたポリオルガノシロキサン（POS）から選択される架橋シリコンを含有する物品の組立て方法であって、

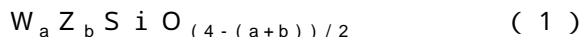
組み立てられるべき物品の内の少なくとも 1 つが請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法によって得られたものであること、及び

液状接着剤を用い、これを被処理シリコン表面の少なくとも一部に塗布することによって前記物品が組み立てられること

を特徴とする、前記組立て方法。

【請求項 7】

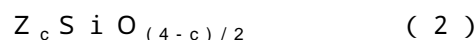
選択される POS - A が、次式：



（ここで、記号 W は同一であっても異なってもよく、それぞれアルケニル基であり；

記号 Z は同一であっても異なってもよく、それぞれ、触媒の活性に対して好ましくない作用がなく、非加水分解性の、ハロゲン化されていてもよい一価炭化水素基であり；

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1 ～ 3 の範囲である）のシロキシ単位を有し、随意としてのその他の単位の内の少なくとも一部が次の式：



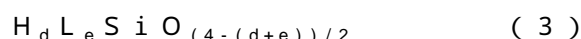
（ここで、Z は上で定義した通りであり、

c は 0 ～ 3 の範囲の値を有する）

の単位である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

選択される POS - B が次式：



（ここで、記号 L は同一であっても異なってもよく、それぞれ、触媒の活性に対して好ましくない作用がなく、非加水分解性の、ハロゲン化されていてもよい一価炭化水素基

10

20

30

40

50

であり；

d は 1 又は 2 であり、e は 0、1 又は 2 であり、d + e は 1 ~ 3 の範囲の値を有する）のシロキシ単位を有し且つ随意としてのその他の単位の内の少なくとも一部が次の式：

$$L_g SiO_{(4-g)/2} \quad (4)$$

（ここで、L は上で定義した通りであり、

g は 0 ~ 3 の範囲の値を有する）

の単位である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

#### 【請求項 9】

前記 POS - A 及び / 又は POS 樹脂 D のアルケニル基 W がビニル基 Vi であり、該ビニル基 Vi が前記 POS - A 及び / 又は POS 樹脂 D のシロキシ単位 D 及び随意としてのシロキシ単位 M 及び / 又はシロキシ単位 T に結合した基であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

10

#### 【請求項 10】

請求項 1 に記載のシリコーン調製品から得られたエラストマーコーティングを有し、該エラストマーコーティングが剥離試験 T によって測定して 2 . 7 N / cm より高い接着強度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 及び 6 ~ 9 のいずれかに記載の方法によって得ることができる架橋シリコーン物品。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

20

本発明は、ポリオルガノシロキサン（POS）に属する Si - アルケニル（好ましくは Si - ビニル）単位上への Si - H 単位の重付加によって架橋させたシリコーンエラストマーから作られた部材を含有する物品の分野に関する。本明細書及び添付の特許請求の範囲において、Si - 中の「」は、ケイ素原子の残りの 3 本の結合手を意味するものとする。

#### 【0002】

これらの架橋した部材は、液状シリコーン調製品から得られ、この液状シリコーン調製品は特に以下のものであることができる：

- ・室温において（それより高い温度における活性化も可）重付加によって加硫し得る二成分（RTV - II）型又は一成分（RTV）型の POS 組成物、有利には 25 においてせいぜい 200 Pa · s、好ましくは 10 ~ 100 Pa · s の範囲の粘度を有するもの；
- ・熱の作用下で重付加によって加硫し得る二成分型又は一成分型の（LSR と称される）POS 組成物、有利には 25 において 100 ~ 1000 Pa · s の範囲の粘度を有するもの；
- ・熱の作用下で重付加によって架橋し得る POS 組成物（EVC）、有利には 25 において少なくとも 1000 Pa · s、好ましくは 1000 Pa · s ~ 10000 Pa · s の範囲の粘度を有するもの。

30

#### 【0003】

本発明の枠内で特に有用なものは、以下のタイプのシリコーン物品である：

- ・シリコーン成形型の構成用の部品、
- ・大きい部品を生産するためのサブアセンブリ（組立品）、
- ・各種の柔軟な基材（例えば織布又は不織布基材）の保護又は機械的強化のための単層又は多層シリコーンコーティングを有する複合材料、
- ・オーバーモルディングによって得られる非常に特殊な部品、
- ・これらすべての物品の組立品。

40

#### 【背景技術】

#### 【0004】

かかるシリコーン含有物品は接着結合によって組み立てなければならないので、当業者は適切な接着剤を選択する問題に直面する。

#### 【0005】

50

シリコンを有機接着剤で結合させるのはほとんど不可能であることは、よく知られている。シリコン接着剤だけが組立てをある程度可能にするが、しかしそれも一般的にはまだまだ改良の余地を残した実施を引き替えにしているものである。

【 0 0 0 6 】

このシリコンの接着結合の問題は、それらの表面エネルギーが非常に低く、その結果、大抵の接着剤はシリコン基材を十分に湿潤させることができないせいである。従って、この接着結合によってもたらされる結合力は極めて凡庸である。

【 0 0 0 7 】

シリコンの接着結合に対する要求は、柔軟な基材（例えば織布又は不織布基材）から成り且つ保護及び／又は機械的強化として有用な多層シリコンエラストマーコーティングを有する複合材料から、自動車搭乗者の個体保護のためのバッグ（エアバッグとも称される）のような多成分組立体を製造するに当たって、特に表面化する。

10

【 0 0 0 8 】

シリコンから型成形される大きいエンジニアリング部品であって1回のキャスティングでは得ることができないものの組立てや、傷んだ成形型又は部品の修理にも、接着結合は非常に有用である。かくして、これらの処理に頼らなければならないことが非常によくあるが、しかしこれらの処理は実施の複雑さを引き起こすにも拘らず常に確実に成功をもたらすわけではない。

【 0 0 0 9 】

そこで、特に重付加によって架橋させたシリコンから作られた表面の接着結合を促進するために、それらの表面張力を高めることによってかかる表面の「湿潤性」を改善することが重要である。

20

【 0 0 1 0 】

さらに、エンジニアリング部品やプラスチックフィルム上に表面処理を施すことも知られている。これらの表面処理は、これらの部品やプラスチックフィルムが塗装及び接着結合操作に対応できるようにすることを目的としたものであり、表面の不純物を除去し、該表面の分子構造を変化させて、接着剤や塗料のような液体に対するそれらの湿潤性を改善することが意図される。

【 0 0 1 1 】

かくして、プラズマを用いたプラスチックエンジニアリング部品の表面処理は、現在利用可能な技術の1つである。

30

【 0 0 1 2 】

一例として、米国特許第5837958B号明細書を挙げることができる。この米国特許明細書には、ワーキングガスから発生させたプラズマ放電によるプラスチックエンジニアリング部品の表面処理方法が記載されており、このプラズマ放電は、処理されるべきプラスチックエンジニアリング部品の表面に向けての反応性媒体の濃厚ジェット（噴流）を形成させる。処理されるべきエンジニアリング部品の表面は、プラズマジェットで掃引される。この特許明細書にはさらに、前記表面処理を実施するための濃厚ジェット発生器も記載されている。

【 0 0 1 3 】

40

米国特許第6265690B号明細書には、接着剤又は印刷インクから成る液体を適用すべき合成樹脂から成る材料をプラズマ表面処理するための装置が開示されている。この装置によって達成されるプラズマ表面処理の目的は、当該樹脂の表面構造を変性して表面張力を究極的に高めることによって、該樹脂の表面「湿潤性」を改善することである。この特許に従うプラズマスプレー装置は、大きい表面の迅速且つ効率よい連続処理を可能にすると紹介されている。この装置は、回転ヘッドと、このヘッドの回転軸に対して中心を外れた（心違いの）1つ又はそれより多くのプラズマノズルとを含み、それぞれのプラズマノズルが前記回転軸に対して平行軸でプラズマジェットを発生することができるものである。

【 0 0 1 4 】

50

この技術は、Plasma Treat（登録商標）という名前で市販されており、ゼロ電位（接地）均一大気圧プラズマジェットの生産方法として報告されている。

【 0 0 1 5 】

このプラズマ技術は、架橋したシリコーン（以下、単に架橋シリコーンと言う）や特に Si - H / Si - アルケニル（好ましくは Si - ビニル）重付加によって架橋させたポリオルガノシロキサンには、決して適用されていない。

【特許文献 1】米国特許第 5 8 3 7 9 5 8 B 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6 2 6 5 6 9 0 B 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 1 6 】

この最新技術水準の下、本発明の 1 つの本質的な目的は、シリコーン（特に Si - アルケニル単位上への Si - H 単位の重付加によって架橋させた P O S から成るシリコーン）の低い表面エネルギー（「湿潤性」）の問題に対する有利な解消策を提供することにある。

【 0 0 1 7 】

本発明の別の本質的な目的は、架橋シリコーン含有物品の表面を処理して、被処理シリコーン表面への液体（特に接着剤）の塗布を促進する方法を提供することにある。

【 0 0 1 8 】

本発明の別の本質的な目的は、架橋シリコーン部材の機械的特性及び / 又は疎水性及び / 又は疎油性及び / 又は美的品質を損なうことなく表面張力を高めるように処理された架橋シリコーン物品の製造方法を提供することにある。

20

【 0 0 1 9 】

本発明の別の本質的な目的は、シリコーンの表面張力を高め且つ接着剤の塗布を促進するように処理された架橋シリコーン含有物品の組立て方法を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

本発明の別の目的は、表面が高い表面張力を有し、従って接着剤や塗料のような液体に対して良好な湿潤性を有し且つ高い接着強度（接着結合試験 T によって測定）を有する架橋シリコーンエラストマーの多層コーティングであってさらに良好な結合力、良好な機械的特性、良好なしわ耐性、通常のシリコーンの疎水性 / 「疎油」性、及び良好な外観をも有する前記コーティングによって柔軟な基材（特に繊維質基材、例えば織物又はポリマー基材）が被覆されて成る複合材料を開発することである。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 1 】

これらの目的及び他の目的は、本発明によって達成される。本発明は、まず最初に、

・ Si - アルケニル（好ましくは Si - ビニル）単位を有する少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサン（P O S）A、

・ Si - H 単位を有する少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサン（P O S）B、

・ 少なくとも 1 種の金属触媒 C、好ましくは白金をベースとするもの、

・ 随意としての Si - アルケニル（好ましくは Si - ビニル）単位を有する少なくとも 1 種の P O S 樹脂 D、

40

・ 随意としての少なくとも 1 種の架橋防止剤 E、

・ 随意としての少なくとも 1 種の接着促進剤 F、

・ 随意としての少なくとも 1 種の無機充填剤 G、

・ 随意としての少なくとも 1 種の特異的特性を付与するための機能性添加剤 H

を含むシリコーン調製品から得られる架橋シリコーン { 好ましくは Si - アルケニル（好ましくは Si - ビニル）単位上への Si - H 単位の重付加によって架橋させたポリオルガノシロキサン（P O S）から選択されるシリコーン } 含有物品の表面処理方法であって、

・ 前記物品のシリコーン表面の少なくとも一部の上に少なくとも 1 つのプラズマジェット

50

をスプレーすることから本質的に成り、

- ・用いられるプラズマが均一大気圧プラズマであり、
- ・回転ヘッドと、該回転ヘッドの回転軸に対して中心を外れた１つ又はそれより多くのプラズマノズルとを含み、それぞれのプラズマノズルが前記回転軸に対して平行軸でプラズマジェットを発生することができるものであるプラズマスプレー装置によって連続的に実施される

ことを特徴とする前記表面処理方法に関する。

【発明の効果】

【００２２】

本発明者らは、素晴らしいことに、組み立てられるべき架橋シリコン表面を低温プラズマ処理することによって、特に架橋シリコン表面の湿潤性が改善されて接着剤がうまく展延できるようになり、良好な接着性能特徴を達成することができるということを見出した。

【００２３】

この大気圧低温プラズマは、気体中における放電の結果としてもたらされ、それによって活性化され、処理されるべき架橋シリコン表面を掃引する。

【００２４】

「低温プラズマ」とは、本発明においては、基材との接触点における温度が低い、特に１００より低い温度、実際上は５０より低い温度であることを意味するものとする。

【００２５】

従来はこの技術は熱可塑性材料、熱硬化性材料、エラストマー材料、複合材料、セラミック材料及び金属材料の洗浄及び表面変性の分野にのみ使われていた。この表面変性は、洗浄、表面張力の上昇、静電気の中和、官能基の作成及び結合部位の増加を可能にするものとして報告されている。

【００２６】

特に驚くべきことに、これらのプラズマ表面処理を架橋シリコンに対して応用した場合には、特に表面張力（特に接着剤液体による「湿潤性」）を高めることによって接着性を改善することができるということがわかった。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２７】

本発明の好ましい態様に従えば、用いられるプラズマは均一大気圧プラズマ、即ち経時的に連続していて且つ表面に対して均一のプラズマである。このプラズマはさらに強度の高いものである。

【００２８】

本発明の特に好ましい態様に従えば、プラズマ表面処理プロセスは、回転ヘッドと、その回転軸に対して中心を外れた１つ又はそれより多くのプラズマノズルとを含み、それぞれのプラズマノズルが前記回転軸に対して平行軸でプラズマジェットを発生することができるものであるプラズマスプレー装置によって、連続的に実施される。

【００２９】

この点についてのさらなる詳細については、米国特許第６２６５６９０Ｂ号明細書を参照することができる。

【００３０】

上記の本発明の好ましい実施態様を実施するプラズマ技術の一例としては、Plasma Treat社より販売されているPlasma Treat（登録商標）技術を挙げることができる。

【００３１】

別の局面に従えば、本発明は、上記のようにプラズマで処理された架橋シリコン物品の製造方法に関し、この方法は、次の本質的な（必須の）工程：

- ・（Ⅰ）上で定義した液状シリコン調製品を用いてシリコン部材を形成させる；
- ・（Ⅱ）工程（Ⅰ）で形成されたこの液状シリコン調製品を架橋させる；
- ・（Ⅲ）架橋シリコン表面の少なくとも一部をプラズマで処理する；

・(IV)工程(I)及び(II)を繰り返す：  
を含むことを特徴とする。

【0032】

かかるプラズマ処理架橋シリコン物品の製造方法の可能な有利な変形法は、任意の基材（例えば布地、不織布又はポリマーフィルム）の単層又は多層シリコンコーティング方法である。

【0033】

かかる場合、シリコン含有物品は、好ましくは柔軟な基材と、この基材に接着する単層又は多層コーティングを形成する1つ又はそれより多くの架橋シリコン部材とを含む。

10

【0034】

質感のある架橋シリコン物品に関しては、これらは例えばシリコン成形型又はシリコン型成形物品であることができる。

【0035】

型成形物品の場合、工程(I)及び(II)はバッチ式（非連続式）型成形プロセスの一部を構成する。

【0036】

これらの型成形された物品はエンジニアリング部品であることができ、この部品はもっと大きい組立品を形成するために互いに連結することが意図されるものであっても意図されないものであってもよい。

20

【0037】

後者はまた、いくつかの工程で製造されるシリコン成形型や、修理部品の組立てを必要とする消耗成形型の修理にも相当することができる。

【0038】

有利には、架橋シリコンのプラズマ表面処理方法は、架橋シリコン含有物品の製造方法の一部を構成するものもしないものも、シリコン表面が受け取るプラズマの量が、該表面のエネルギーが30 mN/mより大きく、好ましくは30～70 mN/m以上の範囲となるような量となるようにして、実施される。

【0039】

架橋シリコン表面に適用されるプラズマの強度の調節は当業者には可能なことであり、プラズマトーチと処理されるべき表面との間の距離を変えたり、処理されるべき表面の移動速度及び/又は暴露時間を変えたりすることによって行なうことができる。

30

【0040】

本発明に従う方法は、シリコンエラストマー層を2つだけ有する複合材料(I)を与えるためにシリコン組成物の架橋工程(II)の繰り返し(IV)を一度だけ行うものには限定されない。実際、塗布及び架橋工程(I)及び(II)は、少なくとも中間架橋層の全部に（即ち外側トップ層が適用される最後から2番目の層まで）プラズマ処理(III)を実施するように注意を払いながら、所望のシリコンエラストマー層の数を得るのに必要な回数繰り返すことができる。

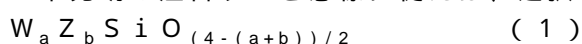
【0041】

40

本発明はさらに、好ましくは Si-アルケニル（好ましくは Si-ビニル）単位上への Si-H単位の重付加によって架橋させたシリコンを含有する物品の組立て方法であって、組み立てられるべき物品の内の少なくとも1つが上で定義した方法の内の1つから誘導されたものであること、及び液状接着剤を用い、これを被処理シリコン表面の少なくとも一部に塗布することによって前記物品が組み立てられることを特徴とする、前記組立て方法に関する。

【0042】

本発明の注目すべき態様に従えば、選択される POSS-A は、次式：



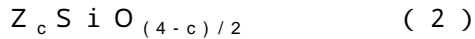
（ここで、記号Wは同一であっても異なってもよく、それぞれアルケニル基、好まし

50

くは  $C_2 \sim C_6$  アルケニル基であり；

記号 Z は同一であっても異なってもよく、それぞれ、触媒の活性に対して好ましくない作用がない非加水分解性一価炭化水素基であって、随意にハロゲン化されていてもよく、そして好ましくは 1 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリール基から選択される前記非加水分解性一価炭化水素基であり；

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、 $a + b$  は 1 ～ 3 の範囲である）のシロキシ単位を有し、随意としてのその他の単位の内の少なくとも一部は、次の実験式：



（ここで、Z は上で定義した通りであり、

c は 0 ～ 3 の範囲の値を有する）

の単位である。

【0043】

POS - A の大部分が式 (1) の単位から形成されることができ、また、式 (2) の単位を含有することもできる。同様に、それらは線状構造を有することもできる。それらの重合度は、2 ～ 5000 の範囲であるのが好ましい。

【0044】

Z は一般的にメチル、エチル及びフェニル基から選択され、基 Z の少なくとも 60 モル % はメチル基である。

【0045】

式 (1) のシロキシ単位の例には、ビニルジメチルシロキサン単位、ビニルフェニルメチルシロキサン単位及びビニルシロキサン単位がある。

【0046】

式 (2) のシロキシ単位の例には、 $SiO_{4/2}$ 、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、ジフェニルシロキサン、メチルシロキサン及びフェニルシロキサン単位がある。

【0047】

POS - A の例には、ジメチルビニルシリル末端基を有するジメチルポリシロキサン、トリメチルシリル末端基を有するメチルビニルジメチルポリシロキサンコポリマー、ジメチルビニルシリル末端基を有するメチルビニルジメチルポリシロキサンコポリマー及び環状メチルビニルポリシロキサンがある。

【0048】

この POS - A の力学的粘性率  $\eta_d$  は、0.01 ～ 500 Pa · s の範囲、好ましくは 0.01 ～ 300 Pa · s の範囲である。

【0049】

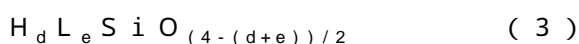
好ましくは、POS - A は、シロキシ単位  $D(-R_2SiO_{2/2})$ （ここで、R は Z と同様に定義される）を少なくとも 98 % 含む。この百分率は、ケイ素原子 100 個当たりの単位の数に相当する。

【0050】

好ましくは、アルケニル単位 W は、シロキシ単位 D 並びに随意としての M 及び / 又は T が有するビニルである。

【0051】

好ましい POS - B は、次式：



（ここで、記号 L は同一であっても異なってもよく、それぞれ、触媒の活性に対して好ましくない作用がない非加水分解性一価炭化水素基であって、随意にハロゲン化されていてもよく、そして好ましくは 1 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及びアリール基から選択される前記非加水分解性一価炭化水素基であり；

d は 1 又は 2 であり、e は 0、1 又は 2 であり、 $d + e$  は 1 ～ 3 の範囲の値を有する）のシロキシ単位を含み且つ随意としてのその他の単位の内の少なくとも一部が次の実験式

10

20

30

40

50



:

$$L_g \text{SiO}_{(4-g)/2} \quad (4)$$

(ここで、 $L$ は上で定義した通りであり、

$g$ は0～3の範囲の値を有する)

の単位であるものから選択される。

【0052】

POS-Bの例としては、ポリ(ジメチルシロキシ)(メチルヒドロゲノシロキシ)-  
-, ジメチルヒドロゲノシロキサンを挙げることができる。

【0053】

POS-Bは、式(3)の単位のみから形成されていてもよく、式(4)の単位を含有  
していてもよい。 10

【0054】

POS-Bは、線状構造、分岐構造、環状構造又は網状構造を有することができる。重  
合度は、2又はそれより高く、より一般的には100より低い。

【0055】

このPOS-Bの力学的粘性率 $\eta$ は、5～1000 mPa・sの範囲、好ましくは1  
0～500 mPa・sの範囲である。

【0056】

基 $L$ は上記の基 $Z$ と同様に定義される。

【0057】

式(3)の単位の例には、 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ 及び $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ がある。 20

【0058】

式(4)の単位の例は、式(2)の単位について上に与えたものと同じである。

【0059】

POS-Bの例には、次のものがある：

- ・ヒドロゲノジメチルシリル末端基を有するジメチルポリシロキサン、
- ・トリメチルシリル末端基を有するジメチルヒドロゲノメチルポリシロキサン単位を含有  
するコポリマー、
- ・ヒドロゲノジメチルシリル末端基を有するジメチルヒドロゲノメチルポリシロキサン単  
位を含有するコポリマー、 30
- ・トリメチルシリル末端基を有するヒドロゲノメチルポリシロキサン、
- ・環状ヒドロゲノメチルポリシロキサン、
- ・シロキシ単位 $M(\text{R}_3\text{SiO}_{1/2})$ 、 $Q(\text{SiO}_{4/2})$ 及び/又は $T(\text{RSiO}_{3/2})$ 並び  
に随意としての $D(-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})$ (ここで、 $R$ は $H$ であるか又は $L$ と同様に定義され  
るかのいずれかである)を含有するヒドロゲノシロキサン樹脂。

【0060】

これらの基は、随意にハロゲン化されていてもよく、また、シアノアルキル基から選択  
することもできる。

【0061】

ハロゲンは、例えばフッ素、塩素、臭素及びヨウ素であり、塩素又はフッ素が好ましい  
。 40

【0062】

POS-A及びBは、異なるシリコンオイルの混合物から成ることもできる。

【0063】

これらのPOS-A及びBは、以下のものであることができる：

- ・上で定義した通りの並びに米国特許第3220972号；同第3284406号；同第  
3436366号；同第3697473号及び同第4340709号の各明細書に定義し  
た通りのRTV；
- ・上で定義した通りのLSR；又は 50

・上で定義した通りのEVC。

【0064】

好ましくは、POS-A及び/又はPOS樹脂Dのアルケニル基Wは、シロキシ単位D並びに随意としてのM及び/又はTが有するビニル基Viである。

【0065】

POS樹脂Dは、構造中にアルケニル基を少なくとも1個含有するものから選択されるのが好ましく、該樹脂は、0.1～20重量%の範囲、好ましくは0.2～10重量%の範囲のアルケニル基含有率を有する。

【0066】

これらの樹脂は、商品として入手できるよく知られた分岐状オルガノポリシロキサンオリゴマー又はポリマーである。これらは、溶液の形、好ましくはシロキサン溶液の形を採る。それらの構造には、式 $R'_3SiO_{0.5}$ （単位M）、 $R'_2SiO$ （単位D）、 $R'SiO_{1.5}$ （単位T）及び $SiO_2$ （単位Q）のものから選択される少なくとも2つの異なる単位が含有され、これらの単位の内の少なくとも1つは単位T又はQである。

【0067】

基R'は同一であっても異なってもよく、直鎖状又は分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル基、フェニル基及び3,3,3-トリフルオルプロピル基から選択される。アルキル基R'の例としては、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル及びn-ヘキシル基を挙げることができ、アルケニル基R'の例としては、ビニル基を挙げることができる。

【0068】

上記のタイプのPOS樹脂D及びD'中の基R'の内の一部はアルケニル基であるということを理解しなければならない。

【0069】

分岐状オルガノポリシロキサンオリゴマー又はポリマーの例としては、樹脂MQ、樹脂MDQ、樹脂TD及び樹脂MDTを挙げることができ、アルケニル基は単位M、D及び/又はTが有することができる。特に好適な樹脂の例としては、ビニル基含有率が0.2～10重量%の範囲であるビニル化樹脂MDQ又はMQを挙げることができ、これらのビニル基は単位M及び/又はDが有する。

【0070】

この構造樹脂は、組成物の全成分を基準として10～70重量%の範囲、好ましくは30～60重量%の範囲、特に好ましくは40～60重量%の範囲の濃度で存在させるのが有利である。

【0071】

重付加反応は、当業者によく知られている。この反応には触媒も使わなければならない。この触媒は、特に白金及びロジウム化合物から選択することができる。特に、米国特許第3159601号、同第3159602号及び同第3220972号の各明細書並びにヨーロッパ特許公開第0057459号、同第0188978A号及び同第0190530A号の各公報に記載された白金と有機物質との錯体、並びに米国特許第3419593号、同第3715334号、同第3377432号及び同第3814730号の各明細書に記載された白金とビニル化オルガノシロキサンとの錯体を用いることができる。一般的に好ましい触媒は白金である。この場合、白金金属の重量として計算した触媒Cの量は、POS-A及びBの合計重量を基準として一般的に1～400ppmの範囲、好ましくは2～100ppmの範囲である。

【0072】

特に一成分系においては、シリコーンエラストマー調製品に下記の化合物から選択される少なくとも1種の付加反応遅延剤（架橋防止剤）をも含ませる：

- ・ポリオルガノシロキサン、有利には環状であって少なくとも1個のアルケニルで置換されたもの（テトラメチルビニルテトラシロキサンが特に好ましい）、
- ・ピリジン、

10

20

30

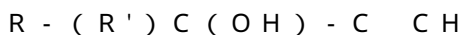
40

50

- ・有機ホスフィン及びホスファイト、
- ・不飽和アミド、
- ・アルキル化マレエート、及び
- ・アセチレン系アルコール。

## 【0073】

これらのアセチレン系アルコール（フランス国特許第1528464号及び同第2372874号の各明細書を参照されたい）は、ヒドロシリル化反応の好ましい熱遮断剤の内の1つであり、次式を有する：



（ここで、Rは直鎖状若しくは分枝鎖状アルキル基又はフェニル基であり、

R'はH、直鎖状若しくは分枝鎖状アルキル基又はフェニル基であり、

基R、R'及び三重結合に対して 位の炭素原子は、随意に環を形成することもでき、

R及びR'中に存在する炭素原子の合計数は、少なくとも5、好ましくは9～20である。）

## 【0074】

前記アルコールは、250 以上の沸点を有するものから選択するのが好ましい。例として、以下のものを挙げることができる：

- ・1-エチルシクロヘキサン-1-オール；
- ・3-メチルドデカ-1-イン-3-オール；
- ・3,7,11-トリメチルドデカ-1-イン-3-オール；
- ・1,1-ジフェニルプロパ-2-イン-1-オール；
- ・3-エチル-6-エチルノナ-1-イン-3-オール；
- ・3-メチルペンタデカ-1-イン-3-オール。

これらの - アセチレン系アルコールは、商業製品である。

## 【0075】

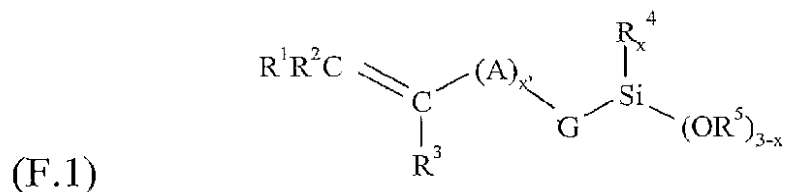
かかる遅延剤Eは、オルガノポリシロキサンA及びBの合計重量を基準としてせいぜい3000ppmの量、好ましくは10～2000ppmの量で存在させる。

## 【0076】

本発明に従う方法の1つの好ましい具体例においては、接着促進剤Fを用いることができる。この接着促進剤Fは、例えば以下のものを含むことができる：

（F.1）次の一般式の少なくとも1種のアルコキシ化オルガノシラン：

## 【化1】



（ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は互いに同一であっても異なってもよく、水素又は炭化水素基であって、水素、直鎖状若しくは分枝鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル又は随意に1個若しくは2個以上のC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>アルキルで置換されたフェニルであり；

Aは直鎖状又は分枝鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキレンであり；

Gは原子価結合であり；

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は同一であっても異なってもよく、直鎖状又は分枝鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルであり；

x'は0又は1であり；

xは0～2である）

{該化合物（F.1）は、ビニルトリメトキシシラン（VTMS）であるのが好ましい}

；

( F . 2 ) 少なくとも 1 個のエポキシ基を含む少なくとも 1 種の有機ケイ素化合物  
 { 該化合物 ( F . 2 ) は、 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ( G L Y M O )  
 であるのが好ましい } ;

( F . 3 ) 金属 M の少なくとも 1 種のキレート及び / 又は一般式  $M(OJ)_n$   
 ( ここで、 n は M の原子価であり、

J は直鎖状若しくは分枝鎖状  $C_1 \sim C_8$  アルキルであり、

M は T i 、 Z r 、 G e 、 L i 、 M n 、 F e 、 A l 及び M g より成る群から選択される )  
 の少なくとも 1 種の金属アルコキシド

( 該化合物 ( F . 3 ) は、チタン酸 t - ブチルであるのが好ましい ) 。

【 0 0 7 7 】

10

( F . 1 ) 、 ( F . 2 ) 及び ( F . 3 ) の割合は、これら 3 種の合計を基準とした重量  
 % で表わして次の通りである :

( F . 1 )    1 0 、

( F . 2 )    1 0 、

( F . 3 )    8 0 。

【 0 0 7 8 】

さらに、この接着促進剤 F は、調製品の全成分を基準として 0 . 1 ~ 1 0 重量 % 、好ま  
 しくは 0 . 5 ~ 5 重量 % 、特に好ましくは 1 ~ 2 . 5 重量 % の量で存在させるのが好まし  
 い。

【 0 0 7 9 】

20

本発明に従う方法において用いられる調製品は、充填剤 G を含むことができ、この充填  
 剤 G は無機充填剤であるのが好ましい。これは、ケイ質 ( 又は非ケイ質 ) 材料から選択さ  
 れる物質から成ることができる。

【 0 0 8 0 】

ケイ質材料は、補強用又は半補強用充填剤の役割を果たすことができる。

【 0 0 8 1 】

補強用ケイ質充填剤は、コロイドシリカ、燃焼シリカ粉末及び沈降シリカ粉末並びにそ  
 れらの混合物から選択される。

【 0 0 8 2 】

これらの粉末は、一般的に 0 . 1  $\mu m$  より小さい平均粒子寸法及び 5 0  $m^2 / g$  より大  
 きい、好ましくは 1 0 0 ~ 3 0 0  $m^2 / g$  の範囲の B E T 比表面積を有する。

30

【 0 0 8 3 】

また、ケイ藻土や粉碎石英のような半補強用ケイ質充填剤を用いることもできる。

【 0 0 8 4 】

非ケイ質無機材料に関しては、これらは半補強用又は増量用無機充填剤として用いるこ  
 とができる。これらの非ケイ質充填剤の単独で又混合物状で用いることができるものの例  
 には、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化アルミニウム、水和アルミナ、膨張パーミ  
 キュライト、ジルコニア、ジルコン酸塩、非膨張パーミキュライト、炭酸カルシウム、酸  
 化亜鉛、マイカ、タルク、酸化鉄、硫酸バリウム及び消石灰がある。これらの充填剤は、  
 一般的に 0 . 0 1 ~ 3 0 0  $\mu m$  の範囲の粒子寸法及び 1 0 0  $m^2 / g$  より低い B E T 表面  
 積を有する。

40

【 0 0 8 5 】

限定を意図することなく実用上の目的のためには、充填剤としてシリカを用いる。

【 0 0 8 6 】

充填剤は、好適な適合化剤、特にヘキサメチルジシラザンで処理することができる。こ  
 の点についてのさらなる詳細については、フランス国特許第 2 7 6 4 8 9 4 号明細書を参  
 照することができる。

【 0 0 8 7 】

充填剤は、調製品の全成分を基準として 5 ~ 3 0 重量 % の範囲、好ましくは 7 ~ 2 0 重  
 量 % の範囲の量で用いるのが好ましい。

50

## 【 0 0 8 8 】

機能性添加剤 H を用いる場合、これらは隠蔽用物質、例えば顔料 / 着色剤、又は安定剤であることができる。

## 【 0 0 8 9 】

本発明に従う方法においては、調製品前駆体として二成分系を用いることもできる。この二成分系は、

- ・組成物を形成するために混合されることが予定される 2 つの別個の部分 P 1 及び P 2 の形にあり、これらの部分 P 1 及び P 2 の内の一方が触媒 C 並びにポリオルガノシロキサン種 A 及び B の内の一方のみを含むこと；並びに

- ・部分 P 1 及び P 2 の内のポリオルガノシロキサン B を含有する方が促進剤 F の成分 ( F . 3 ) を含まないこと；

を特徴とする。

## 【 0 0 9 0 】

かくして、この組成物は、例えば部分 P 1 が成分 ( F . 1 ) 及び ( F . 2 ) を含み、部分 P 2 が成分 ( F . 3 ) を含有して成ることができる。

## 【 0 0 9 1 】

二成分シリコーンエラストマー組成物 P 1 - P 2 を得るためには。

## 【 0 0 9 2 】

充填剤を用いる場合、最初に無機充填剤、P O S - B の少なくとも一部及びポリオルガノシロキサン A の少なくとも一部を混合することによって一次ペーストを調製するのが有利である。

## 【 0 0 9 3 】

このペーストは部分 P 1 を得るためのベースとしての働きをし、この部分 P 1 は、前記ペーストをポリオルガノシロキサン B、随意としての架橋防止剤並びに最後に促進剤 F の成分 ( F . 1 ) 及び ( F . 2 ) と混合することの結果としてもたらされる。部分 P 2 は、上記のペーストの一部をポリオルガノシロキサン A、触媒 ( P t ) 及び促進剤 F の成分 ( F . 3 ) と混合することによって製造される。

## 【 0 0 9 4 】

部分 P 1 及び P 2 並びにそれらの混合物の粘度は、成分の量を変えること及び粘度が異なるポリオルガノシロキサンを選択することによって調節することができる。

## 【 0 0 9 5 】

1 種又はそれより多くの機能性添加剤 H を用いる場合、それらは部分 P 1 及び P 2 の内容物に対する親和性に応じて P 1 と P 2 との間で分けられる。

## 【 0 0 9 6 】

互いに混合されると、部分 P 1 及び P 2 はすぐに使用できるシリコーンエラストマー調製品 ( R T V - 2 ) を形成し、これは例えば任意の好適な含浸手段 ( 例えばパディング ) 及び随意としての任意の好適なコーティング手段 ( 例えばナイフ又はシリンドラー ) によって基材に塗布することができる。

## 【 0 0 9 7 】

本発明はまた、上に規定した方法の内の 1 つによって得ることができる架橋したエラストマー複合材料又はコーティングであって、剥離試験 T によって測定して 2 . 7 N / c m より高い接着強度、好ましくは 2 . 8 N / c m 又はそれより高い接着強度、特に好ましくは 3 ~ 1 0 N / c m の範囲の接着強度を有することを特徴とする、前記の架橋したエラストマー複合材料又はコーティングをも提供する。

## 【 0 0 9 8 】

本発明者が知る限り、これまでは特に重付加によって架橋させたシリコーンに対してプラズマ処理を行うことを検討されたことは全くないので、このタイプの複合材料のシリコーン表面についてはこのような高い接着強度値は決して達成されていなかった。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 9 9 】

以下の実施例は、本発明に従う方法の性能及び従来技術と比較したその利点を示すものである。

# 【 0 1 0 0 】

## 例 I :

### I . 1 . シリコン組成物の調製、成形及び架橋

# 【 0 1 0 1 】

シリコン組成物を薄層状で織物薄布上に塗布する。前記の織物薄布は、470 d t e x のポリアミド66布地である。これにシリコンを50 g / m<sup>2</sup>の量でナイフコーティングする。このシリコン部分を160 のオープン中に2分間通すことによって架橋させる。前記シリコン組成物は、反応器中で室温において下記成分を示した割合(重量%)で漸次混合することによって得られたものである:

- ・ V i を約 0 . 6 % 含有する樹脂 M M ( V i ) D ( V i ) D Q : 47 . 7 部、
- ・ V i を約 0 . 08 % 含有する粘度 100 P a · s の , - ジ M e V i ポリジメチルシロキサン ( P D M S ) : 30 . 6 部、
- ・ V i を約 0 . 135 % 含有する粘度 10 P a · s の , - ジ M e V i P D M S : 15 部、
- ・ S i - H を 20 % 含有する粘度 25 m P a · s のポリ ( ジ M e ) ( メチルヒドロゲノシロキシ ) - , - ジメチルヒドロゲノシロキサン : 5 部、
- ・ エチニルシクロヘキサノール : 0 . 023 部、
- ・ ビニルトリメトキシシラン : 0 . 91 部、
- ・ 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン : 0 . 91 部、
- ・ チタン酸ブチル : 0 . 36 部、
- ・ カーステッド白金架橋用触媒 : 0 . 02 部。

複合材料は、実験の数日前に調製する。

# 【 0 1 0 2 】

## 凡例 :

- ・ 上記 P O S のシロキシ単位 M、D、T 及び Q は、以下のように定義される :

$$\text{単位 M} = \text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$$

$$\text{単位 D} = \text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$$

$$\text{単位 T} = \text{RSiO}_{3/2}$$

$$\text{単位 Q} = \text{SiO}_{4/2}$$

基 R は同一であっても異なってもよく、アルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、t - ブチル、n - ヘキシル)、ヒドロキシル又はアルケニル(例えばビニル、アリル)である。

- ・ M e = メチル ; V i = ビニル。

# 【 0 1 0 3 】

### I . 2 . 表面処理

この処理は、PLASMA TREAT (登録商標)からの大気圧プラズマトーチを用いて実施する。これらのトーチを空气中で操作する。回転装置は40 mmの帯状での処理を可能にする。トーチを処理されるべき基材の上に配置させ、基材を規定速度で前進させる。選択した条件は次の通りである:

- ・ 条件 1 = 距離 10 mm ; 速度 5 m / 分 .
- ・ 条件 2 = 距離 6 mm ; 速度 4 m / 分 ; 2 回通過。

# 【 0 1 0 4 】

### I . 3 . 表面エネルギーの評価

基材の表面エネルギーを、様々な表面張力のインクの展延性から評価する。次の結果が得られた:

- ・ 初期 : < 30 m N / m ( 予測値 21 m N / m )
- ・ 条件 1 ; 即座測定 : 32 ~ 36 m N / m
- ・ 条件 2 ; 即座測定 : ~ 72 m N / m

・条件2；30分後に測定：32～36 mN/m

#### 【0105】

#### I. 4. 剥離試験

下記条件下における定量的剥離試験によって、接着結合性能を評価する。第1の基材のシリコン被覆面に50 g/m<sup>2</sup>のシリコン接着剤の均一層を塗布し、次いでこの接着剤層に第2の基材のシリコン被覆面を適用する。プラズマトーチによる処理を実行した部分に相当する帯状部同士が添付した図1の概略図におけるように適切に重ね合わされることを保証するように、注意を払う。図1中、1は第1の基材に相当し、2は接着剤に相当し、3は第2の基材に相当し、DPは剥離方向に相当し、4は被処理帯域に相当する。

#### 【0106】

用いた接着剤は、次の配合を有する：

- ・Viを約0.9%含有する樹脂M M(Vi) D(Vi) DQ：49部、
- ・Viを約0.135%含有する粘度10 Pa・sの、 -ジMeViPDMS：14.2部、
- ・平均粒子寸法約2 μmの粉碎シリカ：31.6部、
- ・Si-Hを20%含有する粘度25 mPa・sのポリ(ジMe)(メチルヒドロゲノシロキシ) - , -ジメチルヒドロゲノシロキサン：2.8部、
- ・エチニルシクロヘキサノール：0.02部、
- ・ビニルトリメトキシシラン：0.9部、
- ・3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：0.9部、
- ・チタン酸ブチル：0.35部、
- ・白金架橋用触媒：0.02部。

#### 【0107】

プラズマトーチ下での基材の処理の24時間後に、被験複合材料を製造する。こうして調製された複合材料の全体を、僅かな加圧下で160 °において3分間焼成する。クロスヘッド移動速度が50 mm/分の一定速度である引張試験機を用いて180 °において剥離条件T下で組立品を試験する。添付した図2に、この剥離試験Tを図示する。接着性値をN/cmで表わす。試験の繰返し精度は±3.5%と評価された。

#### 【0108】

#### I. 5. 剥離結果

剥離実験で記録されたグラフを添付した図3に示す。この図は、被処理帯状部についての方が接着強度が高いことをはっきり示している。このグラフから得られた接着強度値を下記の表1に示す。

#### 【0109】

【表1】

処理した表面	処理パラメーター	剥離強度 (N)	破断の タイプ
PA66布地上の シリコン	処理なし	2.1	EB
	条件1下の処理	3.3	EB
	処理なし	2.2	EB
	条件2下の処理	3.5	EB
	処理なし	2.7	EB

#### 【0110】

処理の強度によるはっきりした影響はなく、破断は粘着性のままだった。評価を非常に

遅れて行くと、この結果はさらに極めてはっきりしたものになる。

【 0 1 1 1 】

実際、表面変性は迅速にぼやけていくように見えたが、それにも拘らず、24時間後における被処理帯域の剥離強度は未処理帯域のものより依然として50%高かった。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 2 】

【図1】剥離試験のために用いた装置の概略図であり、2つのシリコンコーティングされた基材上に本発明に従って処理された帯状部及び未処理の対照用帯状部を順番に配置させたものを、それらのシリコンコーティングを介して接着結合した組立品を示す。

【図2】いわゆる180°剥離条件を示す概略図である。

【図3】剥離試験において測定された接着強度のグラフである。

【符号の説明】

【 0 1 1 3 】

- 1・・・第1の基材
- 2・・・接着剤
- 3・・・第2の基材
- D P・・・剥離方向
- 4・・・被処理帯域

【図1】

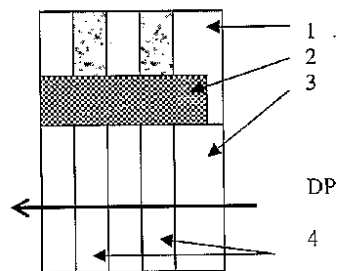


Fig.1

【図2】

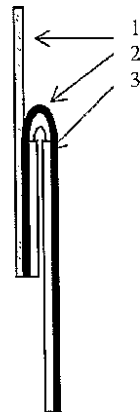


Fig.2

【図3】

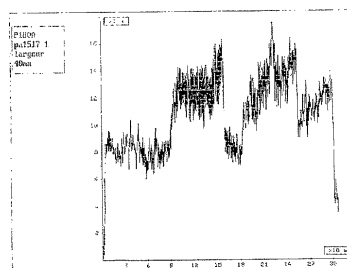


Fig.3



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

<b>C 0 8 K</b>	<b>5/5425</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 K</b>	<b>5/5425</b>
<b>C 0 8 L</b>	<b>83/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 L</b>	<b>83/02</b>
<b>C 0 8 L</b>	<b>83/05</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 L</b>	<b>83/05</b>
<b>C 0 8 L</b>	<b>83/07</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 L</b>	<b>83/07</b>
<b>C 0 9 D</b>	<b>183/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 9 D</b>	<b>183/04</b>
<b>C 0 9 D</b>	<b>183/05</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 9 D</b>	<b>183/05</b>
<b>C 0 9 D</b>	<b>183/07</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 9 D</b>	<b>183/07</b>
<b>B 2 9 C</b>	<b>59/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 9 C</b>	<b>59/14</b>
<b>B 2 9 K</b>	<b>83/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 9 K</b>	<b>83:00</b>

(72)発明者 ローラン デュモン

フランス国 エフ 7 3 2 9 0 ラ モト セルヴォレクス、レズィダンス サンテアンヌ 3 4 4

(72)発明者 アラン プーシェロン

フランス国 エフ 6 9 3 3 0 メイジウー、リュ ジェ . クールテリン、 2

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 0 4 6 1 2 ( J P , A )

特表 2 0 0 2 - 5 4 1 3 0 9 ( J P , A )

特開平 0 9 - 1 8 3 9 4 7 ( J P , A )

特表 2 0 0 2 - 5 0 0 8 1 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 7/00-7/18

C08J 3/00-3/28

C08L 1/00-101/16