

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-176953  
(P2021-176953A)

(43) 公開日 令和3年11月11日(2021. 11. 11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 77/14 (2006.01)</b>	CO8G 77/14	4 J 0 4 0
<b>CO8G 77/388 (2006.01)</b>	CO8G 77/388	4 J 2 4 6
<b>CO9J 183/04 (2006.01)</b>	CO9J 183/04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2021-69989 (P2021-69989)	(71) 出願人	504258527 国立大学法人 鹿児島大学 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
(22) 出願日	令和3年4月16日(2021. 4. 16)	(74) 代理人	100095407 弁理士 木村 満
(31) 優先権主張番号	特願2020-81210 (P2020-81210)	(74) 代理人	100168114 弁理士 山中 生太
(32) 優先日	令和2年5月1日(2020.5. 1)	(74) 代理人	100162259 弁理士 末富 孝典
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100146916 弁理士 廣石 雅紀
		(72) 発明者	金子 芳郎 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

最終頁に続く

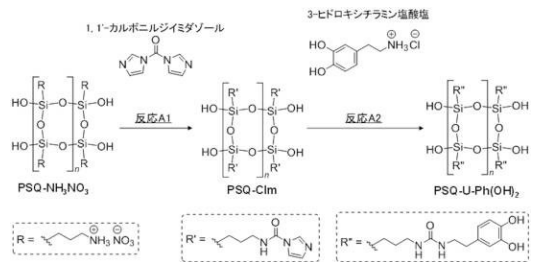
(54) 【発明の名称】 ラダー状ポリシルセスキオキサン、直鎖状ポリシロキサン、接着剤、ラダー状ポリシルセスキオキサンの製造方法及び直鎖状ポリシロキサンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多様な材料を強力に接着することができるラダー状ポリシルセスキオキサン、直鎖状ポリシロキサン、接着剤、ラダー状ポリシルセスキオキサンの製造方法及び直鎖状ポリシロキサンの製造方法を提供する。

【解決手段】 可溶性のラダー状ポリシルセスキオキサンは、置換基をRとして、 $R-SiO_{3/2}$ で表されるT単位を構造単位とするラダー状ポリシルセスキオキサンであって、置換基の25%以上がカテコール基を有する。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

置換基を R として、 $RSiO_{3/2}$  で表される T 単位を構造単位とするラダー状ポリシ  
ルセスキオキサンであって、  
前記置換基の 25% 以上がカテコール基を有する、  
可溶性のラダー状ポリシルセスキオキサン。

## 【請求項 2】

前記置換基の 70 ~ 100% がカテコール基を有する、  
請求項 1 に記載のラダー状ポリシルセスキオキサン。

## 【請求項 3】

第 1 の置換基及び第 2 の置換基をそれぞれ  $R^1$  及び  $R^2$  として、 $R^1R^2SiO_{2/2}$   
で表される D 単位を構造単位とする直鎖状ポリシロキサンであって、  
前記第 1 の置換基の 25% 以上がカテコール基を有する、  
可溶性の直鎖状ポリシロキサン。

## 【請求項 4】

前記第 1 の置換基の 70 ~ 100% がカテコール基を有する、  
請求項 3 に記載の直鎖状ポリシロキサン。

## 【請求項 5】

請求項 1 若しくは 2 に記載のラダー状ポリシルセスキオキサン、又は請求項 3 若しくは  
4 に記載の直鎖状ポリシロキサンを含む、接着剤。

## 【請求項 6】

アミノ基を有する置換基を R として、 $RSiO_{3/2}$  で表される T 単位を構造単位とす  
るラダー状ポリシルセスキオキサンとカルボニル基を有する化合物とを縮合する反応を行  
う第 1 の縮合ステップと、  
前記第 1 の縮合ステップで得られた化合物とカテコール基を有するアミンとを縮合する  
反応を行う第 2 の縮合ステップと、  
を含む、請求項 1 又は 2 に記載のラダー状ポリシルセスキオキサンの製造方法。

## 【請求項 7】

アミノ基を有する第 1 の置換基及び第 2 の置換基をそれぞれ  $R^1$  及び  $R^2$  として、 $R^1$   
 $R^2SiO_{2/2}$  で表される D 単位を構造単位とする直鎖状ポリシロキサンとカルボニル  
基を有する化合物とを縮合する反応を行う第 1 の縮合ステップと、  
前記第 1 の縮合ステップで得られた化合物とカテコール基を有するアミンとを縮合する  
反応を行う第 2 の縮合ステップと、  
を含む、請求項 3 又は 4 に記載の直鎖状ポリシロキサンの製造方法。

## 【請求項 8】

前記第 2 の縮合ステップは、  
第 1 の温度で行う第 1 のステップと、  
前記第 1 の温度より高い第 2 の温度で行う第 2 のステップと、  
を含む、  
請求項 6 に記載のラダー状ポリシルセスキオキサンの製造方法又は請求項 7 に記載の直  
鎖状ポリシロキサンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ラダー状ポリシルセスキオキサン、直鎖状ポリシロキサン、接着剤、ラダー  
状ポリシルセスキオキサンの製造方法及び直鎖状ポリシロキサンの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車産業を中心に、異種材料を適材適所に使用する " マルチマテリアル化 " の必要性  
が高まっている。マルチマテリアル化によって、強度が必要な部分には硬い金属を使用し

10

20

30

40

50

、強度が要求されない部分には軽い金属又は樹脂を使用することで、安全性を確保しながら、軽量化及びコストの削減が可能になる。

【0003】

マルチマテリアル化の促進には、異種材料を強力に接着できる接着剤の開発が重要である。金属同士の接合に用いられるボルト、リベット及び溶接等と比べると、接着剤に対する信頼性は高いとは言い難い。

【0004】

様々な材料に対して優れた接着特性を示す物質として、イガイ（ムール貝）等の海洋生物が分泌する接着タンパク質が知られている。当該接着タンパク質の分子内部に存在するカテコール基が強力な接着特性を有することが報告されている。非特許文献1に開示されるように、これまでにカテコール基を含む様々な有機高分子が合成されている。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Haeshin Lee、外2名、「A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos」、Nature、2007年、448、338-341

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

非特許文献1に記載されたような有機高分子は、無機高分子に比べ、耐候性、耐熱性及び耐久性に劣ることがある。そこで、カテコール基を導入した無機高分子であるシロキサンポリマーが検討されている（齊之平 裕策及び金子 芳郎、「カテコール構造含有ラダー状ポリシルセスキオキサンの創製と接着特性」、第67回高分子討論会、2018年9月14日発表、3L11）。

20

【0007】

上述のカテコール基が導入されたシロキサンポリマーは、ステンレスとガラスに対して良好な接着性を示した。しかし、自動車等の軽量化に寄与することが期待されるアルミニウムに対する接着力は比較的弱かった。アルミニウムを含む多様な材料に対する接着性を示す無機高分子が求められている。

30

【0008】

本発明は上述の事情に鑑みてなされたものであり、多様な材料を強力に接着することができるラダー状ポリシルセスキオキサン、直鎖状ポリシロキサン、接着剤、ラダー状ポリシルセスキオキサンの製造方法及び直鎖状ポリシロキサンの製造方法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】

【0009】

上述のカテコール基を導入したシロキサンポリマーは、カルボニル基を有する化合物を用いて、アンモニウム基含有シロキサンポリマーとカテコール基を有する化合物とを縮合させることで得られる。発明者は、鋭意研究を重ね、シロキサンポリマーの側鎖へのカテコール基の導入率をさらに高めることで、アルミニウムを含む多様な材料に強い接着性が得られることを見だし、本発明を完成させた。

40

【0010】

本発明の第1の観点に係る可溶性のラダー状ポリシルセスキオキサンは、置換基をRとして、 $RSiO_{3/2}$ で表されるT単位を構造単位とするラダー状ポリシルセスキオキサンであって、前記置換基の25%以上がカテコール基を有する。

【0011】

この場合、前記置換基の70~100%がカテコール基を有する、こととしてもよい。

50

## 【 0 0 1 2 】

本発明の第 2 の観点に係る可溶性の直鎖状ポリシロキサンは、  
第 1 の置換基及び第 2 の置換基をそれぞれ  $R^1$  及び  $R^2$  として、 $R^1 R^2 Si O_{2/2}$   
で表される D 単位を構造単位とする直鎖状ポリシロキサンであって、  
前記第 1 の置換基の 25% 以上がカテコール基を有する。

## 【 0 0 1 3 】

この場合、前記第 1 の置換基の 70 ~ 100% がカテコール基を有する、  
こととしてもよい。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の第 3 の観点に係る接着剤は、  
上記本発明の第 1 の観点に係るラダー状ポリシルセスキオキサン、又は上記本発明の第  
2 の観点に係る直鎖状ポリシロキサンを含む。

10

## 【 0 0 1 5 】

本発明の第 4 の観点に係る、上記本発明の第 1 の観点に係るラダー状ポリシルセスキオ  
キサンの製造方法は、

アミノ基を有する置換基を R として、 $R Si O_{3/2}$  で表される T 単位を構造単位とす  
るラダー状ポリシルセスキオキサンとカルボニル基を有する化合物とを縮合する反応を行  
う第 1 の縮合ステップと、

前記第 1 の縮合ステップで得られた化合物とカテコール基を有するアミンとを縮合する  
反応を行う第 2 の縮合ステップと、

20

を含む。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の第 5 の観点に係る、上記本発明の第 2 の観点に係る直鎖状ポリシロキサンの製  
造方法は、

アミノ基を有する第 1 の置換基及び第 2 の置換基をそれぞれ  $R^1$  及び  $R^2$  として、 $R^1$   
 $R^2 Si O_{2/2}$  で表される D 単位を構造単位とする直鎖状ポリシロキサンとカルボニル  
基を有する化合物とを縮合する反応を行う第 1 の縮合ステップと、

前記第 1 の縮合ステップで得られた化合物とカテコール基を有するアミンとを縮合する  
反応を行う第 2 の縮合ステップと、

30

を含む。

## 【 0 0 1 7 】

前記第 2 の縮合ステップは、

第 1 の温度で行う第 1 のステップと、

前記第 1 の温度より高い第 2 の温度で行う第 2 のステップと、

を含む、

こととしてもよい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 8 】

本発明によれば、多様な材料を強力に接着することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

40

## 【 0 0 1 9 】

【 図 1 】実施の形態 1 に係るラダー状ポリシルセスキオキサン ( P S Q ) の化学構造を示  
す図である。

【 図 2 】実施の形態 2 に係る直鎖状ポリシロキサン ( P S ) の化学構造を示す図である。

【 図 3 】実施例 1 に係るカテコール基含有ラダー状 P S Q を合成する反応を示す図である

。

【 図 4 】実施例 2 に係るカテコール基含有直鎖状 P S を合成する反応を示す図である。

【 図 5 】実施例 1 に係るカテコール基含有ラダー状 P S Q 及び実施例 2 に係るカテコール  
基含有直鎖状 P S の  $^1H$  NMR スペクトルを示す図である。

【 図 6 】アミド結合を介してカテコール基が側鎖に導入されたラダー状 P S Q 及び直鎖状

50

PSを合成する反応を示す図である。

【図7】実施例1に係るカテコール基含有ラダー状PSQの引張せん断試験の結果を示す図である。

【図8】実施例2に係るカテコール基含有直鎖状PSの引張せん断試験の結果を示す図である。

【図9】実施例1に係るカテコール基含有ラダー状PSQの示差走査熱量計(DSC)による測定結果を示す図である。

【図10】実施例2に係るカテコール基含有直鎖状PSのDSCによる測定結果を示す図である。

【図11】実施例3に係るカテコール基含有ラダー状PSQ及び実施例4に係るカテコール基含有直鎖状PSの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す図である。

10

【図12】実施例3に係るカテコール基含有ラダー状PSQ及び実施例4に係るカテコール基含有直鎖状PSのフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)スペクトルを示す図である。

【図13】実施例3に係るカテコール基含有ラダー状PSQの引張せん断試験の結果を示す図である。

【図14】実施例4に係るカテコール基含有直鎖状PSの引張せん断試験(接着面積: 125 mm<sup>2</sup>)の結果を示す図である。

【図15】実施例4に係るカテコール基含有直鎖状PSの引張せん断試験(接着面積: 75 mm<sup>2</sup>)の結果を示す図である。

20

【図16】水に浸漬後の実施例3に係るカテコール基含有ラダー状PSQ及び実施例4に係るカテコール基含有直鎖状PSの引張せん断試験の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明に係る実施の形態について図面を参照して説明する。なお、本発明は下記の実施の形態及び図面によって限定されるものではない。

【0021】

(実施の形態1)

シロキサン結合(-Si-O-)の繰り返しを有する化合物をシロキサン化合物という。三官能性のシロキサン構造単位から構成されるシロキサンは、構造単位中、1個のSi原子に対して平均1.5(ラテン語でsesqui)個の酸素を有するので、シルセスキオキサン(sil sesquioxane; SQ)と言われる。SQは、三官能性有機アルコキシシランの加水分解及び縮合反応(ゾル-ゲル反応)により合成される。

30

【0022】

シロキサン化合物に関して、1個のケイ素原子に結合した酸素原子の数に応じて構造単位が定義される。図1は、本実施の形態に係るラダー状PSQの化学構造を示す。当該PSQは、点線内に示されるように、1個のケイ素原子に1個の置換基Rと3個の酸素原子が結合したT単位(RSiO<sub>3/2</sub>)を構造単位とする。当該PSQは、T単位が規則的に繰り返されたラダー状PSQである。

【0023】

40

本実施の形態に係るPSQは、フェノールのヒドロキシ基に対するオルト位にヒドロキシ基を有するカテコール基を置換基Rに含有する。当該PSQにおいて、置換基Rにおけるカテコール基を有する置換基Rの割合(すべての置換基R中のカテコール基を有する置換基Rの割合)は25%以上である。すなわち、当該PSQは、置換基Rの25%以上がカテコール基を有する。好ましくは、置換基Rの25~100%、30~100%、35~100%、40~100%、45~100%、50~100%、55~100%、60~100%又は65~100%がカテコール基を有する。好適には、置換基Rの70~100%がカテコール基を有する。当該PSQにおけるカテコール基を有する置換基Rの割合は、公知の構造解析法、例えば<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定することで決定できる。

【0024】

50

次に本実施の形態に係る P S Q の製造方法を説明する。P S Q の製造方法は、2 つの縮合ステップ（反応 A 1 及び A 2）を含む。反応 A 1（第 1 の縮合ステップ）では、アミノ基を置換基 R に有する T 単位を構造単位とするラダー状 P S Q とカルボニル基を有する化合物とを縮合する。当該置換基 R に含まれるアミノ基は、カルボニル基と縮合するものであれば任意である。好適には、アミノ基はアンモニウム基である。ラダー状 P S Q は硝酸塩、塩酸塩又は硫酸塩等であってもよい。

#### 【 0 0 2 5 】

カルボニル基を有する化合物は、ラダー状 P S Q と縮合するものであれば任意であるが、例えば、ジアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネート及びホスゲン誘導体等が挙げられる。好ましくは、ラダー状 P S Q と縮合させる化合物は 1, 1' - カルボニルジイミダゾールである。反応 A 1 によって、置換基 R に - N H C ( = O ) X ( R<sup>Y</sup> をアルキル基、P h をフェニル基として、X は O R<sup>Y</sup>、O P h、C l 又はイミダゾール基等) が導入された化合物が得られる。

10

#### 【 0 0 2 6 】

反応 A 1 に用いる触媒としては、トリエチルアミンが好ましい。反応 A 1 に用いる溶媒としては、任意の有機溶媒を使用することができる。例えば、反応 A 1 に用いる溶媒は、ジメチルスルホキシド ( D M S O )、特に脱水 D M S O が好ましい。

#### 【 0 0 2 7 】

反応 A 1 においてラダー状 P S Q に反応させるカルボニル基を有する化合物の量は任意である。反応 A 1 において 1 m o l ユニットのラダー状 P S Q に対するカルボニル基を有する化合物の物質量は、1 ~ 1 0 m o l、1. 5 ~ 8 m o l 又は 2 ~ 6 m o l、好ましくは 1. 8 ~ 2. 2 m o l 又は 2 m o l である。反応 A 1 の温度は特に限定されず、例えば 1 0 ~ 4 0、1 5 ~ 3 5、1 8 ~ 3 0 又は 2 0 ~ 2 5 である。

20

#### 【 0 0 2 8 】

反応 A 2（第 2 の縮合ステップ）では、反応 A 1 で得られた化合物とカテコール基を有するアミンとを縮合する。カテコール基を有するアミンは、ラダー状 P S Q の置換基 R が有する - N H C ( = O ) X と縮合するものであれば任意である。カテコール基を有するアミンは、例えば 3 - ヒドロキシチラミンである。置換基 R の - N H C ( = O ) X とアミンとが縮合することで、ウレア結合を介して結合したカテコール基が置換基 R に導入される。なお、当該アミンは、硝酸塩、塩酸塩又は硫酸塩等であってもよい。

30

#### 【 0 0 2 9 】

反応 A 2 に用いる触媒としては、トリエチルアミンが好ましい。反応 A 2 に用いる溶媒としては、任意の有機溶媒を使用することができる。例えば、反応 A 2 に用いる溶媒は、N, N - ジメチルホルムアミド ( D M F )、特に脱水 D M F が好ましい。なお、反応 A 1 で得られた化合物とカテコール基を有するアミンとを含む混合物を攪拌することで反応 A 2 を行ってもよい。

#### 【 0 0 3 0 】

反応 A 2 において、反応 A 1 で得られた化合物に反応させるアミンの量は任意である。反応 A 2 において、反応 A 1 で得られた 1 m o l ユニットの化合物に対するアミンの物質量は、1 ~ 1 0 m o l、1. 5 ~ 8 m o l 又は 2 ~ 6 m o l、好ましくは 1. 8 ~ 2. 2 m o l 又は 2 m o l である。反応 A 2 の温度 T<sub>1</sub>（第 1 の温度）は特に限定されず、例えば 1 0 ~ 4 0、1 5 ~ 3 5、1 8 ~ 3 0 又は 2 0 ~ 2 5 である。

40

#### 【 0 0 3 1 】

カテコール基の導入率を高めるために、反応 A 2 を加熱下で行ってもよいが、常時加熱するとカテコールが酸化され、架橋反応が進むと考えられる。よって、反応温度が T<sub>1</sub> である反応 A 2 の反応時間の一部において、反応 A 1 で得られた化合物とカテコール基を有するアミンとを含む混合物を T<sub>1</sub> より高い温度 T<sub>2</sub> に加熱してもよい。すなわち、好ましくは、反応 A 2 は、T<sub>1</sub> で行う第 1 のステップと、T<sub>1</sub> より高い T<sub>2</sub>（第 2 の温度）で行う第 2 のステップと、を含む。

#### 【 0 0 3 2 】

50

反応時間の一部とは、例えば反応時間の0.5～3割、0.6～2割又は0.8～1割である。反応A2における $T_2$ 下での反応は連続であってもよいが、不連続であってもよい。例えば、反応A2の最初の一定時間を $T_2$ で反応させ、続いて $T_1$ で反応させ、最後の一定時間を $T_2$ で反応させて反応A2を終了してもよい。具体的には、反応A2の時間が2時間の場合、最初の3～8分間、4～6分間又は5分間と、最後の3～8分間、4～6分間又は5分間を $T_2$ に加熱すればよい。 $T_2$ は例えば、50～90、60～90、70～90又は75～85で、好ましくは80である。

【0033】

本実施の形態に係るPSQは可溶性である。好ましくは、当該PSQは有機溶媒に可溶である。PSQが可溶性有機溶媒は、エタノール、アセトン、クロロホルム及びDMF等である。

10

【0034】

本実施の形態に係るPSQは、優れた接着特性を示す。例えば、有機溶媒に溶解させた当該PSQを塗布した接着面に被着体を接触させて、有機溶媒を乾燥させることで被着体を接着面に接着し固定することができる。

【0035】

本実施の形態に係るPSQは、T単位におけるケイ素原子に結合する置換基の25%以上がカテコール基を有する。様々な材料に対して優れた接着特性を示すカテコール基が置換基に十分に含まれているため、当該PSQは、多様な材料、特に、自動車の軽量化に寄与する材料であるアルミニウム同士、又はアルミニウムとアルミニウムではない材料とを強力に接着することができる。

20

【0036】

(実施の形態2)

続いて、本実施の形態に係る直鎖状PSについて、上記実施の形態1と異なる点を主に説明する。図2は、本実施の形態に係るPSの化学構造を示す。当該PSは、点線内に示されるように、1個のケイ素原子に2個の置換基 $R^1$ 、 $R^2$ と2個の酸素原子とが結合したD単位( $R^1R^2SiO_{2/2}$ )を構造単位とする。当該PSは、D単位が規則的に繰り返された直鎖状PSである。

【0037】

本実施の形態に係るPSは、置換基 $R^1$ の25%以上がカテコール基を有する。好ましくは、置換基 $R^1$ の25～100%、30～100%、35～100%、40～100%、45～100%、50～100%、55～100%、60～100%又は65～100%がカテコール基を有する。好適には、置換基 $R^1$ の70～100%がカテコール基を有する。

30

【0038】

ケイ素原子に結合する置換基 $R^2$ は、特に限定されない。置換基 $R^2$ は、任意の有機置換基、例えば炭素数1以上12以下の直鎖又は分岐鎖アルキル基、直鎖又は分岐鎖フルオロアルキル基、アリアル基、置換アリアル基、ヘテロアリアル基及び置換ヘテロアリアル基等である。好ましくは、置換基 $R^2$ はメチル基である。置換基 $R^2$ はカテコール基を有してもよい。

40

【0039】

本実施の形態に係るPSの製造方法は、2つの縮合ステップ(反応B1及びB2)を含む。反応B1及びB2は、出発物質を除いてそれぞれ上述の反応A1及びA2と同様に行うことができる。以下では、反応B1及びB2について、反応A1及びA2と異なる点を主に説明する。

【0040】

反応B1(第1の縮合ステップ)では、アミノ基を置換基 $R^1$ に有するD単位を構造単位とする直鎖状PSとカルボニル基を有する化合物とを縮合する。反応B1によって、置換基 $R^1$ に-NHC(=O)Xが導入された化合物が得られる。

【0041】

50

反応 B 2 (第 2 の縮合ステップ) では、反応 B 1 で得られた化合物とカテコール基を有するアミンとを縮合する。カテコール基を有するアミンは、P S の置換基 R<sup>1</sup> が有する -NHC(=O)X と縮合するものであれば任意である。

【0042】

本実施の形態に係る P S は、様々な材料に対して優れた接着特性を示すカテコール基を置換基 R<sup>1</sup> に十分に有するため、多様な材料、特に、自動車の軽量化に寄与する材料であるアルミニウムを強力に接着することができる。

【0043】

(実施の形態 3)

次に、本実施の形態に係る接着剤について説明する。当該接着剤は、上記実施の形態 1 に係るラダー状 P S Q 又は上記実施の形態 2 に係る直鎖状 P S を含む。当該接着剤は、例えば P S Q 又は P S の溶液を含む。溶媒は特に限定されず、例えば有機溶媒等である。P S Q 又は P S の溶液における P S Q 又は P S の濃度は、特に限定されず、例えば 1 ~ 60 重量%、5 ~ 50 重量%、10 ~ 40 重量%、15 ~ 30 重量% 又は 20 ~ 25 重量% である。

【0044】

当該接着剤は、P S Q 又は P S の他に、樹脂、可塑剤、防腐剤、充填剤及び界面活性剤等、本技術分野で用いられる物質を適宜含んでもよい。

【0045】

当該接着剤は、上記 P S Q 又は P S を含む。当該 P S Q 及び P S は、十分なカテコール基を含有するため、多様な材料の接着に好適に用いられる。なお、上記 P S Q 及び P S は、下記実施例に示すように 100 程度、特に P S Q は 200 でも軟化しないため、当該 P S Q 又は P S を含む接着剤は、耐熱用途の接着にも適する。

【0046】

本実施の形態に係る接着剤の使用にあたっては、当該接着剤を接着対象である被着体の表面に塗布等し、被着体の間に介在させればよい。次に、接着剤を乾燥させることで接着剤が固化し、被着体同士が接着する。好ましくは、効率的な接着剤の乾燥のために、90 ~ 150、95 ~ 140、好ましくは 100 又は 120 に被着体を加熱してもよい。

【0047】

以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

【実施例】

【0048】

(実施例 1 : カテコール基含有ラダー状 P S Q の合成)

アンモニウム基含有ラダー状 P S Q (P S Q - NH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>) から図 3 に示す反応 A 1 及び A 2 を介してカテコール基が置換基 R<sup>1</sup> に導入されたラダー状 P S Q (P S Q - U - Ph(OH)<sub>2</sub>) を合成した。なお、P S Q - NH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> は、既報 (Yoshiro Kaneko、外 5 名、「Hexagonal - Structured Polysiloxane Material Prepared by Sol-Gel Reaction of Aminoalkyltrialkoxysilane without Using Surfactants」、Chemistry of Materials、2004 年、16、3417 - 3423) に従い、モノマーとしてアミノ基含有トリアルコキシシランである 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) を用い、強酸水溶液中でアルコキシ基の加水分解とそれに続く脱水 (脱アルコール) 重縮合反応 (ゾル - ゲル反応) により合成した。

【0049】

詳細には、P S Q - NH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (2.0 mmol ユニット = 0.3464 g) を 4.0 mL の脱水 DMSO に溶解させ、2.0 mL の脱水 DMSO に溶解させたトリエチルアミン [(MW = 101.19 g/mol、純度 : 99%) : 4.0 mmol = 0.408

10

20

30

40

50



8 g ]と、4.0 mLの脱水DMSOに溶解させた1,1'-カルボニルジイミダゾール [ ( MW = 162.15 g / mol、純度：97% ) : 4.0 mmol = 0.6687 g ]と、を加え、室温で15分間攪拌することによりカルボニルイミダゾール基含有ラダー状PSQ ( PSQ - CIm ) を合成した ( 反応A1 ) 。

#### 【0050】

その後、反応溶液をヘキサン/酢酸エチル混合溶媒 ( 1 : 1、v / v ) ( 約300 mL ) に添加して析出した生成物をデカンテーションにより回収した。さらに酢酸エチル ( 約20 mL ) で洗浄した後、減圧乾燥を行うことにより生成物を得た [ 0.5557 g、収率136% ( FW = 204.2 g / mol を用いて計算した。副生成物及び残存溶媒を含む。 ) ] 。

10

#### 【0051】

0.75 mLの脱水DMFに溶解させたトリエチルアミン [ ( MW = 101.19 g / mol、純度：99% ) : 1.0 mmol = 0.1022 g ]と0.75 mLの脱水DMFに溶解させた3-ヒドロキシチラミン塩酸塩 [ ( MW = 189.64 g / mol、純度：98% ) : 1.0 mmol = 0.1935 g ]を混合させた後、0.75 mLの脱水DMFに溶解させたPSQ - CIm ( 0.5 mmolユニット = 0.1021 g ) に加え、室温で2時間攪拌することによりPSQ - U - Ph ( OH )<sub>2</sub>を合成した ( 反応A2 ) 。

その後、反応溶液を酢酸エチル ( 約100 mL ) に添加して析出した生成物を吸引濾過により回収した後、水 ( 約20 mL ) で洗浄した。不溶部を回収後、減圧乾燥させると不溶化したため、DMF溶液 ( 約15 mL ) として保存した。

20

#### 【0052】

( 実施例2 : カテコール基含有直鎖状PSの合成 )

アンモニウム基含有直鎖状PS ( PS - NH<sub>3</sub>Cl ) から図4に示す反応B1及びB2を介してカテコール基が置換基R' 'に導入された直鎖状PS ( PS - U - Ph ( OH )<sub>2</sub> ) を合成した。なお、PS - NH<sub>3</sub>Clは、既報 ( Shota Kinoshita、外3名、「Selective Synthesis of cis-trans-cis Cyclic Tetrasiloxanes and the Formation of Their Two-Dimensional Layered Aggregates」、Journal of the American Chemical Society、2015年、137、15、5061 - 5065 ) に従い、モノマーとして3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン ( APDEMS ) を使い、塩酸水溶液中でアルコキシ基の加水分解とそれに続く脱水 ( 脱アルコール ) 重縮合することにより合成した。

30

#### 【0053】

詳細には、PS - NH<sub>3</sub>Cl ( 2.0 mmolユニット = 0.3074 g ) を4.0 mLの脱水DMSOに溶解させ、2.0 mLの脱水DMSOに溶解させたトリエチルアミン [ ( MW = 101.19 g / mol、純度：99% ) : 4.0 mmol = 0.4088 g ]と、4.0 mLの脱水DMSOに溶解させた1,1'-カルボニルジイミダゾール [ ( MW = 162.15 g / mol、純度：97% ) : 4.0 mmol = 0.6687 g ]を加え、室温で15分間攪拌することによりカルボニルイミダゾール基含有直鎖状PS ( PS - CIm ) を合成した ( 反応B1 ) 。

40

#### 【0054】

その後、反応溶液をヘキサン/酢酸エチル混合溶媒 ( 1 : 1、v / v ) ( 約300 mL ) に添加して析出した生成物をデカンテーションにより回収した。さらに酢酸エチル ( 約20 mL ) で洗浄した後、減圧乾燥を行うことにより生成物を得た [ 0.5952 g、収率141% ( FW = 211.3 g / mol を用いて計算した。副生成物及び残存溶媒を含む。 ) ] 。

#### 【0055】

0.75 mLの脱水DMFに溶解させたトリエチルアミン [ ( MW = 101.19 g / mol、純度：99% ) : 1.0 mmol = 0.1022 g ]と0.75 mLの脱水DM

50

Fに溶解させた3-ヒドロキシチラミン塩酸塩〔(MW = 189.64 g/mol、純度 : 98%) : 1.0 mmol = 0.1935 g〕を混合させた後、1.75 mLの脱水DMFに溶解させたPS-CIm(0.5 mmolユニット = 0.1057 g)に加え、室温で2時間攪拌することによりPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>を合成した(反応B2)。その後、反応溶液を酢酸エチル(約150 mL)に添加して析出した生成物を吸引濾過により回収した後、水(約20 mL)で洗浄した。不溶部を回収後、減圧乾燥させると不溶化したため、DMF溶液及びエタノール溶液(約5~10 mL)として保存した。

## 【0056】

(<sup>1</sup>H NMR測定)

PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>及びPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>について<sup>1</sup>H NMRを測定した。測定機器にはJEOL JNM-ECX400(日本電子社製)を使用した。スパチュラ1杯分のPSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>又はPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>を0.6 mLの重溶媒中(DMSO-d<sub>6</sub>)に溶解させ、測定サンプルを調製した。核種は1プロトン、シークエンスはsingle\_pulseに設定して、積算回数を8回として測定した。

10

## 【0057】

(結果)

図5は、PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>及びPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>は、カテコール基のベンゼン環に対応するピークg及びケイ素原子に結合した炭素に対応するピークaの積分比から置換基R'の71%にカテコール基を有することが示された。一方、PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>は、カテコール基のベンゼン環に対応するピークh'及びケイ素原子に結合したメチル基以外の炭素に対応するピークb'の積分比から置換基R'の74%にカテコール基を有することが示された。

20

## 【0058】

(引張せん断試験)

PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>又はPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>の溶液を一方のアルミニウム板の接着させる面(125 mm<sup>2</sup>)に塗布し、他方のアルミニウム板を貼り合わせてクリップで固定した。DMF溶液では120 のオープンで12時間、エタノール溶液では100 のオープンで5時間加熱乾燥させることで固化し接着させた。

30

## 【0059】

接着させたアルミニウム板をクリップで固定した状態で両末端にテープを貼りつけ、引張せん断試験装置に取り付けた。試験装置として小型卓上引張試験機LSC-1/30リトルセンスター(東京試験機社製)を使用した。クリップを取り外した後、Tensモードに設定し、室温にて引張せん断試験を行い、1 mm/分で接着面が剥離するまで測定した。

## 【0060】

対照として、アミド結合を介してカテコール基が側鎖に導入されたラダー状PSQ-A-Ph(OH)<sub>2</sub>及び直鎖状PS-A-Ph(OH)<sub>2</sub>を用いて同様に引張せん断試験を行った。図6に示すように、アンモニウム基含有ラダー状PSQ(PSQ-NH<sub>3</sub>Cl)と、カテコール基を含む化合物である3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピオン酸とを、縮合剤である1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩(EDC)及びN-ヒドロキシコハク酸イミド(NHS)を含む水/DMF混合溶媒中で縮合させることで、アミド結合を介してカテコール基が置換基R'に導入されたラダー状PSQ-A-Ph(OH)<sub>2</sub>が得られる(齊之平 裕策及び金子 芳郎、「カテコール構造含有ラダー状ポリシルセスキオキサンの創製と接着特性」、第67回高分子討論会、2018年9月14日発表、3L11)。また、PS-NH<sub>3</sub>Clと、3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピオン酸とを、同様に縮合させることで、アミド結合を介してカテコール基が置換基R'に導入された直鎖状PS-A-Ph(OH)<sub>2</sub>が得られる。なお、<sup>1</sup>H NMRを測定したところ、ラダー状PSQ-A-Ph(OH)<sub>2</sub>の置換基

40

50

R'におけるカテコール基を有する置換基R'の割合は約20%であった。また、直鎖状PS-A-Ph(OH)<sub>2</sub>の置換基R'におけるカテコール基を有する置換基R'の割合は約20%であった。

【0061】

(結果)

図7は、PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>又はPSQ-A-Ph(OH)<sub>2</sub>で接着したアルミニウム板についての引張荷重に対する標点間の変位を示す。PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のDMF溶液又はPSQ-A-Ph(OH)<sub>2</sub>の水溶液で接着したアルミニウム板の剥離応力はそれぞれ4.3N/mm<sup>2</sup>及び1.8N/mm<sup>2</sup>となり、PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のほうが剥がれにくかった。

10

【0062】

図8は、PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>又はPS-A-Ph(OH)<sub>2</sub>で接着したアルミニウム板についての引張荷重に対する標点間の変位を示す。PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のエタノール溶液、PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のDMF溶液及びPS-A-Ph(OH)<sub>2</sub>の水溶液で接着したアルミニウム板の剥離応力はそれぞれ5.6N/mm<sup>2</sup>、3.9N/mm<sup>2</sup>及び2.0N/mm<sup>2</sup>となり、PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のほうが剥がれにくかった。

【0063】

(高温下での接着特性の評価)

PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>又はPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>で接着したアルミニウム板に5kgのおもりを吊るしてオープン内で加熱した。

20

【0064】

(結果)

PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>は200℃でも接着面が剥離しなかった。一方、PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>は120℃で接着面が剥離した。

【0065】

(DSC測定)

減圧乾燥によって溶媒を除去した0.006~0.007gのPSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>又はPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>をアルミニウム製パンに入れ、窒素ガス流下において加熱速度20℃/分で、-120℃から200℃の範囲で熱分析を行った。測定装置にはDSC-60 Plus(島津製作所製)を用いた。サンプルの熱履歴を削除するためにサードスキャンをデータに用いた。

30

【0066】

(結果)

図9は、PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のDSCの結果を示す。PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>では、ガラス転移点に由来するベースラインシフトが観測されなかった。一方、図10に示すように、PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>では、116℃にガラス転移点由来のベースラインシフトが観測された。PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>及びPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>は、少なくとも100℃では軟化しないため、高温下でも接着特性を維持できる。特にPSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>は、さらに高温下での耐熱用途の接着にも適する。

40

【0067】

カテコール基の導入率を高めるために、PSQ-CIm又はPS-CImと3-ヒドロキシチラミン塩酸塩との反応について下記の実施例でさらに検討した。

【0068】

(実施例3:カテコール基含有ラダー状PSQの合成)

室温での攪拌時間を10分間にすることを除いて実施例1と同様にPSQ-CImを合成した(収量:0.615g、収率:約89%)。PSQ-CIm(3.0mmolユニット=0.613g)を5mLの脱水DMFに溶解させ、4.5mLの脱水DMFに溶解させた3-ヒドロキシチラミン塩酸塩[(MW=189.64g/mol、純度:98%):6.0mmol=1.161g]と4.5mLの脱水DMFに溶解させたトリエチル

50

アミン [ ( MW = 101.19 g / mol、純度 : 99% ) : 6.0 mmol = 0.613 g ] の混合溶液を加え、室温で2時間攪拌した。なお、2時間の攪拌では最初と最後の5分間は80 で攪拌した。その後、反応溶液を酢酸エチル ( 400 mL ) に投入して析出した白色固体を吸引ろ過 [ オムニポアTMメンブレン ( AS ONE、直径 : 47 mm、孔径 : 0.2 μm ) ] し、精製水 ( 約60 mL ) で洗浄した。PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub> を含む生成物をDMF溶液 ( 約30 mL ) として回収した。

#### 【0069】

( 実施例4 : カテコール基含有直鎖状PSの合成 )

原料にPS-NH<sub>3</sub>Cl ( 3.0 mmolユニット = 0.461 g )、トリエチルアミン [ ( MW = 101.19 g / mol、純度 : 99% ) : 6.0 mmol = 0.613 g ]、1,1'-カルボニルジイミダゾール [ ( MW = 162.15 g / mol、純度 : 97% ) : 6.0 mmol = 1.003 g ] を用いること以外は実施例3におけるPSQ-CImの合成と同様にPS-CImを合成した ( 収量 : 0.871 g、収率 : 約48% )。PS-CIm ( 3.0 mmolユニット = 0.634 g ) を用いて実施例3におけるPSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>の合成と同様にPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>を含む生成物を得た。

10

#### 【0070】

( <sup>1</sup>H NMR測定 )

実施例3及び実施例4に係る生成物について、上記と同様に<sup>1</sup>H NMRを測定した。

#### 【0071】

( 結果 )

図11は、PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>及びPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>の<sup>1</sup>H NMRスペクトルを示す。PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>は、置換基R'の100%にカテコール基を有することが示された。一方、PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>は、置換基R'の94%にカテコール基を有することが示された。

20

#### 【0072】

( FT-IRによる分析 )

FT-IR測定では、スパチュラー杯分の赤外線吸収測定用KBrとスパチュラ約1/4杯分の実施例3及び実施例4に係る生成物とをメノウ乳鉢内で十分にすり潰し、錠剤成形器を用いて圧力をかけ、ペレット状にすることで測定サンプルを調製した。分解能は16 cm<sup>-1</sup>で行った。また、積算回数は16回で測定した。測定装置には、FTIR-4200 spectrometer ( 日本分光社製 ) 又はIR Spirit ( 島津製作所製 ) を用いた。

30

#### 【0073】

( 結果 )

図12は、実施例3及び実施例4に係る生成物のFT-IRスペクトルを示す。実施例3に係る生成物については、PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のウレア結合に由来する吸収ピークが1628 cm<sup>-1</sup>及び1570 cm<sup>-1</sup>に観測された。実施例4に係る生成物については、PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のウレア結合に由来する吸収ピークが1628 cm<sup>-1</sup>及び1574 cm<sup>-1</sup>に観測された。

40

#### 【0074】

( 引張せん断試験 )

実施例3に係るPSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>及び実施例4に係るPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>について、上述と同様に引張せん断試験を行った。接着剤としての使用の際には、実施例3で得られた生成物のDMF溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した ( 60、約1 mLまで )。また、実施例4で得られた生成物のDMF溶液を60 で約0.5 mLまで濃縮し、実施例4で得られた生成物のエタノール溶液を40 で約0.5 mLまで濃縮した。

#### 【0075】

( 結果 )

50

図13は、 $\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ 又は $\text{PSQ-NH}_3\text{Cl}$ で接着したアルミニウム板についての引張荷重に対する標点間の変位を示す。 $\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液で接着したアルミニウム板の剥離応力は $6.2\text{ N/mm}^2$ であった。

【0076】

図14は、 $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液、エタノール溶液又は $\text{PS-NH}_3\text{Cl}$ で接着したアルミニウム板についての引張荷重に対する標点間の変位を示す。 $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液で接着したアルミニウム板の剥離応力は $7.8\text{ N/mm}^2$ であった。一方、 $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のエタノール溶液で接着したアルミニウム板は最大測定可能応力である $8.16\text{ N/mm}^2$ でも剥離しなかった。よって、 $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のエタノール溶液の剥離応力は $8.16\text{ N/mm}^2$ を超えることが示された。

10

【0077】

接着面積が $125\text{ mm}^2$ では、最大測定可能応力でも剥離しなかった $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のエタノール溶液について、接着面積を $75\text{ mm}^2$ として行った引張せん断試験の結果を図15に示す。 $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のエタノール溶液の剥離応力は $9.9\text{ MPa (N/mm}^2)$ であった。

【0078】

水に浸漬後でも接着力を維持するか検討するために、接着後のアルミニウム板を2日間、水に浸漬させてから行った引張せん断試験（接着面積： $125\text{ mm}^2$ ）の結果を図16に示す。 $\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ 、 $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液及び $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のエタノール溶液は、それぞれ水に浸漬後でもせん断強度に大きな差はなく、接着力を維持していた。

20

【0079】

（高温下での接着特性の評価）

実施例3に係る $\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液又は実施例4に係る $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液で接着したアルミニウム板に $5\text{ kg}$ のおもりを吊るしてオープン内で加熱した。

【0080】

（結果）

$\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ は $190^\circ\text{C}$ でも接着面が剥離しなかった。一方、 $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ は $150^\circ\text{C}$ でも接着面が剥離しなかった。

30

【0081】

（アルミニウムとガラスに対する接着特性）

熱膨張係数が異なる材料の接着は、温度変化で歪みが生じるため、温度変化に耐えられないことが多い。そこで、実施例3に係る $\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ 及び実施例4に係る $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ について、異種材料に対する接着特性を検討した。上記引張せん断試験における一方のアルミニウム板をガラス板に代えて、アルミニウム板とガラス板とを、 $\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液又は $\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液を用いて同様に接着させた（接着面積： $125\text{ mm}^2$ ）。アルミニウム及びガラスの熱膨張係数は、それぞれ $23.8$ 及び $9$ である。

40

【0082】

（結果）

$\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液で接着させたアルミニウム板とガラス板を室温まで冷却すると、ガラス板に亀裂が生じた。このことから、室温まで冷却してもアルミニウム板とガラス板とは接着しているものの、 $\text{PSQ-U-Ph(OH)}_2$ の剛直な構造により、アルミニウム板とガラス板のような異種材料間の温度変化によって生じる熱膨張係数の違いによる歪みを緩和できなかったと推察される。

【0083】

$\text{PS-U-Ph(OH)}_2$ のDMF溶液で接着させたアルミニウム板とガラス板を室温まで冷却しても、接着面の剥離やガラス板の破壊は生じず剥離もしなかった。このことか

50

ら、室温まで冷却してもPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>の柔軟な構造が膨張係数の違いによる歪みを緩和することができたと考えられる。

【0084】

(アルミニウムとステンレスに対する接着特性)

上記引張せん断試験における一方のアルミニウム板をステンレス板に代えて、アルミニウム板とステンレス板とを、PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のDMF溶液又はPS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のDMF溶液を用いて同様に接着させた(接着面積: 125mm<sup>2</sup>)。評価方法は、加熱乾燥させた接着基板を室温まで冷却した際の接着状態を観察後、接着基板に5kgの重りを吊り下げ、オープンで加熱することにより行った。なお、市販のミクロ鉄粉入りエポキシ系接着剤(二液付加反応型)及びアクリル樹脂系接着剤(二液ラジカル重合型)を、それぞれ比較例1及び比較例2として用いた。

10

【0085】

(結果)

比較例1及び比較例2は、それぞれ100及び140に加熱すると、接着面が剥離し重りが落下した。比較例1又は比較例2でアルミニウム板同士を接着した場合は200に加熱しても剥離しなかったことから、アルミニウムとステンレスという異種材料間の熱膨張係数の違いによる歪みを緩和できなかったためと考えられる。

【0086】

PSQ-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のDMF溶液で接着させたアルミニウム板とステンレス板は加熱乾燥後、室温まで冷却しても接着面は剥離しなかった。さらに、接着基板に5kgの重りを吊り下げ、オープンで加熱したところ、180に加熱しても重りは落下しなかった。PS-U-Ph(OH)<sub>2</sub>のDMF溶液で接着させたアルミニウム板とステンレス板は加熱乾燥後、室温まで冷却しても接着面は剥離しなかった。さらに、接着基板に5kgの重りを吊り下げ、オープンで加熱したところ、150に加熱しても重りは落下しなかった。

20

【0087】

上述した実施の形態は、本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。すなわち、本発明の範囲は、実施の形態ではなく、特許請求の範囲によって示される。そして、特許請求の範囲内及びそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、本発明の範囲内とみなされる。

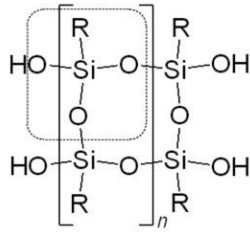
30

【産業上の利用可能性】

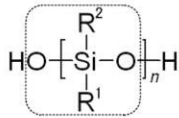
【0088】

本発明は、異種材料からなる製品、例えば自動車の製造に好適である。

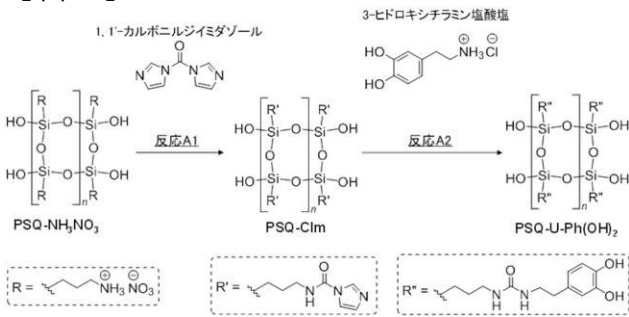
【図1】



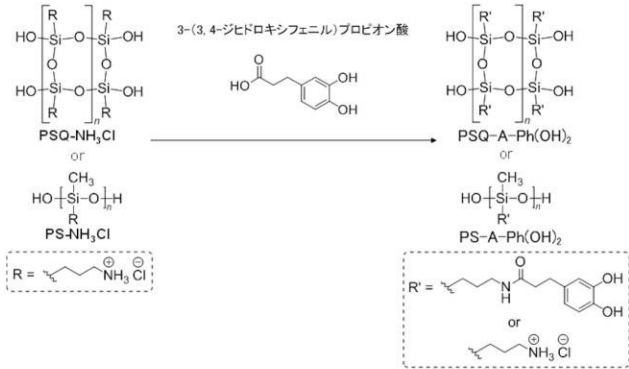
【図2】



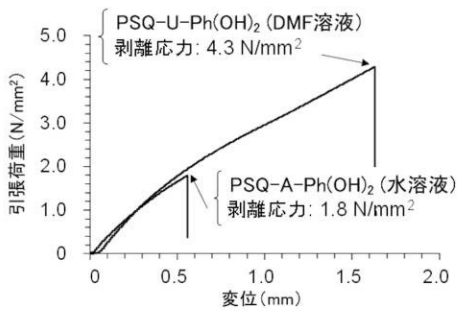
【図3】



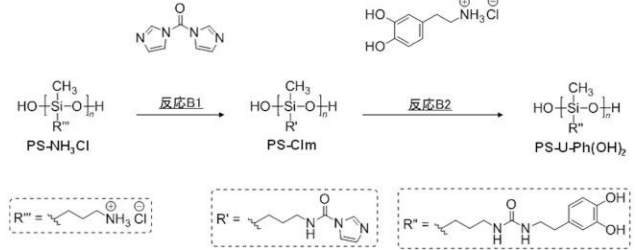
【図6】



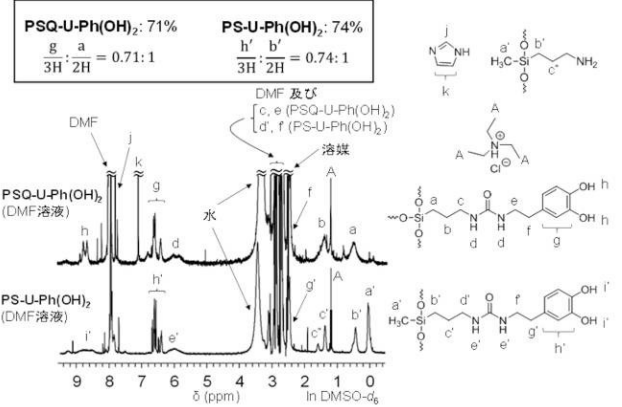
【図7】



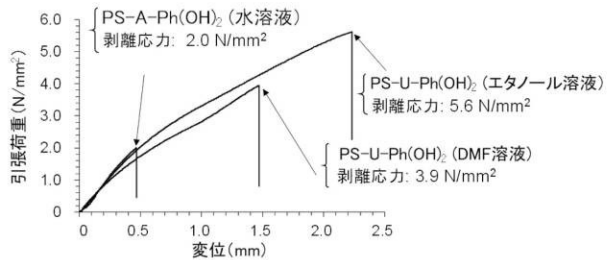
【図4】



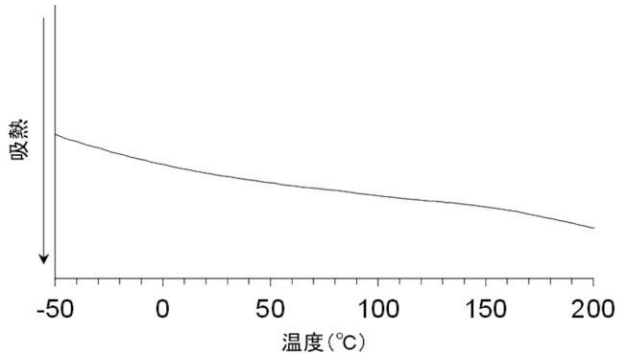
【図5】



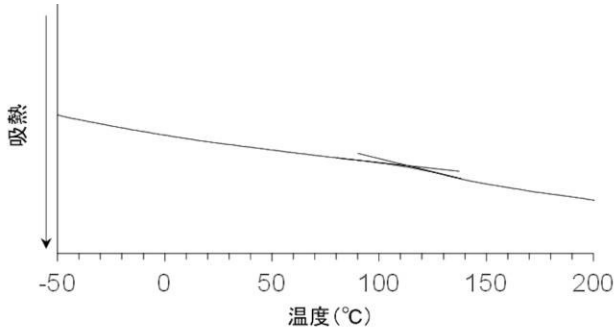
【図8】



【図9】

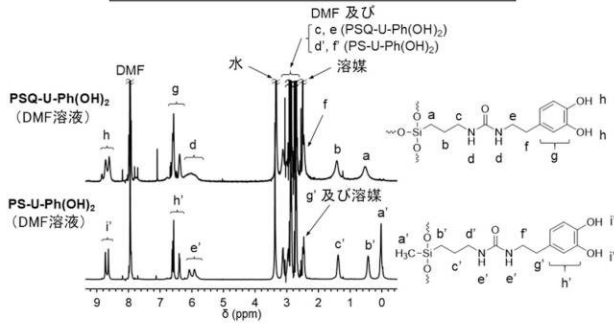


【図 1 0】

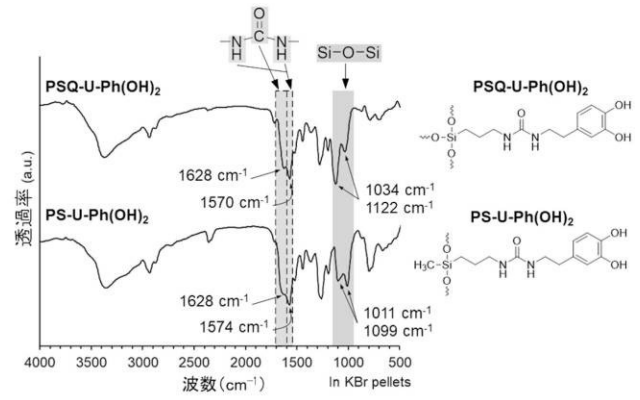


【図 1 1】

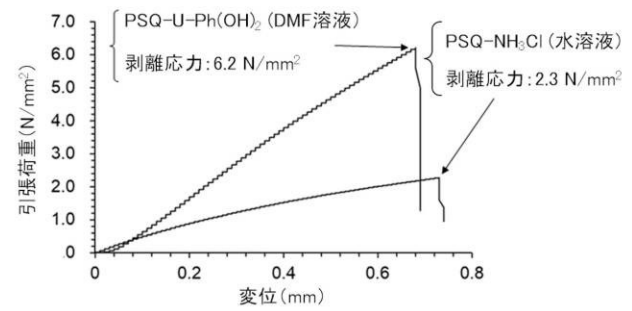
PSQ-U-Ph(OH) <sub>2</sub> : ca. 100%	PS-U-Ph(OH) <sub>2</sub> : 94%
$\frac{g}{3H} : \frac{a}{2H} = 1.05:1$	$\frac{h'}{3H'} : \frac{b'}{2H'} = 0.94:1$



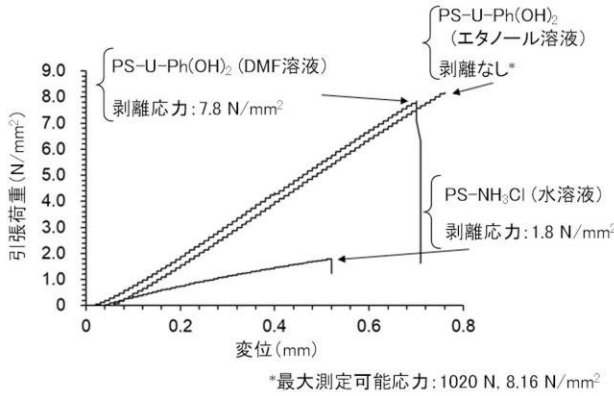
【図 1 2】



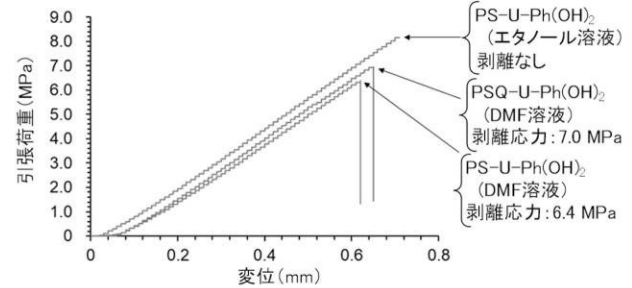
【図 1 3】



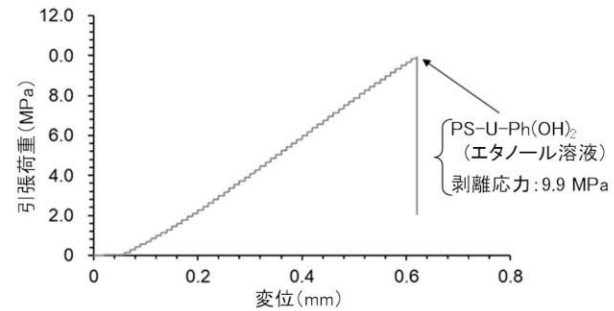
【図 1 4】



【図 1 6】



【図 1 5】





---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 EK051 GA05 KA23 MA02 MA05 NA16  
4J246 AA03 AB01 AB06 BA02X BA12X BB022 BB02X CA12E CA12X CA24X  
CA55M CA55X CA74M CA74X CA76U CA76X CA79M CA79X CA80M CA80X  
CB02 FA071 FA131 FA421 FB031 GC37 HA32