

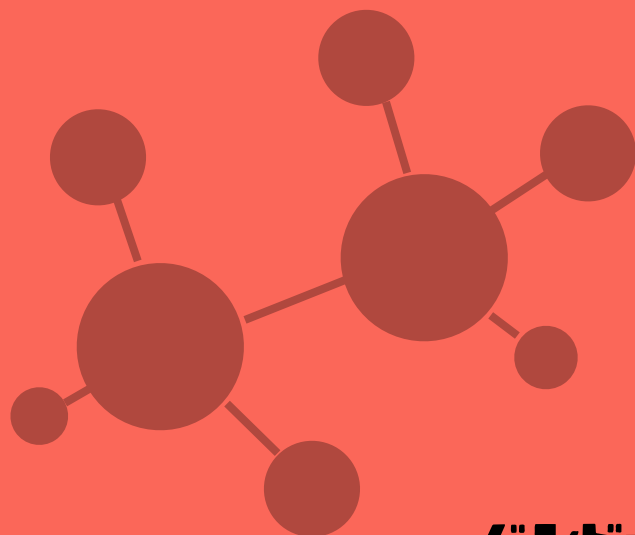
March 2013

No. 17



BANDO TECHNICAL REPORT

バンドーテクニカルレポート



バンドー化学株式会社

バンドーテクニカルレポート
No. 17 2013年 3 月

目 次

巻 頭 言

「バンドーテクニカルレポート」第17号刊行に当たって.....	1
執行役員 畑 克彦	

特 別 寄 稿

カーボンナノチューブ薄膜のフレキシブルエレクトロニクス応用.....	2
大野 雄高	

研 究 論 文

低温での金属接合を可能にする銀ナノ粒子接合材料.....	11
山田 充／渡辺 智文／下山 賢治／武居 正史／畑 克彦	
インクジェットメディア・ラミネートフィルムの不燃対応製品の開発.....	15
星野 真理子／谷口 仁	
ゴム/亜鉛めっき鋼直接加硫接着系の耐水安定性.....	21
塩山 務／平原 英俊／大石 好行／成田 榮一／森 邦夫	

国 内 特 許 登 録 一 覧 (2011年10月～2012年9月) 28

新製品紹介

PSベルト特殊搬送用特厚仕様、耳ホツレ防止仕様の紹介.....	38
TENSION MASTER (テンション・マスター) の紹介.....	43
バンドーグランメッセ不燃仕様の紹介.....	45

TOPICS (2012.1～2012.12) 48

BANDO TECHNICAL REPORT
No. 17 (March, 2013)

CONTENTS

FOREWORD

On the 17 th Issue of the Bando Technical Report	1
Katsuhiko HATA	
Executive Officer	

SPECIAL ISSUE

Flexible Electronics based on Carbon Nanotube thin Films	2
Yutaka OHNO	

REPORTS

AgNP-based Die-attach Materials for Metal-metal Bonding at Low-temperatures	11
Mitsuru YAMADA / Tomofumi WATANABE / Kenji SHIMOYAMA / Masafumi TAKESUE /	
Katsuhiko HATA	
Development of Non-combustible product for Inkjet Media and Laminate Film.....	15
Mariko HOSHINO / Jin TANIGUCHI	
Moisture Stability of Rubber/Galvanized-steel Direct Bonding System	21
Tsutomu SHIOYAMA / Hidetoshi HIRAHARA / Yoshiyuki OISHI / Eiichi NARITA / Kunio MORI	

PATENTS 28

NEW PRODUCTS 38

TOPICS (2012.1 ~ 2012.12) 48



巻頭言

「バンドーテクニカルレポート」第17号刊行に当たって

執行役員 畑 克彦

平素は当社の製品・サービスをご愛顧いただき誠にありがとうございます。2012年度は、当社の現中期経営計画の最終年度に当たり、本項ではその中での製品開発・技術開発にかかわる活動について振り返りたいと思います。

当社は、2010年度より中期経営計画『DOING MORE on the new frontier 2nd stage』をスタートさせ、基本戦略の一つとして「環境・省エネ・クリーン」をキーワードとした新製品開発に取り組んでまいりました。特にその中で、自主基準に合致し、優れた環境・省エネ製品、例えば「HFD」、「高負荷リブエース」、「Ceptor VI」、「エコキャリー」、「G-CARRY」、「薄膜ポリオレフィンフィルム」を eco moving 製品として認定し、安心して製品をご使用いただくため、みなさまに紹介させていただいております。

また、成長市場に向けた新たな製品開発を加速し、事業化への布石を打つことを狙い、オプトエレクトロニクス市場、新エネルギー市場、ロボット市場を対象にして、新たな製品群の調査・探索を進め、「精密研磨材」「金属インク」「クリーン化システム」等の新しい製品を開発してまいりました。

さらに、基盤技術力の強化を目指し、強化すべき5つの技術分野「ナノ分散、導電制御、接着、微細加工、トライボロジー」を特定し、その深耕についても取り組んでまいりました。

以上の開発活動により、毎年、新製品を紹介してきておりますが、質・量共に十分な状況にあるとは言えず、今後はみなさまに喜ばれる新たな価値を提供する製品開発活動を一層強化していく所存でございます。

今回のバンドーテクニカルレポートでは、上記致しました当社の新製品開発・技術開発の一端をみなさまに紹介するため、新たな事業化を目指した成長市場に向けた新製品開発、環境・省エネ・クリーンをキーワードとした製品開発、基盤技術の強化を狙った技術開発についてそれぞれ掲載させていただきました。是非ともご高覧いただき、ご意見・助言等をいただければ幸甚に存じます。

Foreword

On the 17th Issue of the Bando Technical Report

Thank you for your continued support for Bando products and services.

FY2012 is the final year of Bando's current mid-term management plan. We have been working on one of the basic strategies under the plan -- to accelerate new product development with "Environmental, Energy Conservation and Clean" as keywords. We established the "eco moving" label for use on products that meet in-house certification standards for excellence regarding the environment and energy saving characteristics. We have introduced products with the eco moving label, such as "HFD", "High Load Rib Ace", "Ceptor VI", "Eco Carry", "G-CARRY" and "Thin Polyolefin Film", and customers now use these products with confidence.

We have accelerated product development for growth markets, and made strategic moves to commercialize products in optoelectronics markets, new energy markets and robotics-related markets. New product development and discovery proceeds in these markets, with products such as "Precision Polishing", "Conductive Ink" and "Cleaning Systems" being introduced.

We are working to strengthen and cultivate base technologies in the following five technical fields -- "Nano-dispersion, Conductivity control, Adhesion, Micro-fabrication and Tribology.

Every year we work on development, but the quantity and quality of new product introductions is never enough. We will continue to strengthen our efforts to develop products of value to our customers.

This year's Bando Technical Report contains examples from the product development mentioned above. We would welcome your comments and opinions.

畑 克彦

Katsuhiko Hata
Executive Officer

カーボンナノチューブ薄膜のフレキシブルエレクトロニクス応用

Flexible Electronics based on Carbon Nanotube thin Films

大野 雄高^{*1}

Yutaka OHNO

Carbon nanotube thin films are excellent conductive and flexible materials that can be used as both semiconductors and metals for flexible electronics, a technology for assembling electronic devices on flexible plastic substrates. High-performance transparent conductive films and thin film transistors can be realized by low-cost processes such as coating, printing, and transfer, with carbon nanotubes. The recent technical progresses will be overviewed in this report.

1. はじめに

よりスマートなユビキタス情報端末として、軽量で柔軟なプラスチック製の電子ペーパーや携帯電話、電子タグといったフレキシブルデバイスの実現が期待されている。また、柔軟なポリマー材料は機械的／生体的に人体との親和性を持つことも可能であり、例えば、肌に接着可能なスマートセンサーなども提案されている。フレキシブルエレクトロニクスは簡便な印刷技術に基づく環境調和性の高い製造プロセスと融合し、例えば、超低コストで使い切り可能なデバイスを実現し得る。フレキシブルエレクトロニクスの潜在的市場規模は数千億円～1兆円との試算もあり、世界各国で官民間問わず広く研究開発がなされている。最近、主に有機半導体材料を用いて、直径数mmの棒に巻き取ることが可能なOLEDディスプレイ[1]や電子ペーパーが実証されるとともに、プラスチックフィルム上に小規模なマイクロプロセッサ[2]が実現されるなど、フレキシブルエレクトロニクスが現実味を帯びてきている。一方で、実用に要求される動作速度や動作電圧、長期安定性、生産性をすべて満たす技術は未だなく、性能とコストを両立できる材料・技術開発が急務である。

フレキシブルデバイスはプラスチック基板上にトランジスタや表示デバイス、タッチパネル、配線などを集積することで構成される。したがって、材料は柔軟であるばかりでなく、低温でプラスチック上に形成でき、また加工性も要求される。能動素子としては、作製が比較的容易な薄膜トランジスタ(TFT)が検討されている。現在主流であるアモルファスシリコン(a-Si)やポリシリコン(poly-Si)を材料とするTFTは

平面ディスプレイの駆動素子として不可欠であるが、高温・真空プロセスを要し、PETなどの廉価なプラスチックフィルム上にTFTを作製することは困難である。最近、酸化物半導体や有機半導体、単層カーボンナノチューブ(CNT)などを用いて、低温でプラスチック上にTFTを実現する技術が開発されつつある。電極・配線については、銀や金に代表される金属ナノ粒子を利用することにより、低温で低抵抗なものが実現されている。近年は、100℃以下の低温で焼成できる材料も開発されつつあり、廉価なPET上にも形成可能である。一方で、焼成時間の短縮や酸化などの化学的不安定性、マイグレーション、価格など課題も多い。PEDOT:PSSに代表される有機導電材料も検討されているが、抵抗率が高く(～1Ωcm)、また安定性に課題があり、その用途は限定される。安価なフレキシブルデバイスを実現するためには、簡便で高速な方法により、安定かつ低抵抗な配線を構築できる新材料の開発も検討する必要がある。

本稿では、高性能なフレキシブルデバイスを安価に実現する可能性のある材料として、最近注目されているCNT薄膜を取り上げる。はじめに、CNT材料の特徴と期待されるエレクトロニクス応用について簡単に述べたのち、特に進展が著しい透明導電膜とTFTについて、最新の研究動向を述べる。

2. カーボンナノチューブとそのエレクトロニクス応用

フレキシブルデバイス応用を目指す様々な材料の中でも、CNTは優れた伝導特性に加え、柔軟性、化学的安定性・耐薬品性を持ち、透明導電膜や配線といった金属的应用に加え、TFTのチャネルとして半導体

^{*1} 名古屋大学工学研究科 准教授

的应用も期待されている。CNTは、図1に示すように、グラフェンを切り出して、継目なく円筒状に丸めた構造をもち、直径は1nm程度と非常に細く、長さは数10nmから数mmにもなる。その電子状態はグラフェンの電子状態をチューブの円周方向に量子化すると得られる。グラフェンのエネルギーバンド（電子のエネルギーと波数の分散関係）では、炭素の sp^2 軌道に由来する直線的な価電子帯（ π バンド）と伝導帯（ π^* バンド）が K 点で接することにより、ディラックコーンと呼ばれる特徴的な構造が形成される。グラフェンはバンドギャップのない半導体である。 K 点においてバンド端は鋭く尖っており、有効質量はゼロである。したがって、グラフェンのキャリア移動度は極めて高い。CNTの場合、グラフェンの高い移動度を引き継ぎながらも、半導体应用上必須であるバンドギャップを持つことも可能である。つまり、チューブの円周方向にキャリアが閉じ込められ、周期的境界条件により円周方向の波数ベクトル $k_{\perp}$ が量子化される。 K 点の状態が量子化条件を満たす場合、 K 点に有限の状態密度が存在し、金属的なCNTとなるが、それ以外の場合はバンドギャップが生じ、半導体的なCNTとなる。半導体CNTのバンドギャップは直径にほぼ反比例し、例えば、直径1nmのCNTの場合は0.9eVである。このバンドギャップはトランジスタの室温動作に十分な大きさである。CNTの状態密度は、1次元構造特有の鋭いピークを持つ状態密度関数となる。

炭素の sp^2 結合は化学結合の中で最も強く、CNTの引張り強度は50GPa以上であり、あらゆる物質の中で最も大きい（例えば、鋼鉄の引張り強度は2.3GPa）。一方、曲げに対しては非常に柔らかく弾性に富む。CNTを薄膜状にした場合、そのネットワーク構造のため、柔軟性のみならず伸縮性ももつため、プラスチック基板を湾曲させたときに生ずる基板表面の伸長に対しても、電気的特性の劣化は小さい。

CNT薄膜の場合、スピンコート法やインクジェット印刷法などのウェットプロセス[3,4]や、簡単な転写法に[5]より作製された例が報告されており、簡易かつ低コストな製造プロセスが適応可能である。さらに、CNTはほとんどの有機溶媒に対して耐性があり、デバイス集積プロセスなどへの制約はほとんどない。

CNTの材料的な課題としては、半導体/金属分離が挙げられる。化学気相堆積（CVD）法などの方法により単層CNTを成長すると、通常、半導体的CNT（～70%）と金属的CNT（～30%）の混合物が得られる。TFT应用の場合には半導体的CNTを、電極应用の場合には金属的CNTを使用することが望ましい。最近、密度勾配超遠心（DGU）法[6]やゲルフィルトレーション法[7]などの方法により、高純度（＞99%）で半導体/金属分離を行うことが可能となっており、それを用いたCNT TFT[8,9]も報告されている。

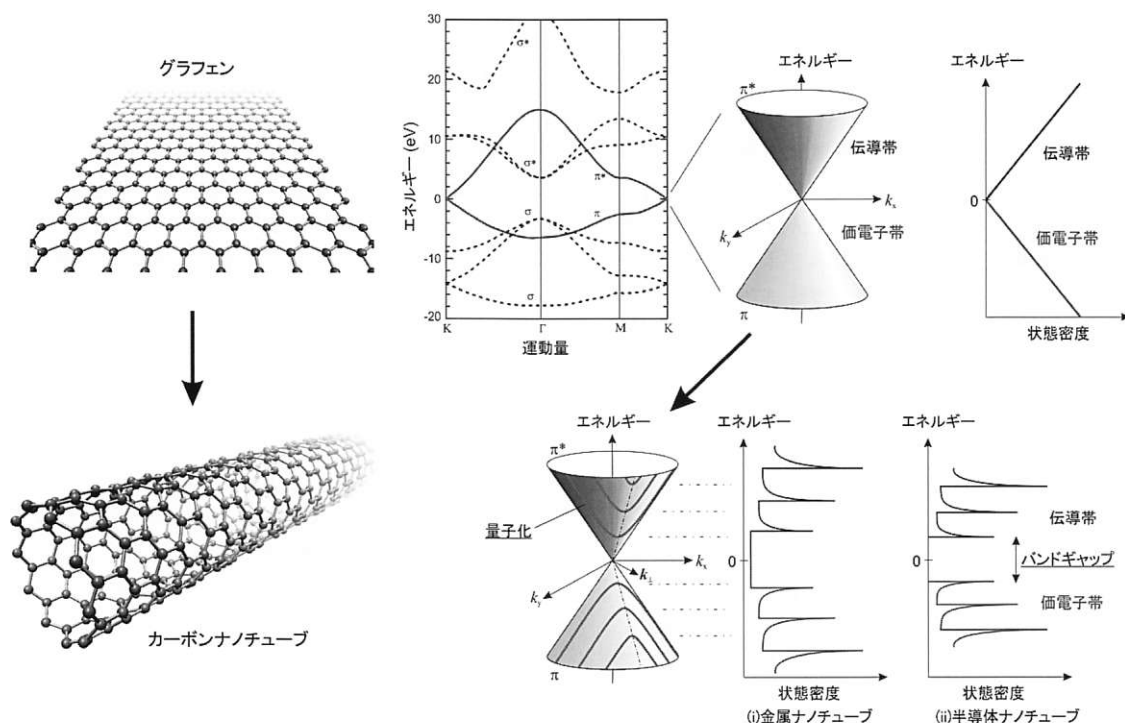


図1 グラフェンとカーボンナノチューブ

上段は左からグラフェンの構造、エネルギーバンド図、 K 点付近のエネルギーバンド（ディラックコーン）、状態密度。下段はカーボンナノチューブの構造、 K 点付近のエネルギーバンド、金属的ナノチューブの状態密度、半導体的ナノチューブの状態密度。

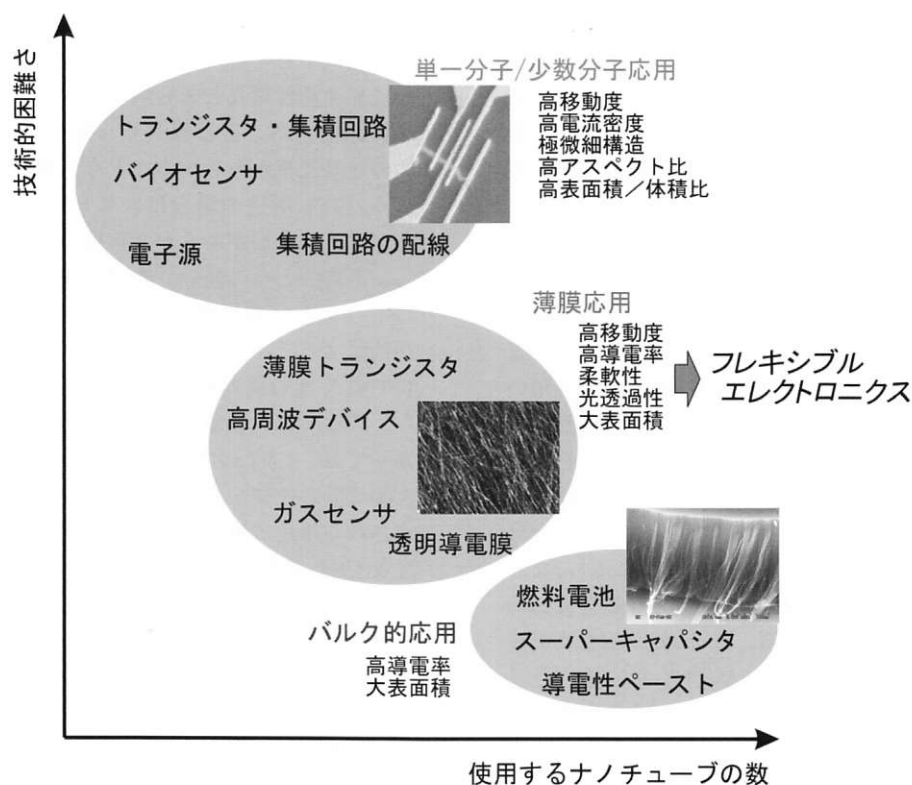


図2 カーボンナノチューブの各種応用

使用するナノチューブの量により分類され、使用するナノチューブの量が少ないほど技術的困難さが増す。

CNTはこれらのように多くの特徴を備えており、機械・電子・医療などあらゆる分野で注目されている。特に、電気・電子応用としては、半導体関連技術から表示デバイス関連技術、エネルギー関連技術まで、多岐にわたる。電気・電子応用においては、使用するナノチューブの量や形態によって使い方が分類できる。図2に、様々な応用例を、使用するナノチューブの量を横軸に、技術的な難易度を縦軸として示す。応用のひとつは単一から少数のCNTナノチューブを用いる電子デバイスである。半導体ナノチューブのもつ微細構造と高いキャリア移動度を利用して、現在のシリコン材料では到達できないほど、微細で高性能なトランジスタが実現可能である。金属ナノチューブは集積回路の配線に応用できる。ナノチューブの大きさは生体分子の大きさと同等であり、半導体ナノチューブを使用して、高感度にウイルスや抗体などの生体分子の検出が可能なバイオセンサも研究されている。一方で、少数のナノチューブを用いる場合、カイラル指数の違いによる個々のCNTの特性の違いが顕著に表れるため、すべてのCNTの構造を揃えると同時に、所望の位置に配置する必要がある。したがって、技術的困難さは極めて高い。

一方、薄膜応用やバルク的应用の場合、個々のナノチューブの持つ特性のばらつきが平均化され、製造上の技術的困難さは比較的低い。バルク的应用として

は、スーパーキャパシタの電極材料や燃料電池用の水素吸蔵材料および電極材料などのように、ナノチューブの良好な電気伝導特性に加えて、ナノチューブ集合体のもつ巨大な表面積を利用するものが多い。薄膜応用としては、CNTの良好な電気伝導に加えて、機械的柔軟性、光透過性を利用することが可能である。したがって、ディスプレイやタッチパネルなどの透明導電膜や駆動用TFTとして期待されている。現在使用されている透明導電膜としては、酸化インジウムスズ(ITO)が一般的であるが、インジウムは希少金属であり生産国が限られているため、代替材料のひとつとして金属ナノチューブが有力視されている。また、半導体ナノチューブを用いたTFTは、印刷法などの安価な技術により作製できることに加え、プラスチックなどの耐熱性のない基板の上にも作製できる。したがって、カーボンナノチューブを用いれば、柔軟性をもつディスプレイや安価な電子ペーパーなどの電子機器が期待できる。

3. プラスチック基板上へのカーボンナノチューブ薄膜形成技術

CNTの成長は通常700～1000℃の高温プロセスであり、プラスチック基板のガラス転移温度と大きな

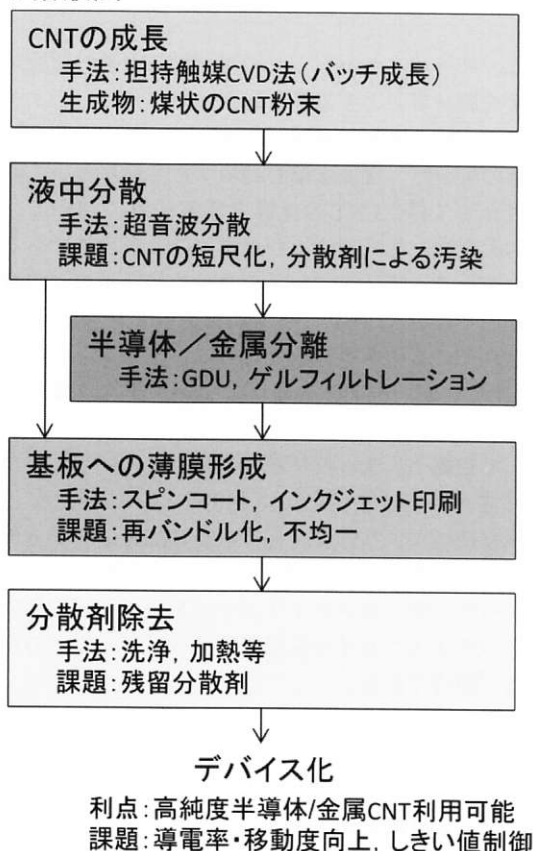
ギャップがあるため、CNTをプラスチック基板上に直接成長できない。一方で、あらかじめCNTを成長し、その後簡単な塗布や転写により高性能薄膜を形成できる。プラスチック基板上にCNT薄膜を形成する方法としては、図3に示すように、主に溶液法と転写法の2種類が用いられる。

溶液法では、化学気相堆積（CVD）法などで成長したCNTを水や有機溶媒などの液体に分散し、スピンコートや印刷により基板上に薄膜を形成する。溶液法の特徴としては、前述の方法により半導体CNTと金属CNTを分離し、用途に応じて目的のCNTを用いることが可能であることが挙げられる。課題としては、プロセス由来の伝導性劣化が挙げられる。基板や担持剤にCNTを大量に成長した場合（あるいは一般的に入手可能な煤状のCNT材料の場合）、CNTは分子間力により互いに束状（バンドルと呼ばれる）になっており、液中に分散するためには、強力な超音波処理によりそれを解く必要がある。この時、CNTは切断され、短尺化される。大まかにはCNT間に働く分子間力はCNTの長さに比例するため、CNTを切断することで孤立分散が容易となる。しかしながら、CNT薄膜の導電率や移動度はCNT間の接触抵抗により支配されており、CNTを短尺化すると、単位長さ当

たりのCNT間接合の数が増加し、CNT薄膜の性能を著しく低下させる。また、液中分散を安定化させるために界面活性剤などの分散剤が添加されるが、それ完全に除去することは難しく、残留分散剤によりCNT間の接触抵抗が増大することも性能低下の要因となり得る。TFT用途の場合は、ネットワーク状の極薄膜を形成する必要があるが、溶液の表面張力により凝集し、不均一となり易い。集積回路を実現するうえで、TFTのしきい値制御は必須の課題であるが、分散剤が残留するとキャリアをドーピングする作用があり、TFTのしきい値制御が困難となる。これらのことから、現状では、溶液法を用いて作製されたCNT薄膜素子では、CNTの物性から予想される性能に比べ、大幅に低い性能を示すことが多い。より高い性能が要求される用途の場合には、より穏やかな分散技術や長尺なCNTを選別する技術、界面活性剤の除去技術などの開発が必要である。当然、工程の増加とともにコストが増す。

転写法では、比較的均一なCNT薄膜が得られる直接成長法や濾過法により薄膜を形成した後、プラスチック基板上に転写する。この場合、溶液プロセスにおけるCNTの短尺化や凝集の問題がなく、均一で高性能なCNT薄膜が得られる。プロセスとしては、まず、

I. 溶液法



II. 転写法

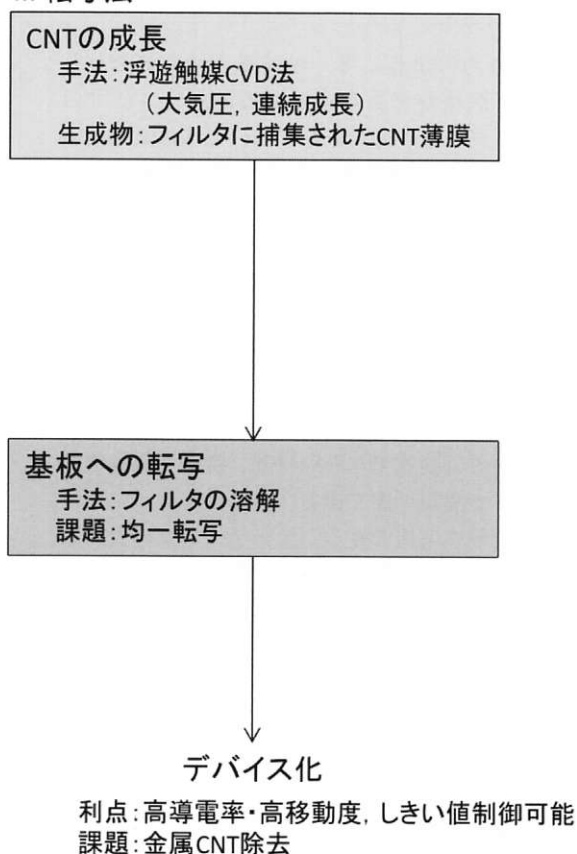


図3 プラスチック基板上へのカーボンナノチューブ薄膜形成方法
(a) 溶液法、(b) 転写法。

Si 基板上や石英基板上に適切な密度の CNT 薄膜を成長し、それをプラスチック基板に転写する方法が提案されている[10]。この場合、CNT の成長は従来型の真空・バッチプロセスであり、製造コストの面でポリ Si に対するメリットはなくなるものの、TFT 特性の均一性・特性制御性に優れ、ポリイミド基板上ではあるが CNT を用いて初めて中規模集積回路が実現されている。また、浮遊触媒 CVD 法を用いることにより、より簡便な転写法が開発されている[5]。この技術では、大気圧の浮遊触媒 CVD 法により CNT を連続的に成長し、エアロゾルの状態で排出される CNT をメンブレンフィルタによりろ過・捕集することにより、CNT 薄膜を形成する。透明導電膜用途の比較的厚い CNT 薄膜の場合、フィルタ上に収集された CNT 薄膜はプラスチック等の他の基材に接することのみで容易に転写される。TFT 用途の極めて薄い CNT 薄膜の場合は、メンブレンフィルタを所望の基板上に貼り付けた後、溶解することにより転写できる[11]。この場合、メンブレンフィルタとしては、アセトンに可溶なセル

ロースアセテートおよびニトリセルロースの混合物を用いる。この転写技術の場合、工程が少なく簡便であり、成長炉の出口ノズルを工夫することによりロール・ツー・ロール法にも展開できるため、より安価と言える。一方、転写プロセスは CNT の成長技術と関連するため、成長から一貫して行う必要がある。このため、一般的に購入可能な CNT の場合、これらの転写プロセスに用いることは難しく、現状では転写プロセスは一部の研究グループに限られて実現されている。また、半導体/金属分離プロセスを導入することは難しく、用途に応じて、CNT の成長後に金属 CNT または半導体 CNT を改質・除去する技術の開発が必要である。

また、別の薄膜形成方法としては、Si 基板上に垂直に配向成長した多層 CNT から CNT シートを引き出し、基板に張り付けるという方法も開発されている[12]。この透明導電膜は伝導性にやや異方性があるものの、すでに一部の携帯電話のタッチパネルに用いられている。

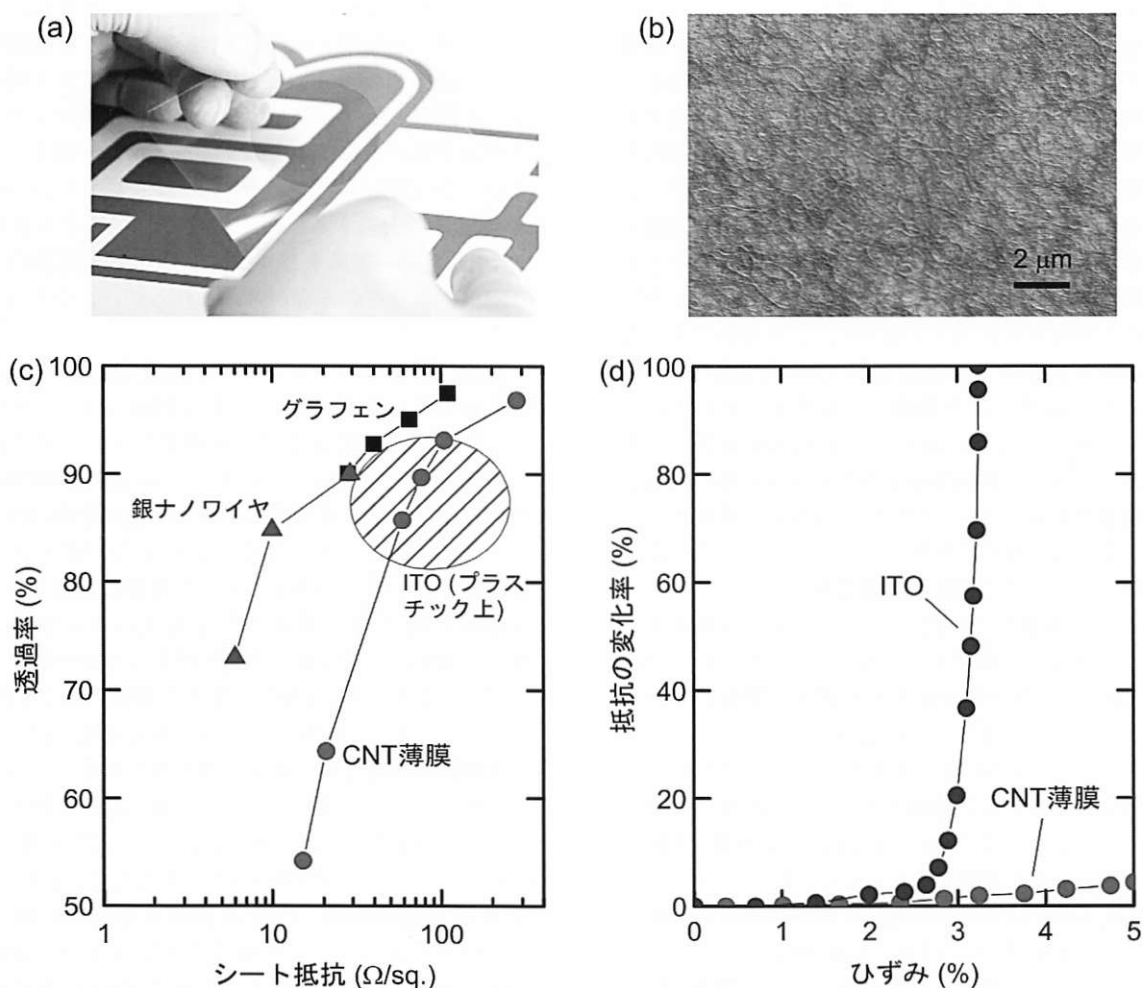


図4 プラスチック基板上に形成したカーボンナノチューブ透明導電膜。

(a) 写真、(b) SEM 像、(c) 光透過率とシート抵抗の関係 (文献 [5] より転載)、(d) 曲げ歪みによる抵抗の変化 (文献[18] より転載。)

4. カーボンナノチューブフレキシブルデバイス

4.1 カーボンナノチューブ透明導電膜

CNTの透明導電膜応用は2004年頃から報告がなされている[13,14]。CNT透明導電膜(図4)は、ITOと比較して、高い柔軟性、低屈折率(つまり低反射)、低ヘイズ、無彩色、化学的安定性、レアメタルフリー、熱処理不要、低コスト製造可能など、多くの特徴を持つ。特に、製造コストについては、前述の大気圧浮遊触媒CVD法によりロール・ツー・ロール成膜も可能であり、極めて安価な透明導電膜を実現できる可能性がある。

透明導電膜用途の場合、分離プロセスにより得た金属CNTを用いるとコスト高であり、as-grownのCNT(つまり半導体CNTと金属CNTの混合物)を用いることが一般的となっている。直径の太い二層CNTや多層CNTを用いることにより、半導体CNTのバンドギャップを小さくし、室温で金属的特性を得る方法もある。ただし、多層CNTの場合、電流は最外層のみ流れることが知られており、内層は透明導電膜の伝導に寄与せず、光透過率を下げる要因となる。

As-grownの単層CNT(つまり半導体CNTと金属CNTの混合物)の場合、前述のCNT成膜方法に加え、低抵抗化のためのキャリアドーピングを施す場合がある。例えば、濃硝酸を用いたドーピングにより抵抗を1桁程度低減することが可能である。一方で、ドーピングの長期安定性や濃硝酸によるプラスチック基板の浸食などの課題がある。安定なドーピング手法としては、CNTの内部空間にF₄TCNQなどのドーピング作用をもつ有機分子を内包する方法により極めて高い安定性が得られることが実証されている[15]。CNTの両端を酸化処理により開端し、真空中でF₄TCNQとともに加熱する方法、あるいはF₄TCNQ溶液に浸潤する方法により、F₄TCNQが自然にCNT内に内包される現象を利用したものである。CNTの開端プロセスによる欠陥の導入を抑制することに加え、より高速で簡便なプロセスの開発が課題であろう。

CNT透明導電膜の性能としては、90%の透過率で数10~数k Ω ・sqと幅広い。これは、前述のように、用いられているCNTの長さや不純物に関係していると考えられる。図4(c)は最近報告されているプラスチック基板上のCNT透明導電膜のうち、最も性能の高い例[16]について、透過率とシート抵抗をプロットしたものである。この場合、CNTは浮遊触媒CVD法により成長された単層CNTであり、転写プロセスにより形成されている。この場合、プラスチック基板上に形成したITOとはほぼ同等の性能が得られている。なお、近年注目を集めているグラフェン透明導電膜の場合、CNT薄膜よりも高い性能を示す報告例[17]はあるものの、現状では銅箔上に高温でグラフェンを成長したのち、転写する必要があり、コスト的なメリッ

トは小さい。銀ナノワイヤを用いた透明導電膜は、CNTやグラフェンに比べても低抵抗であるが、酸化やマイグレーションなどの課題を克服する必要がある。

CNT透明導電膜の柔軟性は極めて高く、例えば図4(d)に示すように、ITOの場合、3%程度のひずみにより抵抗が急激に増加するのに対し、CNT薄膜の場合、5%のひずみにおいても抵抗の変化は10%以内に抑えられている[18]。

4.2 カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ

CNT TFTは印刷や転写などの簡便なプロセスにより高移動度を得られるため、近年急速に研究が広がっている。例えば、最近、インクジェット印刷法などを用いて全工程を印刷技術により形成した例[19,20]や、さらにロール・ツー・ロール法を導入してRFIDタグを作製しようとする試み[21]などが報告されている。これらの印刷プロセスにおいてTFTの移動度は4~23cm²/Vsであり、通常の印刷型有機TFTに比べると高い値である。一方で、CNT TFTに期待される移動度(~1,000cm²/Vs)に比べると低く、またオン/オフ比も10⁴程度にとどまっている。移動度については、透明導電膜と同様にCNTの長さや不純物に依存し、溶液法の場合にはCNT間のコンタクト抵抗の寄与が顕著となり、移動度が低いことが多い。オン/オフ比が低い点については、単一CNTのFETにおいて10⁶~10⁷程度の値が得られていることから、CNT固有の物性に由来するものではなく、バンドル状CNTやCNT周囲の電荷トラップによるゲート電界のスクリーニングなどの影響が考えられるが、まだ十分に理解されていない。

最近、筆者らのグループは、孤立した長尺CNTの得られる浮遊触媒CVD法と転写技術により、600cm²/Vsを超える移動度[22]と10⁶程度のオン/オフ比を同時に実現した[11]。このようにas-grownのCNTを用いる場合、溶液法である半導体/金属分離技術は導入できず、TFTのチャネルには金属的CNTが混入する。しかしながら、CNTの密度を精密に制御すれば、金属的CNTのみで構成される電流パスは形成されず、半導体的に振る舞う薄膜を得ることが可能である[23]。具体的には、CNTのような有限の長さの棒状物体をランダムに配置したとき、ある密度を超えると電流経路が形成され、電気伝導が得られる。このときの密度をパーコレーションしきい値(ρ_{th})と呼ぶ。通常、as-grownのCNTの場合、約2/3が半導体的CNT、約1/3が金属的CNTであるため、CNTの密度が ρ_{th} 程度の場合、CNT薄膜は半導体的に振る舞う。CNTの密度が3 ρ_{th} 程度まで増加すると、金属的CNTの密度が ρ_{th} に到達し、金属的CNTのみで構成される電流経路が形成される。その結果、オフ電流が増加する。この転写法では、フィルタにCNTを捕集する時間により、CNTの密度を制御できる。なお、TFT

用のCNT薄膜の場合、堆積時間は2～5 sec程度である。

図5は筆者らがプラスチック基板上に作製したCNT TFTと集積回路である。基板は透明性があり、ガラス転移温度が比較的高いPENを用いた。PEN基板のガラス転移温度は160℃であるため、全ての素子プロセスを145℃以下で行った。今回は、フォトリソグラフィや真空蒸着等の一般的な半導体プロセスを用いている。CNT薄膜は素子の最表面に転写されている。TFTのサイズは、将来的な印刷プロセスの導入を考慮して、チャンネル長とチャンネル幅はともに100 μ mである。

図5(c)は、プラスチック基板上に作製したTFTの転送特性の一例である。従来の溶液法とは異なり、 $\sim 10^6$ の高いオン/オフが得られている。図5(d)に、得られたCNT TFTの移動度とオン/オフ比を既報のCNT TFTや他材料のTFTを比較した(ここでは基板

の種類を問わずまとめている)。移動度に関しては、高温ポリシリコンと同等の値が得られている。

集積回路を作製する上で、TFTのしきい値の制御が必須であるが、大きな電子親和力を持つF₄TCNQを用いた化学ドーピング[24]によりしきい値の制御を行っている。この手法では、F₄TCNQの濃度によりしきい値を制御できる。今回作製した論理集積回路では、ゲートとソースを短絡させたTFTを負荷とし、負荷TFTに化学ドーピングを行うことにより、論理しきい値の制御を行った。この手法により、各種基本論理ゲートに加え、リング発振器、メモリ機能を持つフリップ・フロップなどの論理回路を実現した。例えば、図5(e)～(g)は21段のインバータを接続したリング発振器である。出力バッファと合わせて、44個のTFTが集積されている。このリング発振器は、電源電圧約-2Vで発振をはじめ、-4Vのときの発振周波数は2.0kHzであった。1ゲートあたりの遅延時間

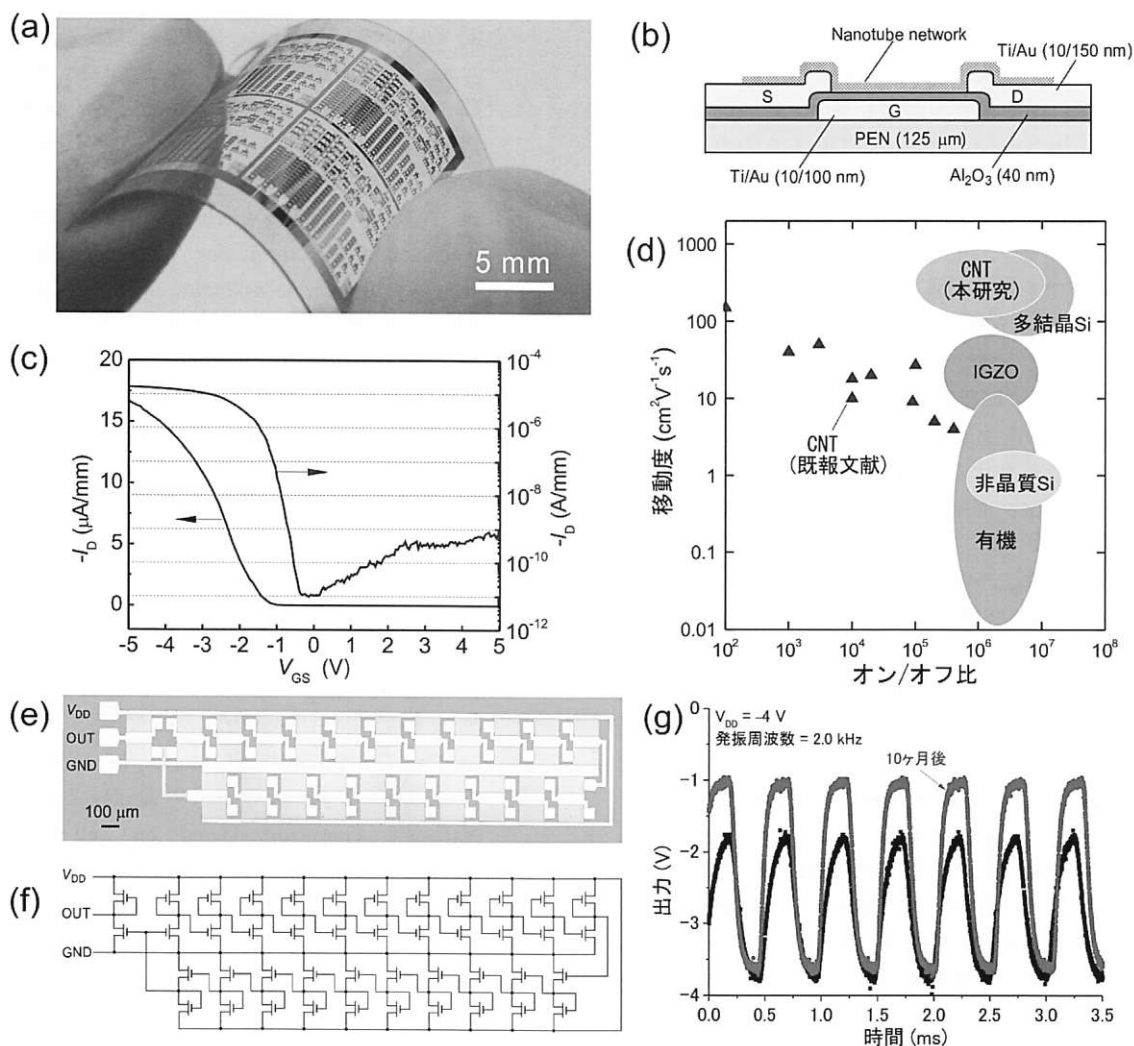


図5 プラスチック基板上に形成したカーボンナノチューブ薄膜トランジスタおよび集積回路。

(a) 写真、(b) CNT TFTの素子構造、(c) I_D - V_{GS} 特性、(d) 移動度とオン/オフ比、(e) リング発振器の写真、(f) 回路図、(g) 発振波形。

は12 μ sである。この遅延時間は、従来報告されているCNT TFTによるリング発振器より短い。なお、この試作においては、プラスチック基板の熱収縮を考慮し、やや大きい層間合わせ余裕を用いて設計しており、ゲート電極とソース・ドレイン電極のオーバーラップが大きい。このため、測定された遅延時間の約90%はオーバーラップ部の寄生容量の充電時間である。実際には、PEN基板の場合、今回のプロセス温度では熱収縮を考慮する必要はなく、層間合わせ余裕を低減することにより、約1桁程度の高速化が見込まれる。また、このリング発振器は、大気中にて10か月間保管した後においても、ほぼ同じ発振周波数にて発振動作を確認している。

5. まとめと今後の展望

CNT薄膜のフレキシブルエレクトロニクス応用について、薄膜形成方法と透明導電膜応用、TFT応用について、最近の研究動向と筆者のグループの研究を交えて述べた。本文ではCNT薄膜の利点を主に述べたが、実用に至るまでの課題も多い。透明導電膜については、市場への投入が始まっているものの、性能・信頼性・価格の3点をすべて満たすものはまだなく、限定的である。単層CNTを用いる場合には、やはり安定かつ簡便なドーピング技術を開発する必要がある。多層CNTを用いる場合は、層数の最適化と制御、CNTの長尺化、大量合成と簡易薄膜化プロセス、孤立分散技術などを開発する必要がある。

TFTについては、特にアナログ応用の場合、素子特性の均一性の向上が重要である。ランダムに配置されたネットワーク状のCNT薄膜において均一性を確保するためには、チャネル中のCNTの本数を増やすことが重要である。これに伴い、金属CNTの混入した系ではオフ電流の増加が生ずる。したがって、高純度の半導体CNTを用いる必要がある。ただし、CNTの短尺化を防ぐとともに、コスト的な優位性を失わないように、簡便・高速な分離プロセスを構築する必要がある。さらに、分散・分離プロセスにおける歩留まり（投入したCNTの量に対して分離して得られたCNTの量、現状では0.1%前後）を大幅に改善する必要がある。また、成膜時のバンドル形成の抑制、成膜後の清浄プロセスなども素子特性制御の上で、重要である。これらの材料的課題に加え、素子技術の課題としては、大気安定なn型素子の実現、環境分子による特性変化の抑制（保護膜形成）、プロセス技術の課題としては、印刷技術の導入による高スループット製造技術の確立、機能化の課題としては、表示素子やセンサーとの集積化などが挙げられる。

〔謝 辞〕

本研究は、フィンランド・アールト大学 Esko I.

Kauppinen 教授との共同研究である。また、筆者の研究成果の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構の2008年度産業技術研究助成事業、情報通信研究機構・国際共同研究助成金、科学技術振興機構・研究成果最適展開支援プログラム、科学技術振興機構・先端的低炭素化技術開発の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) (2010). *Sony Develops a Rollable OTFT-driven OLED Display that can wrap around a Pencil*. Available: <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/201005/10-070E/>
- 2) K. Myny, E. v. Veenendaal, G. H. Gelinck, J. Genoe, W. Dehaene, and P. Heremans, "An8b Organic Microprocessor on Plastic Foil," in *2011 IEEE International Solid-State Circuits Conference*, 2011, pp. 322-324.
- 3) E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, and D. Park, "Random networks of carbon nanotubes as an electronic material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, pp. 2145-2147, 2003.
- 4) T. Takenobu, N. Miura, S. Y. Lu, H. Okimoto, T. Asano, M. Shiraishi, and Y. Iwasa, "Ink-Jet Printing of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Plastic Substrates," *Appl Phys Express*, vol. 2, p. 025005, 2009.
- 5) A. G. Nasibulin, A. Kaskela, M. Y. Timmermans, B. Aitchison, A. Papadimitratos, Y. Tian, Z. Zhu, H. Jiang, D. P. Brown, A. Zakhidov, and E. I. Kauppinen, "Aerosol-Synthesized SWCNT Networks with Tunable Conductivity and Transparency by a Dry Transfer Technique," *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 4349-4355, 2010.
- 6) M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 1, pp. 60-65, 2006.
- 7) T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and H. Kataura, "Simple and Scalable Gel-Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 1497-1500, 2009.
- 8) M. Engel, J. P. Small, M. Steiner, M. Freitag, A. A. Green, M. C. Hersam, and P. Avouris, "Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays," *Acs Nano*, vol. 2, pp. 2445-2452, 2008.
- 9) Y. Miyata, K. Shiozawa, Y. Asada, Y. Ohno, R. Kikura, T. Mizutani, and H. Shinohara, "Length-Sorted Semiconducting Carbon Nanotubes for High-Mobility Thin Film Transistors," *Nano Res.*, vol. 4, pp. 963-970, 2011.
- 10) Q. Cao, H. S. Kim, N. Pimparkar, J. P. Kulkarni, C. J. Wang, M. Shim, K. Roy, M. A. Alam, and J. A.

- Rogers," Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates," *Nature*, vol. 454, pp. 495-502, 2008.
- 11) D. M. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, and Y. Ohno," Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits," *Nat. Nanotechnol.*, vol.6, pp. 156-161, 2011.
 - 12) L. Xiao, Z. Chen, C. Feng, L. Liu, Z. Q. Bai, Y. Wang, L. Qian, Y. Y. Zhang, Q. Q. Li, K. L. Jiang, and S. S. Fan," Flexible, Stretchable, Transparent Carbon Nanotube Thin Film Loudspeakers," *Nano Lett.*, vol.8, pp. 4539-4545, 2008.
 - 13) L. Hu, D. S. Hecht, and G. Gruner," Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks," *Nano Lett.*, vol. 4, pp. 2513-2517, 2004.
 - 14) Z. C. Wu, Z. H. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler," Transparent, conductive carbon nanotube films," *Science*, vol. 305, pp.1273-1276, 2004.
 - 15) Y. Sasaki, H. Okimoto, K. Yoshida, Y. Ono, Y. Iwasa, and T. Takenobu," Thermally and Environmentally Stable Carrier Doping Using a Solution Method in Carbon Nanotube Films," *Appl Phys Express*, vol. 4,p. 085102, 2011.
 - 16) A. G. Nasibulin, A. Kaskela, K. Mustonen, A. S. Anisimov, V. Ruiz, S. Kivisto, S. Rackauskas, M. Y. Timmermans, M. Pudas, B. Aitchison, M. Kauppinen, D. P. Brown, O. G. Okhotnikov, and E. I. Kauppinen," Multifunctional Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotube Films," *Acs Nano*, vol. 5, pp. 3214-3221, 2011.
 - 17) J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima," Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, 2010.
 - 18) C. M. Trottier, P. Glatkowski, P. Wallis, and J. Luo," Properties and characterization of carbon-nanotube-based transparent conductive coating," *J Soc Inf Display*, vol. 13, pp. 759-763, 2005.
 - 19) T. Takenobu, H. Okimoto, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Shimotani, H. Kataura, and Y. Iwasa," Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing," *Adv Mater*, vol. 22, pp. 3981-3986, 2010.
 - 20) P. C. Chen, Y. Fu, R. Aminirad, C. Wang, J. L. Zhang, K. Wang, K. Galatsis, and C. W. Zhou," Fully Printed Separated Carbon Nanotube Thin Film Transistor Circuits and Its Application in Organic Light Emitting Diode Control," *Nano Lett.*, vol.11, pp. 5301-5308, 2011.
 - 21) M. Jung, J. Kim, J. Noh, N. Lim, C. Lim, G. Lee, J. Kim, H. Kang, K. Jung, A. D. Leonard, J. M. Tour, and G. Cho," All-Printed and Roll-to-Roll-Printable13.56-MHz-Operated1-bit RF Tag on Plastic Foils," *IEEE T Electron Dev*, vol. 57, pp. 571-580, 2010.
 - 22) ネットワーク状のCNT薄膜であるため、移動度の導出において用いるゲート容量を、一般的な平行平板容量でなく、より精密に見積もるモデルを用いた。詳しくは参考文献 [11] を参照。
 - 23) M. A. Alam, C. Kocabas, N. Pimparkar, O. Yesilyurt, S. J. Kang, and J. A. Rogers," Experimental and theoretical studies of transport through large scale, partially aligned arrays of single-walled carbon nanotubes in thin film type transistors," *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 1195-1202, 2007.
 - 24) T. Takenobu, T. Kanbara, N. Akima, T. Takahashi, M. Shiraishi, K. Tsukagoshi, H. Kataura, Y. Aoyagi, and Y. Iwasa,"Control of carrier density by a solution method in carbon-nanotube devices," *Adv Mater*, vol. 17, pp. 2430-2434, 2005.



大野 雄高
Yutaka Ohno
名古屋大学 准教授

低温での金属接合を可能にする銀ナノ粒子接合材料

AgNP-based Die-attach Materials for Metal-metal Bonding at Low-temperatures

山田 充^{*1}
Mitsuru YAMADA渡辺 智文^{*1}
Tomofumi WATANABE下山 賢治^{*1}
Kenji SHIMOYAMA武居 正史^{*1}
Masafumi TAKESUE畑 克彦^{*1}
Katsuhiko HATA

Silver nanoparticle (AgNP) pastes are promising candidates for die-attach materials of power LED and power semiconductor devices. Effect of bonding conditions on shear strength and thermal conductivity was investigated with AgNP pastes. The AgNP pastes showed high shear strengths of around 30 MPa and high thermal conductivities of around 100W/mK although they were sintered at temperatures lower than 300°C without any outer applied stress.

1. 緒 言

エレクトロニクス実装分野におけるダイアタッチ用接合材料の主要機能は、相手材を機械的、電気的、および熱的に接続することである。相手材の材質や必要とされる特性に応じて、現在は主にはんだや導電性接着剤が使い分けられている。いずれも実績が豊富な優れた材料であるが、SiC パワー半導体やパワー LED の開発に代表されるように、半導体素子の使用温度は高くなる方向で開発が進んでおり、接合材を含む周辺部材には一層高い耐熱性が要求される傾向にある。はんだを用いた接合は金属の溶解凝固を利用しているため、耐熱温度を上げようとするとはんだ材料の融点を上げざるを得なくなり、接合温度が高くなるデメリットを生じる。導電性接着剤は一般的に熱硬化性エポキシ樹脂のような有機物を多く含むため、耐熱温度にはおのずと制約が生じる。さらには、デバイスの熱抵抗

を下げて耐熱信頼性を高める観点から、接合材料には熱伝導率を上げることも望まれているが、はんだや導電性接着剤ではいまの値を大きく上げることは難しい。このようなユーザーニーズの変化のため、ハイパワー素子を用いる実装分野においては、熱伝導率が大きく、かつ接合温度を上げることなく高い耐熱性が得られる新規な接合材料が求められている。

近年提案されている新しい概念の接合材料のひとつに、貴金属ナノ粒子を用いる接合材料がある[1]。金や銀のような貴金属は本質的に熱伝導率と機械的強度が大きい、融点も高い(表1)。しかし、貴金属ナノ粒子の融点は、サイズ効果によって室温程度にまで大きく低下すること、そして粒子間の融着が進むと融点は再び上昇することがよく知られている[2]。つまり、このような貴金属ナノ粒子の特性を利用することによって、上述した特性を兼ね備えた接合材料が可能になると考えられる。

表1. 各種材料の物性比較

材料		ヤング率 GPa	熱伝導率 W/mK	抵抗率 $\mu\Omega\text{cm}$	融点 ℃
現行接合材	鉛はんだ	(20)	35	21	300
	鉛フリーはんだ	(30)	50	11	217
	金スズはんだ	(60)	54	10	280
	導電性接着剤	(2)	(5)	(100)	(分解)
貴金属	金	78	320	2.2	1064
	銀	83	420	1.6	962

*1 R&D センター

これまでに我々は、プリントエレクトロニクスに向けた各種金属ナノ粒子インクの製品開発を行っている[3,4]。我々の技術的特徴は、低い焼成温度と高い分散安定性の両立にある。焼成温度が低いことは、ナノ粒子間の融着が生じやすいことをも意味するため、そのようなナノ粒子は一般的には分散安定性、ひいては貯蔵安定性が損なわれる。我々は、ナノ粒子創製技術にさかのぼって取り組むことと、さらには社内では長い歴史を持つエラストマー材料におけるフィラーのナノ分散技術を活用することで、この相反する特性を両立させている。これらの技術は、金属ナノ粒子を接合材料に適用する上でも重要な技術であり、銀ナノ粒子接合材の合成条件と分散条件を新たに検討することで、接合材料として有望な銀ナノ粒子も調整することができた。本報告では、この銀ナノ粒子接合材の接合強度、熱伝導性、耐熱性を中心に述べる。

2. 実験方法

合成した銀ナノ粒子は平均粒径がおおよそ数十 nm であり、形状は主に球形であった。得られた銀ナノ粒子にペースト化処理を行って銀ナノ粒子接合材を作成した。銀ナノ粒子接合材の粘度は、レオメーターを用いて評価した。接合実験は、接合面に金めっきを施した部材を用いて行った。銀ナノ粒子接合材の塗布は、おもにピントランスファー印刷法、またはスクリーン印刷法によって行った。接合は、電気オープンを用いて大気雰囲気中で焼成することで行った。焼成中、特に加圧は行わなかった。接合温度は190–350℃の間で変量した。熱伝導率は Xe フラッシュ法で測定した。結晶子径は粉末 X 線回折測定で求めた銀の回折ピークの半値幅を Scherrer 式に代入して求めた。接合部の断面評価は、イオンミリング法によって試料調整した接合部の断面を走査型電子顕微鏡によって形態観察し、エネルギー分散型 X 線分光測定によって元素分析することで行った。接合強度はボンディングテスターを用いて測定した。ヒートサイクル試験は、接合した試料を専用の電気オープンに入れ、低温側は−40℃、高温側は125または175℃として、30min 毎に冷却と加熱を繰り返し、一定回数後の接合強度を測定することで評価した。

3. 結果と考察

本研究で得られた銀ナノ粒子接合材の代表的なせん断粘度を図1に示す。配合 A はピントランスファー印刷、配合 B はメタル版を用いたスクリーン印刷、またはディスペンサー印刷が可能であった。

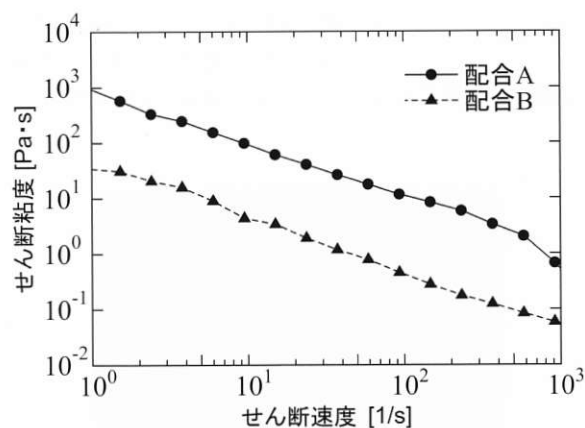


図1. 銀ナノ粒子接合材のせん断粘度

次に、得られた銀ナノ粒子接合材を用いて、接合温度、接合時間を変量して接合した試料の接合強度を図2に示した。銀ナノ粒子接合材は、無加圧による接合にもかかわらず、240℃では接合強度は1500gf/mm²以上、270℃では2000gf/mm²以上、300℃では4500gf/mm²にも達した。図2の傾向より、接合温度と接合時間はともに接合強度に寄与するが、どちらかといえば接合温度のほうが接合強度に大きく影響すると言える。接合強度が増加したのは、銀ナノ粒子間の融着が進行したためと考える [REF]。銀ナノ粒子間の融着は粒子表面に吸着した有機物の揮発を伴うため、接合温度の影響が大きく出る結果になったと考えられる。現行の汎用的な接合材の中で最も耐熱性が高く、従来型の Si パワー半導体の接合にも用いられている鉛はんだ（鉛を80–95%含有している）は、通常350℃で接合され、接合強度はおおよそ1500–2000gf/mm²である。つまり、銀ナノ粒子接合材を用いることで、鉛はんだよりも低い接合温度でも高い接合強度が得られることが分かった。

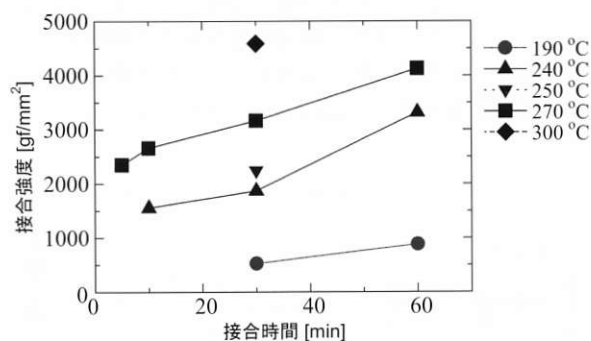


図2. 銀ナノ粒子接合材の接合強度の接合条件依存性

破壊面の顕微鏡観察から、いずれの試料においても、破壊は銀接合層内での凝集破壊であり、金–銀界面での破壊は認められなかった。典型的な接合部断面の電子顕微鏡写真と元素分析測定結果を図3に示した。接合材層は大きな気泡もなく緻密に形成されていた。また、元素分析結果から、銀–金界面において、

銀と金が原子レベルで相互に拡散していることが認められた。つまり、この銀ナノ粒子接合材の本質的な接合機構は、物理的な結合ではなく金属拡散結合であることが分かった。

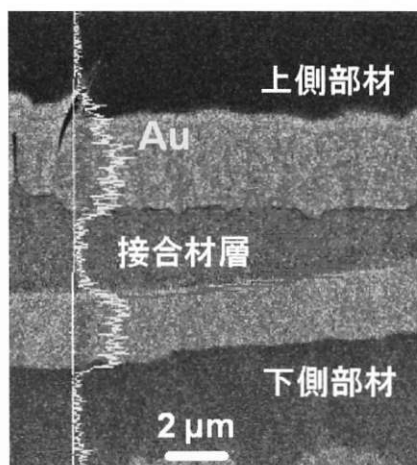


図3．銀ナノ粒子接合材を用いた接合部の断面観察結果

銀ナノ粒子接合材を使用して種々の条件で接合した試料のヒートサイクル試験結果を図4に示す。高温側は175℃（図中の黒●▲）、または125℃（図中の白○△）で行った結果を示している。いずれの接合条件でも、400–500サイクル経過後に接合強度の低下が見られなかったことから、銀ナノ粒子接合材が期待したような耐熱性を示すことを明らかにできた。なお、別途行った銀接合層の熱分析から、接合後の銀ナノ粒子の融点がバルク銀とはほぼ同じ960℃であることを明らかにした。さらに、接合した試料を250℃の電気炉に入れ、一定温度における耐熱性試験も別途実施した。結果は図示しないが、190℃で接合した銀ナノ粒子接合材を250℃で長時間保持しても再融解することはない、接合後の銀ナノ粒子の融点は確かに上昇していることがわかった。また、接合強度が大きく増加することなかったため、接合温度を超える熱処理で銀ナノ粒子間の融着がさらに進行することもなかったと言える。

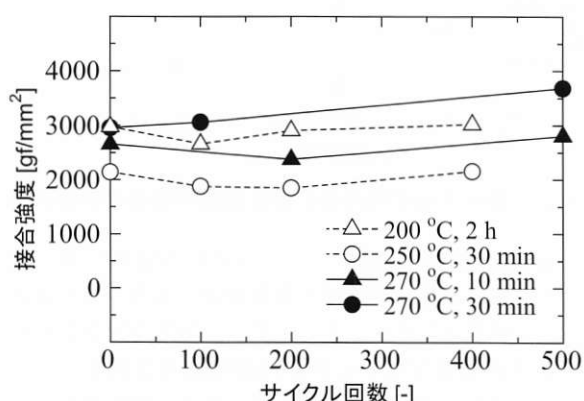


図4．銀ナノ粒子接合材のヒートサイクル試験結果

種々の条件で焼成した銀ナノ粒子接合材の熱伝導率を表2に示した。熱伝導率も接合強度と同様に、接合温度が高くなるほど増加する傾向を示した。これも銀ナノ粒子間の融着の進行によって、機械的強度が上昇したことと合わせて、熱伝導経路の形成も進んだためと考える。熱伝導率は、250℃焼成では80W/mK、350℃焼成では99W/mKに及んだ。すなわち、銀ナノ粒子接合材を用いることで、一般的なエポキシ銀系導電性接着剤やはんだでは到底到達しえない水準の熱伝導率が得られることが分かった。またこれらの焼成条件における銀ナノ粒子接合材の体積抵抗率はおよそ2–5 $\mu\Omega\text{cm}$ の水準にあり、現行の接合材を大きく上回ることも分かった。

表2．銀ナノ粒子接合材の熱伝導率

焼成温度 ℃	焼成時間 min	熱伝導率 W/mK
200	120	77
250	30	80
350	30	99
400	30	125
500	30	212

さらに、銀ナノ粒子間の融着と熱伝導率の関係を明確にするために、いくつかの試料の熱伝導率を銀ナノ粒子の結晶子径でプロットした結果を図5に示した。熱伝導率は結晶子径に対しておおむね正の相関を示したことから、銀ナノ粒子間の融着の進行によって熱伝導経路の形成が進行したとする上述の関係が裏付けられた。

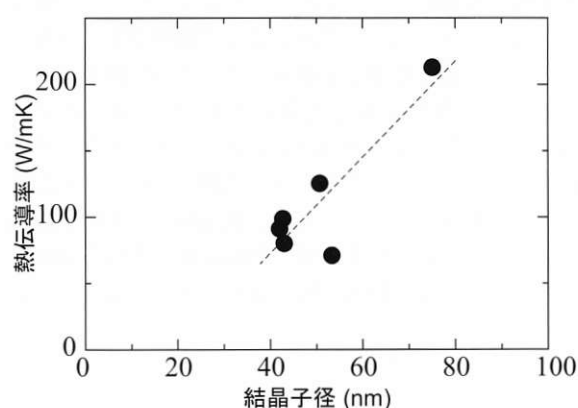


図5．焼成した銀ナノ粒子接合材の熱伝導率と結晶子径の関係

4. 結 言

新たに検討した銀ナノ粒子接合材は、特に焼成中に加圧を行わなくても低温度での金属拡散接合が可能であった。接合時間よりむしろ接合温度が接合強度に大きく依存した。銀ナノ粒子間の融着の進行が接合強度、さらには熱伝導率に効果的に影響することが分かった。従来より高耐熱接合材として用いられている鉛はんだよりも低い接合温度で、高い接合強度、高い熱伝導率が得られた。熱伝導率は200–350℃の焼成条件では77–99W/mK と、既存の接合材料では得ることができない水準に達することが分かった。ヒートサイクル試験などの結果は、今回得られた銀ナノ粒子接合材が優れた耐熱信頼性を持つことを示した。

参考文献

- 1) K.S. Siow, Mechanical properties of nano-silver joints as die attach materials, *J. Alloys Compd.* 2012, 514, 6–19.
- 2) Q.S. Mei, K. Lu, Melting and superheating of crystal-

line solids: From bulk to nanocrystals, *Prog. Mater. Sci.* 2007, 52, 1175–1262.

- 3) 武居正史、外村卓也、山田充、桑本滋生、畑克彦、室温乾燥で $50\mu\Omega\text{cm}$ の体積抵抗値を示すナノ粒子導電インクの開発、*バンドーテクニカルレポート*、2009、13、9–12。
- 4) 畑克彦、金ナノ粒子の技術開発、*バンドーテクニカルレポート*、2010、14、22–25。
- 5) 山田充、渡辺智文、武居正史、畑克彦、銀ナノ粒子を用いた貴金属–貴金属間の無加圧低温接合、*2011年度日本接着学会年次大会講演予稿集*。
- 6) 武居正史、山田充、渡辺智文、下山賢治、無加圧低温接合が可能な金属ナノ粒子ペースト、*2012年度エレクトロニクス実装学会春季講演大会講演予稿集*。

〔付 記〕

本稿は、2011年度日本接着学会年次大会と2012年度エレクトロニクス実装学会春季講演大会での発表内容[4,5]を補足修正を行ったものである。



山田 充
Mitsuru YAMADA
2005年 入社
R&D センター



渡辺 智文
Tomofumi WATANABE
2009年 入社
R&D センター



下山 賢治
Kenji SHIMOYAMA
2005年 入社
R&D センター



武居 正史
Masafumi TAKESUE
1990年 入社
R&D センター



畑 克彦
Katsuhiko HATA
1985年 入社
R&D センター

インクジェットメディア・ラミネートフィルムの不燃対応製品の開発

Development of Non-combustible product for Inkjet Media and Laminate Film

星野 真理子^{*1}
Mariko HOSHINO

谷口 仁^{*1}
Jin TANIGUCHI

Traditional applications for inkjet media and laminate film have been centered on outdoor billboards, but in recent years these products have also come to be used in indoor applications. Base materials (other than metal) must be certified as highly fire-resistant for unrestricted use in future indoor applications. Inkjet media and laminate film must be thinned to obtain certification, which causes problems in terms of performance. We developed a product, certified highly fire-resistant, with excellent dimensional stability, appearance and printability, through the design of the film layers and the pressure-sensitive film layer, as well as with manufacturing technology.

1. はじめに

自社ブランド製品「バンドーグランメッセ」と呼ばれる、屋内外の広告看板などに使用される DP (デジタルプリント) 製品を上市してから約15年が経過する。この DP 製品は主に屋内外の広告看板などで使用される粘着剤が積層されたフィルムで、業務用のワイドフォーマットのインクジェットプリンターで出力されるデジタルプリント用メディアとその表面を保護・意匠付与するラミネートフィルムで構成されている。

これらインクジェットメディア及びそのラミネートフィルムの用途としては、これまで屋外広告看板が中心であったが、今後法規制に適合する用途、分野を広げていく必要がある。そのひとつとして、防火認定を要求される分野での利用を考え、それに適用可能な下地材の種類も増やしていく必要がある。最近では内装材にも使用されるようになってきており、この点でも防火認定のニーズが特に高まってきている。

内装材用途で防火認定を受けるためには、発熱量低減を目的とした製品の薄膜化は大きな流れになる。薄

膜化による性能面に各課題がある中、フィルム層、粘着剤層両面の設計のアプローチにより画質、意匠、耐久性、施工性、寸法安定性などに優れ、かつ防火認定に対応している製品を開発していかなければならない。

今回これらの問題を解決して、内装用途で制限なく使用することができる建築基準法の防火認定に対応した DP 製品として、特に石膏ボードなどの金属板以外の下地と組み合わせても不燃材料となる、薄膜化されたインクジェットメディアならびにラミネートフィルムの開発を行い、グランメッセ GM-NCM (インクジェットメディア)、GM-NCOG・M (ラミネートフィルム) を開発し、販売を始めた。

本報では、開発に際して重要なポイントとなった、印刷フィルム層、表面保護フィルム層と粘着剤層の設計ならびに、これらを作りこむために必要となった製造技術について説明する。

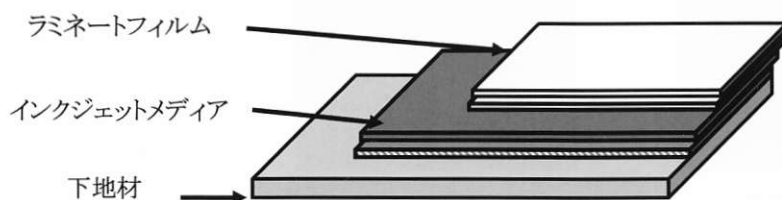


図1 DP 製品の構造と使用例

^{*1} 化成品事業部

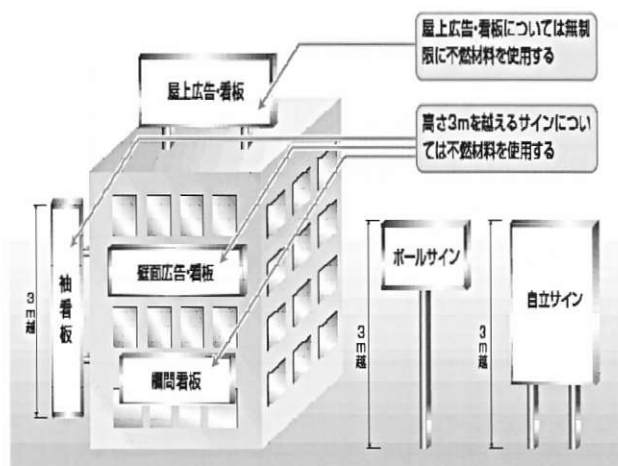


図2 防火認定の対象事例

2. 防火認定の概要

最近の建築基準法の改正により、特定の要件に合致する広告看板にも不燃材料の使用が義務付けられた。また、近年、DP製品は広告看板だけでなく内装材にも使用されるようになってきており、この点でも防火認定品のニーズが高まっている。

屋外においては、建築基準法第66条により、防火地域に指定されたエリアにある高さ3mを超える看板は不燃材料で構成する必要がある。今回の開発品の主用途である屋内においては、建築物には、「避難時間を確保するために内装を燃えにくくする」目的から、内装制限という取扱いが建築基準法第35条の2で規定されている。対象となる建築物は『特殊建築物等』とよばれ、すべての建築物が内装制限を受けるというものではないが、一般的な商業施設であれば必ずいずれかのカテゴリで適用対象となっている。

防火認定には、その性能に応じてグレードがあり、建築基準法施行令第108条の2ならびに1条5号、6号に規定されている。対象物に通常の火災による加熱が加えられた場合に、対象物が燃焼するまでの時間、ならびにその間に生ずる破壊、変形、有毒ガス発生などに関する要件の満足度により区別されている。そのグレードには①不燃材料②準不燃材料③難燃材料があり、場所や量に応じて、制限なく使用するためには最も要件の厳しい不燃材料による認定を取得する必要がある。

防火認定の評価は、コーンカロリメーター試験による発熱性試験で行われ、総発熱量8 MJ/m²以下が合格の判定基準となっていた。しかしながら、最近の国土交通省の運営基準は7.2 MJ/m²以下に変更され、認定の取得はさらに厳しくなっている。

一般的な不燃下地は法律で例示されており、それらは大きくアルミ板、アルミ板を除く金属板、非金属板

内装制限一覧表抜粋

防火区画	建築物の11階以上の部分200m ² 以内に防火区画された共同住宅住戸には適用しない	100m ² 以内に防火区画	—
		200m ² 以内に防火区画	壁、天井共準不燃以上
		500m ² 以内に防火区画	壁、天井とも不燃
	地下街	100m ² 以内に防火区画	—
		200m ² 以内に防火区画	壁、天井共準不燃以上
		500m ² 以内に防火区画	壁、天井とも不燃

ラミネートフィルム
粘着剤層
インクジェットプリント層
PVCフィルム層
粘着剤層
下地材 (石膏ボード、亜鉛メッキ鋼板などの金属板)

図3 性能試験体の構成

に分類される。このうち非金属板については指定の石膏ボードに施工した試験片で認定試験に合格することにより、すべての不燃下地に適用することができる。ほとんどの不燃下地は燃えないものであり、その総発熱量はゼロであるが、石膏ボードは紙を使用しているため発熱がある。この発熱量を考慮してDP製品の発熱量を設定しなければ、不燃材料の認定を取得することができない。

以上のような法改正、ならびに企業コンプライアンスの意識の高まりから、防火認定対応品の市場ニーズが高まっているが、とりわけ非金属下地と組み合わせて使用するDP製品については、防火認定(不燃材料)の認定要件が厳しいため、従来はキャスト法による薄膜品のみが認定を受けていた。

従来から金属板については当社も含め、競合他社の多くが認定を取得しているが、非金属板については認定要件の厳しさから、現在市場にあるものはA社のキャスト法で作られた薄膜品のみであった。しかし、キャスト品は非常に高価であることから、市場ではコストパフォーマンスがある汎用性の高い製品が求められており、市場要求に合致するものが開発できれば、規模の大きな新市場を開拓することができる可能性がある。

表1 目標水準

防火性能	総発熱量が $7.2\text{MJ}/\text{m}^2$ 以下	
	最大発熱量が10秒以上継続して、 $200\text{KW}/\text{m}^2$ を超えないこと	
	加熱開始から20分間、貫通および亀裂、穴がないこと	
作画性	インク吸収力	300%印刷部でインクのにじみがないこと。
	発色性	発色性を保持し、濃度ムラがないこと。
	乾燥性	プリント30分後、プリント面と離型紙裏面を手で押さえてインクが付かないこと。
寸法安定性（収縮）		現行の50%以下
フローマーク		反射光による光沢ムラが見えないこと

3. 目標水準

金属板を除く数種類の不燃材料を基材にする場合のメディアに印刷し、ラミネートフィルムを積層した構成についての目標水準を表1に示した。

4. 実験

4.1 設計構想

インクジェットメディアならびにラミネートフィルムの防火認定の取得にあたっては、有機質量を低減することによって総発熱量を抑制させることができるので、他の品質の許す限り各層を薄くすることが好ましいといえる。また、実際のメディアやラミネートフィルムは単一のポリマーで構成されているのではなく、複数のポリマーが混合されたり、可塑剤などの有機化合物や充填剤や顔料などの無機化合物が添加されたりしている。したがって、総発熱量低減の手段としては無機質の含有比率を高め、有機質の比率を下げることも有効である。ここで代表的な例をとって、図4に総厚みと総発熱量の関係、図5に有機質量と総発熱量との関係のグラフを示した。

総発熱量は、当然のことながら有機質量が少ないほど低くなることが認められた。また、不燃材料として認定を受けるためには、下地材からの発熱がない場合には、印刷したインクジェットメディアとラミネートフィルムとの積層体の発熱量が $7.2\text{MJ}/\text{m}^2$ 以下であればよいが、石膏ボードのような発熱する基材に対しては、下地材からの発熱量を差し引かなければならないので、インクジェットメディアとラミネートフィルムとの総厚さは、より薄くなるよう設定する必要がある。

従来当社が上市しているDP製品の最小厚みの構成は $180\mu\text{m}$ （有機質量 $240\text{g}/\text{m}^2$ ）であり、その発熱量は $8\text{MJ}/\text{m}^2$ であった。したがって、本開発を成功させるためには、現製品よりも薄い仕様を完成させる必要がある。

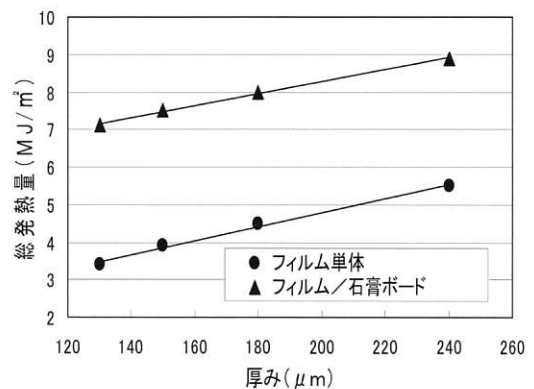


図4 有機質量と総発熱量の関係

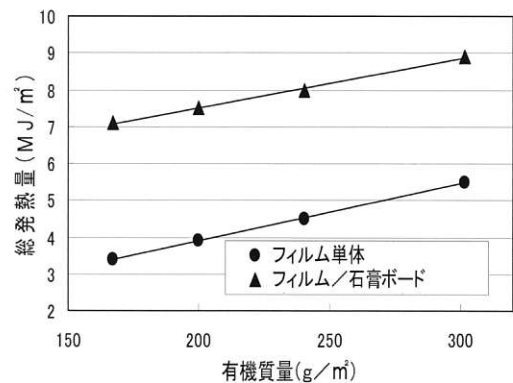


図5 総厚みと総発熱量の関係

図4および図5に示した結果より、石膏ボードの発熱量が $3.5\text{MJ}/\text{m}^2$ 前後であることがわかり、目標とする印刷物の有機質量は $175\text{g}/\text{m}^2$ 以下、層厚みは $135\mu\text{m}$ 以下でなければならないことがわかった。

以上のことから、印刷物での総発熱量 $7.2\text{MJ}/\text{m}^2$ を満足するためのメディアおよびラミネートフィルムの仕様案を表2に示した。

すなわち、現製品と比較して、メディアは有機質量を4割減、厚みを2割減、またラミネートフィルムに

表2 製品仕様案

	目標有機質量 (g/m ²)		目標厚み (μm)	
	ラミネート	メディア	ラミネート	メディア
フィルム層	64以下	62以下	51以下	52以下
粘着剤層	18以下	21以下	15以下	17以下
IJ 印刷噴射	10以下		—	
合計	175以下		135以下	

表3 薄膜化による懸念事項

品質項目	懸念事項
寸法安定性 (収縮)	薄膜化するためには、フィルムの延伸倍率を高くする必要があり、これによって施工後の寸法安定性の低下や、カールの発生が懸念される。
フローマーク	内装用であることから、印刷物に近寄って見られるケースがあるので、画像の欠点が目立ちやすい。
印刷時の作画性の改良	インク吸収能力が減るため、にじみ現象が発生しやすい。

については厚みを2割減する必要がある。

ここまでの設計構想では、机上の計算となるが、表2から目標厚みは約50μmである。

競合カレンダーメーカーの製造可能なフィルム厚みは60μmが最低であるが、当社はそれよりも薄膜フィルムを製造できる技術を保有している。その推定要因としては、得意分野でのニーズがないことや、作業者の熟練、設備上の問題などが推定される。

次に、カレンダーフィルム法とA社の行なっているキャスト法との比較について述べる。図6には、総厚みが135μmで有機質量が175g/m²のときの可塑剤添加量と発熱量との関係を示す。これより、同じ厚みおよび同じ有機質量であっても、可塑剤が多いほど発熱量が大きくなることがわかる。DP製品に用いるカレンダーフィルムは一般的に可塑剤添加量が15~30PHRであるが、キャスト法ではその製法上可塑剤添加量が最低でも35PHR程度となる。したがって、キャスト

法で防火認定取得できるDPメディアをつくらうとするとカレンダーフィルムよりもより薄いフィルムを用いる必要があることがわかる。薄くなればなるほど、印刷のしにくさや施工のしにくさが際立ってくるため、キャスト法よりカレンダーフィルムの方が有利であるといえる。

一方で当社のカレンダーフィルムにおいては、これまで薄膜・高充填・高耐候・無欠点の4つを追求してきた。これより、目標の厚みと有機質量をもつフィルムを製膜することはこれまでの技術を活用することにより可能と判断できる。これに加えてDP製品固有の品質を作りこむことができれば、防火認定対応製品を実現することができると想定した。

次に薄膜化することによる品質上の懸念事項を取り上げ、検討を行った。その中でも特に重要な3項目を表3に示した。

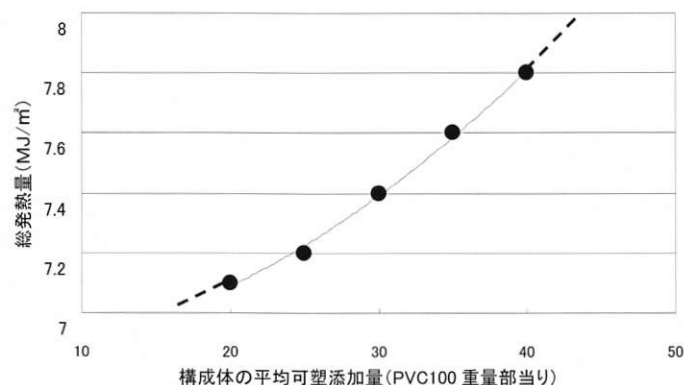


図6 可塑剤添加量と総発熱量との関係

表4 テンションカットロールの材質および形状の検討結果

実験 No.	ブランク	1	2	3
材質	なし	紙	シリコンゴム	EPDM
動摩擦係数		0.4	1.9	2.5
シワ入り	○	○	○	×
蛇行	○	○	○	×
加熱収縮率 現行品対比 (%)	100%	97%	41%	—
総合	△	×	○	×

※目標；加熱収縮率を現行品対比の50%以下、シワ入り、蛇行なきこと

表5 開発品の厚み構成

	厚み (μm)		有機質量 (g/m ²)	
	ラミネート	メディア	ラミネート	メディア
フィルム層	46±4	47±4	63以下	62以下
粘着剤層	13±2	15±2	17以下	20以下

表6 開発品を用いて作製した印刷物の評価結果

	目標水準	達成水準
不燃性	総発熱量が7.2MJ/m ² 以下	6.8MJ/m ²
	最大発熱量が10秒以上継続して、200 KW/m ² を超えないこと	超えない
	加熱開始から20分間、貫通および亀裂、穴がないこと	なし
作画性	吸収、発色、乾燥	良好
収縮率 (%)	現行品対比の50%以下	現行品対比の41%
フローマーク	反射光による光沢ムラが見えないこと	なし

4.2 寸法安定性（収縮）

カレンダー加工品については、流れ方向の延伸が必ず発生するため、幅方向に比べて、流れ方向に収縮率が大きくなる。このため、メディアに印刷後よく乾燥させずにラミネート加工すると、インク中に含まれる溶剤の影響により流れ方向に収縮しようとする力が働く。こうして生じた歪はメディアを離型紙から剥離した際に開放され、印刷物を内側にカールさせてしまう。そのため、施工時の作業性が悪くなる。この現象は薄膜化することでさらに顕著になることから、課題解決にあたっての重要なポイントとした。

PVC フィルムは非晶性樹脂のため、圧延成型時の歪みが残存しており、再度その温度に達した際に歪みを解消する作用が働く。すなわち、PVC フィルムは一般的に加熱すると流れ方向に収縮する。歪みを軽減

し収縮を抑えるためには、ある一定の温度範囲にある領域（エンボスロール～巻取りロール間の冷却工程）で極力延伸がかからないように制御する必要がある。そこで今回、エンボスロールから巻き取りロールまでの間にあるアニールロールの上にテンションカットロールを設置し、冷却ロール上でのフィルムのすべりを制御する方法を検討した。

テンションカットロールの仕様（材質・形状・荷重）がフィルムの寸法安定性およびシワ入りにおよぼす影響を検討した結果を表4に示した。

表4より、紙ロールより動摩擦係数が高いシリコンゴムロールを用いるとテンションカットに効果があり、収縮を低減できることがわかった。EPDM ロールの動摩擦係数はさらに高いが、表面形状がスパイラルであるため、フィルムが片方向に偏った。一方、動

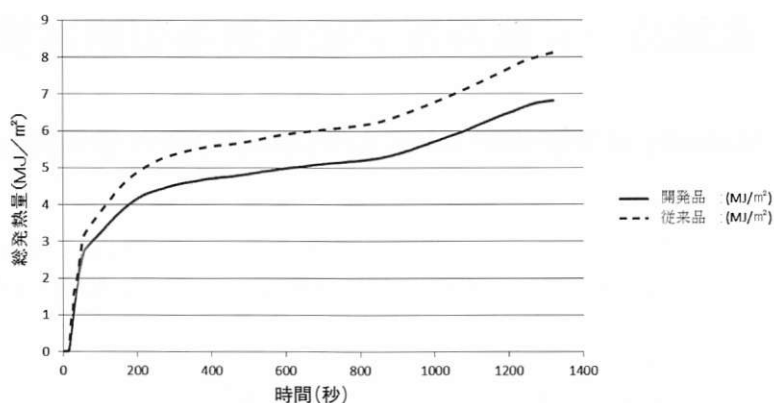


図7 開発品の発熱量

摩擦係数が低い紙ロールはシワ入りや蛇行は発生しないが、テンションカット機能が不足していた。材質にシリコーンゴムを用いると、動摩擦係数が高く、適度なテンションカット性能を有することが認められた。また、シリコーンゴムは表面形状を種々検討することができるため、テンションカットロールに最適な形状を選定することによりシワ入りも発生しなかった。その結果、目標の加熱収縮率を有するフィルムを安定して生産することが可能となった。

また当認定取得製品は業界で二番目であり、カレンダー法では業界初となる。これにより、コストパフォーマンスに優れた汎用性の高い製品となるため、内装市場などの規模の大きな新市場を開拓できる可能性がある。

5. 結 論

本検討で開発したメディアおよびラミネートフィルムの仕様を表5に示した。また、これらを用いて作製した印刷物についての評価結果を表6に示した。また、開発品の発熱量を図7に示す。

以上のように、石膏ボードに積層して防火認定（不燃材料）に対応し、かつ画質と施工性に優れたインクジェットメディアとそのラミネートフィルムを開発することができた。



星野 真理子
Mariko HOSHINO
2008年 入社
化成品事業部



谷口 仁
Jin TANIGUCHI
1997年 入社
化成品事業部

ゴム/亜鉛めっき鋼直接加硫接着系の耐水安定性

Moisture Stability of Rubber/Galvanized-steel Direct Bonding System

塩山 務^{*1}
Tsutomu SHIOYAMA

平原 英俊^{*2}
Hidetoshi HIRAHARA

大石 好行^{*2}
Yoshiyuki OISHI

成田 榮一^{*2}
Eiichi NARITA

森 邦夫^{*2}
Kunio MORI

The adhesion degradation of rubber/galvanized - steel direct bonding system was accelerated by moisture. The route that moisture reached the rubber/galvanized steel interface through, and improvement of stability of the adhesion system was studied.

Following results were obtained. (1)The moisture does not penetrate through the rubber/metal interface, but through the rubber bulk phase. (2)Of the rubber components, emulsion-polymerized SBR shows the highest amount of moisture adsorption. So compounding solution-polymerized rubber as main material instead of emulsion-polymerized rubber, the adhesion stability under high moisture condition was remarkably improved.

1. 緒言

亜鉛めっき鋼は亜鉛の犠牲防食作用により、広く使用されている。ゴムと亜鉛の接着方法は、大別すれば接着剤を用いる間接接着法と接着剤を使用せずにゴム中に接着付与剤を練り込む直接接着法がある。

間接接着における環境安定性については、これまでいくつかの研究がなされており、特に耐湿熱接着安定性が問題とされている。湿熱劣化の初期には接着剤の凝集破壊が生じ、その後亜鉛めっき層の腐食による亜鉛層の凝集破壊に破壊部分が移行することが報告されている¹⁾。また、亜鉛めっき層表面のアルミニウムと鉛含量が高いほど耐湿熱安定性が劣り²⁾、通常、間接接着法ではめっき表面の化成処理が施される。

直接接着における環境安定性に関する報告は真ちゅうめっき-コバルト塩法について多数見られるが^{3,4,5)}、亜鉛めっき法についての報告は少ない^{3,7)}。真ちゅうめっき-コバルト塩法による接着において、熱的な劣化では界面化学物質に変化は認められないが、蒸気中の劣化では真ちゅうの脱亜鉛化と硫化速度の増大により界面膜が成長する。酸素中の劣化においても硫酸銅と硫酸亜鉛からなる弱い界面層いわゆる WBL (weak boundary layer) が形成される。一方、塗料と亜鉛めっき鋼板の接着界面では、促進暴露試験において亜鉛腐食生成物 (亜鉛石けん) が生じることが報告

されている³⁾。また、真ちゅうめっき-コバルト塩/HRH (ヘキサメチレンテトラミン-レゾルシン-水和シリカ) の併用系では、界面に形成されるレゾルシン樹脂層が湿熱劣化における銅と亜鉛のマイグレーションを抑制し接着耐久性を高めるとの報告もある⁴⁾。著者らも亜鉛めっき-HRH 系の接着機構について検討を行い、メチレンドナーとメチレンアクセプターの樹脂化した層が界面近傍に形成され、界面結合生成の役割を担うと考えられる結果を得た⁶⁾。

我々は、前報で界面に樹脂保護層を形成しない亜鉛めっき-コバルト塩法による接着性能の耐久性について評価し、加熱加圧環境における寿命予測の可能性について示すとともに、同一温度条件下では、水分の接着劣化促進作用が極めて大きいことを示した⁷⁾。また、未発表であるが、亜鉛めっき-HRH 系についても同様の検討を行い、いずれの条件下でもコバルト塩法より優れるが、水分の接着劣化促進作用が極めて大きいことは同様であった。その実験観察において、高湿度あるいは浸水劣化後の剥離試料の破壊は、劣化初期には接着界面の暴露端部から内部へ進行するが、それは 2、3 mm 程度進展した部位で留まり、その後は接着面の全面が一様に劣化する現象が認められた。

そこで本報では、亜鉛めっき鋼と HRH 系ゴム接着物の水分による接着劣化において、上記の接着劣化の進行現象をもたらす原因とその抑制策について検討を行った。

^{*1} R&D センター

^{*2} 国立大学法人 岩手大学大学院工学研究科

2. 実 験

2.1 材料および配合

被着体としては亜鉛めっき厚さが約25 μ m、総厚0.8 mmの亜鉛めっき鋼板と4.1mm径の亜鉛めっきスチールコード（興国スチールワイヤ製）とを用いた。使用したHRH系接着ゴム配合を、Table 1に示す。メチレンアクセプターとしてレゾルシン（住友化学製）あるいはアルキルフェノールレゾルシン初期共縮重合物（以下APRFCと略、住友化学製）、メチレンドナーとしてヘキサメチレントトラミン（三新化学製）あるいはヘキサメトキシメチルメラミン（以下HMMMと略、Cyanamid製）を添加したHRH接着系配合を使用した。シリカは水和シリカ（東ソー・シリカ製）を使用した。その他の一般的なゴム材料である乳重合SBR（以下E-SBRと略、JSR製SBR1500）、溶液重合SBR（以下S-SBRと略、旭化成製タフデン2000R）、ブタジエンゴム（以下BRと略、JSR製BR02L）、ステアリン酸（日本油脂製）、天然ゴム（以下NRと略、SMR-L）、酸化亜鉛（堺化学製）、HAFカーボンブラック（三菱化学製）、プロセスオイル（ジャパンエナジー

製）、促進剤 *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide（以下CBSと略、大内新興化学工業製）、硫黄（鶴見化学工業製）、リサーチ（堺化学製）を使用した。老化防止剤は *N*-Phenyl-*N*'-isopropyl-*p*-phenylenediamine（以下IPPDと略、住友化学製）、Polymerized-2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline（以下TMDQと略、大内新興化学工業製）を使用した。

硫黄と促進剤を除く全配合剤を神戸製鋼製BR型インターナルミキサーにて混練り後、冷却した10インチロールにて硫黄と促進剤を添加しコンパウンドを作成した。12時間以上静置後、所定の厚みにシート出しを行い接着用試料を準備した。

2.2 接 着

亜鉛めっき鋼板は表面研磨後トルエンにて表面洗浄を行い直ちに加硫接着に供した。亜鉛めっきスチールコードは乾燥剤を封入して供給されるものをそのまま被着体として使用した。ゴムシートと亜鉛めっき鋼板のはく離評価用には、厚さ3.5mmのゴムシートと亜鉛めっき鋼板とを重ね合わせ、150℃で30分間プレス加硫を行いFig. 1に示す接着試料を作成した。コー

Table 1 Rubber formulation

(PHR)

Compound NO.	A	B	C
E-SBR(SBR1500)	50	Variable	
S-SBR(TUFDENE2000R)			Variable
NR(SMR-L)	30	Variable	Variable
BR(BR02L)	20	Variable	Variable
Stearic acid	1	1	1
Zinc oxide	5	5	5
Litharge	2	2	2
Carbon black	30	30	30
Silica	20	20	20
Process oil	3	3	3
Antioxidant IPPD ^{*1}	2	2	2
Resorcinol	2.5	2.5	
Hexamethylenetetramine	1.6	1.6	
APRFC ^{*2}			6
HMMM ^{*3}			3
Accelerator. CBS ^{*4}	1.5	Variable	Variable
Sulfur	2.5	2.5	4

^{*1} *N*-Phenyl-*N*'-isopropyl-*p*-phenylenediamine

^{*2} Pre- co-polymer of Alkyl phenol, resorcinol-formaldehyde

^{*3} Hexamethoxy methyl melamine

^{*4} *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide

ド引き抜き評価用には、幅50mm 厚さ3.5mm のゴムシート2枚の間にコードを挟み込み、150℃で30分間プレス加硫を行い、コードの50mm が埋め込まれた接着試料を作成した。

2.3 劣化試験と接着評価方法

湿熱劣化は恒温恒湿槽、温水試験は恒温水槽を使用するとともに、劣化促進のため沸騰水上に懸架する方法も合わせて採用した。

はく離試験は JIS K6256 により測定した。コード引き抜き試験は室温で万能引張試験機を用いて引き抜き速度100mm/min で実施した。

3. 結果と考察

3.1 湿熱劣化における水の浸入経路

通常、接着はく離試料における湿熱劣化は接着界面の暴露端から進展すると想定される。しかしながら前述のように、本研究の系はごく初期は端部の2、3mm に界面破壊部が目視にて観察されるが、それ以降は界面全面に渡って Heavy Rubber から Thin Rubber, Spot Rubber, Rubber-Metal 界面破壊へと変化する。そこで水の浸入経路を推定するため、端部および上下面を

シールした Fig. 1 に示した試料をコンパウンド A を用い作製し湿熱劣化試験を行った。試料 A は亜鉛めっき鋼板をゴムに埋設するとともに上下ゴム表面も鉛板の接着によりシールしたものである。試料 B は試料 A を接着端部が露出するようにカットしたものである。試料 C は亜鉛めっき鋼板をゴムに埋設したもので上下ゴム面は鉛板でカバーされていない。試料 D は試料 C を接着端面が露出するようにカットしたものである。

湿熱劣化試験結果を Fig. 2 に示す。結果は端部露出有無の試料 A と B の差、および試料 C と D の差よりもゴム表面カバー有無の試料 A と C の差、B と D の差のほうが極めて顕著である。接着界面の端部よりもゴム表面が水分にさらされるほうが接着劣化が促進されることを示している。すなわち、結果は一般概念に反し、水の主たる浸入経路は明らかにゴム面であり、水分はゴムバルク中を界面に向かって移動していると考えられる。

そこで、ゴム材料のどの成分が水の浸入に寄与するかを予測するため、各成分の80℃、RH95%、35日での吸湿率を測定した。配合剤は原料ゴムに練り込み、原料ゴムに対する吸湿量の増減をゴム中の配合剤の吸湿量とした。結果を Table 2 に示す。高い吸湿性を示す材料は、E-SBR とシリカであり、通常の乳化重合

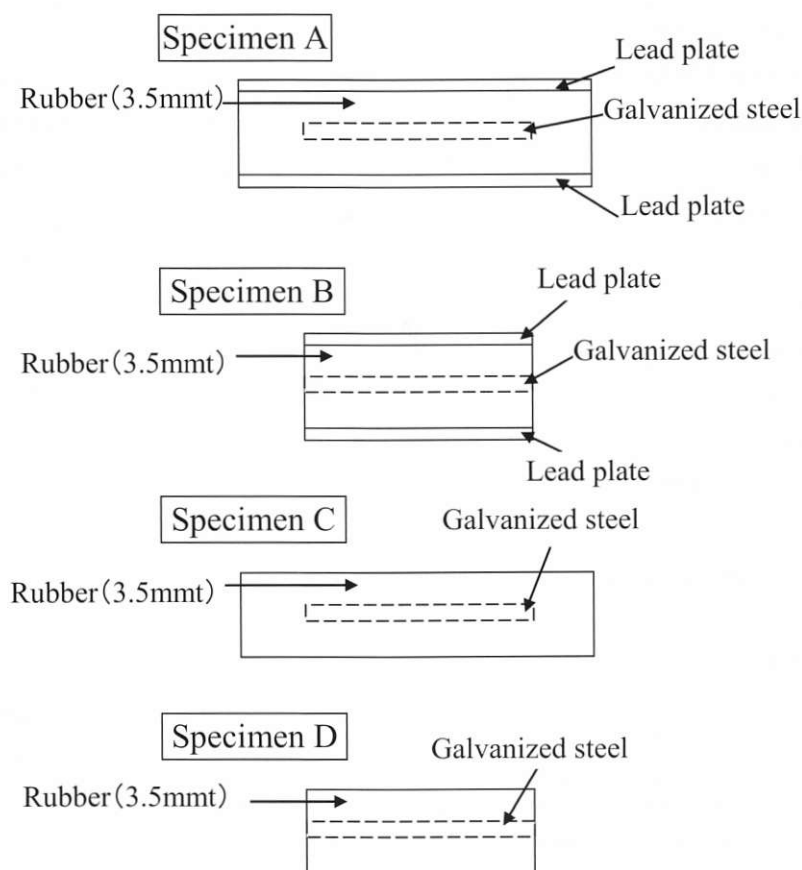


Figure 1 Outline of adherent specimens for aging

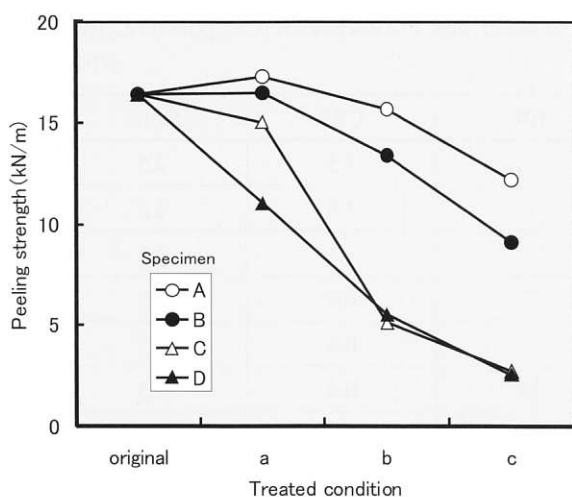


Fig.2 Relationship between specimen structure and peeling strength(Compound NO.A)

Treated condition a: Steam (100℃)85hrs

b: Steam(100℃) 100hrs and 70℃RH95%480Hrs

c: Steam(100℃)100hrs and 70℃RH95%720Hrs

ゴムを用いた場合は連続層を形成するゴムポリマー相そのものが水の浸入経路になっていると推察される。同時に評価したNRはE-SBRより吸湿量が低く、溶液重合のBRはかなり低い吸湿量となっている。

3.2 湿熱劣化に対するゴム種の影響

湿熱劣化による接着強度の低下はゴムバルク層を通じて浸入する水分に起因すると考えられることより、湿熱劣化を遅延させる手段として透水性の低いゴムを適用することが考えられる。その具体的な方法としては、原料ゴムとして吸湿性の低い溶液重合ポリマーをベースゴムとして使用することが考えられる。すなわち乳化重合ポリマーに残存する乳化剤および凝固剤がゴムの吸水性と透水性を高めると考えられ、それらを含みしない原料ゴムとして前述のBR、S-SBRのような溶液重合ポリマーが存在する。

先ず、汎用的に使用される原料ゴムであるE-SBR、NR、BRの3成分系でのゴム種の影響について検討した。コンパウンドBを用いた検討配合系をTable 3およびFig. 3 (a)に示す。その他の配合系はTable 1と同じであるが、硫黄は2.5PHRとし、また加硫促進剤はSBRおよびBRに対し1.5PHR、NRに対し0.6PHRとしてブレンド比率に対して比例積算している。結果をFig. 3 (b)～(d)に示す。初期接着引抜き力はE-SBRが最も高く次にNRであり、BR比率が増すと低下している。しかしながら、いずれも引き抜きコード面はゴム被覆率がほぼ100%であり、引抜き力の差はゴムの引裂き力の差であるといえる。ブレンド比に従い引抜き力が順次変化していることから界面は影響していないと考えることができる。温水浸せきおよび湿熱に対する安定性は、E-SBRが最も悪く、次いでNRであり、

Table 2 Water absorption of polymers and ingredients

Condition: hold at 80℃, RH95% for 840 hrs → dry at 105℃ for 3hrs

Specimens	Water absorption (mg/cm ³)
E-SBR	16.2
NR	8.8
BR	2.0
HAF Carbon black(30PHR) in rubber	0.5
Silica (25PHR) in rubber	3.8
ZnO (10PHR) in rubber	-1.8
PbO (3PHR) in rubber	-1.7
Stearic acid (1PHR) and IPPD(2PHR) in rubber	-0.3
APRFC(6PHR) in rubber	-1.7
HMMM(3PHR) in rubber	0.5

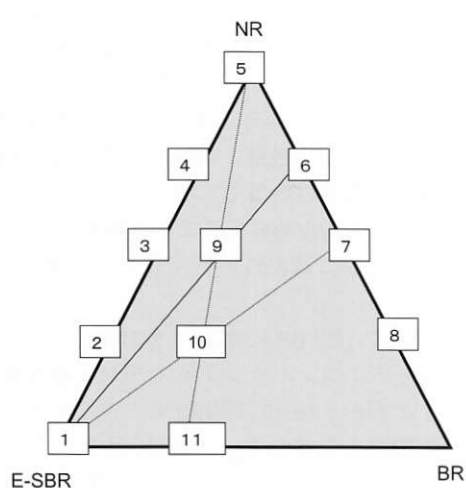
BRの比率が高いものほど安定な傾向にある。BRが50%以上では両条件において30日劣化させた後でも100%ゴム破壊を維持している。すなわちBRが連続層を形成していると考えられる系は水分に対する安定性に優れるといえる。前述のように水の浸入経路はゴムバルク層であると考えられる。E-SBRは乳化重合であり界面活性剤、凝固剤等を含み、NRはたんぱく質等の親水性物質を含有している。一方、BRは溶液重合であるためにそのような親水性物質を含まない。そのために透水性が低く安定性に優れると考えられる。

次に、E-SBRにかえてS-SBRを用い同様の評価を行った。コンパウンドCを用いた検討配合系をTable 4とFig. 4 (a)に、評価結果をFig. 4 (b)～(f)に示す。実験点としてはFig. 4 (a)に示すように連続層がNRから溶液重合ゴムに変化すると想定される領域を選択した。Fig. 4 (b)に示す初期接着破壊強度はE-SBRをベースとする配合に比較し低い値となっているが、いずれも完全ゴム破壊でありゴムの破壊強度を示すものである。湿熱劣化に対する安定性は40日後に一部界面破壊が現れる水準であり、加硫系の影響もあるがE-SBRをベースとする系に比較し高い安定性を示している。また、Fig. 4 (d)に加硫ゴムの吸湿量を示した。溶液重合ゴムのブレンド比率の増加にともない吸湿量は低下の傾向を示しており、溶液重合ゴムのブレンドが狙い通りの透湿抑制作用を示していると考えられる。

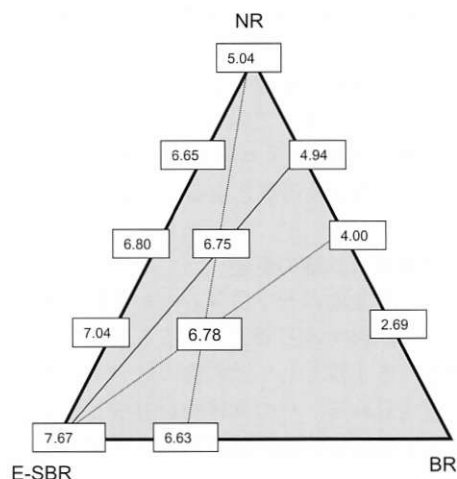
以上のように、溶液重合ゴムをベースとすることにより、接着の湿熱安定性が改善できることを明らかにした。接着劣化はゴム相からの水の浸入により促進されるが、水分そのものが接着の劣化をもたらすのか、あるいは、水分により接着界面に運ばれる溶液重合ゴム中の化学物質が劣化反応を生起させるのかは、今後の検討課題である。

Table 3 Rubber formulation to evaluate the effect of polymer blend ratio, E-SBR/BR/NR (Compound NO.B)
(PHR)

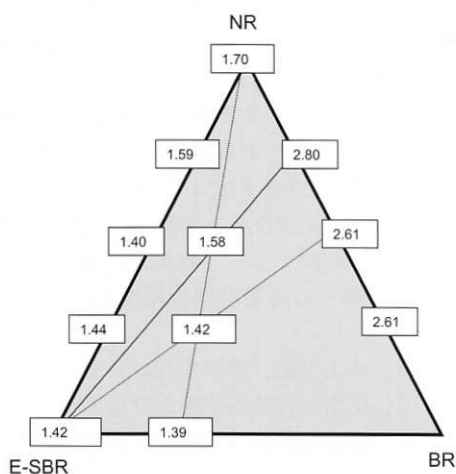
NO.	E-SBR	NR	BR	CBS	Sulfur
1	100			1.5	2.5
2	75	25		1.3	2.5
3	50	50		1.1	2.5
4	25	75		0.8	2.5
5		100		0.6	2.5
6		75	25	0.8	2.5
7		50	50	1.1	2.5
8		25	75	1.3	2.5
9	35	50	15	1.1	2.5
10	53	25	22	1.3	2.5
11	70		30	1.5	2.5



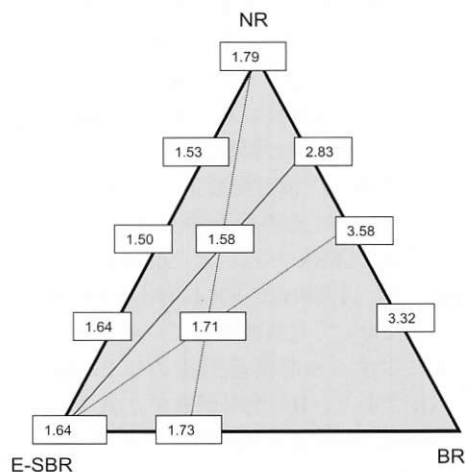
(a) Formulation No.



(b) Original cord pull-out force



(c) Cord pull-out force after aging 70°C hot water bath for 30days



(d) Cord pull-out force after aging at 70 °C RH95% for 30days

Figure 3 Effect of SBR/BR/NR blend ratio on adhesion stability in wet condition
(Compound NO.B, Cord pull-out force: kN/5cm)

Table 4 Rubber formulation to evaluate the effect of polymer blend ratio, S-SBR/BR/NR (Compound NO.C)

NO.	S-SBR	NR	BR	CBS	Sulfur
1		50	50	1.0	4
2		60	40	0.9	4
3		70	30	0.8	4
4	20	30	50	1.4	4
5	20	40	40	1.3	4
6	20	50	30	1.2	4
7	40	30	30	1.6	4

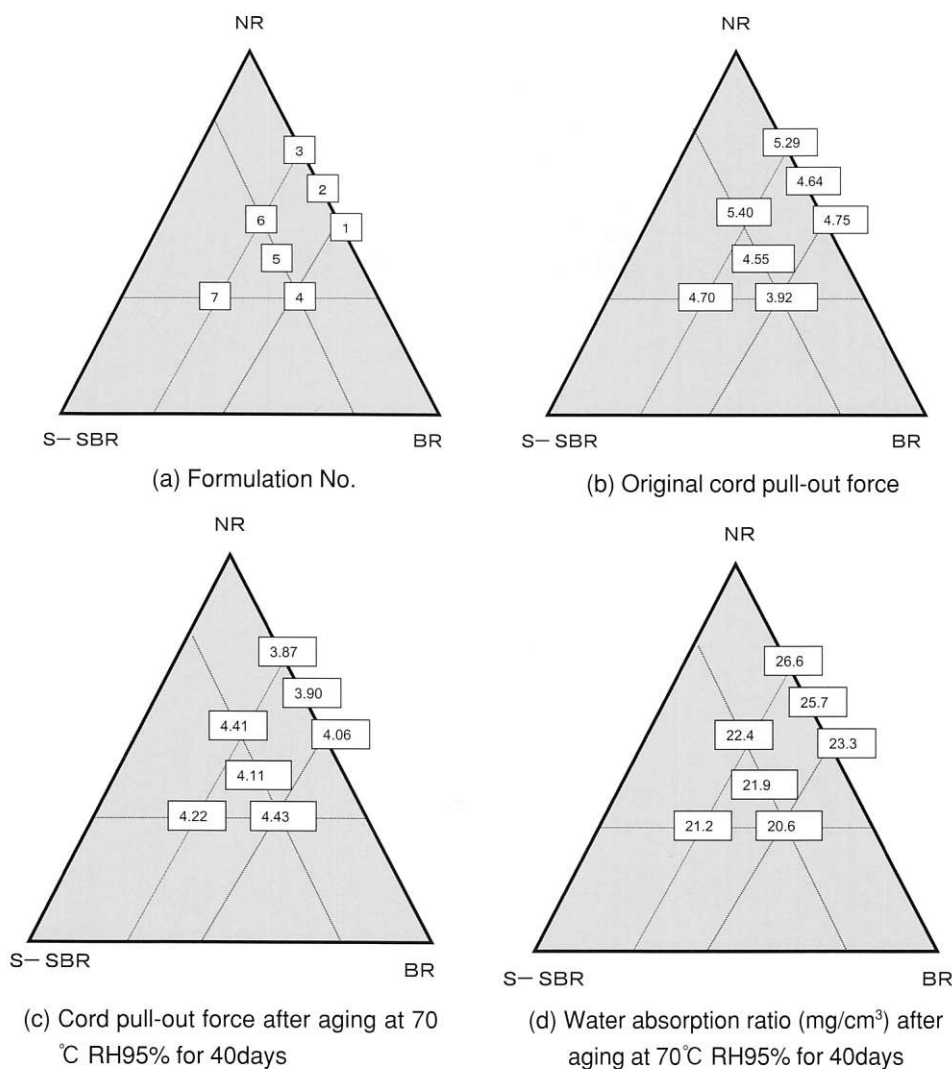


Figure 4 Effect of S-SBR/BR/NR blend ratio on adhesion stability in wet condition (Compound NO. C, Cord pull-out force: kN/5cm)

4. 結 論

亜鉛めっき鋼と HRH 接着系ゴムとの直接接着系の劣化が水分により促進される。その水分の浸入経路と

その結果に基づく抑制策について検討を行い以下の結果を得た。(1)水の主な浸入経路は接着界面の暴露端部ではなく、ゴム層である。(2)ゴム成分の中で、吸湿性が高いのは乳化重合の原料ゴムであり、それを溶液重合タイプに置き換えることにより、接着の湿熱安定性は大幅に改善することができた。

参考文献

- 1) 前田重義：接着の技術、**13**、1、1 (1993)
- 2) Maeda, S.; Asai, T.; Fujii, S.; Nomura, Y.; Nomoto, A.: *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2**, 271 (1988)
- 3) Ooij, W.J.; V, Kleinhesselink, A.; Leyenaar, S.R.; *Surf. Sci.*, **89**, 175 (1979)
- 4) Seo, G., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **11**, 1433 (1997)
- 5) Cho, P.L; Jeon, G.S; Ryu, S.K; Seo, G.: *J. Adhes.*, **70**, 3/4, 241 (1999)
- 6) 塩山務、森邦夫、大石好行、平原英俊、成田榮一：日本ゴム協会誌、**80**、77 (2007)
- 7) 塩山務、森邦夫、大石好行、平原英俊、成田榮一：日本ゴム協会誌、**80**、325 (2007)

〔付 記〕

発表誌：日本ゴム協会誌、**84**、331 (2011)



塩山 務

Tsutomu SHIOYAMA

1976年 入社

R&D センター

国内特許登録一覧 (2011.10. ～ 2012.9.)

(日本特許)

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2001-211027 [2001/07/11] 開 2003- 20107 [2003/01/21] 登 4965775 [2012/04/06]	片岡 信孝 山科 雄	〈名称〉コルゲートサイドコンベヤベルト 〈要約〉幅方向中央部での撓み量が少なく、耐久性に優れたコルゲートサイドコンベヤベルトを提供すること。 帯状ベルト本体とその幅方向両端部に長さ方向に沿って設けた波形耳根を有し、帯状ベルト本体の心体帆布の上部または下部の少なくとも一方に補強帆布を介装している。そのベルトから切り出した幅方向に250mmで長さ方向に50mmの大きさを有する試料の幅方向に200mm離間した部分の剛性値が5～8 N/mmである。
願 2001-247961 [2001/08/17] 開 2003- 53641 [2003/02/26] 登 4865966 [2011/11/18]	阿部 勇喜 佐久間 証	〈名称〉工作機械用ワイパー部材 〈要約〉シール性に優れ、摺動抵抗が少なく、摺動面の凹凸追従性が良いのでシール性が良く、押付け力（リップ部の圧接力）の変更も容易なワイパー部材の経済的な提供。 芯金とバネ鋼とを、適宜、金属薄板を埋入するか或いは短繊維で補強されてなるゴム材を介してホットメルト接着剤で接合することによって工作機械用のワイパー部材とする。
願 2004-326853 [2004/11/10] 開 2006-138355 [2006/06/01] 登 4837274 [2011/10/07]	吉田 裕彦 橘 博之 尻池 寛之	〈名称〉伝動ベルト 〈要約〉くり返し屈曲やエンジン周りの加熱条件での走行に対する動的接着性、耐熱接着性に優れ、かつ耐熱性、耐摩耗性、異音防止性にも優れた伝動ベルトを提供する。 ベルト長手方向に沿って心線が埋設された接着ゴム層と、上記接着ゴム層の内側に積層された圧縮ゴム層とが加硫接着された伝動ベルトであって、上記接着ゴム層及び上記圧縮ゴム層は、エチレン-α-オレフィン-ジエンゴム配合物を用いて形成されるものであり、上記接着ゴム層のエチレン-α-オレフィン-ジエンゴム中のジエン含有量は、上記圧縮ゴム層のエチレン-α-オレフィン-ジエンゴム中のジエン含有量以上であり、上記接着ゴム層のエチレン-α-オレフィン-ジエンゴム中のジエン含有量は3.5～10質量%であり、かつ、上記圧縮ゴム層のエチレン-α-オレフィン-ジエンゴム中のジエン含有量は0～6質量%である伝動ベルト。
願 2005-006753 [2005/01/13] 開 2006-194357 [2006/07/27] 登 4885457 [2011/12/16]	尻池 寛之 吉田 裕彦 橘 博之	〈名称〉摩擦伝動ベルト 〈要約〉ベルト駆動部分が被水した時に生じるスリップ騒音を抑制し、かつ優れた屈曲疲労性を有する摩擦伝動ベルトを提供する。 加硫後の硬度がJIS K 6253に準じたタイプAデュロメータによる硬度で80以上95未満のものであり、かつ、エチレン-α-オレフィンエラストマー及びシリカを含有し、実質的に短繊維を含有しない圧縮ゴム層から構成されている摩擦伝動ベルト。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2005-062637 [2005/03/07] 開 2006-242361 [2006/09/14] 登 4851105 [2011/10/28]	坂中 宏行 高橋 光彦	〈名称〉ベルト伝動装置 〈要約〉高負荷伝動用 V ベルトとプーリとが組み合わされてなるベルト伝動装置において、該プーリの耐久性を確保しつつ、ベルト走行によって生じる騒音を低減する。 プーリのベルト溝の溝面にマイクロブラスト処理若しくはバニシ処理を施し、その表面粗さが、$y \leq -0.9 \times tp + 100$ という関係になるようにする。ここで、tp は、前記プーリの溝面の表面形状を示す粗さ曲線において、高さ方向の所定位置での負荷長さ率を示し、y は、谷深さが最大値となる谷底からの前記所定位置での高さの最大高さ Ry に対する比を百分率で示したもの（高度）である。
願 2005-151971 [2005/05/25] 開 2006-330229 [2006/12/07] 登 4965818 [2012/04/06]	迫 康浩 大西 淳 永瀬 貴行	〈名称〉弾性部材 〈要約〉電子写真装置に使用される各種弾性部材やローラとして、圧縮永久歪が少なく、研磨加工性や寸法安定性にも優れた部材を提供することを一の課題とする イソシアネート成分とポリオール成分とが反応してなる弾性部材であって、前記ポリオール成分が、数平均分子量3000～5000で且つ平均官能基数2.4～3.0の高分子量ポリオールと、数平均分子量350～600で且つ平均官能基数3.9～4.0の低分子量ポリオールとを含み、さらに、前記低分子量ポリオールが全ポリオール成分の1～15重量%であることを特徴とする弾性部材による。
願 2005-178798 [2005/06/20] 開 2006-38214 [2006/02/09] 登 4886223 [2011/12/16]	藤原 勝良 北野 善之	〈名称〉伝動ベルト 〈要約〉油類の存在する環境下での使用において、ゴム層を形成するエチレン-α-オレフィン-ジエンゴム加硫物に油類の付着があっても、膨潤の程度やゴム層の硬度の低下が小さく、耐油性にすぐれると共に、走行時の摩擦も小さい伝動ベルトを提供する。 ゴム層として圧縮ゴム層と接着ゴム層を有し、この圧縮ゴム層と接着ゴム層が加硫接着されていると共に、上記接着ゴム層内に心線が埋設されてなる伝動ベルトにおいて、上記ゴム層のうち少なくとも圧縮ゴム層がエチレン-α-オレフィン-ジエンゴムを有機過酸化物と3官能性の共架橋剤によって加硫してなるエチレン-α-オレフィン-ジエンゴム加硫物からなる。
願 2005-218238 [2005/07/28] 開 2007-30385 [2007/02/28] 登 4974490 [2012/04/20]	谷 新太 増山 剛千 三田 育史	〈名称〉ブレード素材とその製造方法および製造装置 〈要約〉全面2層あるいは部分的に2層化した合成樹脂製ブレードを連続的に生産する方法を提供し、品質の安定した多層ブレードを提供する。 外周に成形溝及び内部に加熱装置を備えた成形ドラムを用いて、合成樹脂を成形用原料とするブレードの素材を連続成形する方法において、2種以上の異なる液状合成樹脂原料を別々に注型することにより、異種材料を組み合わせたブレード素材を製造する方法。
願 2005-218241 [2005/07/28] 開 2007-30386 [2007/02/08] 登 4974491 [2012/04/20]	谷 新太 増山 剛千 三田 育史 金子加津寛	〈名称〉粗面を有するブレード素材とその製造方法および製造装置 〈要約〉粗面を形成した現像ブレード素材を製造する方法を提供する。 外周に成形溝及び内部に加熱装置を備えた成形ドラムを用いて、合成樹脂を成形用原料とする帯電用ブレードの素材を連続成形する方法において、該成形溝の底面を粗面化した成形ドラムを用いることにより、粗面を有する帯電用ブレード素材を製造する方法。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2005-223850 [2005/08/02] 開 2007-39520 [2007/02/15] 登 5037801 [2012/07/13]	和田 法明 厚見 忠由	〈名称〉 ゴム組成物ならびにゴム組成物が用いられた搬送ベルト 〈要約〉 ロール加工性や成形粘着性が損なわれることを抑制しつつ耐熱性と耐クラック性とを向上させ得るゴム組成物の提供を課題としている。 エチレン・プロピレン共重合体ゴムがポリマー成分の90重量%以上含有されてなり、該エチレン・プロピレン共重合体ゴム100重量部に対して、メルカプトベンズイミダゾール系老化防止剤が6重量部以上含有され、ステアリン酸が0.5重量部以上含有され、有機過酸化物系架橋剤とエチレングリコールジメタクリレート系共架橋剤とが用いられて架橋されてなることを特徴とするゴム組成物を提供する。
願 2005-290789 [2005/10/04] 開 2007-100815 [2007/04/19] 登 4880967 [2011/12/09]	三堂 和也 宮田 博文	〈名称〉 ベルト伝動装置 〈要約〉 少なくとも2つのプーリと、それらのプーリに巻き掛けられるベルトと、がケース内に配設されるベルト伝動装置において、該ケース内へのダストの侵入及びケース外への騒音の洩れを防止しつつ、ベルトに対する冷却性能を向上する。 駆動及び従動プーリの固定シープ内に空間S、S'をそれぞれ設ける。該空間S、S'に連通するように、前記固定シープをそれぞれ固定支持する入力軸及び出力軸に、軸方向に延びる流入路としての第1穴部及び流出路としての第2穴部を形成する。これにより、ポンプから送出される液体は、前記第1穴部の一端から固定シープに向かって流れ、該固定シープS、S'内を流れた後、前記第2穴部を通して外部に流れる。
願 2005-337659 [2005/11/22] 開 2006-170435 [2006/06/29] 登 4870978 [2011/11/25]	伊藤 慶	〈名称〉 オートテンショナ 〈要約〉 捻りコイルばねの捻りトルクにより回動部材をベルト押圧方向に回動付勢する一方、上記捻りトルクの反力を利用して回動部材の回動に対するダンピング力を発生させるようにしたオートテンショナにおいて、固定部材の軸部に外嵌合された内側ダンピング部材との間に回動部材のボス部を挟圧するようにした外周側ダンピング部材を省略することなく、エンジンの回転変動や振動による捻りコイルばねの共振を十分に抑えられるようにする。 捻りコイルばねのコイル部に対し、弾性変形可能な断面略円弧状の防振部材を、コイル部を外周側から抱持する状態に弾性的に嵌着する。
願 2006-060935 [2006/03/07] 開 2007-239821 [2007/09/20] 登 5016239 [2012/06/15]	中嶋 久幸 奥野 茂樹	〈名称〉 伝動ベルト 〈要約〉 伝動効率の低下を抑制し、耐久性向上を図った伝動ベルトの提供。 エチレン-α-オレフィンエラストマーがベースのゴム層に心線を埋設した伝動ベルトであって、心線が接着されるゴム層をショアー硬度72以上85以下、またはベルト長手方向への10%伸び時の引張り応力が0.5MPa以上1.7MPa以下、ゴム層は軽油浸漬後の重量増加90%以下またはトルエン浸漬後の重量増加80%以下等の所定の物性となるように形成する。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2006-143770 [2006/05/24] 開 2007-316200 [2007/12/06] 登 4885614 [2011/12/16]	迫 康浩 大西 淳 中山 幸二	〈名称〉導電性ローラ 〈要約〉トナーの帯電性をコントロールすると共に高温高湿環境下でのトナーの固着を防止、ローラの摩擦音を低減する伝導性ローラの提供。 ポリエステル系トナーに用いられる電子写真装置用導電性ローラにおいて、弾性層とその上に少なくとも1層を有するコート層を設けた積層構造のローラであって、該コート層は、アクリル樹脂とエーテル系ウレタン樹脂のブレンド物からなり、かつ、該コート層の粘弾性が、温度分散動歪が0.1%、周波数10Hz、昇温速度2℃/分の測定条件により測定した0～50℃間の貯蔵弾性率E'が1.5x10⁸Pa以上である導電性ローラ。
願 2006-178688 [2006/06/28] 開 2008-7605 [2008/01/17] 登 4965910 [2012/04/06]	西山 文晶 佐藤 裕喜 七宝 邦夫	〈名称〉ポリエステル樹脂シート 〈要約〉施工時にシワ、ワレ、浮きが発生しにくく、カレンダー加工においてプレートアウトが発生せず、良好な表面状態を有するポリエステル樹脂シートの提供。 テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1、4-シクロヘキサジカルボン酸及びイソフタル酸の少なくとも1種を80～100モル%と、炭素数2～10のジオールを80～100モル%からなるポリエステル樹脂(a)、テレフタル酸50～95モル%、及び、イソフタル酸又はそのエステル形成誘導体5～50モル%と、エチレングリコールを含むジオールと、炭素数2以上の繰り返し単位を有するポリエーテルとのポリエステル樹脂(b)、滑剤(c)、2種以上のプレートアウト防止剤(d)を含有し、ポリエステル樹脂(a)ポリエステル樹脂(b)の混合比[(a)/(b)]は、質量基準で2/98～45/55である樹脂組成物を成形することにより得られるポリエステル樹脂シート。
願 2006-214492 [2006/08/07] 開 2008-38021 [2008/2/21] 登 5063952 [2012/08/17]	中嶋 勇太 内藤 寛樹 佐藤 裕喜	〈名称〉通気性粘着テープ 〈要約〉優れた通気性、透湿性及び抗菌性を有し、良好な粘着力を維持することができる通気性粘着テープを提供する。 基材及び粘着剤層を有する通気性粘着テープであって、上記基材は、撥水加工及び抗菌加工を施した織布又は不織布からなるものであり、上記粘着剤層は、抗菌剤を含有するものである通気性粘着テープ。
願 2006-231724 [2006/08/29] 開 2008-57557 [2008/03/13] 登 4866178 [2011/11/18]	福田 耕治	〈名称〉オートテンショナ 〈要約〉揺動部材のボス部が固定部材のスピンデルに、金属部とその内表面に形成された樹脂層とからなるブッシュを介して回転可能に外嵌合されたタイプのオートテンショナに対し、外部から過大な微小振動が入力されても、スピンデルとブッシュとの間のフレットング現象を発生し難くして、オートテンショナの長寿命化を図る。 スピンデル外周面とブッシュ内周面との組付初期状態でのクリアランスを60μm以下とする。また、スピンデルの表面硬度をHv500以上とすることで、フレットング現象が発生したとしても、スピンデル自体の摩耗進行を抑制する。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2006-219264 [2006/08/11] 開 2008-45585 [2008/02/28] 登 4934370 [2012/02/24]	坂中 宏行 高橋 光彦 城戸 隆一 相原 英彦 羽田 雅敏	〈名称〉伝動ベルト用ブロック及び伝動ベルト 〈要約〉良好な伝動能力を維持するようにした伝動ベルト用ブロック及びこのブロックを用いた伝動ベルトを提供する。 ブロックの両摩擦接触面が、それぞれ、前側面部位の前端部にて、ブロック本体の板厚方向中心からブロック本体の幅方向内側へ所定距離だけずれて位置し、後側面部位の後端部にて、ブロック本体の板厚方向中心からブロック本体の幅方向外側へ所定距離だけずれて位置するように位置決め形成されている。この前提のもと、両摩擦接触面は、それぞれ、前側面部位の前端部から後側面部位の後端部にかけて、外方からブロック本体の幅方向内側に向けて凹な緩やかな湾曲形状となるように形成されている。
願 2006-325966 [2006/12/08] 開 2008-136656 [2008/06/19] 登 4959310 [2012/03/30]	中嶋 勇太 内藤 寛樹 佐藤 裕喜	〈名称〉通気性粘着テープ 〈要約〉天然系抗菌剤を用いて優れた抗菌性を付与するとともに、通気性、透湿性に優れ、良好な粘着力を維持することが可能な通気性粘着テープを提供する。 基材及び粘着剤層を有する通気性粘着テープであって、上記基材は、撥水加工及び抗菌加工を施した織布又は不織布からなるものであり、上記粘着剤層は、平均粒子径 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ の天然素材由来の焼成カルシウムを含有するものである通気性粘着テープ。
願 2007-005681 [2007/01/15] 開 2008-169973 [2008/07/24] 登 4871146 [2011/11/25]	三橋 浩	〈名称〉ベルト車及びベルト駆動装置 〈要約〉ベルトの走行方向の切り替わりに対応して、そのベルトの蛇行や片寄りを常に防止する。 回転体は、回転中心軸周りに回転自在にかつ、枢軸周りに揺動自在に支持される。枢軸を、軸荷重 L の方向に対して、回転体の回転方向前側に傾倒させると共に、ベルトの走行方向の切り替わりに応じて、枢軸の軸荷重 L の方向に対する傾倒方向を切り替える切替手段を備える。切替手段は、ベルトの走行方向の切り替わりに伴い、回転抵抗が付与された回転体とベルトとの間の摩擦によって回転体に対して回転軸周りのモーメントを発生させ、それによって回転体を枢軸と共に回転させて、枢軸の傾倒方向を切り替える。
願 2007-011037 [2007/01/22] 開 2008-173907 [2008/07/31] 登 4970965 [2012/04/13]	梅田 荒夫	〈名称〉短繊維配向ゴム又は合成樹脂の製造法及び押出成形用拡張ダイ 〈要約〉短繊維を周方向に効率良く配向させることにより、周方向において優れた機械的性質を有する筒状体を容易に成形することができる短繊維配向ゴム又は合成樹脂の製造法及び押出成形用ダイヘッドの提供を目的としている。 短繊維が混練されているゴム又は合成樹脂を断面環状の成形空間から押し出し、短繊維を所定方向に配向させたゴム又は合成樹脂の筒状体を成形する方法であり、成形空間において径が押出方向に拡大する拡張部を通過させ、成形空間の入口部の流路幅 W_i と出口部の流路幅 W_o、及び、成形空間の軸心を中心とする入口部の半径 R_i と出口部の半径 R_o とが、$W_o/W_i < R_o/R_i$ の関係を満たしている。そして、成形する前記筒状体の周方向の機械的性質に応じ、R_o/R_i の値を $2 \leq R_o/R_i \leq 8$ の範囲内で調整することによって前記短繊維の配向を調節する。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2007-057833 [2007/03/07] 開 2008-214591 [2008/09/18] 登 5000332 [2012/05/25]	外村 卓也 後藤 公也 森 宣久	〈名称〉導電性インク 〈要約〉低い加熱温度によっても高い導電性を有する被膜が得られ、描画前の乾燥による変質が起こり難いことに加え、耐レベリング性に優れ、より微細なパターン形成を可能とする導電性インクを実現する。 本発明の導電性インクは、金属成分と有機成分とからなる金属コロイド粒子を主成分とする固形分と、溶媒とからなる導電性インクであって、該溶媒は、水及び、1重量%以上40重量%以下の範囲内の多価アルコール類化合物を含み、該多価アルコール類化合物は、重量平均分子量が600以上1,000以下の範囲内であるポリエチレングリコール、及び／又は炭素数が4以上6以下の範囲内であり、且つ水酸基の数が2以上3以下の範囲内である多価アルコールである。
願 2007-078213 [2007/03/26] 開 2008-240768 [2008/10/09] 登 4914747 [2012/01/27]	斉藤 猛	〈名称〉ベルトテンシヨナ用摺動材の製造方法およびベルトテンシヨナ 〈要約〉自動車用エンジンのベルト式補機駆動装置に用いられるベルトテンシヨナの摺動材について、その主要樹脂成分として、該摺動材とは異なる摩擦係数を有する市販の樹脂材料を用いても、必要とされる摩擦係数が得られるようにする。 摺動材の主要樹脂成分として、曲げ弾性率が摺動材よりも高い高弾性樹脂材料に対し、曲げ弾性率が摺動材よりも低い低弾性樹脂材料を混合することとする。
願 2007-107553 [2007/04/19] 開 2008-268302 [2008/11/06] 登 5097431 [2012/09/28]	三木 隆司 永瀬 貴行 中村 定治 阿部 勇喜	〈名称〉電子写真装置用クリーニングブレード及びその製造方法 〈要約〉球形（真球状、異形状）で、かつ、小粒径の重合法トナーを使用した場合であっても、高温高湿下での異音防止性に加えて耐摩耗性（耐久性）を有する電子写真装置用クリーニングブレードを提供する。 弾性ゴム部材及び支持部材を有する電子写真装置用クリーニングブレードであって、上記弾性ゴム部材は、エッジ層及び上記エッジ層以外の層を有する2層以上の複層構造を有し、かつ、上記支持部材と接合する面から測定した国際ゴム硬さ計（M法）による23℃における硬度が50～73°、そのクリープ特性が5～20である材料からなる電子写真装置用クリーニングブレード。
願 2007-107555 [2007/04/19] 開 2008-268648 [2008/11/06] 登 5097432 [2012/09/28]	三木 隆司 永瀬 貴行 中村 定治 阿部 勇喜	〈名称〉電子写真装置用クリーニングブレード及びその製造方法 〈要約〉球形（真球状、異形状）で、かつ、小粒径の重合法トナーを使用した場合であっても、優れた異音防止性（特に、高温高湿下での異音防止性）を有する電子写真装置用クリーニングブレードを提供する。 弾性ゴム部材及び支持部材を有する電子写真装置用クリーニングブレードであって、上記弾性ゴム部材は、エッジ層及び上記エッジ層以外の層を有する2層以上の複層構造を有し、かつ、上記エッジ層を上側にした3点曲げ試験において、たわみ及び曲げ荷重のヒステリシスロス（B/A）が下記式（1）； $B/A \geq 0.5 \quad (1)$ の特性を満たす材料からなる電子写真装置用クリーニングブレード。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2007-112980 [2007/04/23] 開 2008-268648 [2008/11/6] 登 5060157 [2012/08/10]	三木 隆司 永瀬 貴行 中村 定治 阿部 勇喜	〈名称〉電子写真装置用クリーニングブレード及びその製造方法 〈要約〉球形（真球状、異形状）で、かつ、小粒径の重合法トナーを使用した場合であっても、優れた異音防止性（特に、高温高湿下での異音防止性）を有する電子写真装置用クリーニングブレードを提供する。 弾性ゴム部材及び支持部材を有する電子写真装置用クリーニングブレードであって、上記弾性ゴム部材は、エッジ層及び上記エッジ層以外の層を有する2層以上の複層構造を有し、かつ、上記エッジ層を上側にした3点曲げ試験において、たわみ及び曲げ荷重のヒステリシスロス（B/A）が下記式（1）； $B/A \geq 0.5 \quad (1)$ の特性を満たす材料からなる電子写真装置用クリーニングブレード。
願 2007-151393 [2007/06/07] 開 2008-33273 [2008/02/14] 登 5007158 [2012/06/01]	永瀬 貴行 永見 晴資 三田 浩 中村 定治	〈名称〉液体現像電子写真装置用研磨ローラーならびに液体現像電子写真装置 〈要約〉液体現像電子写真装置の感光体性能の低下を抑制させることにある。 液体現像電子写真装置に備えられて感光体の表面研磨に用いられ、軸体の外周に弾性体層が周設され且つ少なくとも外周面には研磨剤が備えられており、前記弾性体層がポリエステルポリオールと二官能イソシアネートとを反応させたポリウレタンを用いて形成されていることを特徴とする液体現像電子写真装置用研磨ローラーを提供する。
願 2007-147067 [2007/06/01] 開 2008-300739 [2008/12/11] 登 5009054 [2012/06/08]	山口 博憲 和田 法明 大森 学武 城戸 隆一	〈名称〉放熱シートの製造方法 〈要約〉高热伝導性と高絶縁性を有する放熱シート及びその製造方法を提供する。 基材層とダイヤモンド層とが交互に積層された放熱シートであって、上記基材層が柔軟性材料によって形成され、上記ダイヤモンド層が上記放熱シートのシート面に対して0°より大きく90°以下の方向に形成されているので、柔軟性に優れたシート層におけるダイヤモンド層を発熱体及び放熱体に良好に接触させられるため、発熱体から発生する熱をダイヤモンド層を介して良好に放熱体方向に伝熱させることができる。
願 2007-151524 [2007/06/07] 開 2008-305955 [2008/12/18] 登 5057852 [2012/08/10]	大森 学武 和田 法明 城戸 隆一 山口 博憲	〈名称〉放熱シート及びその製造方法 〈要約〉熱伝導性が極めて高い放熱シート及びその製造方法を提供する。 ゴム中にダイヤモンドの凝集体を存在させた放熱シートであって、上記ダイヤモンドの凝集体は、平均粒径1～30nmのダイヤモンドを水中で再凝集させて得られる平均粒径10～500nmのダイヤモンドを水中に分散した分散液を乾燥させて得られるものであり、かつ、配合量が放熱シートに対して10容積%以上である放熱シート。
願 2007-185878 [2007/07/17] 開 2009-24730 [2009/02/05] 登 4922854 [2012/02/10]	吉村 真志 宮田 博文	〈名称〉ベルト伝動装置 〈要約〉自動調心プーリを備えてトルクリミットを実現するベルト伝動装置において、伝動ベルトの低速走行時においても、トルクリミットを確実に作動させる。 自動調心プーリは、プーリ本体がプーリ軸周りに回転自在にかつ、枢軸周りに揺動自在に支持されて構成される。駆動プーリのプーリ面には、そのプーリ幅方向の一方向に向かって進む螺旋溝が形成されている。駆動プーリがスリップしたときには、螺旋溝によって伝動ベルトに螺旋の進み方向の付勢力が付与されて、伝動ベルトが駆動プーリから脱落する。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2007-218006 [2007/08/24] 開 2009-051037 [2009/03/12] 登 4982296 [2012/04/27]	金子加津寛 増山 剛千 三田 育史 谷 新太	〈名称〉ブレードの連続製造方法及び連続製造装置 〈要約〉連続成型法における成形精度の向上及び歩留まりの向上。 外周に成形溝及び内部に加熱装置を備えた成形ドラムを用いて、合成樹脂を成形用原料とするブレードの素材を連続製造する方法において、該成形溝の幅を複数のブレード用弾性ゴム部材の幅に相当する幅とし、成形ドラムから搬出される広幅の帯状のブレード素材を前記ブレード用弾性ゴム部材の幅に切断する工程を設けたことを特徴とするブレード素材を製造する方法。
願 2007-288640 [2007/11/06] 開 2009-115199 [2009/05/28] 登 4966824 [2012/04/06]	高橋 伸治 松田 尚	〈名称〉摩擦伝動ベルト 〈要約〉被水した摩擦伝動ベルトのベルト走行時におけるスリップ音を抑制する。 摩擦伝動ベルトは、ベルト本体にゴム組成物で形成されたプリー接触部分が含まれる。プリー接触部分を形成するゴム組成物は、エチレン-α-オレフィンエラストマーをベースゴムとし、そのベースゴム100質量部に対して10~50質量部の炭酸カルシウムと、JIS K 6217-4におけるA法に準じて測定されるDBP吸油量が$300\text{cm}^3/100\text{g}$以上であるカーボンブラックと、が配合されている。
願 2007-288809 [2007/11/06] 開 2009-115207 [2009/05/28] 登 5060248 [2012/08/10]	松田 尚	〈名称〉平ベルト 〈要約〉高負荷伝動用途においても優れた耐久性を発現する平ベルトを提供する。 ベルト長さ方向に延びると共にベルト幅方向にピッチを有する螺旋を形成するように配された心線が埋設された心線保持層と、そのベルト内周側に設けられたプリー接触部たる内側ゴム層と、を有する平ベルトであって、心線保持層は、ベースゴム100質量部に対する含有量が1~20質量部であり且つベルト幅方向に配向するように分散して配された短繊維を含むゴム組成物で形成されている一方、内側ゴム層は、短繊維を含まないゴム組成物で形成される。
願 2007-311845 [2007/12/02] 開 2009-131819 [2009/06/18] 登 4919351 [2012/02/10]	寺山 義英 太田 正志 久田 英貴 金井 誠 田中 善広 屋代 勉 山田 祐樹	〈名称〉脱水装置 〈要約〉透水性シートに付着した固形物を確実に除去して目詰まりを防止する。 本発明に係るベルトコンベヤは、透水性ベルトが内周側を循環し透水性シートが外周側を循環する二重ベルト構造であり、透水性シートの戻り側であって該透水性シートの循環経路外周側には付着物除去機構を配置してある。付着物除去機構は、中空体と、該中空体の内部に配置された噴射管と、該中空体の内部空間に連通接続された付着物除去用吸引ポンプと、噴射管に連通接続された水タンクとで構成してある。中空体には、透水性シートの表面に対向するスリットが形成してあるとともに、噴射管には、スリットに向けられた噴出孔が材軸方向に沿って複数形成してあり、中空体のスリット開口縁部が透水性シートの表面に摺動自在となるよう付着物除去機構を配置してある。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2008-080531 [2008/03/26] 開 2009-236158 [2009/10/15] 登 5016534 [2012/06/15]	松本 英樹	〈名称〉オートテンシヨナ 〈要約〉固定体に軸受部を介して軸心 P 回りに回動可能に支持された回動体を、ベルト押圧部が伝動ベルト B を押圧するベルト押圧方向に振りコイルばねの振りトルクにより回動付勢する一方、上記振りトルクの反力 F_s によりダンピング部材を回動体に押し付けて該回動体の回動に対するダンピング力を発生するオートテンシヨナにおいて、回動体にそれぞれ作用する振りトルク反力 F_s とベルト反力 F_b との軸受部内における釣合いを損なうことなく軸受部を振りコイルばねに対して軸方向にずらし、回動体の傾きに起因する不具合の発生を抑えつつ振りコイルばねを小径化してオートテンシヨナの小型化に寄与できるようにする。 振りコイルばねおよびベルト押圧部を、それぞれ軸受部の軸方向両側に配置する。
願 2008-095097 [2008/04/01] 開 2009-250263 [2009/10/29] 登 4951574 [2012/03/16]	川原 英昭	〈名称〉ダブル V リブドベルト 〈要約〉耐久性に優れるダブル V リブドベルトを提供する。 ダブル V リブドベルトは、ベルト幅方向にピッチを有する螺旋を形成するように心線が埋設された接着ゴム層と、接着ゴム層のベルト内周側に設けられ、各々、ベルト周方向に延びる複数の V リブがベルト幅方向に並列するように形成された内側リブゴム層と、接着ゴム層のベルト外周側に設けられ、各々、ベルト周方向に延びる複数の V リブがベルト幅方向に並列するように形成された外側リブゴム層と、を備える。内側リブゴム層の V リブのリブ底から接着ゴム層の心線までのゴム厚さと外側リブゴム層の V リブのリブ底から接着ゴム層の心線までのゴム厚さが同一である。接着ゴム層は、心線よりも内側リブゴム層側のゴム厚さが心線よりも外側リブゴム層側のゴム厚さよりも薄い。
願 2008-160867 [2008/06/19] 開 2010- 1959 [2010/01/07] 登 4922250 [2012/02/10]	荒木 伸介 永瀬 貴行 清山 純史 山口 佑介 村上 幸子	〈名称〉低発塵ベルト 〈要約〉低発塵ベルトにおける初期発塵を防いで排気設備を簡単なものとすると共に、走行停止時間を短縮する。 歯付の低発塵ベルトのピッチライン上に心線（抗張体）が埋設されたベルト本体と、このベルト本体のランドライン上にベルト長手方向に所定のピッチで配設された複数のベルト歯部とを設ける。この低発塵ベルトは、歯付プーリの歯溝に当接する底面側のみが伝動に寄与し、側面は伝動に寄与しない。ベルト歯部における歯付プーリのフランジと接触する両側面の間隔を先端に向かうにつれて徐々に小さくし、歯付プーリに巻き付いたときに、そのフランジに略均等な力で面接触するようにする。
願 2008-246467 [2008/09/25] 開 2010- 78042 [2010/04/08] 登 4977673 [2012/04/20]	吉村 真志 宮田 博文	〈名称〉ベルト式無段変速装置 〈要約〉変速比が最大又は最小時であっても原動プーリから従動プーリに安定して動力を伝達することができるベルト式無段変速装置を提供する。 ベルト式無段変速装置は、原動プーリに原動プーリ小径部から拡径する原動プーリ拡径部を備えると共に、従動プーリに従動プーリ小径部から拡径する従動プーリ拡径部を備える。これによって、伝動ベルトが原動プーリ小径部又は従動プーリ小径部に位置していても、両プーリの小径部側では伝動ベルトの伝動面全体と密接させて、伝動ベルトから両プーリにかかる面圧を略均一にする。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願 2011-526313 [2011/02/14] 開 [] 登 4886097 [2011/12/16]	松本 英樹 太田 雅史	〈名称〉クリーニング装置 〈要約〉コンパクトな構造のクリーニング装置を提供する。 回収ユニットは、クリーニングブラシ及び金属ローラに対しダスト回収箱をそれぞれ備える。クリーニングブレードは、ボルトによりブレードホルダーに固定されている。フレームユニットに回収ユニットを組み込む際には、回収ユニットを所定の方向に移動させ、フレームユニットの側板部の位置決め部に接触するまで移動させる。回収回収ユニットを移動させる際に、固定ボルトを緩めて、固定座金の直線部が鉛直方向になるようにして、ボルトを締め付けて固定する。一方、回収ユニットを固定する際には、固定ボルトを緩めて、固定座金の直線部が水平方向になるようにして、ボルトを締め付けて固定する。
願 2012-518671 [2012/02/13] 開 [] 登 5044061 [2012/07/20]	松本 英樹 太田 雅史	〈名称〉クリーニング装置 〈要約〉コンパクトな構造のクリーニング装置を提供する。 クリーニングローラが回転可能に設けられているメインフレームと、転写ローラ、ブラシローラおよび金属ローラが軸受を介して回転可能に設けられメインフレームに着脱可能に取り付けられるサブフレームとを備える。サブフレームは、金属ローラの軸芯を回転中心とする回転運動が可能ないようにしてメインフレームに取り付けられる。メインフレームにサブフレームが取り付けられた状態で、クリーニングローラに対する、転写ローラ、ブラシローラおよび金属ローラの位置決めがなされる。
願 2012-518673 [2011/06/15] 開 WO2011/158504 [2011/12/22] 登 5015365 [2012/06/15]	太田 雅史 堤 幹夫 村川 由佳	〈名称〉クリーニングシステム 〈要約〉クリーニングローラに対しメンテナンス作業を施すことなく、クリーニングローラによる異物の吸着動作を長期に亘って継続する。 クリーニングローラは、被クリーニング材の表面に接触しつつ回転しながら相対移動するもので、被クリーニング材の表面上に付着する塵埃などの異物を静電気力を利用して除去するものである。クリーニングローラの表面に接触しながら転写ローラが回転する。クリーニングローラには、電圧安定化回路を介して接地され、前記静電気力により吸着するための電荷をローラ表面に安定して帯電し得る。転写ローラは、クリーニングローラの表面上に付着する異物を静電気力により吸着するための電荷を表面に帯電し得るもので、外部電源が接続され、前記異物を前記静電気力により吸着するための帯電圧を一定に保つようになっている。

PS ベルト特殊搬送用特厚仕様、耳ホツレ防止仕様の紹介

(担当：伝動技術研究所 技術部 歯付伝動ベルト設計グループ、福井ベルト工業株式会社)

(A) 特殊搬送用特厚仕様

1. 開発の経緯

特殊搬送用に使用されているベルトは厚み3.0mm 程度の特厚のベルトが使用されることが多く、問題点としてジョイント品であることからジョイント部からの破損があった。(図1)

標準の PS ベルトの最大厚みは1.2mm 程度であり、3.0mm 厚のベルトの製造は不可能であった。

そこで同じ平ベルトで特厚品を製造しているサンラインの技術と PS ベルトの技術を応用し、厚み3.0mm で継ぎ目のないシームレス平ベルトの開発を行った。

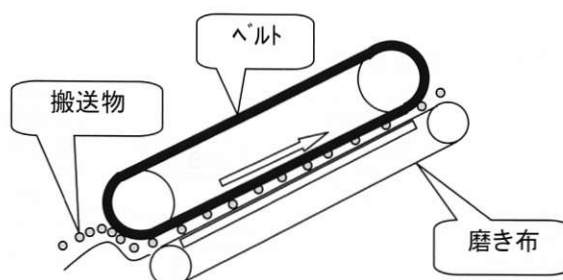


図1 特殊搬送用特厚ベルト使用イメージ

2. 開発ベルトの概要

ベルト仕様名：A-FN2GM/O

サンラインに使用しているウレタンシートを用いることで3.0mm の厚みを確保し、PS ベルトの特徴である継ぎ目のない織布を使用することでジョイント部が無いベルトの製造が可能となった。

また、表面の耐摩耗性ウレタン層の下に薄い色ウレタン層を設けることで、耐摩耗性ウレタンが摩耗すると下の白色ウレタンが見え、ベルト交換時期のサインとなる機能を持たせている。

さらに、耳ホツレ処理することで耐耳ホツレ性を持たせている。

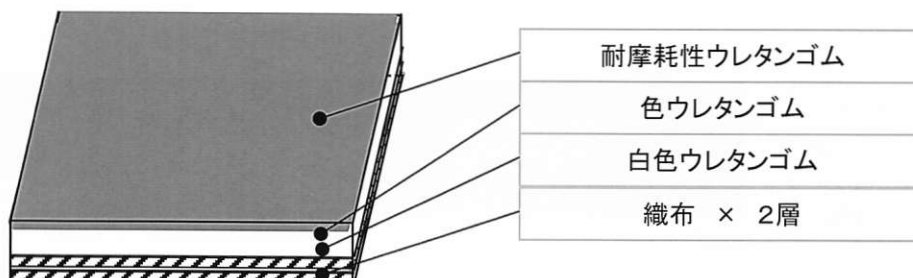


図2 開発ベルトの構造

3. 性能について

3-1) 耐摩耗性

ベルト表面に耐摩耗性ウレタンを使用することで、耐摩耗性は他社品の1.2倍に向上した。

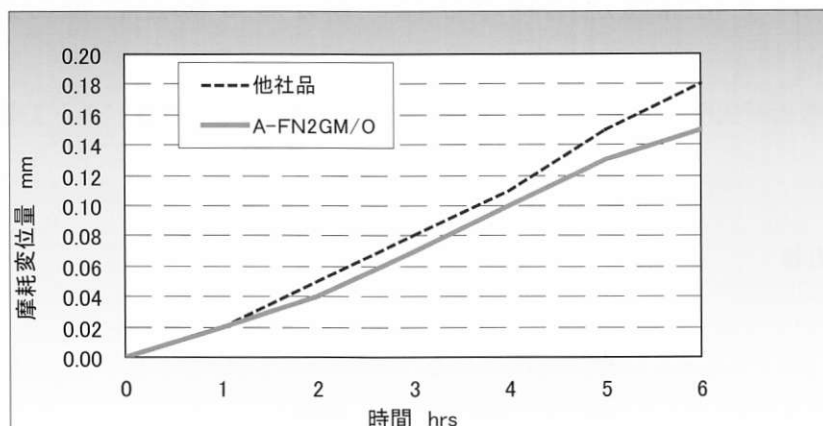


図3 開発品 (A-FN2GM/O) の摩耗試験

3-2) 耐亀裂性

A-FN2GM/Oベルトにはジョイントが無く下記走行条件で走行した場合の耐久性(耐亀裂性)は大幅に向上している。

試験条件

背面プーリの荷重を50kgfと標準条件の10倍とした非常に厳しい加速試験

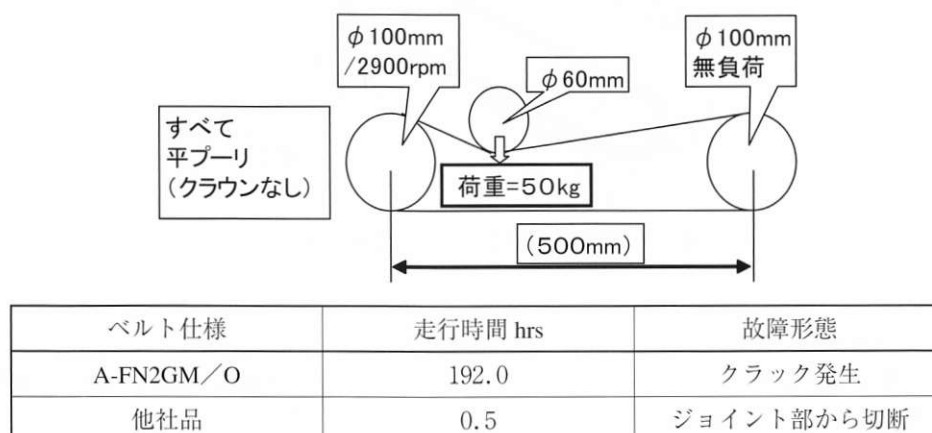


図4 開発品 (A-FN2GM/O) の耐亀裂性試験

3-3) 耳ホツレ性

3-2) の走行試験条件での走行後のベルト端面を見ると、A-FN2GM/Oは耳ホツレ処理をすることで耐耳ホツレ性が向上している。

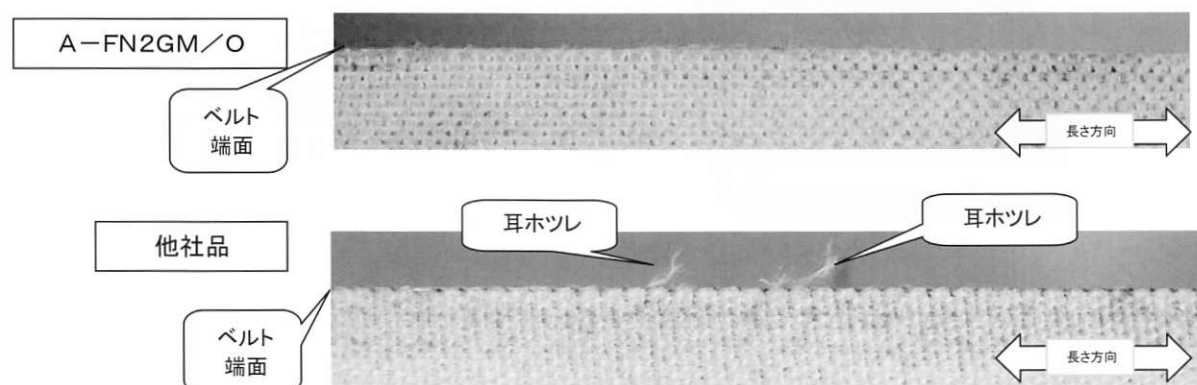


図5 開発品 (A-FN2GM/O) の耳ホツレ性試験

3-4) 実機走行試験

実機ユニットを使用した搬送試験を実施した。

機械メーカー目標： 6000時間

評価場所	走行状況
バンドー社内実機ユニット試験	7000時間
機械メーカー実機ユニット試験	10000時間

図6 実機ユニットを使用した搬送試験

バンドー社内、機械メーカーいずれの試験ベルトもベルト表面に搬送物を通る跡が出来ているが、下の白ウレタンゴムが見えるほど摩耗はしておらず、その他故障発生無く継続して走行試験を実施中である。

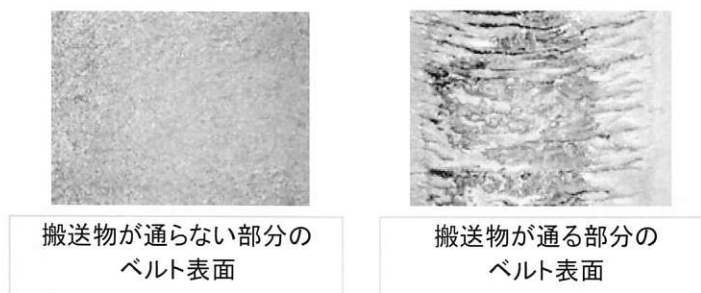


図7 走行ベルトの表面状況（バンドー社内実機試験 7000時間）

4. 製作可能サイズ、推奨使用条件

厚み mm	幅 mm	長さ mm
1.5 ~ 3.0	50 ~ 120	1000 ~ 5200

推奨最小プーリ径（正曲）	$\phi 60$ (mm)
推奨最小プーリ径（逆曲）	$\phi 60$ (mm)
推奨使用雰囲気温度	60℃以下

5. まとめ

以上のように特厚で継ぎ目が無く、耐摩耗性、耐耳ホツレ性、耐久性のあるベルトであることから、各種耐摩耗性、耐久性が要求される搬送用途としての使用が期待される。

(B) 耳ホツレ防止仕様

1. 開発の経緯

従来よりチップマウンター等の基板搬送用として幅4.5～5.5mm程度の平ベルトが使用されているが、他社品ベルト使用の機械でベルトに発生した耳ホツレを機械のセンサーが感知して誤作動する問題が発生し、PSベルトで解決できる仕様は無いのかとの問い合わせがあった。

そこでVベルトの心線、帆布処理等に使用されている処理方法を応用し、耳ホツレが発生しにくい平ベルトの開発を行った。

・基板搬送使用イメージ

基板搬送は、ベルト2本で基盤の両端を支持して搬送する方法となる。

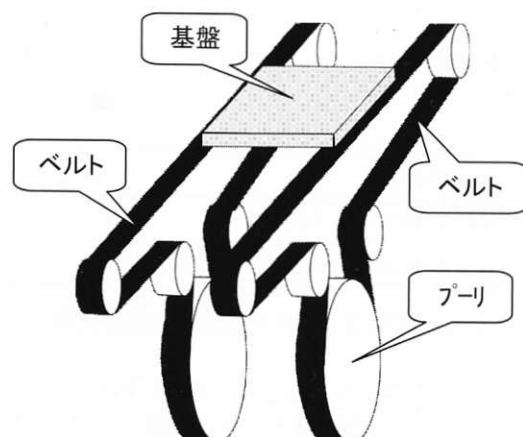


図1 基板搬送レイアウトイメージ

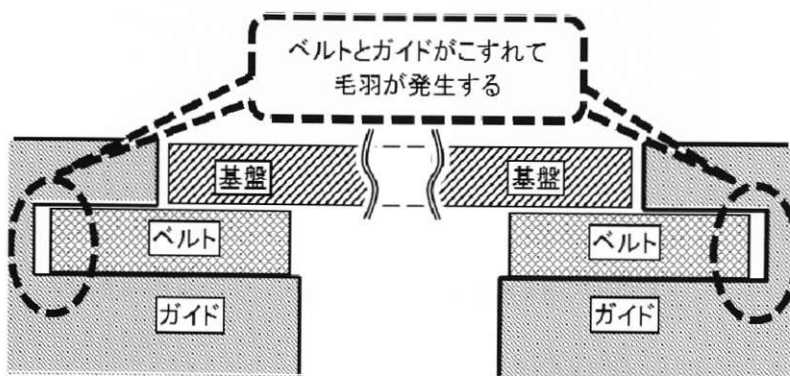


図2 基板搬送断面イメージ

ベルトがガイドの中を通るため、ベルト端面がガイド等にこすられやすく、耳ホツレが発生しやすい使い方といえる。

2. 開発ベルトの概要

ベルト仕様名：TA-4UEBM/D

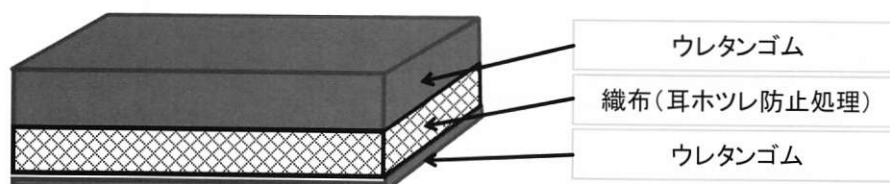


図3 開発ベルトの構造

標準品である A-4U 仕様の織布に耳ホツレ防止処理をし、耐耳ホツレ性を向上させた仕様である。

耳ホツレ処理なし	耳ホツレ処理あり
 カット面に小さなホツレが多数見られる	 カット面にホツレは見られない

図4 ベルト幅カット後の側面状態の比較

耳ホツレ防止処理とは、従来は織布繊維の小さなホツレが大きくなって耳ホツレが発生していましたが、耳ホツレ処理をすることで織布繊維のホツレを少なくし、大きな耳ホツレが発生しにくいように処理をしたもの。

3. 性能について

特定のチップマウンターメーカーでは長さ0.5mm以上の耳ホツレがあるとセンサーが誤作動を起こす可能性があるとしているため、社内の耐耳ホツレ性試験で発生する耳ホツレの大きさの確認を実施した。

3-1) 耐耳ホツレ性試験1

試験条件：ベルトを速度12m/分で走行させ、ベルト端面にカッターナイフの刃を1分間当てて耳ホツレ性を確認する。



図5 耐耳ホツレ性試験1での試験後のベルト端面状態

3-2) 耐耳ホツレ性試験2

試験条件：ベルトを速度10m/分で走行させ、ベルト端面に#60のサンドペーパーを210gで10分間当てて耳ホツレ性を確認する。

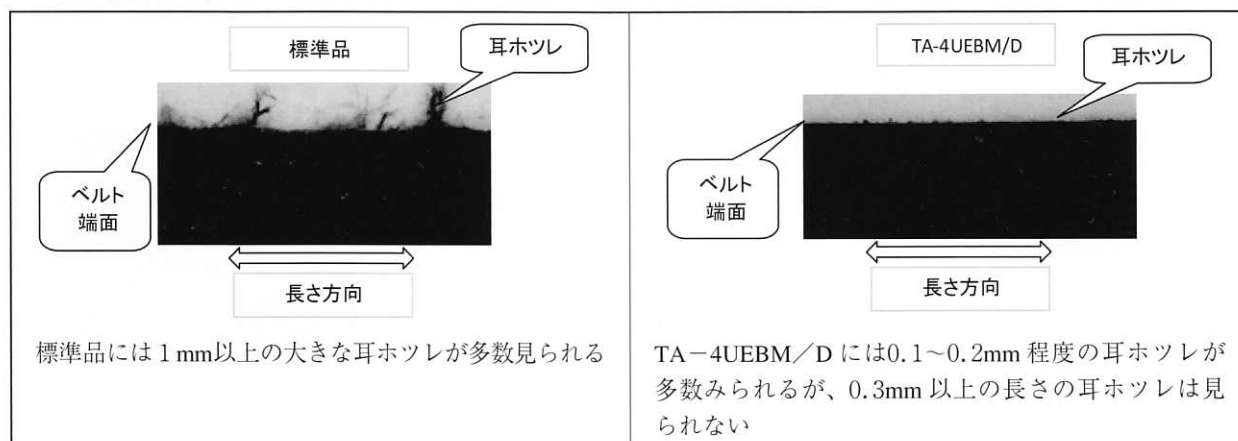


図6 耐耳ホツレ性試験2での試験後のベルト端面状態

これらの試験の結果、TA-4UEBM/D仕様は標準品と比較して耐耳ホツレ性が向上し、大きな耳ホツレが出ない仕様となっていると言える。

4. 製作可能サイズ、推奨使用条件

厚み mm	幅 mm	長さ mm
0.45 ~ 0.65	4.5 ~ 200	180 ~ 2710

推奨最小プーリ径（正曲）	φ10（mm）
推奨最小プーリ径（逆曲）	φ10（mm）
推奨使用雰囲気温度	60℃以下

5. まとめ

以上のように、耐耳ホツレ性が向上したベルトとなっているため、搬送用途で耳ホツレの発生がエラーやトラブル発生の原因となるような用途への使用が期待される。

TENSION MASTER (テンション・マスター) の紹介

(担当：伝動事業部 伝動技術研究所 システム開発グループ)

高精度で伝動ベルトの張力を測定することができる加速度センサーを用いた張力計「TENSION MASTER (テンション・マスター)」を開発いたしました。

1. 開発の背景・目的

近年、お客様の省エネへの関心やメンテナンス意識が高まり、従来のVベルトに加え、歯付ベルト、補機駆動用ベルト、バス・トラック用ベルト、HFD用平ベルトなどさまざまな伝動ベルトに広がってきました。ベルト張力を適正に調整・管理すれば、適正な設計張力となり、ベルト寿命や効率が向上し、設備機械のエネルギーロスが低減するため、環境・省エネという観点からも張力計を使用することは、大変重要です。

そのようなお客様の活動をサポートするため、高精度・高機能の張力計の開発が必要と考え、加速度センサーを用いた張力計を開発いたしました。

2. 当社従来品と他社従来品の問題点

《当社従来品》

当社は、従来から直接ベルトに張力計を押し当て、その際のベルトのたわみ量を目視で読み取る「ペンシル型張力計」(図1)を販売していましたが、以下のような問題点がありました。

- ベルトのたわみ量を目視で読み取り換算表から張力値を算出するため、アバウトな測定となる。
- デジタルによるアウトプットではないため、数値管理がしにくい。
- 対応している測定可能ベルトがVベルトのみ。

《他社従来品》

他社は、主に、ベルトを弾いた際に発生する音波振動を取得し、周波数変換を行い張力値に変換しアウトプットする方式をとっていますが、以下のような問題点がありました。

- 音波で測定する為、騒音等の周辺環境に測定可否が左右される。
- 小さい振動・振動が低周波領域等の場合、測定できないベルトがある。
⇒ Vベルト、ローエッジベルト等の大型ベルトの測定が困難。
- ベルトの剛性やプリーへの巻き付け状態の影響で、実際の軸荷重から算出した実張力値とベルト振動から算出した張力値に誤差が生じる。

3. 開発品の特長

加速度センサーを用いた張力計(図2)

- 加速度センサーによって振動をダイレクトに測定できるので、騒音下でも測定可能。
- 物理的な振動を測定するため、音波式で測定しにくい小さい振動や低周波の音となるレイアウトやベルト種類でも高精度で測定可能。
- 計算機能ソフトは、スマートフォンを活用。
- 補正式を盛り込み、軸力から算出する実張力と誤差が少なく、業界最高水準の測定精度。
- 設備機械や構造物などの固有振動数の測定器としても使用が可能。



図1 当社従来品

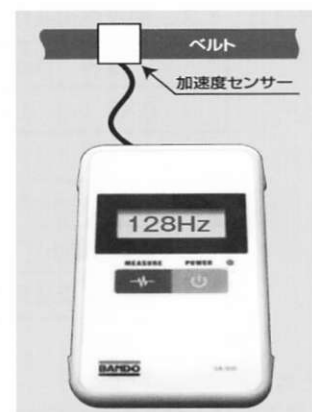


図2 開発品 (テンション・マスター)

4. 性能

補正式により、ベルトの剛性やプーリへの巻き付け状態の影響で発生する張力値の誤差を軽減しました。

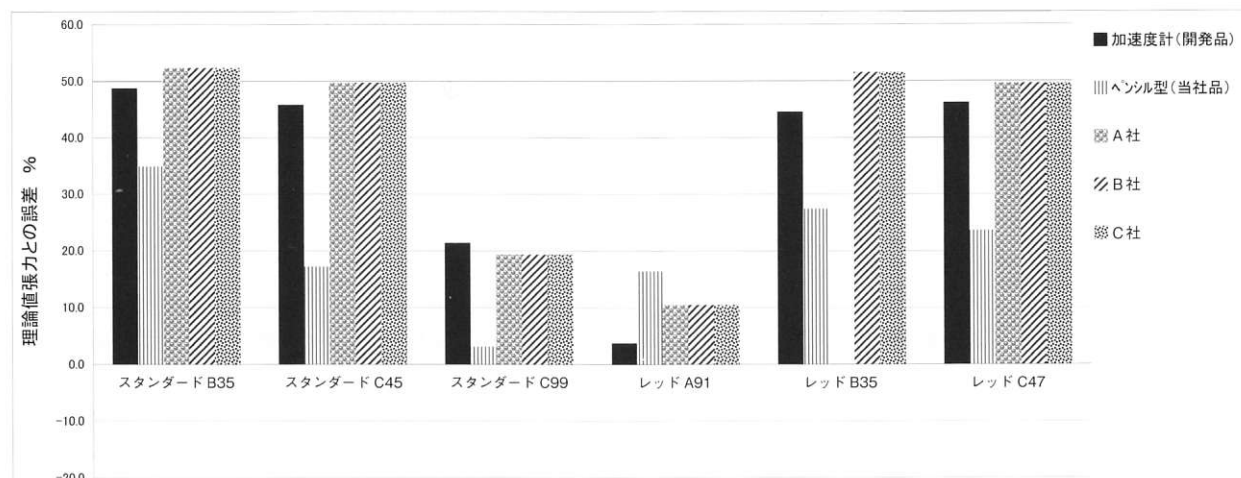


図3 補正無し張力値の誤差比較

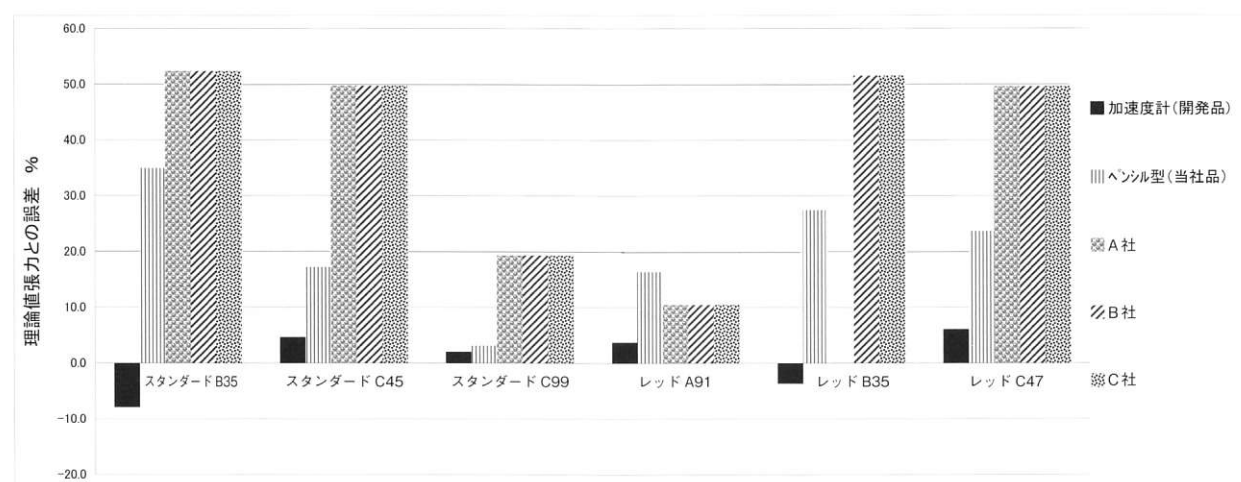


図4 補正有り張力値の誤差比較

補正無し張力値の誤差

- 他社品 Max : 52.3%、Ave : 12.2%の誤差
- 当社品 Max : 48.8%、Ave : 6.0%の誤差

補正有り張力値の誤差

- 他社品 Max : 52.3%、Ave : 12.2%の誤差
- 当社品 Max : 16.5%、Ave : 1.3%の誤差

5. 用途

- 一般産業機械メーカーの出荷時検査用途
- 一般産業機械のメンテナンス用途
- 自動車修理工場でのメンテナンス用途
- HFD 交換工事の現場用途

バンドーグランメッセ不燃仕様の紹介

(担当：化成品事業部 技術部開発グループ)

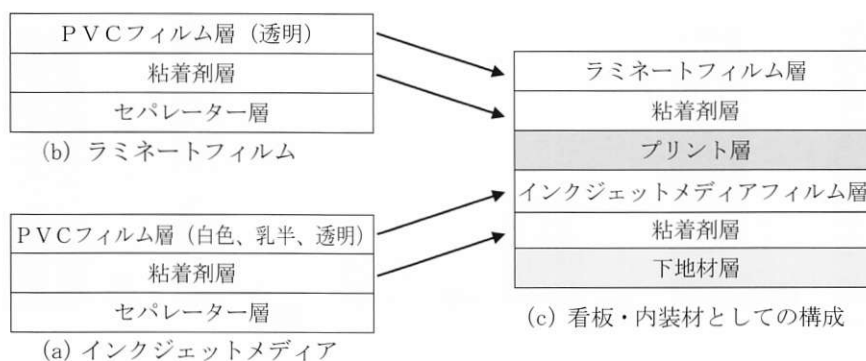
1. 開発の背景

インクジェットメディアとそのラミネートフィルムの用途は広告看板が中心ですが、さらに用途を広げていくためには、法規制に適合する範囲を広げていく必要であり、そのひとつである防火認定（不燃）を要求される分野での利用を拡大していくため、適用可能な下地材の種類を増やしていく必要がありました。

そこで、インクジェットメディアならびにラミネートフィルムの薄膜化は大きな流れになりますが、薄膜化による性能面の各種の課題をフィルム層、粘着剤層両面の設計のアプローチによって解決し、画質、意匠、耐久性、施工性、寸法安定性などに優れ、防火認定（不燃）に対応した製品を開発いたしました。

2. 製品構成と使用方法

インクジェットメディアならびにラミネートフィルムの構成と、これらを看板に施工した場合の最終的な構成を示します（図1）。



(d) 製品の写真

図1 インクジェットメディア、ラミネートフィルム、看板の構成

3. 認定取得製品とその特長

防火認定（不燃）については、すべての不燃下地材のカテゴリーに対応することができるよう以下の4通りを取得しています。

①金属板：認定番号 NM-2498

②アルミニウム合金板：認定番号 NM-2499

ただし合金板は下記の JIS 規格に適合するものに限りです

※番号1050、1070、1080、1100、1200、3003、3004、3104、3105、5005、5052、6063

③アルミ複合板：認定番号 NM-2822

ただし組み合わせは次の製品の使用に限ります

※ラミネートフィルムはバンドーグランメッセ GM-NCOG、GM-NCOM、GM-SLG、GM-SLM、インクジェットメディアはバンドーグランメッセ GM-NCM、GM-SPVG、アルミ複合板は三菱樹脂(株)アルポリック／fr AD
もしくは藤田産業(株)不燃ソレイタ fr

④金属板以外：NM-3300

ただし組み合わせは次の製品の使用に限ります

※ラミネートフィルムは GM-NCOG、GM-NCOM、インクジェットメディアは GM-NCM

これら各種認定番号の下地材に対応するバンドーグランメッセシリーズ（インクジェットメディア・ラミネートフィルム）の組み合わせを表1に示します。

表1 各種認定番号と下地材・メディア・ラミネートフィルムの組み合わせ

	認定番号	下地材	種 類	適応 インクジェットメディア	適応 ラミネートフィルム
①	NM-2498	金属板	ステンレス鋼板 めっき鋼板 圧延鋼板 など	GM-SPVG GM-SPVM GM-GYC GM-MYC GM-NCM	GM-SLG GM-SLM GM-OLG GM-OLM GM-OLDM GM-NCOG GM-NCOM
②	NM-2499	アルミニウム 合金板	<JIS H 4000> 1050, 1070, 1080, 1100 1200, 3003, 3004, 3105		
③	NM-2822	アルミ複合板	三菱樹脂(株) アルポリック／frAD 藤田産業(株) 不燃ソレイタ fr	GM-SPVG GM-NCM	GM-SLG GM-SLM GM-NCOG GM-NCOM
④	NM-3300	金属板以外	石膏ボード ケイ酸カルシウム板など	GM-NCM	GM-NCOG GM-NCOM

バンドーグランメッセシリーズのうち、防火認定（不燃）の対象製品の特長を表2に示します。

特に今回上市した GM-NCOG、GM-NCOM、GM-NCM は、近年、店舗やアミューズメント施設の内装への使用が増えつつある中、これらを屋内看板や壁紙として制限を受けることなく、あらゆる不燃下地材に使用できるようにするために開発しました。これらは、これまで金属板以外の下地材に施工する不燃材料認定の取得は、一般的な構成のインクジェットプリント製品では困難とされてきた中、当社における社内一貫生産の強みをいかしたメディアとラミネートフィルムの設計の最適化と工程管理によって、成し遂げられたものです。

表2 不燃材料認定対象のバンドーグランメッセの特長

グレードおよびタイプ名		特 長
インクジェットメディア	長期耐候グレード ・GM-GYC (グロスタイプ) ・GM-MYC (マットタイプ) 総厚さ: 130 μ m	・印刷時および使用中の寸法安定性が優れている。 ・コシがあり下地材に貼りやすい。 ・当社ラミネートフィルム (GM-OLG/GM-OLM) との併用により、実曝5年相当の屋外耐候性能を有する。
	中期耐候グレード ・GM-SPVG (グロスタイプ) ・GM-SPVM (マットタイプ) 総厚さ: 100 μ m	・インク吸収力が高く、多くのプリンター、インクに適合する。 ・印刷時および使用中の寸法安定性が優れている。 ・柔軟性があり、二次曲面への施工性能を有する。 ・当社ラミネートフィルムとの併用により、実曝3年相当の屋外耐候性能を有する。 ・総厚さが100 μ mであり、薄膜化されたフィルムはCO ₂ 削減にも貢献する。
	屋内内装用途対応グレード ・GM-NCM (マットタイプ) 総厚さ: 65 μ m	・あらゆる不燃下地材に使用することができる。 ・多くのプリンター、インクに適合する。 ・印刷時および使用中の寸法安定性が優れている。 ・柔軟性があり、二次曲面への施工性能を有する。 ・総厚さが65 μ mであり、薄膜化されたフィルムはCO ₂ 削減にも貢献する。
ラミネートフィルム	長期耐候グレード ・GM-OLG (グロスタイプ) ・GM-OLM (マットタイプ) 総厚さ: 100 μ m	・出力物の色調を忠実に再現するとともに、ラミネート直後のシルバリングが少ない。 ・使用時の寸法安定性が優れている。 ・高い紫外線カット率により、出力物を色あせから保護する。 ・当社インクジェットメディア (GM-GYC/GM-MYC) との併用により、実曝5年相当の屋外耐候性能を有する。
	中期耐候グレード ・GM-SLG (グロスタイプ) ・GM-SLM (マットタイプ) 総厚さ: 80 μ m	・出力物の色調を忠実に再現するとともに、ラミネート直後のシルバリングが少ない。 ・使用時の寸法安定性が優れている。 ・当社インクジェットメディアとの併用により、実曝3年相当の屋外耐候性能を有する。 ・総厚さが80 μ mであり、薄膜化されたフィルムはCO ₂ 削減にも貢献する。
	中期耐候グレード超艶消し ・GM-OLDM 総厚さ: 110 μ m	・光の反射を抑え、光源の映り込みを防止する。 ・画像の鮮明性を損なわない。
	屋内内装用途対応グレード ・GM-NCOG (グロスタイプ) ・GM-NCOM (マットタイプ) 総厚さ: 65 μ m	・あらゆる不燃下地材に使用することができる。 ・出力物の色調を忠実に再現するとともに、ラミネート直後のシルバリングが少ない。 ・使用時の寸法安定性が優れている。 ・総厚さが65 μ mであり、薄膜化されたフィルムはCO ₂ 削減にも貢献する。

1月

- 加古川工場に「太陽光発電システム」を導入

3月

- ビー・エル・オートテック株式会社が中国・上海に子会社を設立

8月

- 「CSR 報告書2012」を発行
- 「FPD International Taiwan2012」に出展(台北世界貿易中心南港展覧館)



9月

- 「SEMICON Taiwan 2012」に出展(台北世界貿易中心南港展覧館)
- 「Automechanika 2012」に出展(フランクフルト国際見本市会場)



11月

- 中国・上海にてサンライン加工事業開始
- 「超高速インクジェットプリンター対応メディア」を開発
- バンドーグランメッセ「不燃仕様」を開発

2012

1

2

3

6

8

9

10

11

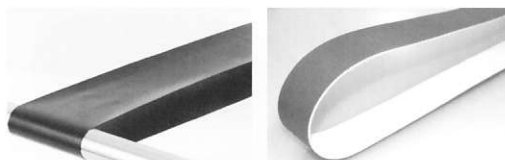
12

2月

- 中国・上海の子会社に技術センターを開設
- ベトナム・ハノイ市近郊に新会社を設立

6月

- ロングシンクロベルト S8M タイプ「高電気抵抗仕様」を発売
- PS ベルト「耳ホツレ防止仕様」、「特殊搬送用特厚仕様」を発売



- 2012国際食品工業展「FOOMA JAPAN 2012」に出展(東京ビッグサイト)
- 「第16回機械要素技術展(M-Tech)」に出展(東京ビッグサイト)
- 「JPCA Show2012(第42回国際電子回路産業展)」に出展(東京ビッグサイト)

10月

- 「第15回関西機械要素技術展(M-Tech 関西)」に出展(インテックス大阪)



- 大型産業機械の駆動用ベルト「RIB ACE® 2-PL 形」投入により、シリーズ化

12月

- 中国上海市で管理性会社の事業開始

2012.6 ロングシンクロベルト S8M タイプ「高電気抵抗仕様」を発売

昨今、鉄道の駅ホームの転落事故防止を目的にホームドアの設置が進められていますが、当社では、ホームドアの安全対策の新たなニーズの一つであるベルトの電気抵抗向上に対応すべく、特殊配合したクロロpreneゴムの採用により、100MΩ以上の絶縁抵抗性能を有する「高電気抵抗仕様」を開発しました。

往復同期伝動や位置決めに適した長尺のロングシンクロベルト S8M タイプに「高電気抵抗仕様」を品揃えに追加し、自動ドア用のみならず、一般産業の様々な分野への対応力を向上することにより、さらなる販売拡大を図ってまいります。



2012.8 「CSR 報告書2012」を発行

2011年度のパンドーグループのCSR活動の取り組み実績をまとめた「CSR 報告書2012」を発行しました。当社グループは、CSR推進テーマとして「コンプライアンス・企業倫理」「環境」「品質」「人権・労働・安全」「社会貢献」「情報開示」の6つを定めて活動を行っており、本報告書では、当社グループのCSR活動について、環境報告と社会性報告の形にまとめています。詳細は当社ホームページにてご覧いただけます。

(トップページ <http://www.bando.co.jp> より「CSRの取り組み」を選択し、「CSR 報告書」をクリックしてください。)

**CSR 報告書
2012**



2012.6 2012国際食品工業展「FOOMA JAPAN2012」に出展

2012年6月に東京（東京ビッグサイト）で開催された「FOOMA JAPAN 2012」に出展いたしました。同展は、食品機械を中心に原料処理から製造、物流にいたるまでの食品製造プロセスを網羅したアジア最大級の「食」の総合展示会であり、当社は「食の安全・安心を運ぶサンラインベルト®」をキャッチコピーとして、未包装の食品搬送用途でニーズの高い「低収縮ベルト」、「非付着ベルト」を中心に紹介いたしました。



国内事業所

本社事業所

神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 〒650-0047
TEL(078)304-2923 FAX(078)304-2983

東京支店

東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) 〒108-0014
TEL(03)5484-9111 FAX(03)5484-9112

名古屋支店

名古屋市中村区名駅3丁目25番3号(大橋ビルディング) 〒450-0002
TEL(052)582-3251 FAX(052)586-4681

南海工場

大阪府泉南市男里5丁目20番1号 〒590-0526
TEL(072)482-7711 FAX(072)482-1173

和歌山工場

和歌山県紀の川市桃山町最上1242番地5 〒649-6111
TEL(0736)66-0999 FAX(0736)66-2152

加古川工場

兵庫県加古川市平岡町土山字コモ池の内648 〒675-0198
TEL(078)942-3232 FAX(078)942-3389

足利工場

栃木県足利市荒金町188番6号 〒326-0832
TEL(0284)72-4121 FAX(0284)72-4426

国内関係会社

■販売・加工サービス関係会社

北海道バンドー株式会社 札幌市豊平区月寒中央通2丁目2番22号 〒062-0020
TEL(011)851-2146 FAX(011)852-6992
バンドー福島販売株式会社 福島県いわき市平字愛谷町4丁目6番地13 〒970-8026
TEL(0246)22-2696 FAX(0246)21-3767
東日本バンドー株式会社 東京都中央区築地2丁目3番4号(築地第一長岡ビル) 〒104-0045
TEL(03)3544-8111 FAX(03)3544-8118
バン工業用品株式会社 東京都中央区東日本橋2丁目27番1号 〒103-0004
TEL(03)3861-7411 FAX(03)3866-4792
浩洋産業株式会社 東京都台東区柳橋2丁目19番6号(秀和柳橋ビル) 〒111-0052
TEL(03)3865-3644 FAX(03)3865-3603
北陸バンドー株式会社 富山県富山市問屋町3丁目2番19号 〒930-0834
TEL(076)451-2525 FAX(076)451-8148
西日本バンドー株式会社 大阪市淀川区西中島6丁目1番1号(新大阪プライムタワー) 〒532-0011
TEL(06)4806-3058 FAX(06)4806-2205
バンドーエラストマー株式会社 神戸市兵庫区明和通3丁目3番17号(バンドーグループファクトリー神戸) 〒652-0883
TEL(078)652-5650 FAX(078)652-5670
九州バンドー株式会社 福岡市東区多の津1丁目4番2号 〒813-0034
TEL(092)622-2875 FAX(092)622-2880

■製造関係会社

福井ベルト工業株式会社 福井県福井市下江守町23字山花1番地7 〒918-8037
TEL(0776)36-3100 FAX(0776)36-4038
バンドー精機株式会社 神戸市兵庫区明和通3丁目3番17号(バンドーグループファクトリー神戸) 〒652-0883
TEL(078)651-0512 FAX(078)682-2601
ビー・エル・オートテック株式会社 神戸市兵庫区明和通3丁目3番17号(バンドーグループファクトリー神戸) 〒652-0883
TEL(078)682-2611 FAX(078)682-2614
バンドー・ショルツ株式会社 兵庫県加古川市平岡町土山字コモ池の内648番地 〒675-0104
TEL(078)943-3933 FAX(078)943-4640

■その他サービス関係会社

バンドートレーディング株式会社 神戸市中央区港島南町4丁目6番6号 〒650-0047
TEL(078)304-2251 FAX(078)304-2254
バンドー興産株式会社 神戸市兵庫区明和通3丁目3番17号(バンドーグループファクトリー神戸) 〒652-0883
TEL(078)651-5353 FAX(078)651-5974
西兵庫開発株式会社 兵庫県六甲市千種町鷹巣24番地2 〒671-3212
(千草カントリークラブ) TEL(0790)76-3333 FAX(0790)76-3310

海外関係会社

北米地域

Bando USA, Inc.
(Corporate Office)
1149 West Bryn Mawr, Itasca, Illinois 60143, U.S.A.
TEL 1-630-773-6600 FAX 1-630-773-6912
(Bowling Green Plant)
2720 Pioneer Drive, Bowling Green, Kentucky 42102, U.S.A.
TEL 1-270-842-4110 FAX 1-270-842-6139

欧州地域

Bando Belt Manufacturing (Turkey), Inc.
Gebze Organize Sanayi Bolgesi Sekerpinar Mahallesi Ihasan Dede
Caddesi 1000. Sokak No:1018, 41435 Cayirova, Kocaeli, Turkey
TEL 90-0262-677-1121 FAX 90-0262-677-1129

Bando Europe GmbH
Krefelder Strasse 671, 41066 Moenchengladbach, GERMANY
TEL 49-2161-90104-0 FAX 49-2161-90104-50

Bando Iberica, S.A.
Apartado Correos 136, Poligono Industrial Sant Ermengol II, Calle Francesc Layret
12-14, Naves 4-5, 08630 Abrera, (Barcelona), SPAIN
TEL 34-93-7778740 FAX 34-93-7778741

アジア地域

Bando Jungkong Ltd.
730-4, Songgok-Dong, Danwon-ku, Ansan City, Kyongki-Do, REPUBLIC OF KOREA
(4BA-705 Shihwa Indus. Zone, Mechatronics Complex)
TEL 82-31-432-9800 FAX 82-31-432-8198

Bando Korea Co., Ltd.
626-220, 869-1, Eogok-Dong, Yang San City, Gyung Sang Nam-Do, REPUBLIC OF KOREA
TEL 82-55-371-9200 FAX 82-55-388-0087

Bando Belt (Tianjin) Co., Ltd.
37 HaiTong Avenue, TEDA, Tianjin, 300457, CHINA
TEL 86-22-6623-7077 FAX 86-22-6623-7036

Bando (Shanghai) Management Co., Ltd.
Rm. B, First Floor, Block 56, No.199, Riyang North Road, Wai Gao Qiao
Free Trade Zone, Pudong District, Shanghai, CHINA 200131
TEL 86-21-5046-0161 FAX 86-21-5046-0649

Bando (Shanghai) Industrial Belt Co., Ltd.
Rm. C, First Floor, Block 56, No.199, Riyang North Road, Wai Gao Qiao
Free Trade Zone, Pudong District, Shanghai, CHINA 200131
TEL 86-21-5046-0161 FAX 86-21-5046-0649

BL Autotec (Shanghai) Co., Ltd.
Rm202, H.Bldg. Honggiao Economic Zone No.787 Xiehe
Road, Changning District, Shanghai, China
TEL 86-21-62181166 FAX 86-21-5237-5172

Bando Manufacturing (Dongguan) Co., Ltd.
Building ZF8, ZhenAn Industrial Park, ZhenAn Road, ChangAn Town,
DongGuan City, GuangDong Province, CHINA
TEL 86-769-8564-5075 FAX 86-769-8564-5081

Bando Silix Ltd.
Suite No.5B, 15/F, Tower 6, China Hong Kong City,
33 Canton Road, Tsimshatsui, Kowloon, HONG KONG
TEL 852-2494-4815 FAX 852-2481-0444

Sanwu Bando Inc.
11FL-2, No.51, Sec.1, Min Sheng E. Road, Zhongshan District,
Taipei, TAIWAN
TEL 886-2-2567-8255 FAX 886-2-2511-7653

Philippine Belt Manufacturing Corp.
2nd Floor, Siemkang Building, 280-282 Dasmarinas Street, Binondo,
Manila 1006, PHILIPPINES
TEL 63-2-241-0794 FAX 63-2-241-3279

Bando Manufacturing (Vietnam) Ltd.
RF No.3 Thang Long II Industrial Park, Yeng My, Hung Yen,
Vietnam
TEL 84-321-3974-986/39 FAX 84-321-3974-911

Bando Manufacturing (Thailand) Ltd.
47/7 Moo 4, Soi Watbangpla, Tambol Bankao, Amphur Muang, Samutsakorn,
74000, THAILAND
TEL 66-3446-8422 FAX 66-3446-8415

Pengeluaran Getah Bando (Malaysia) Sdn. Bhd.
No.2, Jalan Senggang, Batu 22, Kulai 81000, Kulaijaya, Johor, MALAYSIA
TEL 60-7-663-5021 FAX 60-7-663-5023

Kee Fatt Industries, Sdn. Bhd.
No.2, Jalan Senggang, Batu 22, Kulai 81000, Kulaijaya, Johor, MALAYSIA
TEL 60-7-663-9661 FAX 60-7-663-9664

Bando (Singapore) Pte. Ltd.
3C Toh Guan Road East #05-01 SINGAPORE 608832
TEL 65-6475-2233 FAX 65-6479-6261

P.T. Bando Indonesia
Jl. Gajah Tunggal, Kel. Pasir Jaya, Kec. Jati Uwung, Tangerang 15135, INDONESIA
TEL 62-21-5903920 FAX 62-21-5901274

Bando (India) Pvt. Ltd.
Plot No.255, Sector-7, Imt Manesar, Gurgaon-122050, Haryana INDIA
TEL 91-124-4368951 FAX 91-124-4368954

MEMO

Handwriting practice area with 20 sets of dotted lines for tracing on a lined background.



BANDO TECHNICAL REPORT No.17

バンドー テクニカルレポート

平成25年 3 月 1 日発行

編 集 バンドー化学株式会社 R&Dセンター・経営企画部
発 行 バンドー化学株式会社 経営企画部
〒650-0047 神戸市中央区港島南町4丁6番6号
TEL.078-304-2935 FAX.078-304-2984
URL <http://www.bando.co.jp>

無断転載を禁じます



バンドーグループは環境にやさしい事業活動を推進しています