

(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2010-43281

(P2010-43281A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C08L 71/00	(2006.01)	C O 8 L 71/00	Z	4 J 0 0 2
C08K 5/54	(2006.01)	C O 8 K 5/54		
C08L 83/07	(2006.01)	C O 8 L 83/07		
C08K 5/56	(2006.01)	C O 8 K 5/56		

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2009-244611 (P2009-244611)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成21年10月23日 (2009.10.23)		信越化学工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2005-167709 (P2005-167709) の分割		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
原出願日	平成17年6月8日 (2005.6.8)	(74) 代理人	100079304
(31) 優先権主張番号	特願2004-174777 (P2004-174777)		弁理士 小島 隆司
(32) 優先日	平成16年6月11日 (2004.6.11)	(74) 代理人	100114513
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	福田 健一
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信 越化学工業株式会社シリコン電子材料技 術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性パーフルオロポリエーテル組成物及びその硬化物を用いたゲル製品

(57) 【要約】

【課題】 耐酸性に優れた硬化物を与える硬化性パーフルオロポリエーテル組成物及びその硬化物を含むゲル製品を提供する。

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に -C_aF_{2a}O- の繰り返し単位を含むパーフルオロポリエーテル構造を有する、重量平均分子量1万～10万である直鎖状フルオロポリエーテル化合物、

(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物、

(C) 補強性フィラー、

(D) ヒドロシリル化反応触媒、

(E) 1分子中に1個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する、ポリフルオロモノアルケニル化合物

を含有する硬化性パーフルオロポリエーテル組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に $-C_aF_{2a}O-$ (a は 1 ~ 6 の整数である。) の繰り返し単位を含むパーフルオロポリエーテル構造を有する、重量平均分子量 1 万 ~ 10 万である直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物、

(B) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有する下記 (B - 1) 及び (B - 2) から選ばれる有機ケイ素化合物、

(B - 1) 1 分子中に少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル置換基を有する環状のオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(B - 2) 1 分子中に少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル置換基を有し、ケイ素原子に結合した水素原子が全て $H-Si(CH_2)_gSi-$ (g は 1 ~ 3 の整数である。) 構造を構成する有機ケイ素化合物

(D) ヒドロシリル化反応触媒、

(E) 1 分子中に 1 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する、ポリフルオロモノアルケニル化合物
を含有し、ゲル状硬化物を与えることを特徴とする硬化性パーフルオロポリエーテル組成物。

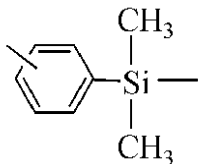
【請求項 2】

(E) 成分が、下記一般式 (2)



[式中、X' は $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 又は $-CO-NR^2-Y-$ (但し、Y は $-CH_2-$ 又は下記構造式 (Z') で示される基であり、p は独立に 0 又は 1 である。]

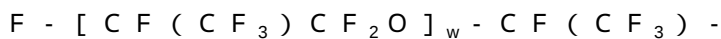
【化 1】



(Z)

(式中、o, m 又は p 位で示されるジメチルフェニルシリレン基である。)

Rf² は、下記一般式



(式中、w は 1 ~ 500 の整数で表される。)]

で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物である請求項 1 記載のパーフルオロポリエーテル組成物。

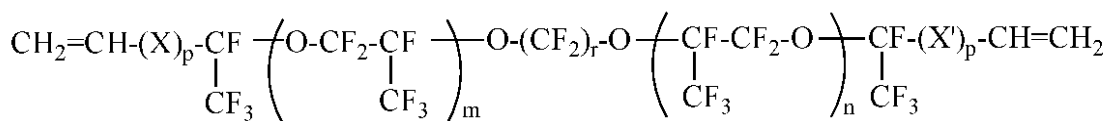
【請求項 3】

(A) 成分の $-C_aF_{2a}O-$ の繰り返し単位を含むパーフルオロポリエーテル構造が、 $(C_aF_{2a}O)_q$ で表され、q が 50 ~ 600 の整数である請求項 1 又は 2 記載の硬化性パーフルオロポリエーテル組成物。

【請求項 4】

(A) 成分が下記一般式 (1)

【化 2】



(1)

[式中、X は $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 又は $-Y-NR^1-CO-$ (但し、Y は $-CH_2-$ 又は下記構造式 (Z) で示される基であり、R¹ は水素原子、メチル基

10

20

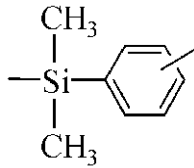
30

40

50

、フェニル基又はアリル基である。)である。 X' は $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 又は $-CO-NR^2-Y-$ (但し、 Y は $-CH_2-$ 又は下記構造式(Z')で示される基であり、 R^2 は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。)である。 p は独立に0又は1、 r は2~6の整数、 m 、 n はそれぞれ0~600の整数であり、更に m と n の和が50~600である。]

【化3】

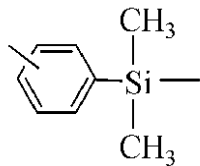


(Z)

10

(式中、 o 、 m 又は p 位で示されるジメチルフェニルシリレン基である。)

【化4】



(Z')

(o 、 m 又は p 位で示されるジメチルフェニルシリレン基)

で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物である請求項1乃至3のいずれか1項記載の硬化性パーフルオロポリエーテル組成物。

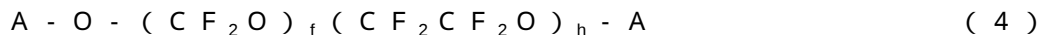
20

【請求項5】

前記パーフルオロポリエーテル組成物が、(F)成分として更に、下記一般式(3)



[式中、 A は式： $C_eF_{2e+1}-$ (e は1~3)で表される基であり、 d は1~500の整数である。]、及び、下記一般式(4)



(式中、 A は上記と同じであり、 f 及び h はそれぞれ1~300の整数である。)

で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の直鎖状ポリフルオロ化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のパーフルオロポリエーテル組成物。

30

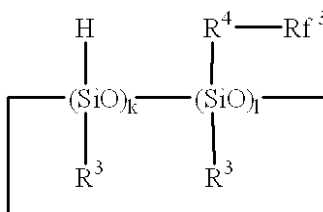
【請求項6】

パーフルオロポリエーテル組成物のフッ素含有率が60%以上である、請求項1乃至5のいずれか1項記載のパーフルオロポリエーテル組成物。

【請求項7】

(B-1)成分が、下記一般式(5)

【化5】



(5)

40

(式中、 Rf^3 は一価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基、 R^3 は炭素数1~20の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数2~20の二価炭化水素基であり、エーテル結合を含んでもよい。 k は2以上の整数、 l は1~6の整数、 $k+l=3~10$ の整数である。)で示される請求項1乃至6のいずれか1項記載のパーフルオロポリエーテル組成物。

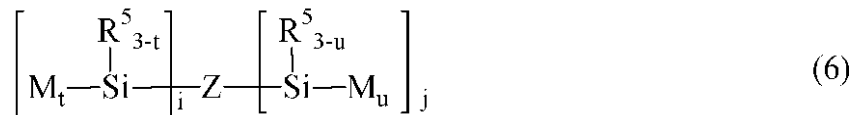
【請求項8】

$H-Si(CH_2)_gSi-$ (g は1~3の整数である。)構造を構成する(B-2)成

50

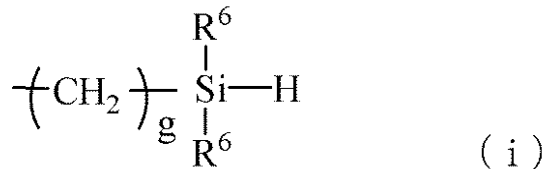
分の有機ケイ素化合物が、下記一般式 (6)

【化 6】



[式中、 i 及び j は 0 又は 1 であるが、 i と j は同時に 0 とはならない。 i , j のいずれか一方が 0、他方が 1 の場合、 Z は水素原子、 $-Q-M$ 又は $-Q-Rf^3$ であり (但し、 M は下記式 (i) で表される基であり、

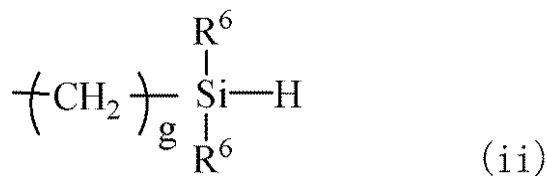
【化 7】



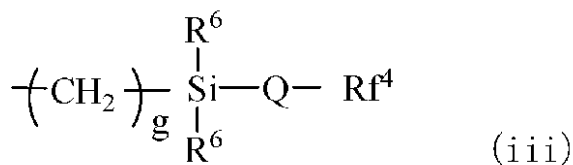
Q は炭素数 1 ~ 15 の二価の炭化水素基であり、エーテル結合を含んでいてもよい。 Rf^3 は上記したと同様の一価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基である。 R^6 は同一又は異種の炭素数 1 ~ 20 の一価炭化水素基である。 g は 1 ~ 3 の整数である。)、

i , j の双方が 1 の場合、 Z は $-Q-$ 、 $-Rf'-$ 又は $-Q-Rf'-Q-$ である。(但し、 M は下記式 (ii) 及び / 又は (iii) で表される基であり、

【化 8】



【化 9】



かつ 1 分子中に式 (ii) の基が少なくとも 2 個存在する。 Rf^4 は一価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基であり、 Q , g , R^6 は前記と同様である。 Rf' は二価のパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基である。)

R^5 は同一又は異種の炭素数 1 ~ 20 の一価炭化水素基である。 t は 1 , 2 又は 3、 u は 0 , 1 , 2 又は 3 である。]

で示される請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のパーフルオロポリエーテル組成物。

【請求項 9】

上記したパーフルオロポリエーテル組成物の硬化物が、23 におけるガソリンに対する飽和重量増加率が 6 % 以下であることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載のパーフルオロポリエーテル組成物。

【請求項 10】

上記したパーフルオロポリエーテル組成物の硬化物が、23 における濃硫酸 (98 %

10

20

30

40

50

）に対する浸漬重量増加率が８％以下であることを特徴とする、請求項１乃至９のいずれか１項記載のパーフルオロポリエーテル組成物。

【請求項１１】

請求項１乃至１０のいずれか１項記載の硬化性パーフルオロポリエーテル組成物の硬化物を含むことを特徴とするゲル製品。

【請求項１２】

請求項１乃至１０のいずれか１項記載の硬化性パーフルオロポリエーテル組成物の硬化物を含むことを特徴とする、自動車用、化学プラント用、インクジェットプリンタ用、半導体製造ライン用、分析・理化学機器用、医療機器用、航空機用又は燃料電池用材料であるゲル製品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐溶剤性、低温特性、耐湿性、低気体透過性等に優れ、特に耐酸性が改良されたゲル状硬化物を形成するパーフルオロポリエーテル組成物及びこれを硬化して得られるゲル製品に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物、１分子中に $\text{H}-\text{SiO}$ SiO 構造を少なくとも２個以上有する有機ケイ素化合物及びヒドロシリル化反応触媒からなる組成物から、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、撥水性、撥油性、耐候性等の性質がバランスよく優れた硬化物を得ることができることが提案されている（特許文献１参照）。

20

【０００３】

しかしながら、このようなパーフルオロポリエーテルゴム組成物は、殆どの用途においては、これで十分な性能を有しているものの、耐薬品性を要求される半導体製造装置用シール剤等の材料、エンジンオイル用に使用されるシール剤及びポッティング材、エンジンの排気系部品に使用されるシール剤及びポッティング材等の用途では、更に耐酸性が必要とされる場合がある。それ故、耐油性、耐薬品性、特に耐酸性に優れたパーフルオロポリエーテルゴム又はパーフルオロポリエーテルゲル組成物の出現が強く望まれていた。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特許第２９９０６４６号公報

【特許文献２】特開２０００－２４８１６６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、撥水性、撥油性、耐候性等に優れている上、特に耐酸性に優れたゲル状硬化物を与える硬化性パーフルオロポリエーテル系組成物並びにその硬化物を含むゲル製品を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、上記目的を達成し、特に耐酸性に優れたゲル状硬化物を与えるパーフルオロポリエーテル組成物を提供するためには、下記（Ａ），（Ｂ），（Ｄ），（Ｅ）成分を必須成分とし、しかも（Ａ）成分として重量平均分子量が１万～１０万の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物を使用することが必須であることを見出し、本発明に至った。

【０００７】

従って、本発明は、

50

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に $-C_aF_{2a}O-$ (aは1～6の整数である。)の繰り返し単位を含むパーフルオロポリエーテル構造を有する、重量平均分子量1万～10万である直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物、

(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する下記(B-1)及び(B-2)から選ばれる有機ケイ素化合物、

(B-1) 1分子中に少なくとも1個のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル置換基を有する環状のオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(B-2) 1分子中に少なくとも1個のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル置換基を有し、ケイ素原子に結合した水素原子が全て $H-Si(CH_3)_gSi-$ (gは1～3の整数である。)構造を構成する有機ケイ素化合物

(D) ヒドロシリル化反応触媒、

(E) 1分子中に1個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する、ポリフルオロモノアルケニル化合物

を含有し、ゲル状硬化物を与える硬化性パーフルオロポリエーテル組成物及びその硬化物を含むゲル製品を提供する。

【0008】

なお、本発明において、ゲル状硬化物、ゲルとは、JIS-A型硬度計又はタイプAデュロメータでは測定できず、JIS K2220 (又はASTM D-1403)で規定される針入度が1～200、特に10～150である硬化物である。

【発明の効果】

【0009】

本発明のパーフルオロポリエーテル組成物は、耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐溶剤性、低温特性、耐湿性、低気体透過性等に優れ、特に耐酸性が改良された硬化物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明に係る電子部品の要部縦断面図である(実施例3)。

【図2】本発明に係る電子部品の要部縦断面図である(実施例3)。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

〔(A)成分〕

本発明の(A)成分は、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造、好ましくは二価のパーフルオロアルキルエーテル構造を有する、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が1万～10万のものである。

【0012】

ここで、パーフルオロアルキルエーテル構造としては、 $-C_aF_{2a}O-$ (式中、各単位のaは独立に1～6の整数である。)の多数の繰り返し単位を含むもので、例えば下記一般式(7)で示されるものなどが挙げられる。



(式中、qは50～600、好ましくは50～400、より好ましくは50～200の整数である。)

【0013】

上記式(7)で示される繰り返し単位 $-C_aF_{2a}O-$ としては、例えば下記の単位等が挙げられる。なお、上記パーフルオロアルキルエーテル構造は、これらの繰り返し単位の1種単独で構成されていてもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0014】

- CF_2O -

- CF_2CF_2O -

10

20

30

40

50

- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$
- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$
- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$
- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$
- $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}-$

これらの中では、特に下記単位が好適である。

- $\text{CF}_2\text{O}-$
- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$
- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$
- $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$

10

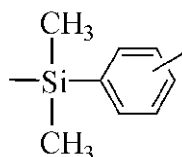
【0015】

この(A)成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物におけるアルケニル基としては、炭素数2～8、特に2～6で、かつ末端に $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 構造を有するものが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の末端に $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 構造を有する基、特にビニル基、アリル基等が好ましい。このアルケニル基は、直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物の主鎖の両端部に直接結合していてもよいし、二価の連結基、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}$
 $-\text{CO}-$ 〔但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は

【0016】

【化1】

20

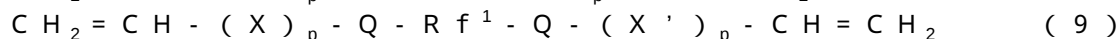
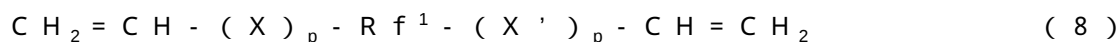


(Z)

(式中、o, m又はp位で示されるジメチルフェニルシリレン基である。)であり、Rは水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。〕等を介して結合していてもよい。アルケニル基は1分子中に少なくとも2個有する。

【0017】

(A)成分としては、下記一般式(8)又は(9)で表されるポリフルオロジアルケニル化合物を挙げることができる。

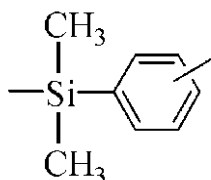


〔式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ (但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(Z)で示される基であり、 R^1 は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。)であり、 X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^2-\text{Y}'-$ (但し、 Y' は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(Z')で示される基であり、 R^2 は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基であり、 Rf^1 は二価のパーフルオロポリエーテル構造であり、上記式(7)、即ち $(\text{C}_a\text{F}_{2a}\text{O})_q$ で示されるものが好ましい。Qは炭素数1～15の二価の炭化水素基であり、エーテル結合を含んでいてもよく、具体的にはアルキレン基、エーテル結合を含んでいてもよいアルキレン基である。)〕、pは独立に0又は1である。〕

40

【0018】

【化2】



(Z)

50

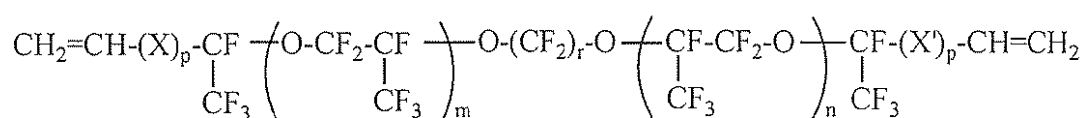
【化 3】



【 0 0 2 0 】

このような (A) 成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物としては、特に下記一般式 (1) で示されるものが好適である。

【化 4】



(1)

20

[式中、 X 、 X' 及び p は前記と同じであり、 r は 2 ～ 6 の整数、 m 、 n はそれぞれ 0 ～ 600 の整数であり、更に m と n の和が 50 ～ 600 である。]

【 0 0 2 2 】

上記式(1)の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物は、重量平均分子量が10,000~100,000、特に10,000~50,000であることが望ましい。分子量が10,000未満の場合は、ガソリンや各種溶剤に対する膨潤が大きくなる。特に、ガソリンに対する膨潤が6%を超え、耐ガソリン性が要求される部材としては特性を満足することができない。また、分子量が100,000を超える場合は、粘度が高く、作業性に劣るため、実用性がない。

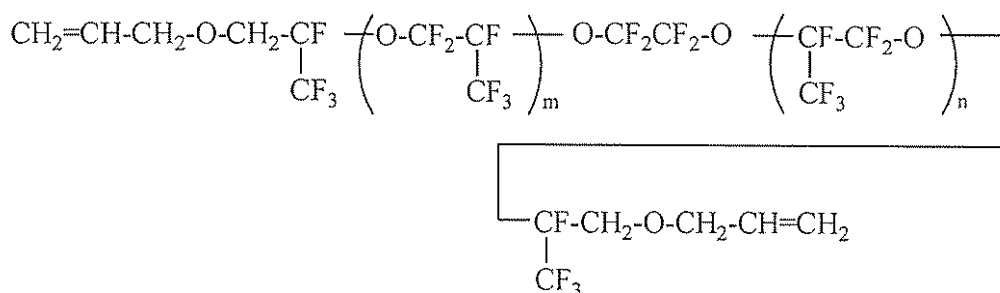
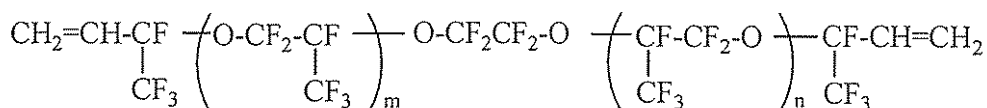
30

【 0 0 2 3 】

一般式(1)で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物の具体例としては、下記式で表されるものが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

【化 5】



40

【 0 0 2 5 】

50

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}-\text{CF} \left(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF} \right)_m \text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O} \left(\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O} \right)_n \\ | \quad \quad \quad | \quad || \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{CF}_3 \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CF}-\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \quad || \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{CF}_3 \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \end{array} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} \text{CF} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \end{array} \left(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \end{array} \right)_m \text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O} \left(\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \end{array} \right)_n \\ \\ \text{CF}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$$

20

【 0 0 2 6 】

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}\left(\text{O}-\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}_2}-\text{CF}}\right)_m\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\left(\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{CF}_2-\text{O}\right)_n-$$

$$\begin{array}{c} \text{CF}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ | \quad || \quad | \\ \text{CF}_3 \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{CF}_3 \left(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_3 \right)_m \text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O} \left(\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{O} \right)_n$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3 \left(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3) \right)_m \text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O} \left(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O} \right)_n$$

$$\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$$

【 0 0 3 0 】

このような (B - 1) としては、特に下記一般式 (5) で示されるものが好ましい。

【 0 0 3 1 】

【 化 8 】



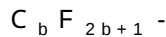
10

(式中、 Rf^3 は一価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基、 R^3 は炭素数 1 ~ 20 の一価炭化水素基、 R^4 は炭素数 2 ~ 20 の二価炭化水素基であり、エーテル結合を含んでもよい。 k は 2 以上の整数、 l は 1 ~ 6 の整数、 $k + l = 3 \sim 10$ の整数である。)

【 0 0 3 2 】

Rf^3 の一価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基としては、下記一般式で示される基を例示することができる。

一価のパーフルオロアルキル基：



(但し、 b は 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 10 の整数である。)

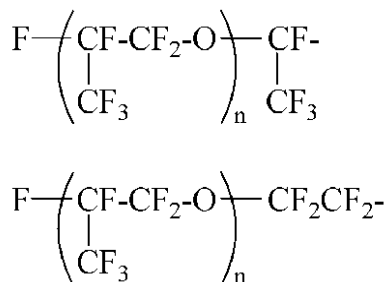
20

【 0 0 3 3 】

一価のパーフルオロオキシアルキル基：

【 0 0 3 4 】

【 化 9 】



30

(式中、 n は 2 ~ 200、好ましくは 2 ~ 100 の整数である。)

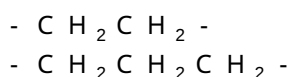
【 0 0 3 5 】

ここで R^3 は炭素数 1 ~ 20 の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基などが挙げられるが、脂肪族不飽和結合を有さないものが好ましい。

40

【 0 0 3 6 】

また、 R^4 は炭素数 2 ~ 20 の二価炭化水素基であり、エーテル結合を含んでもよい二価の連結基である。かかる連結基としては、アルキレン基、アリーレン基やこれらの組み合わせでも、あるいはこれらにエーテル結合酸素原子やアミド結合、カルボニル結合等を介在するものであってもよく、炭素原子数 2 ~ 12 のものが好ましく、下記の基等が挙げられる。



50

- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{Ph})-\text{CO}-$
(但し、Phはフェニル基である。)
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$

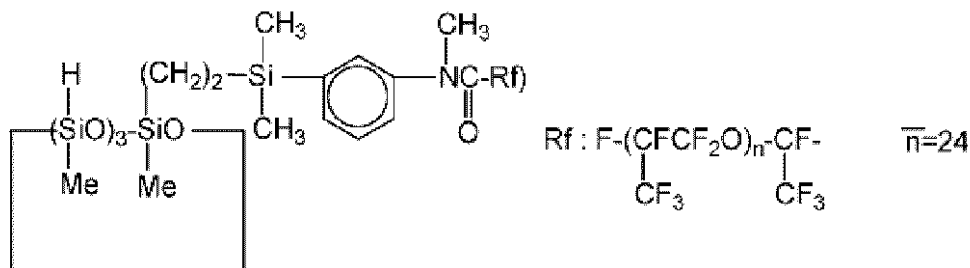
【 0 0 3 7 】

このような1分子中に少なくとも1個のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル置換基を有する(B-1)成分としては、例えば下記の化合物が挙げられる。なお、これらの化合物は、1種単独でも2種以上併用して用いてもよいし、後述する(B-2)成分と併用して用いてもよい。また、下記式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

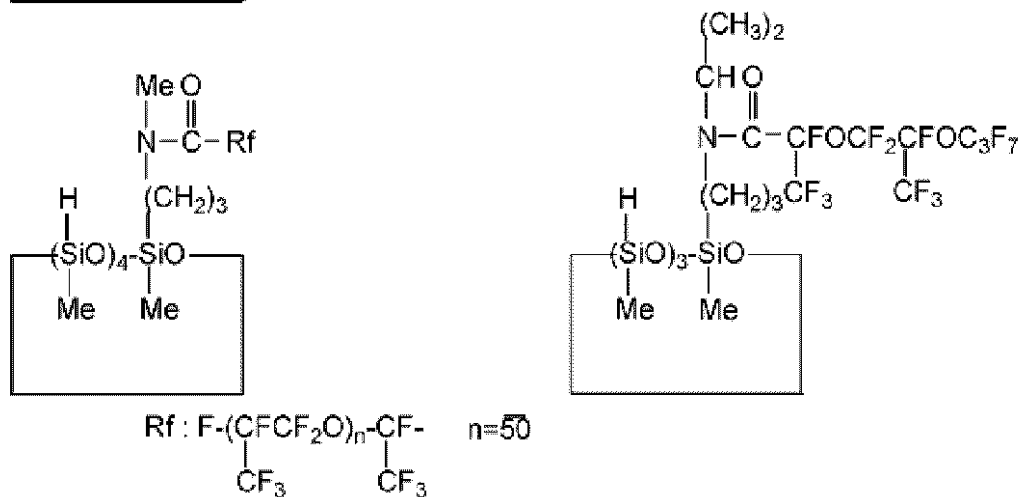
10

【 0 0 3 8 】

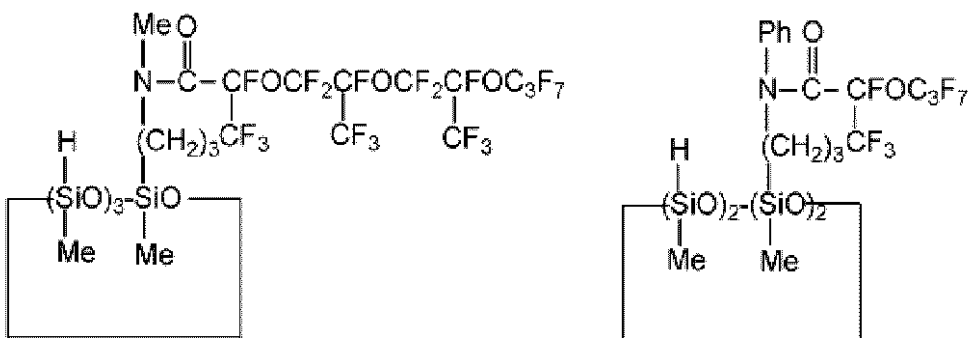
【 化 1 0 】



20



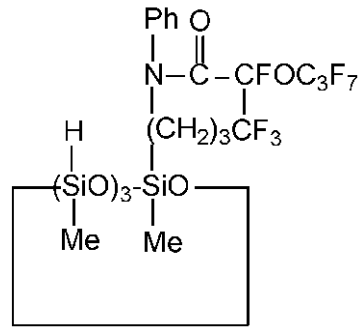
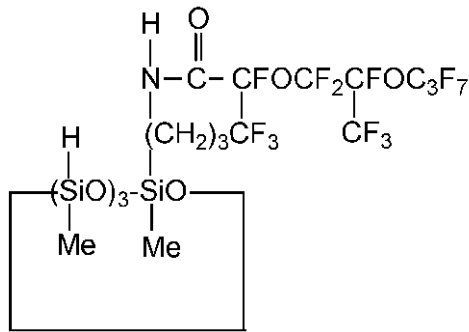
30



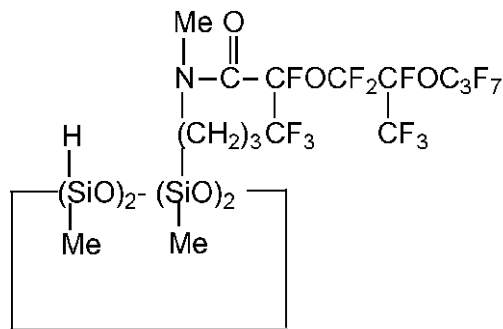
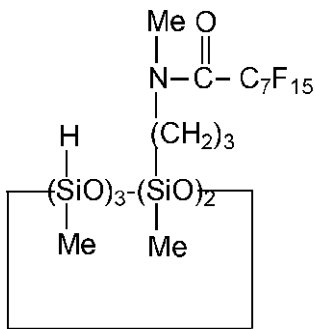
40

【 0 0 3 9 】

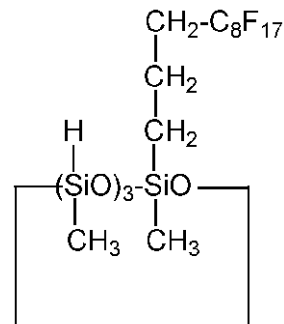
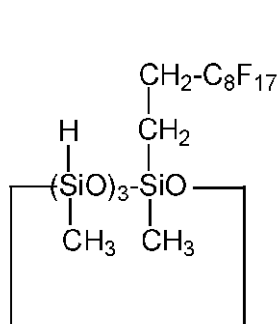
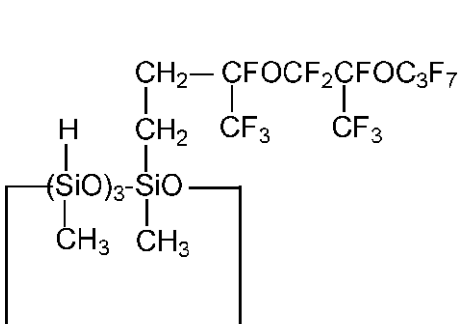
【化 1 1】



10



20



30

【0 0 4 0】

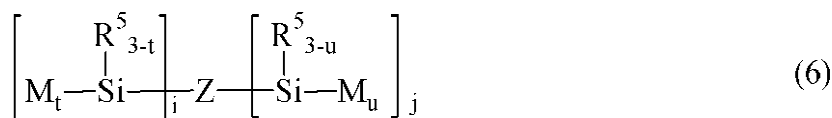
また (B) 成分としては、(B - 2) 1 分子中に少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル置換基を有し、ケイ素原子に結合した水素原子が全て $\text{H} - \text{Si}(\text{CH}_2)_g\text{Si} -$ (g は 1 ~ 3 の整数である。) 構造を構成する有機ケイ素化合物が好ましい。

【0 0 4 1】

このような (B - 2) 成分としては、特に下記一般式 (6) で示されるものが好ましい。

【0 0 4 2】

【化 1 2】

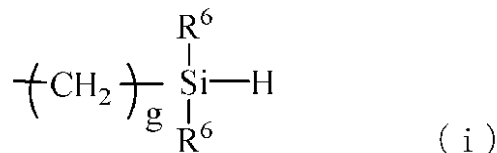


[式中、i 及び j は 0 又は 1 であるが、i と j は同時に 0 とはならない。i, j のいずれか一方が 0、他方が 1 の場合、Z は水素原子、- Q - M 又は - Q - R f³ である。(但し、M は下記式 (i) で表される基であり、

【0 0 4 3】

40

【化 1 3】



Q は炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基、アリーレン基、これらが結合した基等の二価の炭化水素基であり、エーテル結合を含んでもよい。R f³ は上記したと同様の一価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基で、g は 1 ~ 3 の整数である。

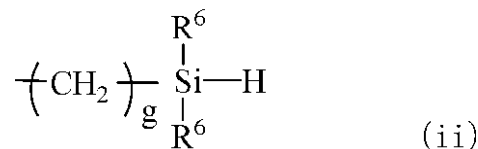
10

【0044】

i, j の双方が 1 の場合、Z は - Q -, - R f' -, 又は - Q - R f' - Q - である。(但し、M は下記式 (ii) 及び / 又は (iii) で表される基であり、かつ 1 分子中に式 (ii) の基が少なくとも 2 個存在する。

【0045】

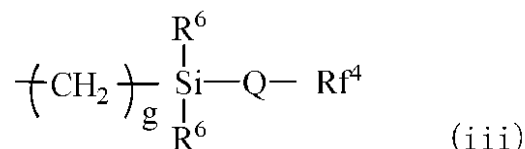
【化 1 4】



20

【0046】

【化 1 5】



30

ここで、R f⁴ は一価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基であり、R f³ と同様の基が挙げられる。Q, g, R⁶ は前記と同様である。R f' は二価のパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基である。)、R⁵ 及び R⁶ は同一又は異種の炭素数 1 ~ 20 の一価炭化水素基であり、R³ と同様のものが例示される。t は 1, 2 又は 3、u は 0, 1, 2 又は 3 である。]

【0047】

R f' の二価のパーフルオロアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基としては、下記一般式で示される基を例示することができる。

【0048】

二価のパーフルオロアルキレン基：

40

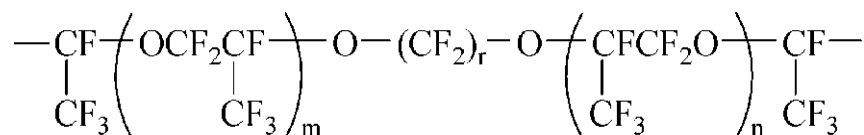


(但し、c は 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 10 の整数である。)

【0049】

二価のパーフルオロオキシアルキレン基：

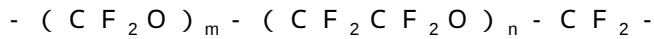
【化 1 6】



50

(但し、 $m + n$ は 1 ~ 200 の整数、 r は 2 ~ 6 の整数である。)

【0050】



(但し、 m, n はそれぞれ 1 ~ 50 の整数である。)

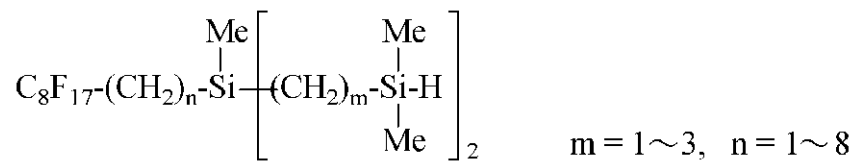
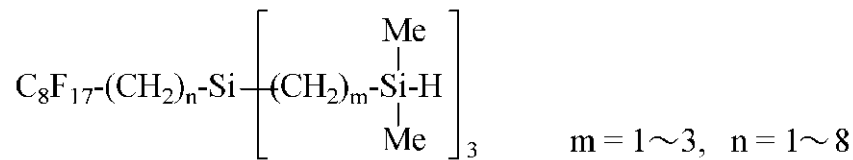
【0051】

このようなフッ素含有基を有する (B - 2) 成分としては、例えば下記の化合物が挙げられる。なお、これらの化合物は、1 種単独でも 2 種以上併用して用いてもよいし、前述した (B - 1) 成分と併用して用いてもよい。また、下記式において、Me はメチル基、Ph はフェニル基を示す。

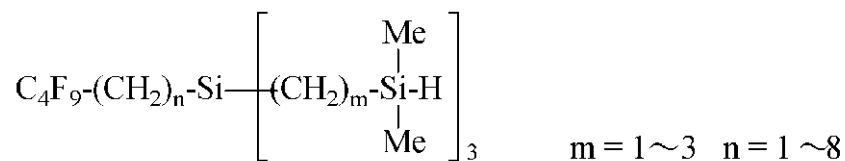
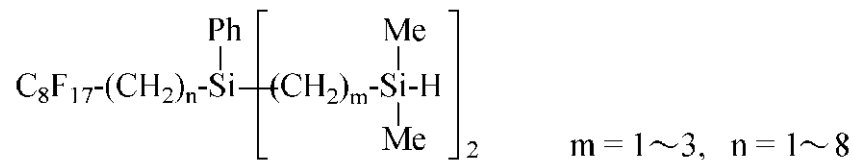
【0052】

10

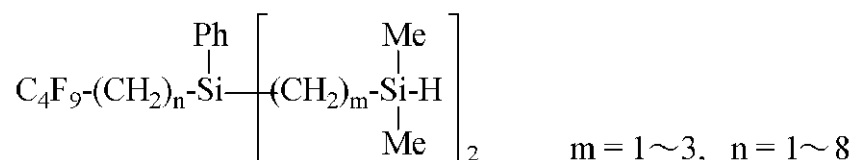
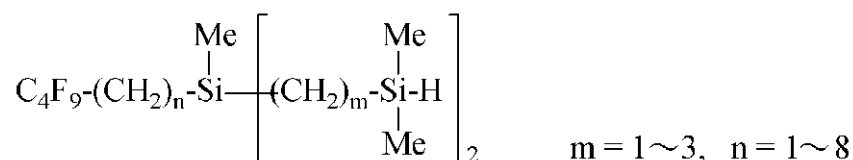
【化17】



20



30



40

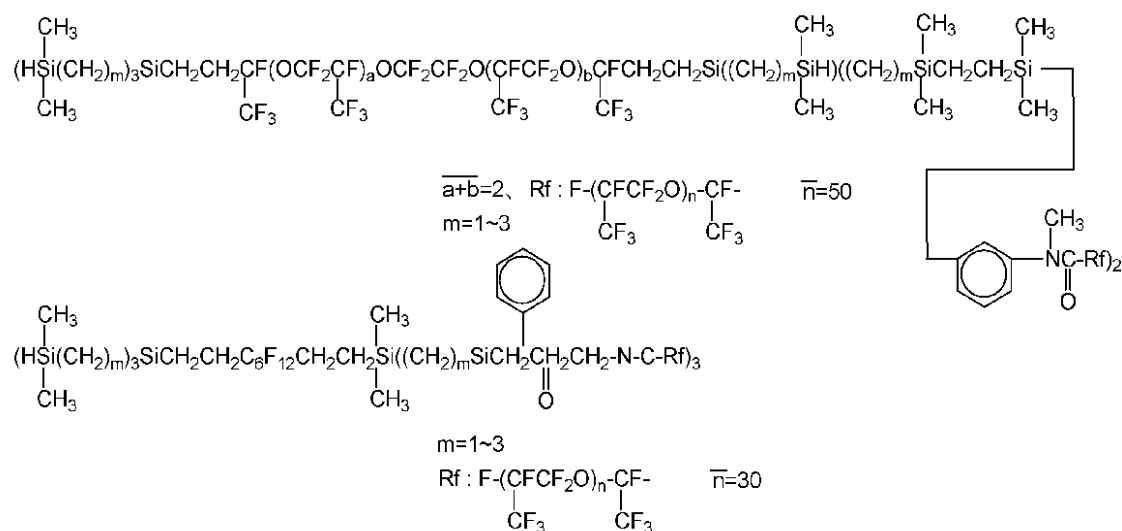
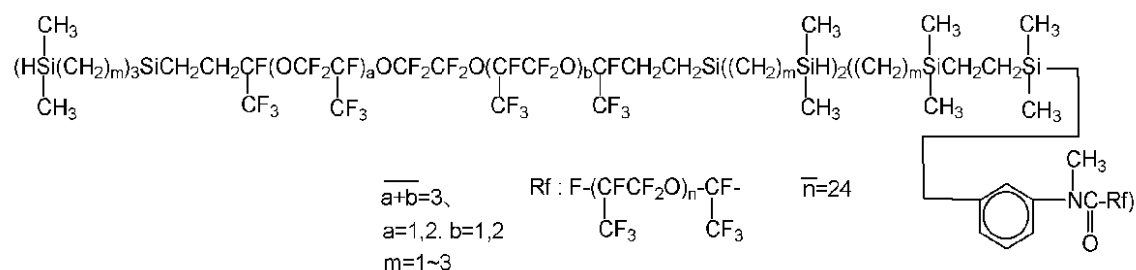
【0053】

$$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{H}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_m \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right]_3 - \text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ (\text{CH}_2)_m-\text{Si}-\text{H} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right]_3$$
$$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{H}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_m \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right]_3$$

$$\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\left(\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3) \right)_x-\text{O}-(\text{CF}_2)_r-\text{O}-\left(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O} \right)_y-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$$

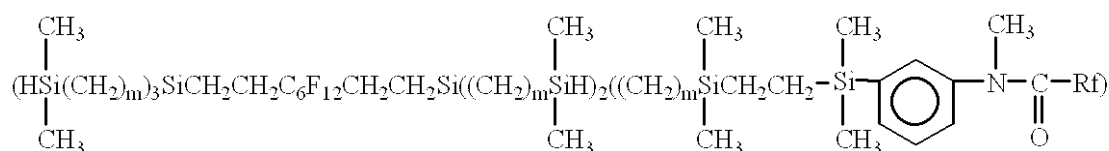
$$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ (\text{CH}_2)_m-\text{Si}-\text{H} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right]_3$$
$$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{H}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_m \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right]_3 - \text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m (\text{CF}_2\text{O})_n \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \end{array} -(\text{CH}_2)_3-\text{Si} \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ (\text{CH}_2)_m-\text{Si}-\text{H} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right]_3$$

【化 1 9】

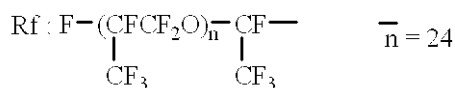


50

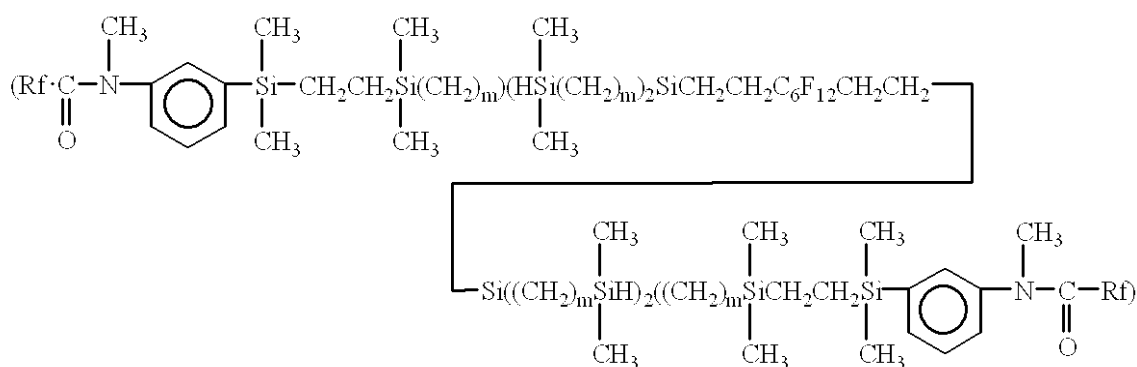
【化 2 0】



$$m = 1 \sim 3$$

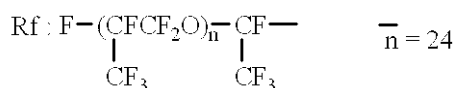


10



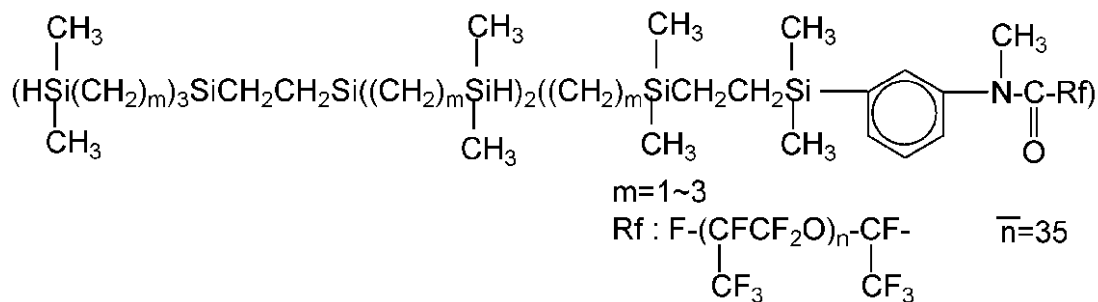
20

$$m = 1 \sim 3$$

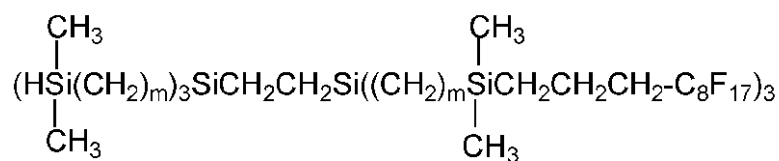


【 0 0 5 6 】

【化 2 1】



30



40

$$m = 1 \sim 3$$

【 0 0 5 7 】

上記 (B) 成分の配合量は、(A) 成分及び後述の (E) 成分を硬化する有効量であり、特に本発明の上記 (A) 成分及び (E) 成分が有するアルケニル基の合計の 1 モルに対し、(B) 成分のヒドロシリル基 (Si-H) が好ましくは 0.2 ~ 2 モル、より好ましくは 0.5 ~ 1.3 モルとなる量である。ヒドロシリル基 (Si-H) が少なすぎると、

50

架橋度合が不十分となる結果、硬化物が得られない場合があり、また、多すぎると硬化時に発泡してしまう場合がある。

【 0 0 5 8 】

[(C) 成分]

本発明の (C) 成分である補強性フィラーは、硬化性パーフルオロポリエーテルゴム組成物において、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性あるいは難燃性を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率を低下させたり、ガス透過率を低下させる目的で添加されるが、主な目的は、機械的強度の向上である。

【 0 0 5 9 】

(C) 成分として使用する補強性フィラーとしては、ヒュームドシリカ、湿式シリカ、粉砕シリカ、炭酸カルシウム、珪藻土、カーボンブラック、アルミナ以外の各種金属酸化物粉末等を挙げることができ、また、これらを各種表面処理剤で処理したものであってもよい。この中で、機械的強度の向上の点から、特にヒュームドシリカが好ましく、更に、分散性の向上の点から、ヒュームドシリカをシラン系表面処理剤で処理したものが好ましい。

10

【 0 0 6 0 】

かかるヒュームドシリカと呼ばれている乾式法シリカの疎水化処理剤として、加水分解性基を有するケイ素化合物であるジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等のオルガノクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン化合物及びヘキサメチルシクロトリシラザン等の環状シラザン等が好ましい。中でも、オルガノクロロシランで表面

20

【 0 0 6 1 】

また、疎水化処理されたシリカの比表面積は、機械的特性を向上させるため $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上とする必要がある。更には、組成物へのシリカ配合時の増粘が大きくなり配合が困難となるため $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下とする必要がある。

【 0 0 6 2 】

この疎水化処理するため、表面処理剤を使用してシリカ表面を処理したシリカ微粉末は予め粉体の状態で直接処理されたものがよく、通常処理方法としては一般周知の技術を採用することができ、例えば、常圧で密閉された機械混練り装置に、あるいは流動層に上記未処理のシリカ微粉末と処理剤を入れ、必要に応じて不活性ガス存在下において室温あるいは熱処理にて混合処理され、場合により触媒及び加水分解を促進するための水を使用してもよく、混練り後乾燥することにより調製することができる。処理剤の配合量は、その処理剤の被覆面積から計算される量以上であればよい。

30

【 0 0 6 3 】

更には、シリカ系充填剤の嵩密度が $30 \sim 80 \text{ g} / \text{l}$ であることが好ましい。シリカ系充填剤の嵩密度が $30 \text{ g} / \text{l}$ 未満では、組成物の粘度が増大するために配合が困難となり好ましくなく、 $80 \text{ g} / \text{l}$ を超えると十分な補強効果が付与されないので好ましくない。

【 0 0 6 4 】

補強性フィラーの添加量としては、(A) 成分 100 質量部に対して、 $1 \sim 200$ 質量部が好ましい。特に、機械的特性の安定の点から $1 \sim 60$ 質量部が好ましい。 1 質量部未満では少なすぎて組成物の均一分散性が認められず、また 200 質量部より多くすると粘度の上昇が大きく、配合が難しい。

40

【 0 0 6 5 】

また、(C) 成分は硬化性パーフルオロポリエーテルゲル組成物の補強及びチキソ付与等の目的で、添加剤として使用することは可能である。硬化性パーフルオロポリエーテルゲル組成物に対する (C) 成分の添加量としては、(A) , (B) 及び (E) 成分 100 質量部に対して、 $0 \sim 20$ 質量部が好ましい。特に、ゲル硬化物としての特性上の点から $0 \sim 10$ 質量部が好ましい。 20 質量部より多くするとゲルとしての弾性特性が得られない。

【 0 0 6 6 】

50

〔（Ｄ）成分〕

本発明の（Ｄ）成分は、ヒドロシリル化反応触媒である。ヒドロシリル化反応触媒は、（Ａ）成分及び（Ｅ）成分中のアルケニル基と、（Ｂ）成分中のヒドロシリル基との付加反応を促進する触媒である。このヒドロシリル化反応触媒は、一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手し易い白金又は白金化合物がよく用いられる。

【００６７】

白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、シリカ、アルミナ、カーボン等を担持した金属白金等を挙げることができる。白金化合物以外の白金族金属触媒として、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えば $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 等を例示することができる。

10

【００６８】

ヒドロシリル化反応触媒の配合量は、触媒量とすることができるが、通常（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）及び（Ｅ）成分の合計量１００質量部に対して０．１～１００ppm（白金換算）の割合で配合することが好ましい。

【００６９】

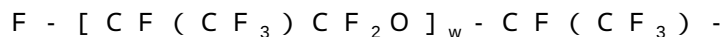
〔（Ｅ）成分〕

（Ｅ）成分は、１分子中に１個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する、ポリフルオロモノアルケニル化合物である。特に、下記式（２）のポリフルオロモノアルケニル化合物が好ましい。

20



〔式中、 X' 及び p は上記と同じであり、 Rf^2 は、下記一般式で示される。〕



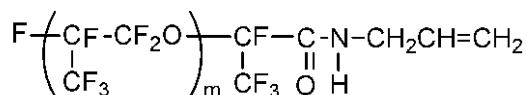
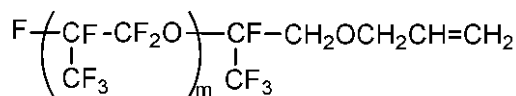
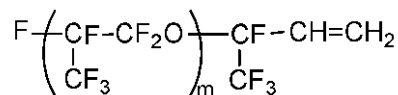
〔式中、 w は１～５００の整数で表される。〕〕

【００７０】

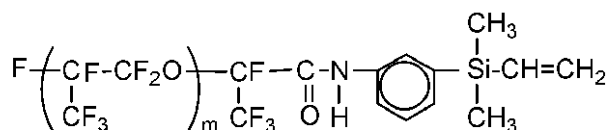
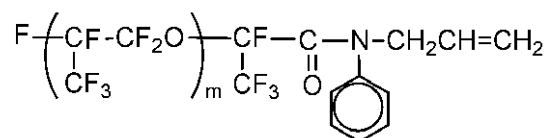
上記一般式（２）で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物の具体例としては、例えば、下記のもの挙げられる。

【００７１】

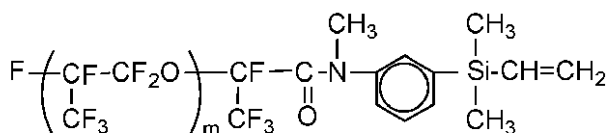
【化 2 2】



10



20

(ここで、 $m = 1 \sim 500$ である。)

【0072】

上記式(2)のポリフルオロモノアルケニル化合物の配合量は、硬化性パーフルオロポリエーテルゲル組成物において、上記(A)成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物100質量部に対して1~300質量部、好ましくは50~250質量部である。

30

【0073】

[(F)成分]

本発明のパーフルオロポリエーテル系ゴム及びゲル組成物が、(F)成分として $-\text{C}_a\text{F}_{2a}\text{O}-$ の繰り返し(aは上記と同様)単位を含むパーフルオロポリエーテル構造を有する、アルケニル基を含有しない無官能フッ素ポリマーを更に含有することができる。この無官能フッ素ポリマーは、特に直鎖状のものが好ましい。

【0074】

(F)成分である直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物は、該成分を配合することにより、物性等を損なうことなく、耐薬品性、耐溶剤性、低温特性に優れた組成物を与える。特に、パーフルオロポリエーテル系ゴム組成物及びゲル組成物に配合した場合には、ガラス転移温度を下げるなど低温特性に優れた特性を付与することができる。

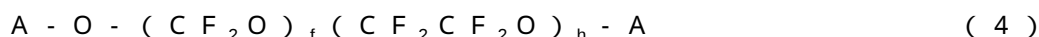
40

【0075】

(F)成分としては、下記一般式(3)、(4)で表される化合物からなる群から選ばれる直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物が好ましく用いられる。



(式中、Aは式： $\text{C}_e\text{F}_{2e+1}-$ (eは1~3)で表される基であり、dは1~500の整数である。)

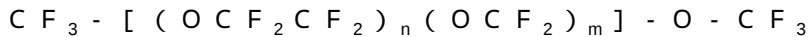
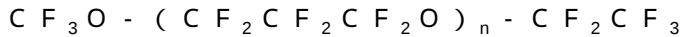


50

(式中、Aは上記と同じであり、f及びhはそれぞれ1～300の整数である。)

【0076】

該(F)成分の具体例としては、例えば、下記のもの挙げられる。



($m + n = 1 \sim 200$ 、 $m = 1 \sim 200$ 、 $n = 1 \sim 200$)

【0077】

(F)成分の配合量は、パーフルオロポリエーテル系ゲル組成物においては、前記(A)成分及び(E)成分(パーフルオロポリエーテル化合物とポリフルオロモノアルケニル化合物との合計量)100質量部に対して20～100質量部の割合であることが好ましい。(F)成分は、1種単独でも2種以上を併用してもよい。

10

【0078】

[その他の成分]

本組成物においては、上記の(A)～(F)成分以外にも、各種配合剤を添加することは任意である。ヒドロシリル化反応触媒の制御剤として、例えば1-エチニル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノールなどのアセチレンアルコールや、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等、あるいはポリメチルビニルシロキサン環式化合物、有機リン化合物等が挙げられ、その添加により硬化反応性と保存安定性を適度に保つことができる。

20

【0079】

無機質充填剤として、例えば酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、カーボンブラック等が挙げられ、その添加により本組成物から得られる硬化物の硬さ・機械的強度を調整することができる。中空無機質充填剤又はゴム質の球状充填剤も添加できる。

【0080】

また、接着性を付与するためにエポキシ基、アルコキシ基等を含有する、公知の接着性付与剤を添加することもできる。これらの配合成分の使用量は、得られる組成物の特性及び硬化物の物性を損なわない限りにおいて任意である。

30

【0081】

[硬化物]

本発明のパーフルオロポリエーテルゲル組成物は、上記した組成物を硬化させることにより、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、撥水性、撥油性、耐候性等に優れている上、特に耐酸性が良好な硬化物を形成させることができ、各種の用途に使用することができる。

【0082】

また、硬化性パーフルオロポリエーテルゲル硬化物は、(A)成分100質量部に対して、(E)成分が1～300質量部、(B)成分が(A)成分及び(E)成分が有するアルケニル基の合計のモル数1に対して(B)成分のヒドロシリル基が0.2～2.0モルとなる量、(D)成分が(A)、(B)、(E)成分の合計量に対して白金換算で0.1～100ppmを硬化させることにより形成させることができる。更には、ガラス転移温度低下の目的で(F)成分20～100質量部を添加することは任意である。

40

【0083】

ゲル硬化物の形成は、適当な型内に上記した組成物を注入して硬化を行ったり、組成物を適当な基板上にコーティングした後に硬化を行う、あるいは貼り合わせ等により従来公知の方法により行われる。硬化は、通常60～150の温度で30～180分程度の加熱処理によって容易に行うことができる。

【0084】

このようにして得られたゲル硬化物は、JIS K2220(又はASTM D-1403)稠度試験法(1/4コーン使用)で規定される針入度が1～200、特に10～1

50

50であり、ガラス転移温度が-60以下であり、23におけるガソリン飽和膨潤率が6%以下のゲル材料である。

【0085】

本発明のゲル硬化物を用いたゲル製品は、自動車用、化学プラント用、インクジェットプリンタ用、半導体製造ライン用、分析・理化学機器用、医療機器用、航空機用、燃料電池用等部材として、使用することができる。

【0086】

更に詳述すると、本発明の組成物の硬化物を含むゲル製品は、自動車用ゴム部品、化学プラント用ゴム部品、インクジェットプリンタ用ゴム部品、半導体用製造ライン用ゴム部品、分析・理化学機器用ゴム部品、医療機器用ゴム部品、航空機用ゴム部品、その他、テント膜材料、シーラント、成形部品、押出部品、被覆材、複写機ロール材料、電気電子用防湿コーティング材、センサー用ポッティング剤、燃料電池用シール材、積層ゴム布等を挙げることができる。

10

【0087】

自動車用ゴム部品としては、フューエル・レギュレータ用ダイヤフラム、パルセーションダンパ用ダイヤフラム、オイルプレッシャースイッチ用ダイヤフラム、EGR用ダイヤフラム等のダイヤフラム類、キャニスタ用バルブ、パワーコントロール用バルブ等のバルブ類、クイックコネクター用のO-リング、インクジェット用O-リング等のO-リング類、オイルシール、シリンダヘッド用ガスケット等のシール材等が挙げられる。

20

【0088】

化学プラント用ゴム部品としては、ポンプ用ダイヤフラム、バルブ類、O-リング類、パッキン類、オイルシール、ガスケット等が挙げられる。

【0089】

インクジェットプリンタ用ゴム部品、半導体用製造ライン用ゴム部品としては、ダイヤフラム、弁、O-リング、パッキン、ガスケット等が挙げられる。

【0090】

分析・理化学機器用ゴム部品、医療機器用ゴム部品としては、ポンプ用ダイヤフラム、O-リング、パッキン、バルブ、ジョイント等が挙げられる。

【0091】

航空機用ゴム部品としては、航空機用エンジンオイル、ジェット燃料、ハイドローリックオイル、スカイドロール等の流体配管用O-リング、フェースシール、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、バルブ等が挙げられる。燃料電池用ゴム部品としては電極間のシール材をはじめとして水素、空気及び冷却水配管のO-リング、フェースシール、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、バルブ等が挙げられる。

30

【0092】

電気電子用防湿コーティング材、センサー用ポッティング剤としては、ガス圧センサー、液圧センサー、温度センサー、湿度センサー、回転センサー、Gセンサー、タイミングセンサー、エアフローメーター、電子回路、半導体モジュール、各種コントロールユニット等が挙げられる。

【0093】

また、本発明の組成物の硬化物をポッティング、コーティング等する場合、基材との密着性あるいは接着性を向上させるために公知のプライマーを併用することが有用である。プライマーにより、基材界面からの薬品及び溶剤の浸入を防止することができ、部品全体の耐酸性、耐薬品性及び耐溶剤性を向上することができる。

40

【0094】

プライマーとしては、シランカップリング剤を主体とするシラン系プライマー、オルガノハイドロジェンポリシロキサンを主体とするプライマー、合成ゴムを主成分とするプライマーや、アクリル樹脂を主成分とするプライマー、ウレタン樹脂を主成分とするプライマー、エポキシ樹脂を主成分とするプライマー等が使用できる。

【0095】

50

また、本発明の組成物の硬化物は、ガソリンに対する飽和重量増加率（23）が6%以下であることが好ましい。6%を超える場合は膨潤により電気電子部品の誤作動を起こしたり、シール部からの漏れ等が起きる可能性があり、硬化物本来の性能を維持できなくなるおそれが生じる。

【0096】

更に、本発明の組成物の硬化物は、濃硫酸（98%）に対する重量増加率（23）が8%以下であることが好ましい。重量増加率（23）が8%を超える場合は、シール部からの漏れや、保護された基材や電気電子部品の腐食が早期に発生する。

【実施例】

【0097】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記式中、Meはメチル基を表す。

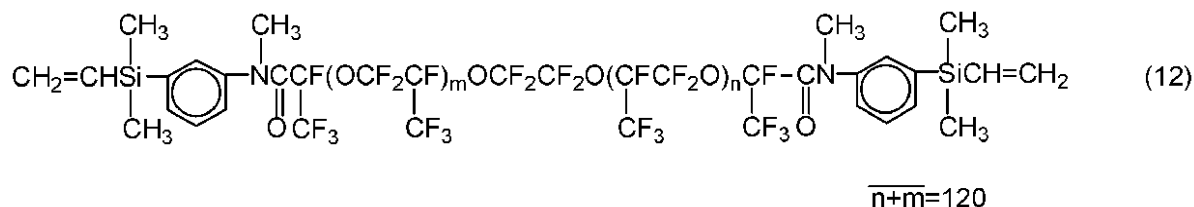
【0098】

[実施例1]

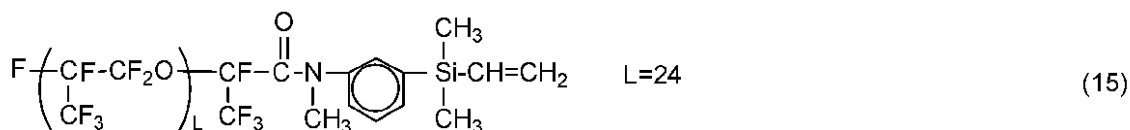
式（12）で示されるポリマー65質量部と下記式（15）で示されるポリマー（粘度650cSt）10質量部に、式（16）で示されるポリマー25質量部、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.15質量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のエタノール溶液（白金金属濃度3.0質量%）0.015質量部、下記式（17）で示される化合物14.2質量部を加え、混合して組成物を調製した。

【0099】

【化23】

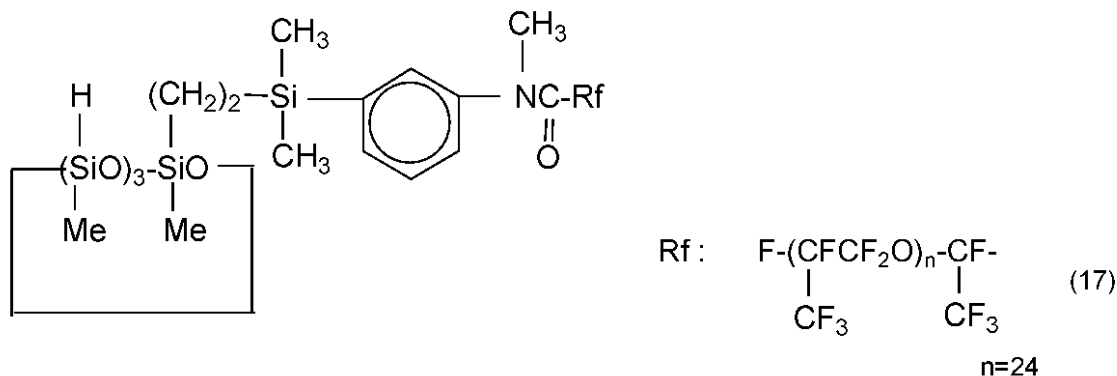


【化24】



【0100】

【化25】



【0101】

更に、この組成物を150℃で1時間加熱してゲル状物（ゲルA）を作製した。このゲ

10

20

30

40

50

ルの針入度 (ASTM D - 1403 1 / 4 コーン) を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

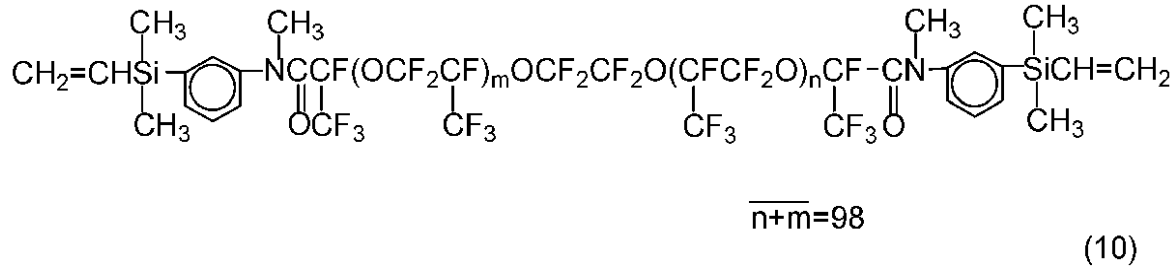
【0102】

[実施例 2]

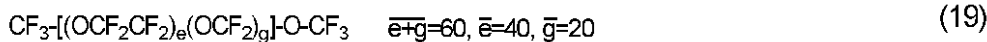
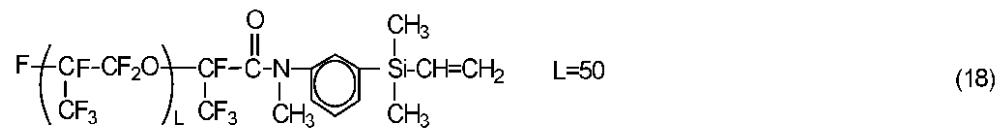
式 (10) で示されるポリマー 45 質量部と下記式 (18) で示されるポリマー (粘度 1000 cSt) 22 質量部に、式 (19) で示されるポリマー 33 質量部、エチルシクロヘキサノールの 50% トルエン溶液 0.15 質量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のエタノール溶液 (白金金属濃度 3.0 質量%) 0.015 質量部、下記式 (20) で示される化合物 8.5 質量部を加え、混合して組成物を調製した。

【0103】

【化 26】

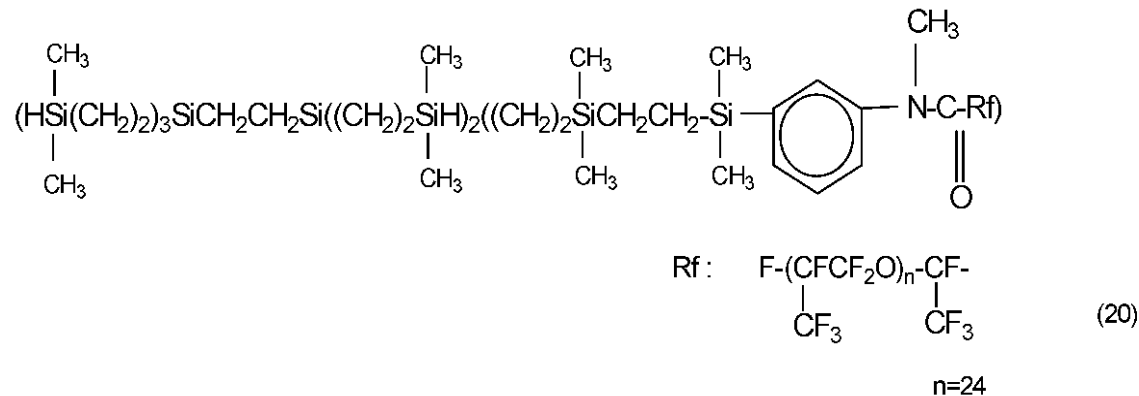


【化 27】



【0104】

【化 28】



更に、この組成物を 150 で 1 時間加熱してゲル状物 (ゲル B) を作製した。このゲルの針入度 (ASTM D - 1403 1 / 4 コーン) を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【0105】

[比較例 1]

式 (14) で示されるポリマー 35 質量部と式 (15) で示されるポリマー (粘度 1000 cSt) 40 質量部に、式 (16) で示されるポリマー 25 質量部、エチルシクロヘキサノールの 50% トルエン溶液 0.15 質量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のエタノール溶液 (白金金属濃度 3.0 質量%) 0.015 質量部、下記式 (21) で示される化合物 13.5 質量部を加え、混合して組成物を調製した。

【化 2 9】



【化 3 0】



更に、この組成物を 150 で 1 時間加熱してゲル状物（ゲル C）を作製した。このゲルの針入度（ASTM D - 1403 1 / 4 コーン）を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

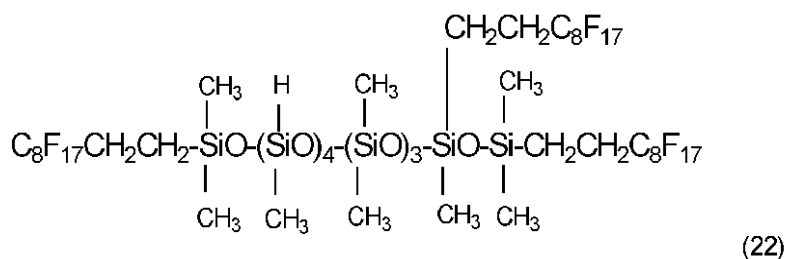
【 0 1 0 8 】

[比較例 2]

式(10)で示されるポリマー40質量部と式(15)で示されるポリマー(粘度1000cSt)35質量部に、式(16)で示されるポリマー25質量部、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.15質量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のエタノール溶液(白金金属濃度3.0質量%)0.015質量部、下記式(22)で示される化合物8.1質量部を加え、混合して組成物を調製した。

【 0 1 0 9 】

【化 3 1】



40

【 0 1 1 0 】

更に、この組成物を 150 で 1 時間加熱してゲル状物（ゲル D）を作製した。このゲルの針入度（ASTM D - 1403 1 / 4 コーン）を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 1 】

ガソリン浸漬試験（ゲル状物）

30φ×15mmのガラス容器に実施例及び比較例の組成物を秤取し、硬化させたサンプルを、ガソリン中に浸漬して飽和膨潤時の重量変化率を測定した。

【 0 1 1 2 】

耐酸試験（重量変化）（ゲル状物）

8 φ × 90 mm の試験管内に実施例及び比較例の組成物を、試験管の底面から 30 mm の高さになるまで挿入した後硬化してサンプルを作製し、所定の濃度の酸性溶液に 23 にて 3 日間浸漬し、浸漬前と後の重量変化率を測定した。試験結果を表 2 に示す。

【0113】

耐酸試験（物性変化）（ゲル状物）

8 φ × 90 mm の試験管内に実施例及び比較例の組成物を、試験管の底面から 30 mm の高さになるまで挿入した後硬化してサンプルを作製し、所定の濃硫酸溶液に 23 にて 3 日間浸漬し、浸漬前後の針入度の変化を測定した。試験結果を表 2 に示す。

【0114】

耐酸試験（外観）（ゲル状物）

上記の耐酸試験において、濃硫酸溶液に 23 にて 3 日間浸漬した後のサンプル外観を下記の基準で評価した。

- 変化無し
- 変化小（微濁）
- × 変化大（白濁）
- × × 溶解

【0115】

【表 1】

		ゲルA	ゲルB	ゲルC	ゲルD	ゲルE	ゲルF
針入度	初期	40	72	45	68	65	65
	濃硫酸浸漬後	38	69	58	60	溶解	溶解
ガソリン重量変化率（％）		2	2	6	3	10	300
耐酸性／ 重量変化率 （％）	濃塩酸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1
	濃硝酸	0.1	0.1	0.1	0.1	溶解	0.3
	濃硫酸	4.2	4.8	10.3	18.5	溶解	溶解
濃硫酸浸漬後／外観		○	○	×	△	××	××

注）針入度試験において、ゲル E 及びゲル F は濃硫酸浸漬により溶解してしまい、物性測定不能であった。

【0116】

ゲル E：FE57（信越化学工業（株）製、商品名）トリフルオロプロピル基含有シリコーンをベースとしたフルオロシリコーンゲル

ゲル F：KE1052（信越化学工業（株）製、商品名）ジメチルシリコーンをベースとしたシリコーンゲル

【0117】

〔実施例 3〕

耐酸試験（実機）

実施例 1，2 及び比較例 1，2 で得られたゲル A～D を用いて、下記図 1 及び 2 に示される各種の実施形態で電子部品を封止、保護し、耐酸試験に供した。ここで、図 1，2 において、1 はハウジング、2 は櫛型電極、3 はキャピティ、4 はインサートピン（リード）、5 は台座、5a は接着剤、6 はボンディングワイヤ、7 は保護材料（ゲル A～D）である。ゲル A～D にて保護された電子部品を濃度 50 % の硫酸水溶液及び硝酸水溶液に 60 にて 500 時間開放浸漬した。500 時間後、外観観察による部品の腐食確認を行ったところ、表 2 の結果が得られた。

【0118】

10

20

30

40

【表 2】

		ゲルA	ゲルB	ゲルC	ゲルD
腐食状況	電極部	変化無し	変化無し	腐食	腐食
	ワイヤー部	変化無し	変化無し	腐食	腐食
	リード部	変化無し	変化無し	変化無し	腐食

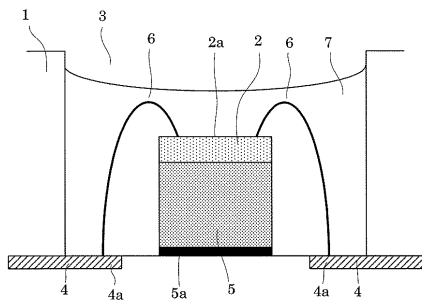
【符号の説明】

【0119】

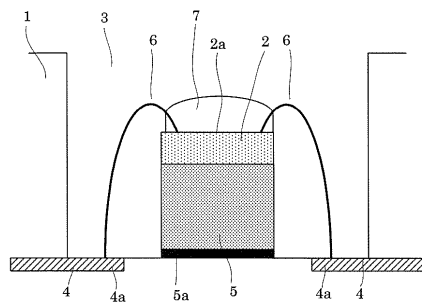
- 1 ハウジング
- 2 櫛型電極
- 3 キャビティ
- 4 インサートピン（リード）
- 5 台座
- 5a 接着剤
- 6 ボンディングワイヤ
- 7 保護材料（ゲルA～D）

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 塩野 巳喜男

群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 木下 博文

群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

F ターム(参考) 4J002 CH00W CP04X CP08X CP09X EX006 EX026 EX028 EX036 EX076 EX078

EZ007 FD010 FD14X FD146 FD207 GB00 GH00 GJ02 GM00 GN00

GQ00 GQ05