

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5811985号
(P5811985)

(45) 発行日 平成27年11月11日(2015.11.11)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.		F I
C09J 171/00	(2006.01)	C09J 171/00
C09J 183/05	(2006.01)	C09J 183/05
C09J 183/06	(2006.01)	C09J 183/06
C09J 183/08	(2006.01)	C09J 183/08
C09J 11/04	(2006.01)	C09J 11/04

請求項の数 4 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-225707 (P2012-225707)
 (22) 出願日 平成24年10月11日(2012.10.11)
 (65) 公開番号 特開2014-77070 (P2014-77070A)
 (43) 公開日 平成26年5月1日(2014.5.1)
 審査請求日 平成26年10月23日(2014.10.23)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 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 塩野 巳喜男
 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】 接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 1分子中に2個以上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ポリフルオロ化合物 100質量部、

(B) 1分子中にケイ素原子に直結した水素原子を2個以上有する含フッ素オルガノ水素シロキサン

(A) 成分のアルケニル基1モルに対してSi-H基として0.5~3.0モルとなる量、

(C) 白金族金属系ヒドロシリル化反応触媒

白金族金属原子換算で0.1~500ppm、

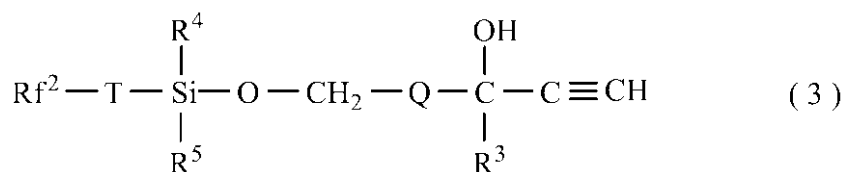
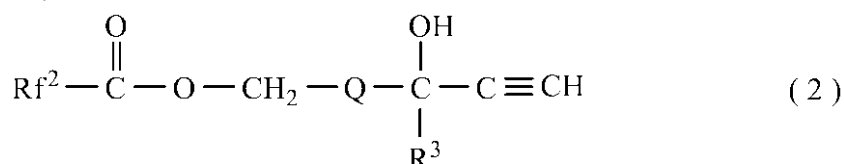
(D) 疎水性シリカ粉末

0.5~30質量部、

(E) 下記一般式(2)又は(3)で表される含フッ素アセチレンアルコール

0.05~3.0質量部、

【化 1】



10

(式中、 Rf^2 は炭素数3～1000のパーフルオロアルキル基で、途中にエーテル結合を含んでいてもよく、分岐していてもよい。Qは炭素数1～6の2価の炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基であり、同一又は異なってもよい。Tは炭素数1～20の2価の有機基である。)

(F) 1分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基をそれぞれ1個以上有するオルガノシロキサン

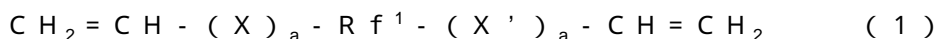
0.1～10質量部

を含有することを特徴とする接着剤組成物。

20

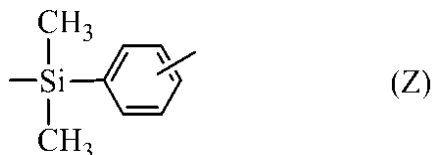
【請求項 2】

(A) 成分が、下記一般式(1)：



[式中、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ (Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(Z))

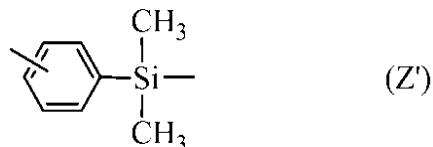
【化 2】



30

で示されるo、m又はp-ジメチルシリルフェニレン基)で表される基、 R^1 は水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基、 X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^2-\text{Y}'-$ (Y' は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(Z'))

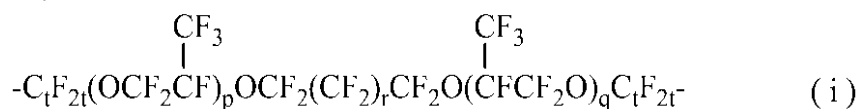
【化 3】



で示されるo、m又はp-ジメチルシリルフェニレン基)で表される基であり、 R^2 は上記 R^1 と同じ基である。 Rf^1 は下記一般式(i)又は(ii)

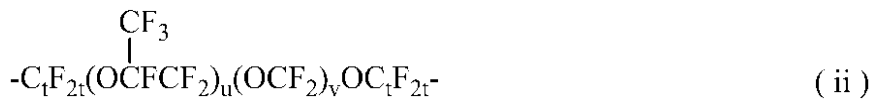
40

【化 4】



(式中、p及びqはそれぞれ1～150の整数であって、かつpとqの和の平均は、2～200である。またrは0～6の整数、tは2又は3である。)

【化5】



(式中、uは1～200の整数、vは1～50の整数、tは上記と同じである。)で表される2価のパーフルオロポリエーテル基である。aは独立に0又は1である。]で表される分岐を有する直鎖状ポリフルオロ化合物である請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項3】

(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンが、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基、又は2価のパーフルオロオキシアルキレン基を有するものである請求項1又は2記載の接着剤組成物。

10

【請求項4】

(F)成分のオルガノシロキサンが、更に炭素原子又は炭素原子と酸素原子を含む2価の連結基を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロアルキル基又は1価のパーフルオロオキシアルキル基を1個以上有するものである請求項1～3のいずれか1項記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化後に含フッ素エラストマーを形成し、硬化時に金属やプラスチック等の各種基材に対して強固に接着する接着剤組成物に関する。特に、コーティング用途又はポッティング用途において表面が平滑で均一な硬化物を与えることができる接着剤組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来より、アルケニル基とヒドロシリル基との付加反応を利用した硬化性含フッ素エラストマー組成物は公知であり、更に第3成分として、ヒドロシリル基とエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基を有するオルガノポリシロキサンを添加することにより自己接着性を付与した組成物が提案されている(特許文献1, 2:特許第3239717号公報、特許第3567973号公報)。当該組成物は、短時間の加熱により硬化させることができ、得られる硬化物は、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れているので、これらの特性が要求される各種工業分野の接着用途に使用される。特に、自動車工業において電装部品の接着シール剤として多用されている。

30

【0003】

しかしながら、該組成物は、エラストマーの応力緩和を利用した同種又は異種材料間の耐久接着シール剤として有用であるが、例えば、電気・電子素子を搭載した基板のコーティング又は電気・電子素子を収納したケースのポッティングに適用した場合、塗布量又は注型量が増すと硬化物の表面が平滑ではなく不均一な凹凸状になることが多く、凹み部分に埃、煤、水、腐食性物質等が滞積して分解反応の起点になることがあり、部位によって保護性能が一定しないという問題点があった。この難点を解消するものとして、前記組成物(特許第3239717号公報、特許第3567973号公報)に、更に、1分子中に炭素原子を介して窒素原子に結合したエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基をそれぞれ1個以上有するイソシアヌレート化合物を含有した組成物が提案されている(特許文献3, 4:特開2005-002142号公報、特開2007-126496号公報)。これらの組成物は、金属やプラスチック等の幅広い種類の基材に対して良好な接着性を示すと共に、硬化物厚みに依存せず表面が平滑で均一な保護部材を形成することができるが、上記イソシアヌレート化合物の配合量による硬化速度の変動幅が大きく、保存経時で硬化性が低下するという欠点があった。

40

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第3239717号公報

【特許文献2】特許第3567973号公報

【特許文献3】特開2005-002142号公報

【特許文献4】特開2007-126496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、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れ、短時間の加熱によって金属やプラスチック等の幅広い種類の基材に対して良好な接着性を示し、かつ表面が平滑で均一な硬化物を与えることができ、更には硬化性、保存安定性に優れる接着剤組成物を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、(A)1分子中に2個以上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ポリフルオロ化合物、(B)1分子中にケイ素原子に直結した水素原子を2個以上有する含フッ素オルガノ水素シロキサン、(C)白金族金属系ヒドロシリル化反応触媒からなる付加反応型硬化性組成物に対し、(D)疎水性シリカ粉末、並びに(E)含フッ素アセチレンアルコール、更に(F)1分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基をそれぞれ1個以上有するオルガノシロキサンを添加した組成物が、上記目的を達成できることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

20

【0007】

従って、本発明は、下記に示す接着剤組成物を提供する。

〔1〕

(A)1分子中に2個以上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ポリフルオロ化合物 100質量部、

(B)1分子中にケイ素原子に直結した水素原子を2個以上有する含フッ素オルガノ水素シロキサン 30

(A)成分のアルケニル基1モルに対してSi-H基として0.5~3.0モルとなる量、

(C)白金族金属系ヒドロシリル化反応触媒

白金族金属原子換算で0.1~500ppm、

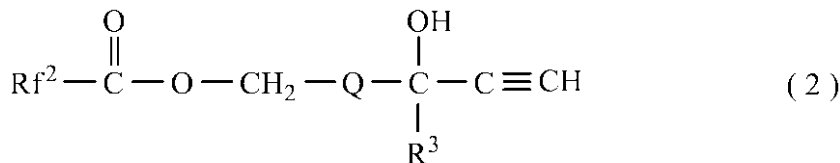
(D)疎水性シリカ粉末

0.5~30質量部、

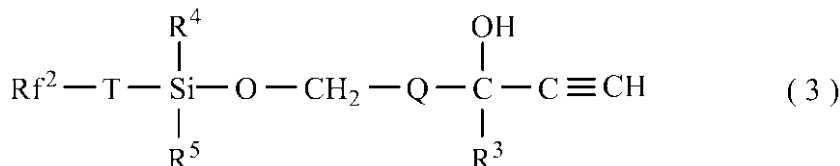
(E)下記一般式(2)又は(3)で表される含フッ素アセチレンアルコール

0.05~3.0質量部、

【化1】



40



50

(式中、 R^2 は炭素数3～100のパーフルオロアルキル基で、途中にエーテル結合を含んでいてもよく、分岐していてもよい。Qは炭素数1～6の2価の炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基であり、同一又は異なってもよい。Tは炭素数1～20の2価の有機基である。)

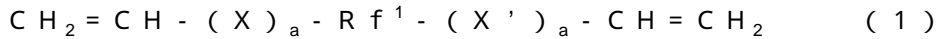
(F) 1分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基をそれぞれ1個以上有するオルガノシロキサン

0.1～10質量部

を含有することを特徴とする接着剤組成物。

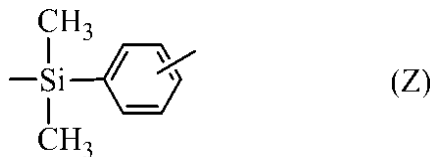
[2]

(A) 成分が、下記一般式(1)：



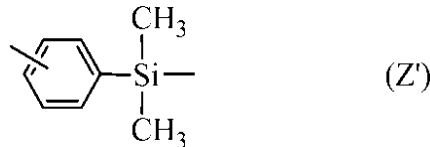
[式中、Xは $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 又は $-Y-NR^1-CO-$ (Yは $-CH_2-$ 又は下記構造式(Z))

【化2】



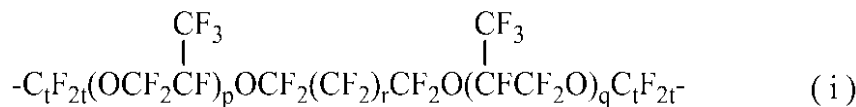
で示されるo,m又はp-ジメチルシリルフェニレン基)で表される基、 R^1 は水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基、 X' は $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2OC$
 H_2- 又は $-CO-NR^2-Y'-$ (Y' は $-CH_2-$ 又は下記構造式(Z'))

【化3】



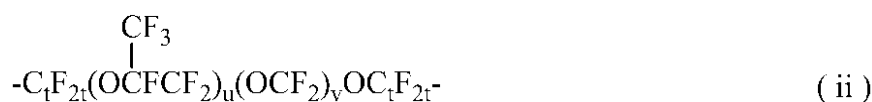
で示されるo,m又はp-ジメチルシリルフェニレン基)で表される基であり、 R^2 は上記 R^1 と同じ基である。 R^1 は下記一般式(i)又は(ii)

【化4】



(式中、p及びqはそれぞれ1～150の整数であって、かつpとqの和の平均は、2～200である。またrは0～6の整数、tは2又は3である。)

【化5】



(式中、uは1～200の整数、vは1～50の整数、tは上記と同じである。)

で表される2価のパーフルオロポリエーテル基である。aは独立に0又は1である。]

で表される分岐を有する直鎖状ポリフルオロ化合物である〔1〕記載の接着剤組成物。

[3]

(B) 成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンの、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基、又は2価のパーフルオロオキシアルキレン基を有するものである〔1〕又は〔2〕記載の接着剤組成物。

[4]

(F) 成分のオルガノシロキサンが、更に炭素原子又は炭素原子と酸素原子を含む2価の連結基を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロアルキル基又は1価のパーフ

10

20

30

40

50

ルオロオキシアルキル基を1個以上有するものである〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明の接着剤組成物によれば、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れ、かつ比較的低温かつ短時間の加熱によって金属やプラスチック等の幅広い種類の基材に対して良好な接着性を有する硬化物を与えることができる。特に、表面が平滑で均一な硬化物を与えることができ、更に硬化性及び保存安定性にも優れているので、長期的な保護性能が要求される電気・電子部品のコーティング用途又はポッティング用途において好適に使用することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

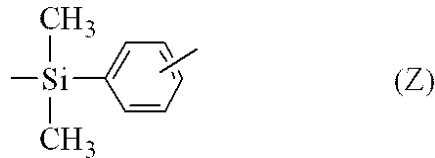
〔(A)成分〕

本発明の(A)成分は、1分子中に2個以上のアルケニル基を有する直鎖状ポリフルオロ化合物であり、下記一般式(1)で表されるものが好ましい。



[式中、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ (Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(Z))

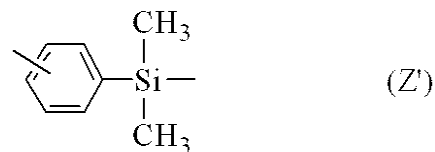
【化6】



20

で示されるo, m又はp-ジメチルシリルフェニレン基)で表される基、 R^1 は水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基、 X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}$
 H_2- 又は $-\text{CO}-\text{NR}^2-\text{Y}'-$ (Y' は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(Z'))

【化7】



30

で示されるo, m又はp-ジメチルシリルフェニレン基)で表される基であり、 R^2 は上記 R^1 と同じ基である。 Rf^1 は2価のパーフルオロポリエーテル基であり、aは独立に0又は1である。]

【0010】

ここで、 R^1 、 R^2 としては、水素原子以外の場合、炭素数1~12、特に1~10のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した置換1価炭化水素基などが挙げられる。

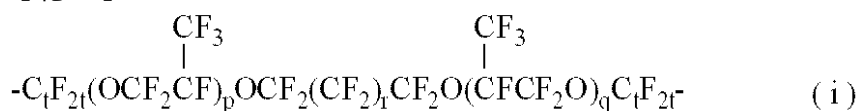
40

【0011】

ここで、上記一般式の Rf^1 は2価のパーフルオロポリエーテル基であり、下記一般式(i)又は(ii)で表される基が好ましい。

【0012】

【化8】

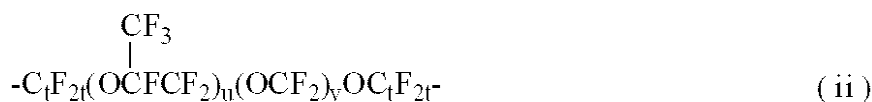


50

(式中、p及びqはそれぞれ1～150の整数、好ましくは10～100の整数であって、かつpとqの和の平均は、2～200、好ましくは20～160である。またrは0～6の整数、好ましくは0～4の整数であり、tは2又は3である。)

【0013】

【化9】



(式中、uは1～200の整数、好ましくは20～160の整数であり、vは1～50の整数、好ましくは5～40の整数であり、tは上記と同じである。)

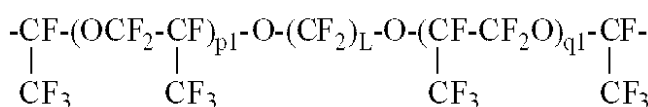
10

【0014】

R^{f1}基の好ましい例としては、例えば、下記の3つのものが挙げられる。更に好ましくは1番目の式の構造の2価の基である。

【0015】

【化10】

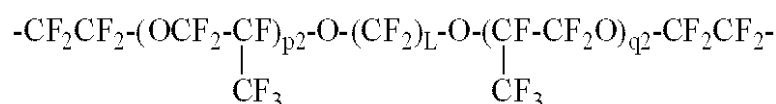


(式中、p₁及びq₁はそれぞれ1～150の整数、p₁+q₁(平均)=2～200であり、Lは2～6の整数である。)

20

【0016】

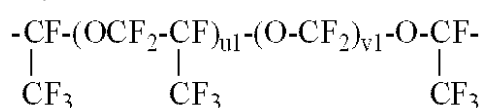
【化11】



(式中、p₂及びq₂はそれぞれ1～150の整数、p₂+q₂(平均)=2～200であり、Lは2～6の整数である。)

【0017】

【化12】



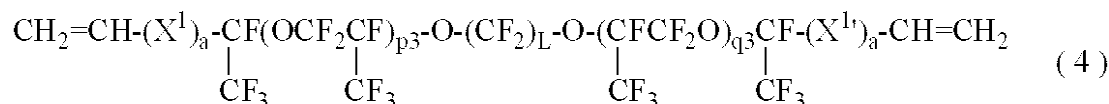
30

(式中、u₁は1～200の整数、v₁は1～50の整数である。)

【0018】

(A)成分の好ましい例としては、下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

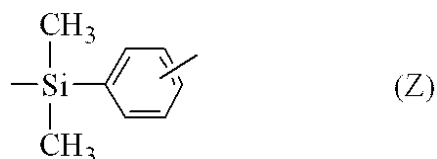
【化13】



[式中、X¹は -CH₂-、-CH₂O-、-CH₂OCH₂-又は -Y-NR²¹-CO-(Yは -CH₂-又は下記構造式(Z))

40

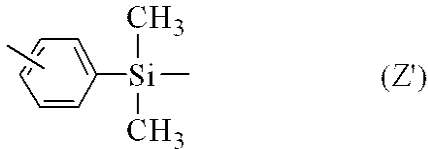
【化14】



で示されるo,m又はp-ジメチルシリルフェニレン基)で表される基、R²¹は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基、X^{1'}は -CH₂-、-OCH₂-、-CH₂OCH₂-又は -CO-NR²²-Y'- (Y'は -CH₂-又は下記構造式(Z'))

50

【化 1 5】



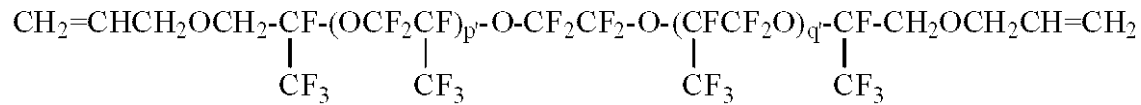
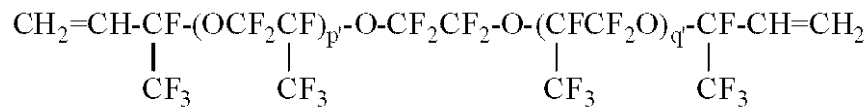
で示される o , m 又は p -ジメチルシリルフェニレン基) で表される基であり、 R^{22} は上記 R^{21} と同じである。 a は独立に 0 又は 1、 L は 2 ~ 6 の整数、 p 及び q はそれぞれ 1 ~ 150 の整数、かつ $p + q$ (平均) = 2 ~ 200 である。]

【0019】

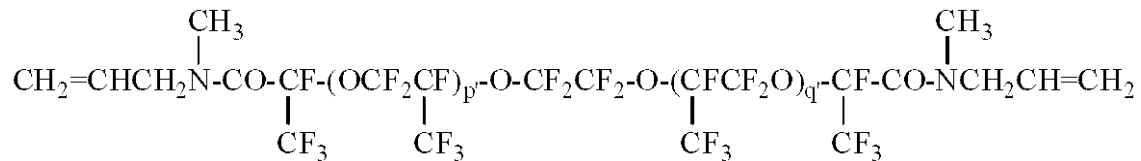
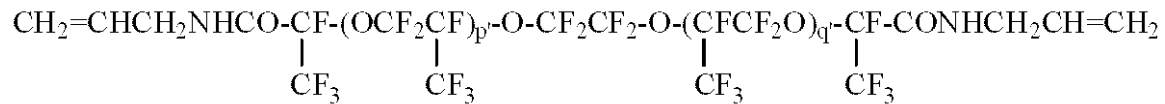
一般式 (1) で表される直鎖状ポリフルオロ化合物の具体例としては、下記式で表されるものが挙げられる。 10

【0020】

【化 1 6】



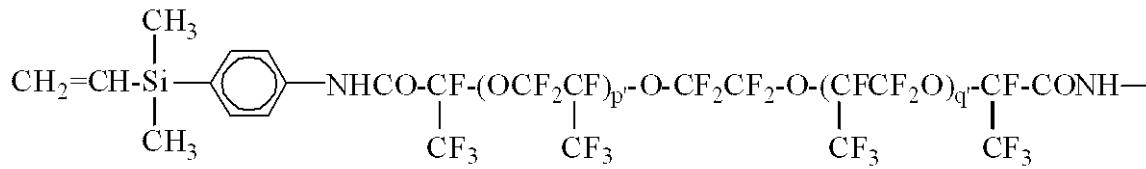
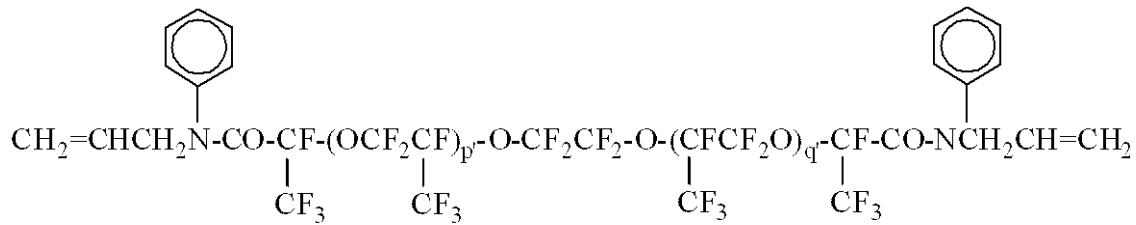
20



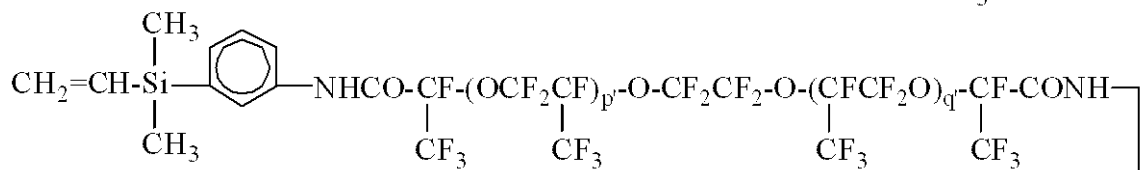
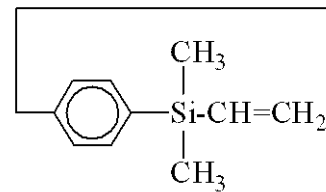
30

【0021】

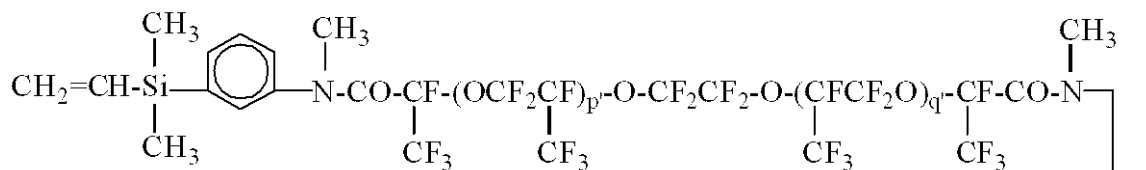
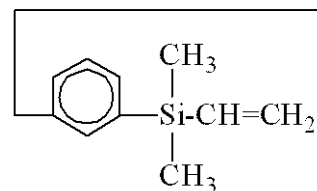
【化 17】



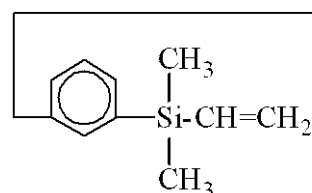
10



20



30



(式中、 p' 及び q' はそれぞれ 1 ~ 150 の整数、 $p' + q' = 2 \sim 200$ を満足する整数を示す。)

【0022】

40

なお、上記一般式(1)の直鎖状ポリフルオロ化合物の回転粘度計による粘度(23)は、100 ~ 100,000 mPa·s、より好ましくは500 ~ 50,000 mPa·s、更に好ましくは1,000 ~ 20,000 mPa·sの範囲内にあることが、本組成物をシール、コーティング、ポッティング、含浸等に使用する際に、硬化物においても適当な物理的特性を有しているのが望ましい。当該粘度範囲内で、用途に応じて最も適切な粘度を選択することができる。

【0023】

また、上記(A)成分の直鎖状ポリフルオロ化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析(溶媒: 1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン)におけるポリスチレン換算での数平均分子量が1,000 ~ 35,000であり、好ましくは

50

4,000~30,000である。数平均分子量が小さすぎると得られる硬化物が脆く割れやすい場合があり、数平均分子量が大きすぎると組成物の流動性が悪くなり、得られる硬化物の物理的強度も却って低下する場合がある。

【0024】

上記一般式(1)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物に含まれるアルケニル基量は0.0070~0.0500モル/100gが好ましく、更に好ましくは0.0080~0.0400モル/100gである。直鎖状ポリフルオロ化合物に含まれるアルケニル基量が少なすぎると得られる硬化物の物理的強度が低下する場合があり、アルケニル基量が多すぎると得られる硬化物が脆く割れやすい場合がある。

【0025】

これらの直鎖状ポリフルオロ化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

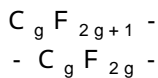
【0026】

〔(B)成分〕

(B)成分は、1分子中に含フッ素有機基を1個以上、好ましくは1~10個有し、且つケイ素原子に直結した水素原子(即ち、Si-Hで示されるヒドロシリル基)を2個以上、好ましくは3~50個有する含フッ素オルガノ水素シロキサンである。本発明の(B)成分は、上記(A)成分の架橋剤及び/又は鎖長延長剤として機能するものであり、また、(A)成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性等の観点から、含フッ素有機基として、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基、又は2価のパーフルオロオキシアルキレン基等のフッ素含有基を有するものが好ましい。

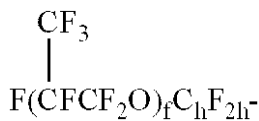
【0027】

この1価又は2価の含フッ素有機基としては、例えば下記一般式で表されるもの等を挙げる事ができる。



(式中、gは1~20の整数、好ましくは2~10の整数である。)

【化18】



(式中、fは1~200の整数、好ましくは1~100の整数、hは1~3の整数である。)

【化19】



(式中、i及びjはそれぞれ1以上の整数、好ましくは1~100の整数、i+jの平均は2~200、好ましくは2~100である。)



(但し、d及びeはそれぞれ1~50の整数、好ましくは1~40の整数である。)

【0028】

また、これらパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、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とケイ素原子とは2価の連結基により繋がれていることが好ましく、該2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基及びそれらの組み合わせ、或いはこれらの基にエーテル結合酸素原子、アミド結合、カルボニル結合、エステル結合、ジオルガノシリレン基等を介在させたものであってもよく、例

10

20

30

40

50

えば、

- CH_2CH_2- 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{Ph})-\text{CO}-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}'-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}'-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$

10

(但し、Phはフェニル基、Ph'はフェニレン基である。)

等の炭素数2～12の2価の連結基等が挙げられる。

【0029】

また、この(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける上記1価又は2価の含フッ素有機基及びケイ素原子に結合した水素原子以外のケイ素原子に結合した1価の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリアル基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が塩素原子、シアノ基等で置換された、例えば、クロロメチル基、クロロプロピル基、シアノエチル基等の炭素数1～20、好ましくは1～12の非置換又は置換の1価炭化水素基が挙げられる。

20

【0030】

(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンとしては、環状、鎖状、三次元網状及びそれらの組み合わせのいずれでもよい。この含フッ素オルガノハイドロジェンポリシロキサンのケイ素原子数は、特に制限されるものではないが、通常2～60、好ましくは3～30程度である。

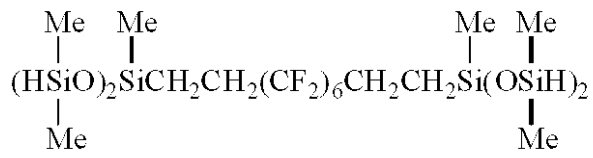
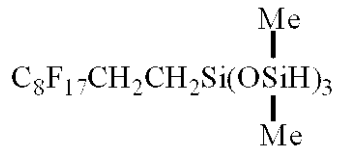
【0031】

このような1価又は2価の含フッ素有機基及びケイ素原子結合水素原子を有する(B)成分としては、例えば下記の化合物が挙げられる。これらの化合物は、1種単独でも2種以上を併用して用いてもよい。なお、下記式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

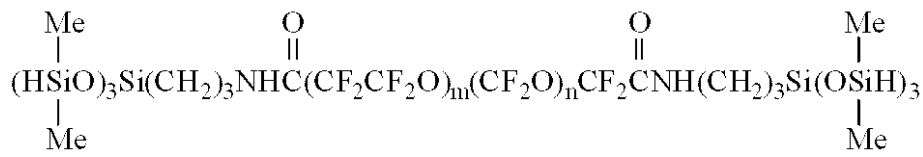
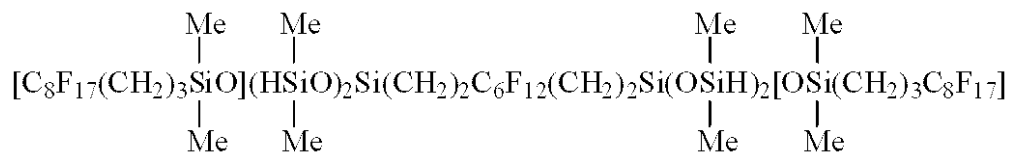
30

【0032】

【化 2 0】



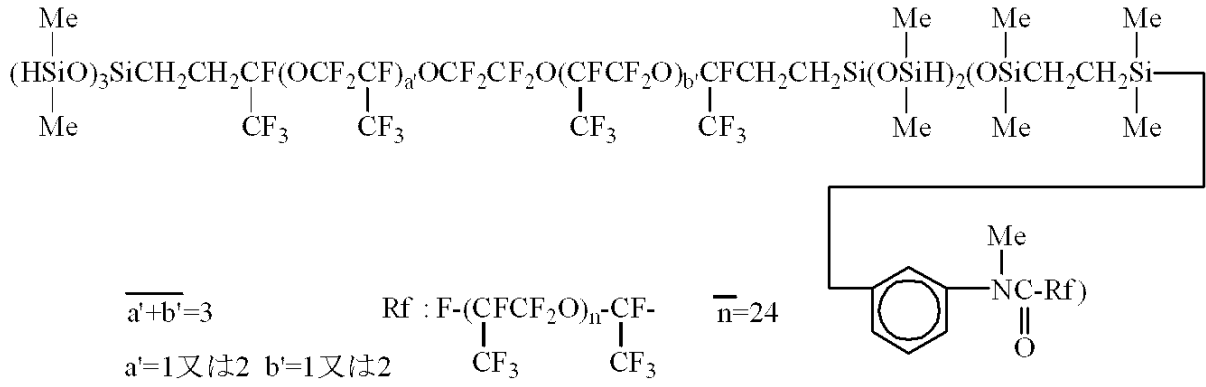
10

 $\bar{m}=10, \bar{n}=6$ 

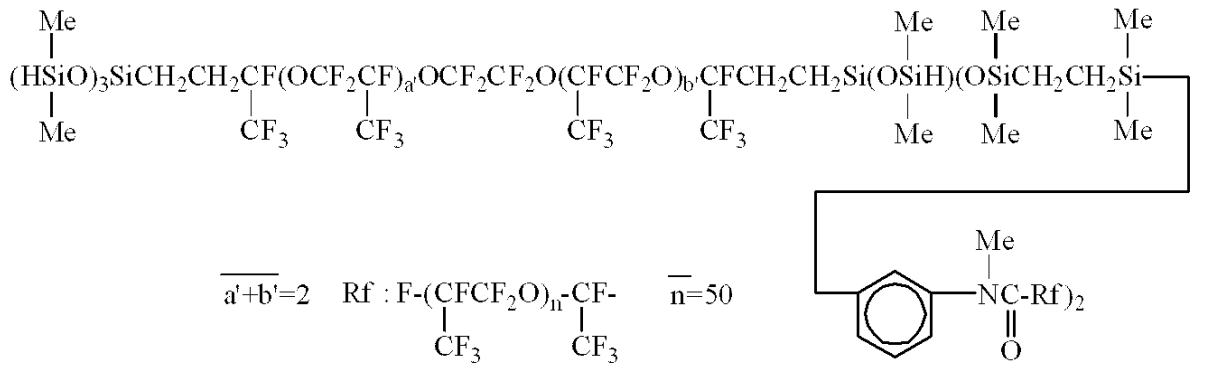
20

【 0 0 3 3】

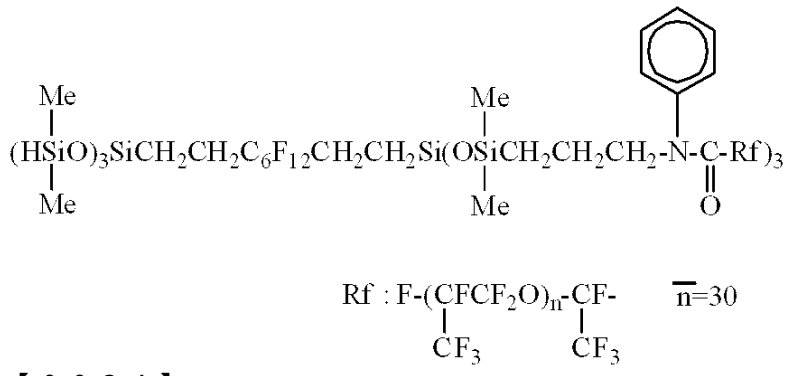
【化 2 1】



10



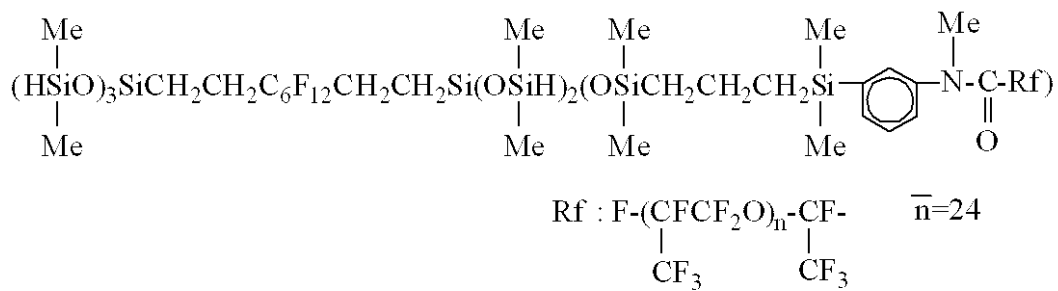
20



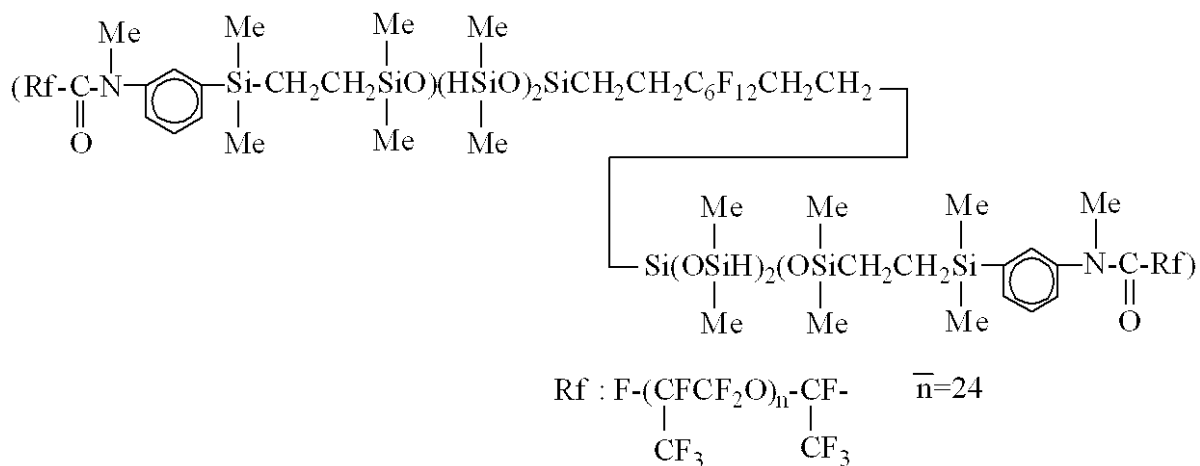
30

【 0 0 3 4 】

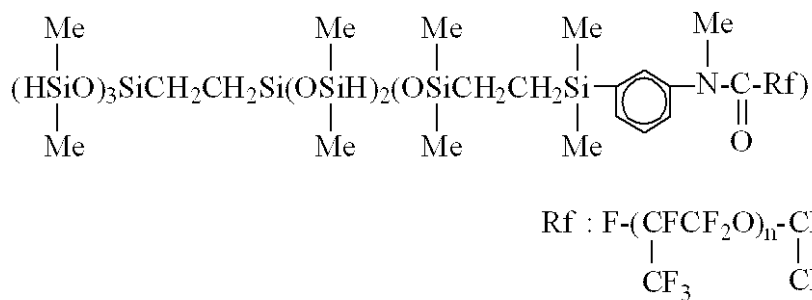
【化 2 2】



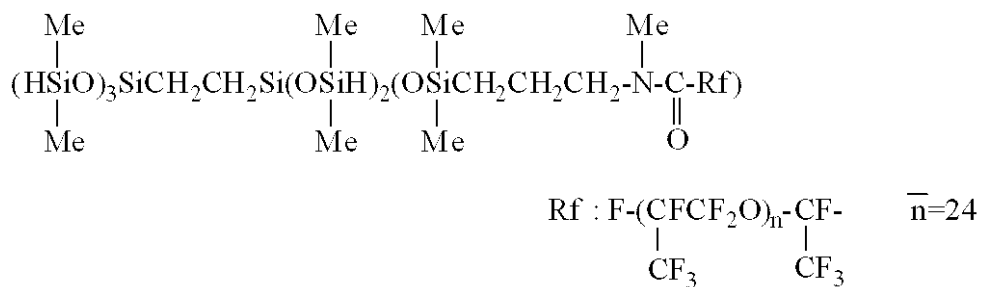
10



20



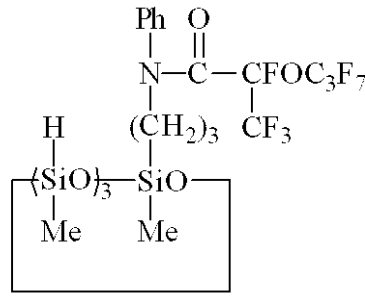
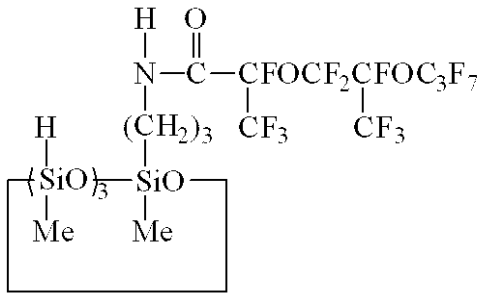
30



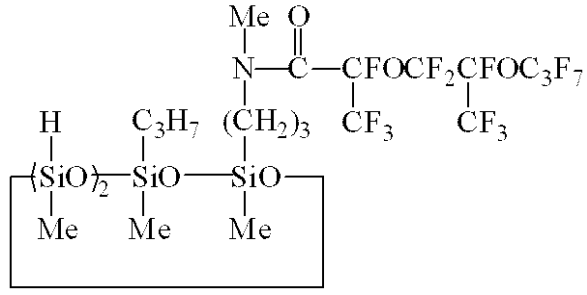
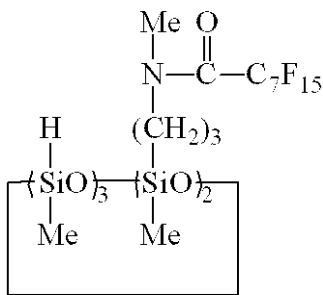
40

【 0 0 3 5 】

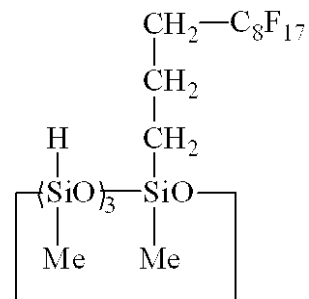
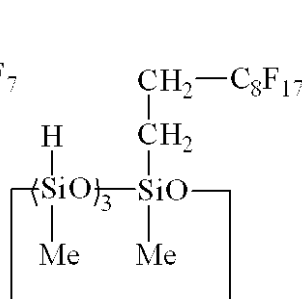
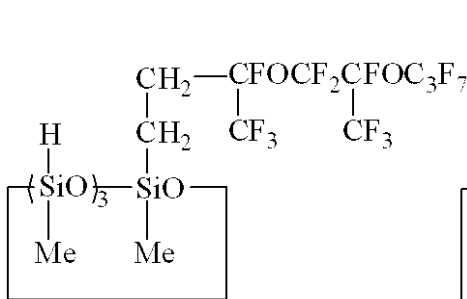
【化 2 3】



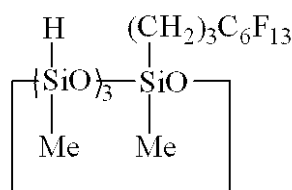
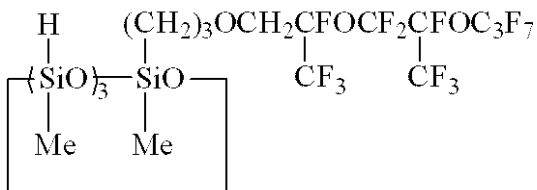
10



20

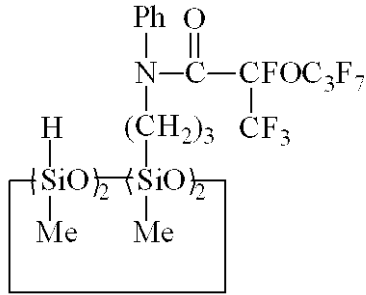
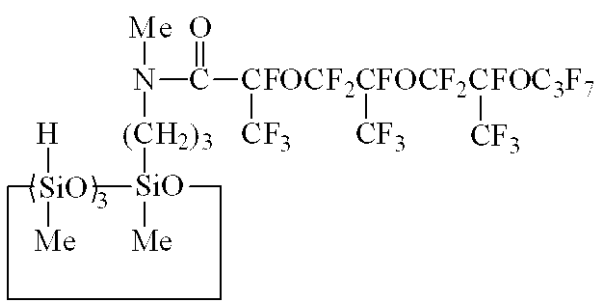


30

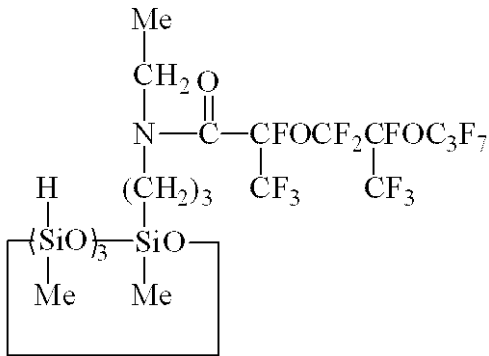
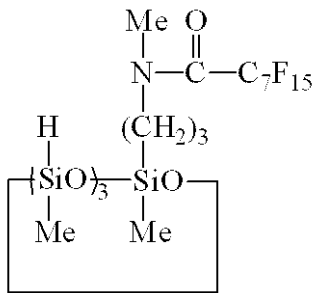


【 0 0 3 6】

【化 2 4】



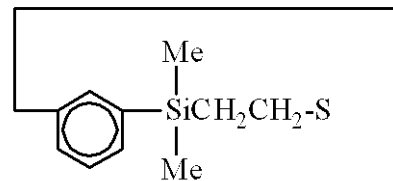
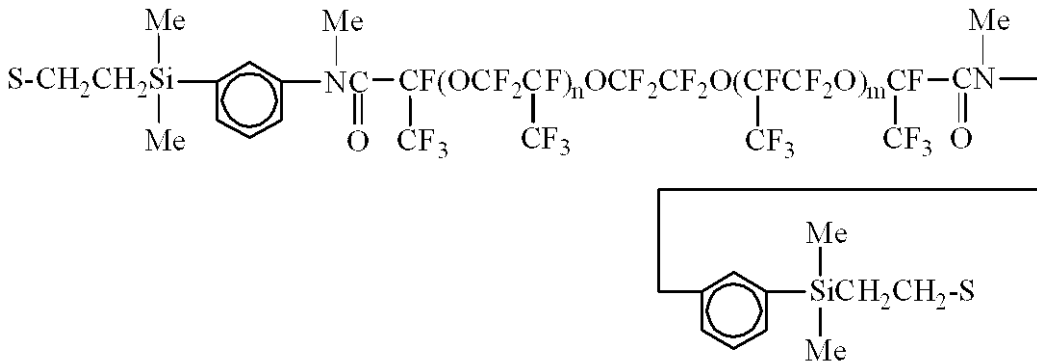
10



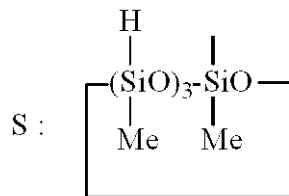
20

【 0 0 3 7】

【化 2 5】

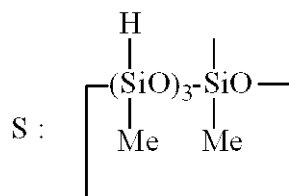
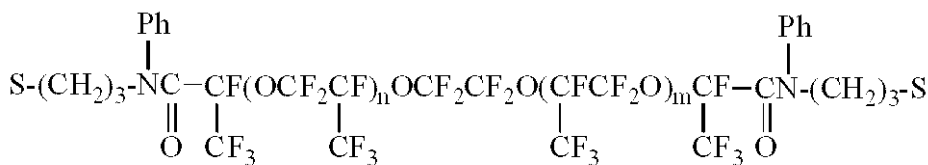


30



$\overline{n+m}=2 \sim 50$
 $n=1 \sim 50, m=1 \sim 50$

40

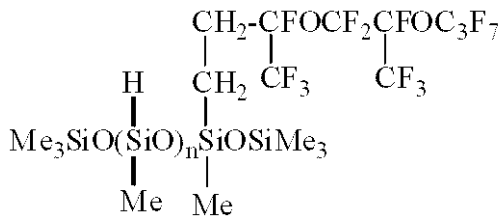
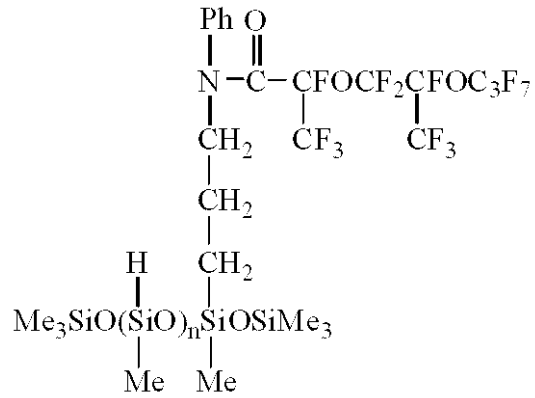
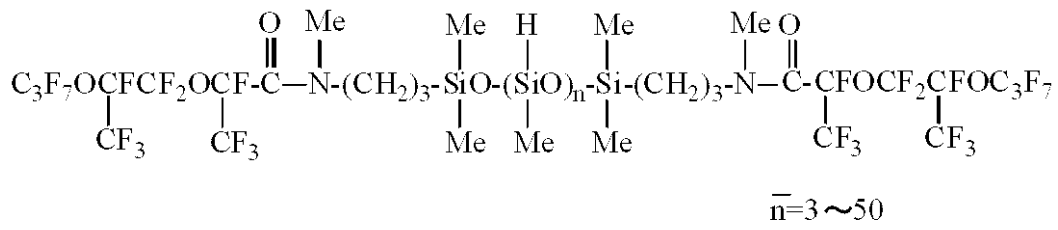


$\overline{n+m}=2 \sim 50$
 $n=1 \sim 50, m=1 \sim 50$

50

【 0 0 3 8 】

【 化 2 6 】

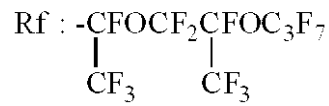
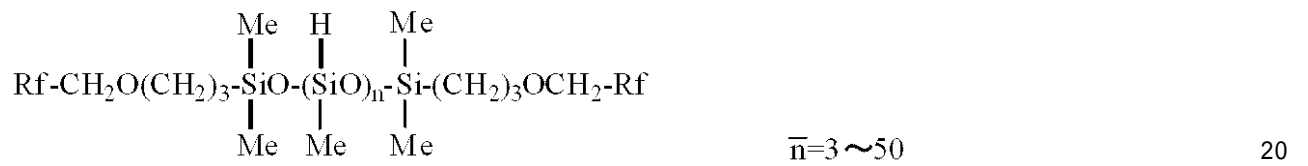
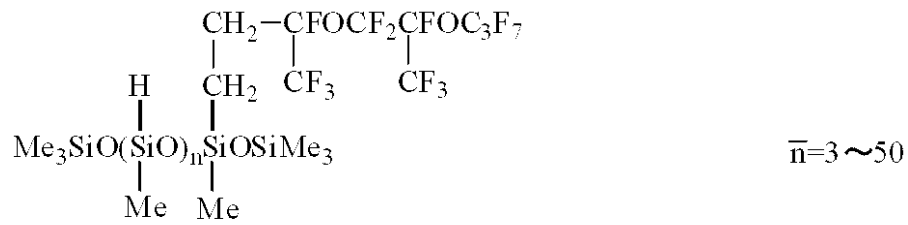


【 0 0 3 9 】

10

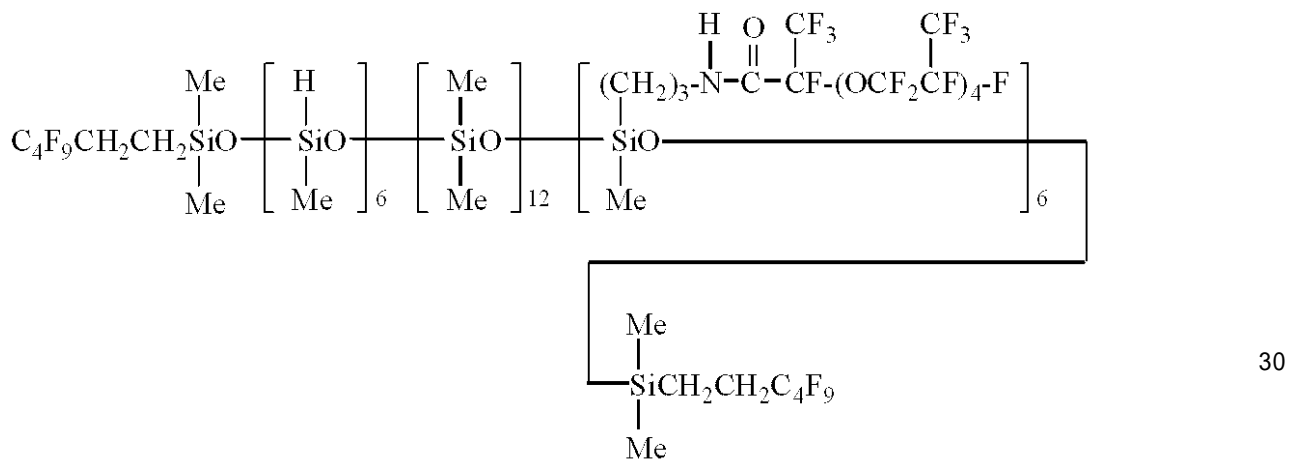
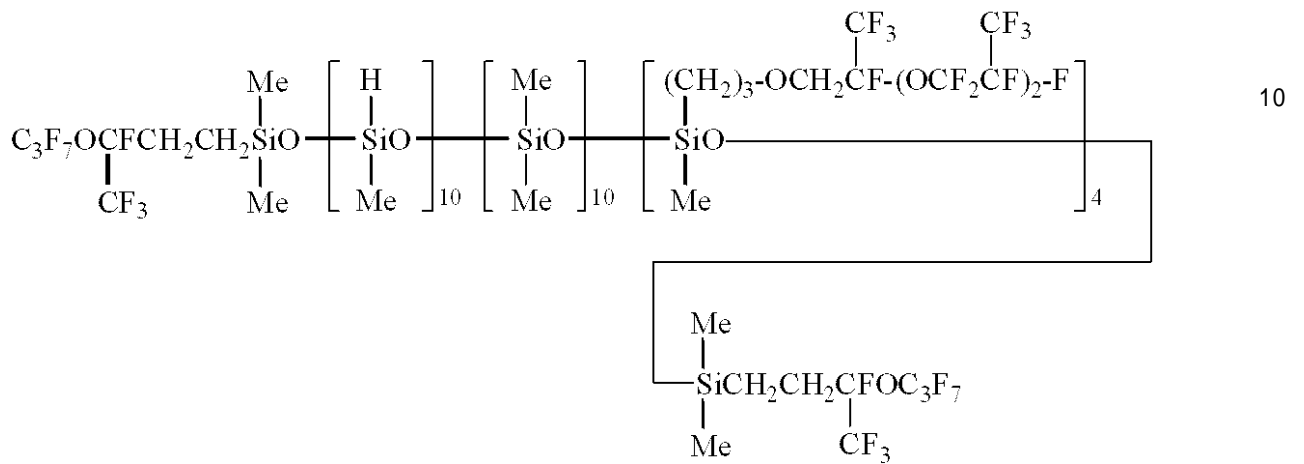
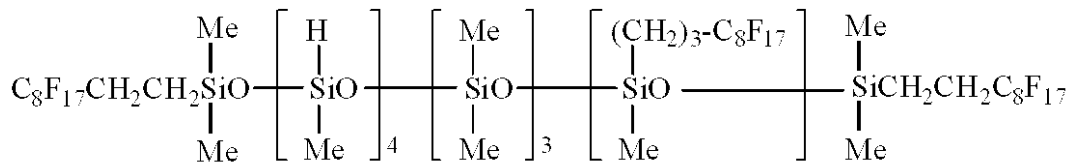
20

【化 2 7】



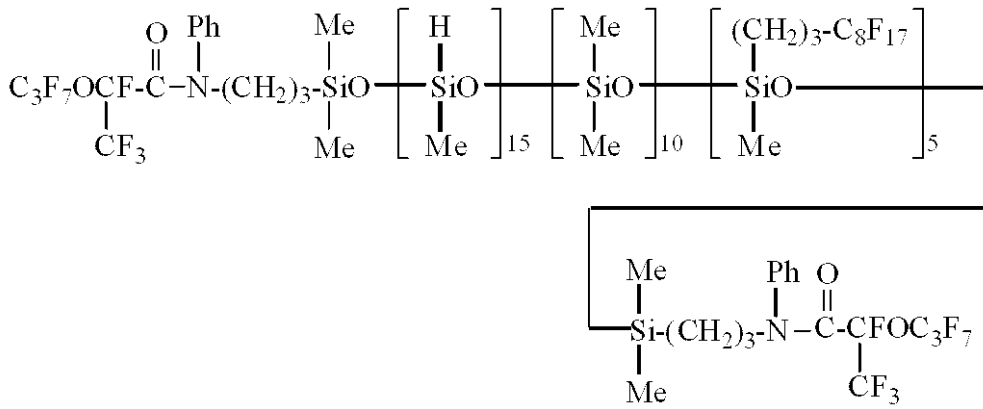
【 0 0 4 0 】

【化 2 8】

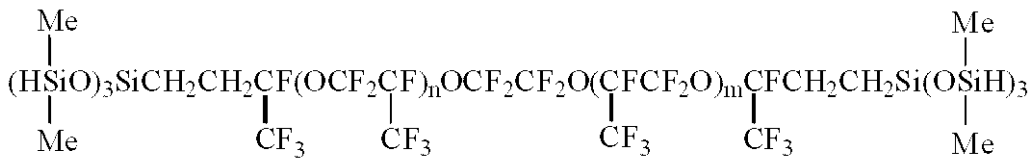


【 0 0 4 1 】

【化29】



10



$\overline{n+m}=2\sim50$

$n=1\sim50, m=1\sim50$

20

【0042】

上記(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンに含まれるSi-H基量は0.00050~0.01000モル/gが好ましく、更に好ましくは0.00100~0.00800モル/gである。含フッ素オルガノ水素シロキサンに含まれるSi-H基量が少なすぎると架橋密度が不十分となり得られる硬化物の物理的特性が低下する場合があります、Si-H基量が多すぎると硬化時に発泡したり、得られる硬化物の物理的特性が経時で大きく変化したりする場合があります。

【0043】

これらの含フッ素オルガノ水素シロキサンは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

30

【0044】

上記(B)成分の配合量は、(A)成分中に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等のアルケニル基1モルに対し、(B)成分中のヒドロシリル基、即ちSi-H基が0.5~3.0モル、好ましくは0.8~2.0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、架橋密度が不十分となる結果、硬化物が得られず、また、多すぎると硬化時に発泡してしまう。

【0045】

〔(C)成分〕

本発明の(C)成分は、白金族金属系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、比較的入手しやすい白金又は白金化合物がよく用いられる。

40

【0046】

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、カーボン等に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RhCl(PPh₃)₃、RhCl(CO)(PPh₃)₂、Ru₃(CO)₁₂、IrCl(CO)(PPh₃)₂、Pd(PPh₃)₄等を例示することができる。なお、前記式中、Phはフェニル基

50

である。

【0047】

これらの触媒の使用にあたっては、それが固体触媒であるときには固体状で使用することも可能であるが、より均一な硬化物を得るためには塩化白金酸や錯体を適切な溶剤に溶解したものを(A)成分の直鎖状ポリフルオロ化合物に相溶させて使用することが好ましい。

【0048】

(C)成分の使用量は、(A)成分100質量部に対して白金族金属原子換算で0.1~500ppm、好ましくは1~100ppmである。

【0049】

〔(D)成分〕

本発明の(D)成分は、疎水性シリカ粉末であり、本発明の組成物から得られる硬化物に適切な物理的強度を付与すると同時に、後述する(F)成分のオルガノシロキサンを該組成物中に均一に分散させる作用を有するものである。この(D)成分の疎水性シリカ粉末としては、シリコーンゴム用充填剤として公知のBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の微粉末シリカを疎水化处理したものが好適である。

【0050】

BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、得られる硬化物の物理的強度が不十分であり、また、(F)成分が均一に分散しないことがある。 $400\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると混練作業が困難となり、(D)成分の分散が不均一になる場合がある。微粉末シリカとしては煙霧質シリカ、沈降性シリカ、コロイドシリカ等が例示されるが、これらの中では煙霧質シリカが最も好ましい。

【0051】

また、上記微粉末シリカの疎水化处理剤としては、オルガノクロロシラン、オルガノジシラザン、環状オルガノポリシラザン、線状オルガノポリシロキサン等が例示されるが、これらの中ではオルガノクロロシラン、オルガノジシラザン、環状オルガノポリシラザンが好ましい。

【0052】

この(D)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部であり、1~25質量部の範囲であることが好ましい。配合量が0.5質量部未満の場合には、得られる硬化物の物理的特性が低下し、かつ接着性が不安定になる。一方、30質量部を超えると組成物の流動性が悪くなり、得られる硬化物の物理的強度も却って低下する。

【0053】

〔(E)成分〕

本発明の(E)成分である含フッ素アセチレンアルコールは、ヒドロシリル化反応の制御剤として作用するものであり、これを配合することによって本発明の組成物に適度な硬化性と保存安定性を付与し、該組成物から得られる硬化物に良好な接着性と平坦な表面性状を付与するためのものである。該成分はパーフルオロアルキル基を含有するアセチレンアルコールであり、そのパーフルオロアルキル基はエーテル結合を含んでもよく分岐していてもよいが、下記一般式(2)又は(3)で表されるものが好ましい。

【0054】

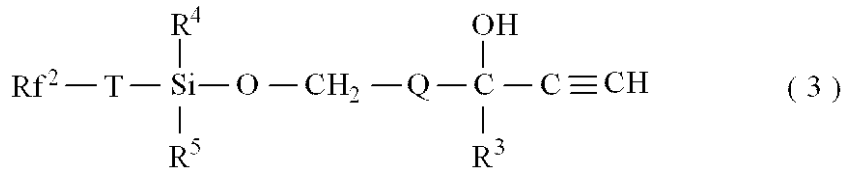
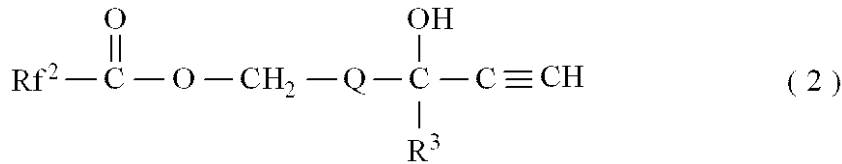
10

20

30

40

【化30】

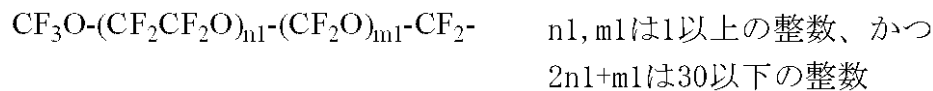
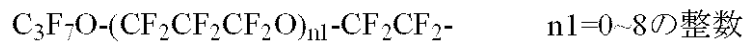
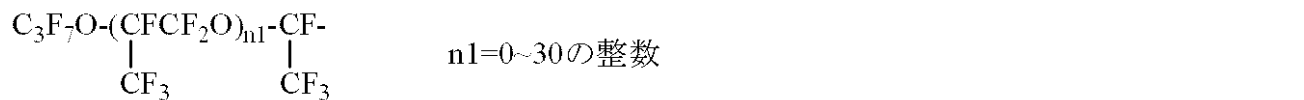
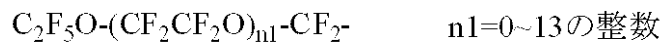
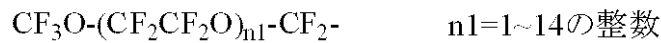


(式中、 Rf^2 は炭素数3～100のパーフルオロアルキル基で、途中にエーテル結合を含んでいてもよく、分岐していてもよい。Qは炭素数1～6の2価の炭化水素基であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基であり、同一又は異なってもよい。Tは炭素数1～20の2価の有機基である。)

【0055】

上記式(2)、(3)中、 Rf^2 としては以下のような構造が挙げられる。

【化31】



【0056】

また、Qは炭素数1～6の2価の炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、フェニレン基等が挙げられる。これらの中ではメチレン基、エチレン基が好ましい。

R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ同一又は異なってもよい炭素数1～4のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。 R^3 としてはメチル基、エチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。また、 R^4 、 R^5 としては、メチル基、*n*-ブチル基が好ましい。

【0057】

ここで、Tは炭素数1～20の2価の有機基である。Tは炭素数1～20の2価の有機基であれば特に制限されるものではないが、途中に酸素原子、窒素原子、カルボニル基などを介してもよく、例えば以下の構造が挙げられる。



10

20

30

40

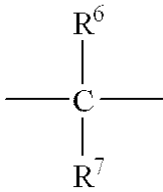
50

(式中、Mは1～10の整数、好ましくは2～4の整数である。)



(式中、Nは1～9の整数、好ましくは2～4の整数である。)

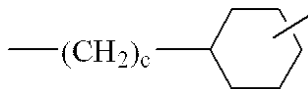
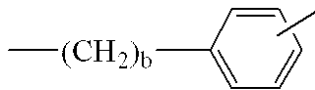
【化32】



10

(式中、R⁶及びR⁷はそれぞれ炭素数1～9のアルキル基もしくは水素原子である。アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)

【化33】



20

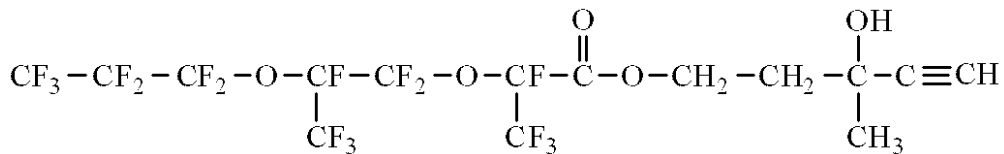
(式中、b、cはそれぞれ0又は1～4の整数であり、好ましくは0、1又は2である。)

【0058】

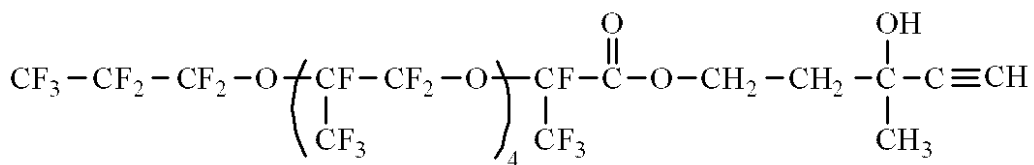
(E)成分として用いられる含フッ素アセチレンアルコールとして、具体的には、下記の構造式で示されるものが例示される。

【0059】

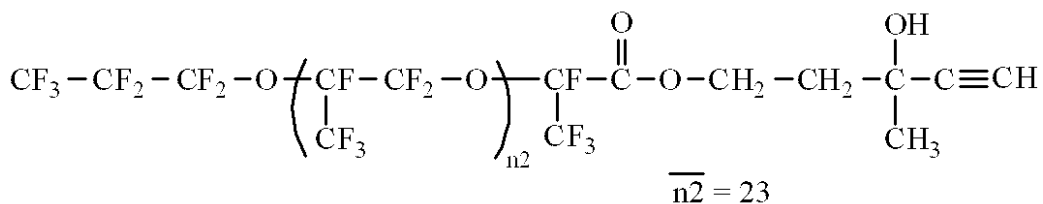
【化34】



30

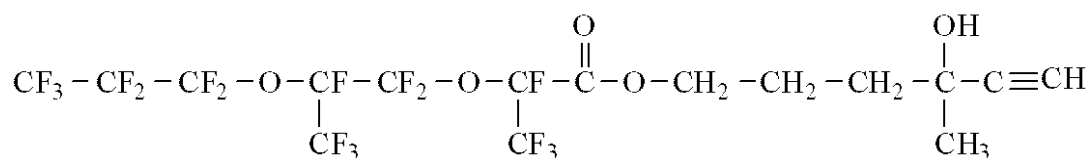
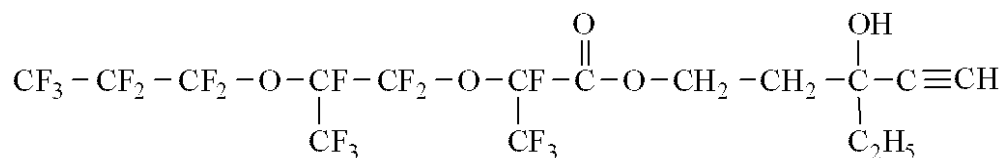


40



【0060】

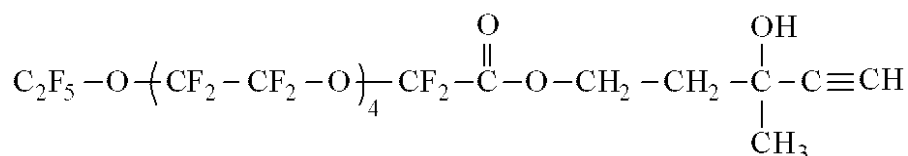
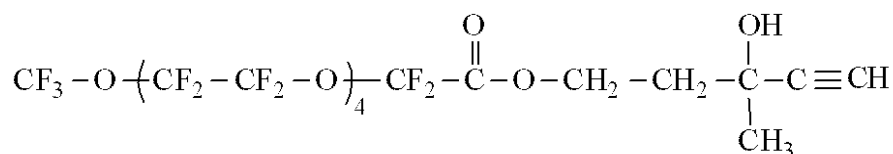
【化 3 5】



10

【0 0 6 1】

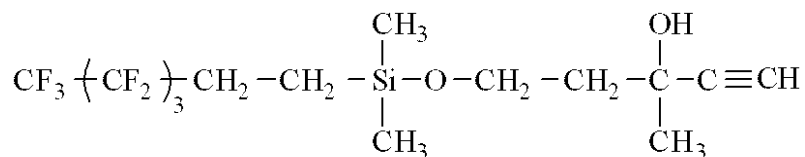
【化 3 6】



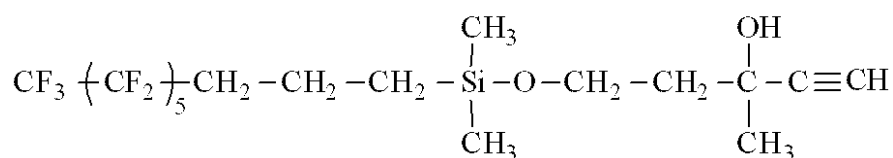
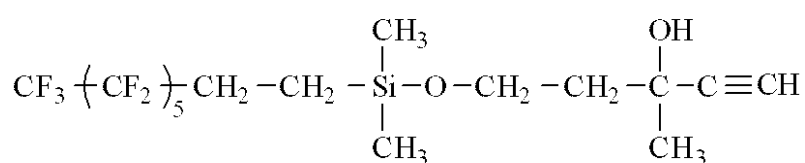
20

【0 0 6 2】

【化 3 7】



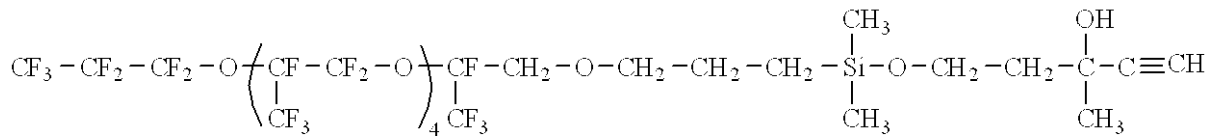
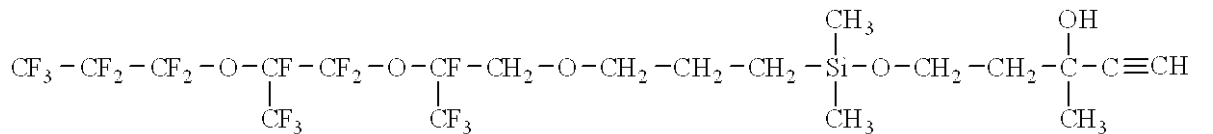
30



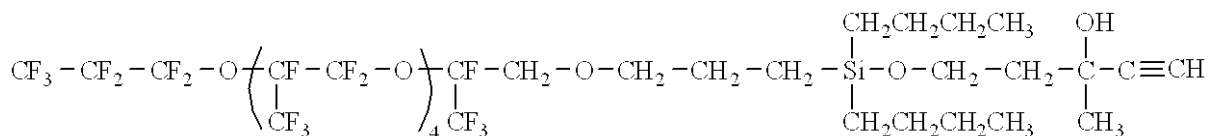
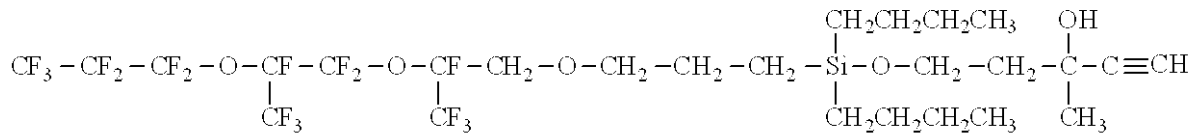
40

【0 0 6 3】

【化 3 8】



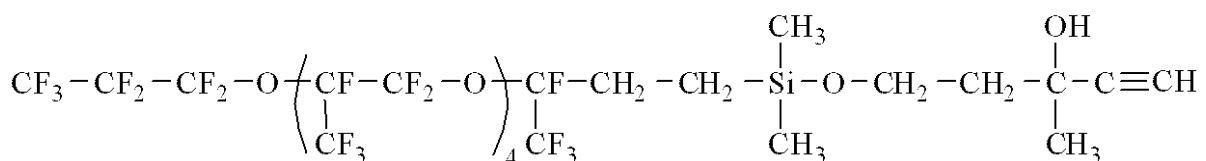
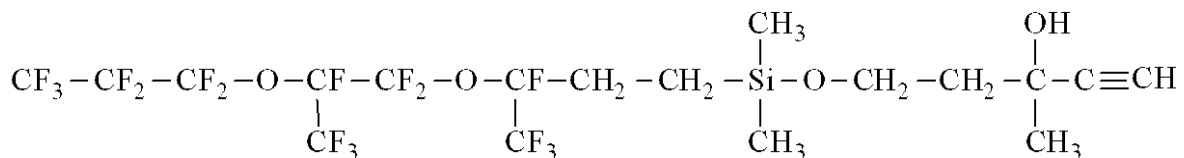
10



20

【 0 0 6 4】

【化 3 9】



30

【 0 0 6 5】

(E)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対し、0.05~3.0質量部であり、好ましくは0.1~2.0質量部の範囲である。0.05質量部未満の場合には経時保存性が劣り、接着性も不十分となる。一方、3.0質量部を超えると硬化性を阻害され、得られる硬化物の物理的特性が低下する。

【 0 0 6 6】

〔(F)成分〕

本発明の(F)成分であるオルガノシロキサンは、これを配合することによって本発明の組成物に自己接着性を十分に発現させるためのものである。該オルガノシロキサンは、1分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基をそれぞれ1個以上有するオルガノシロキサンであり、好ましくは更に、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を含む2価の連結基を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロアルキル基又は1価のパーフルオロオキシアルキル基を1個以上有するオルガノシロキサンである。

【 0 0 6 7】

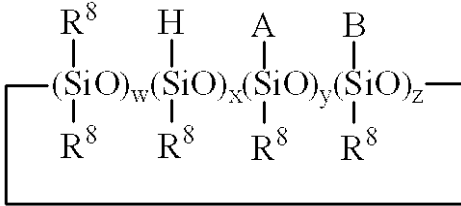
このオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、環状、鎖状、分岐状などのいずれでもよ

50

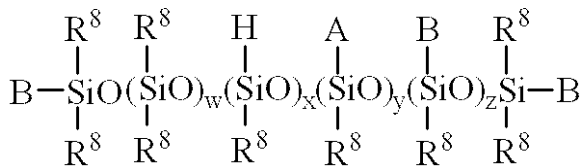
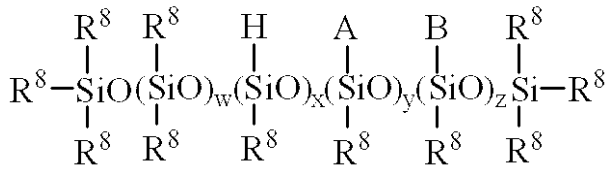
く、またこれらの混合形態でもよい。本発明の(F)成分であるオルガノシロキサンとしては、下記平均組成式で表わされるものを用いることができる。

【0068】

【化40】



10



20

(式中、 R^{δ} は独立に非置換又はハロゲン置換の1価炭化水素基であり、A、Bは下記に示す。 w は0 w 100、 x は1 x 100、 y は1 y 100、 z は0 z 100を示す。)

【0069】

上記式中、 R^{δ} の非置換又はハロゲン置換の1価炭化水素基としては、炭素数1~10、特に1~8のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した置換1価炭化水素基などが挙げられ、この中で特にメチル基が好ましい。

30

【0070】

w は0 w 20が好ましく、 x は1 x 20が好ましく、 y は1 y 20が好ましく、 z は1 z 20が好ましく、3 $w+x+y+z$ 50が好ましい。

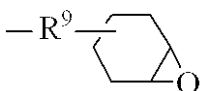
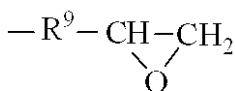
【0071】

Aは炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及びノ又はトリアルコキシシリル基を示し、具体的には、下記の基を挙げることができる。

40

【0072】

【化41】

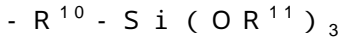


(式中、 R^{δ} は酸素原子が介在してもよい炭素数1~10、特に1~5の2価炭化水素基

50

で、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等のオキシアルキレン基などを示す。)

【0073】

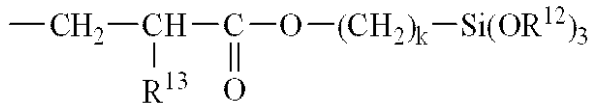


(式中、 R^{10} は炭素数1~10、特に1~4の2価炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基等のアルキレン基などを示し、 R^{11} は独立に炭素数1~8、特に1~4の1価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基などを示す。)

10

【0074】

【化42】



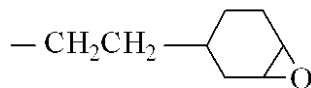
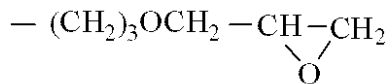
(式中、 R^{12} は独立に炭素数1~8、特に1~4の1価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基などを示し、 R^{13} は水素原子又はメチル基であり、 k は2~10の整数、好ましくは2~6の整数を示す。)

20

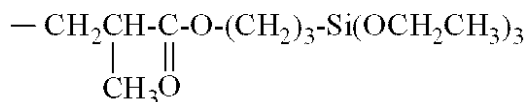
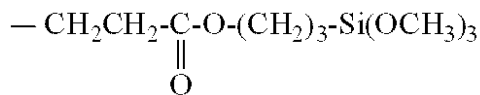
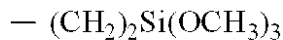
【0075】

Aとして、具体的には、下記に示すものを例示することができる。

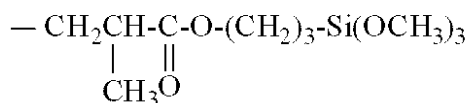
【化43】



30

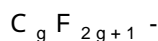


40



【0076】

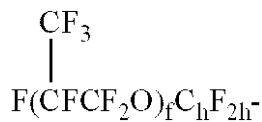
Bは、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を含む2価の連結基を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基を示す。1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基の例としては、例えば、下記一般式で表されるもの等を挙げることができる。



50

(式中、g は上記と同じである。)

【化 4 4】



(式中、f、h は上記と同じである。)

【0 0 7 7】

炭素原子又は炭素原子と酸素原子を含む 2 価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基及びそれらの組み合わせ、或いはこれらの基にエーテル結合酸素原子、アミド結合、カルボニル結合等を介在させたものであってもよく、例えば、

- CH₂CH₂ -、
- CH₂CH₂CH₂ -、
- CH₂CH₂CH₂OCH₂ -、
- CH₂CH₂CH₂-NH-CO-、
- CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)-CO-、
- CH₂CH₂CH₂-N(Ph)-CO-

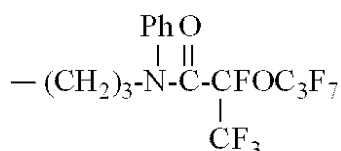
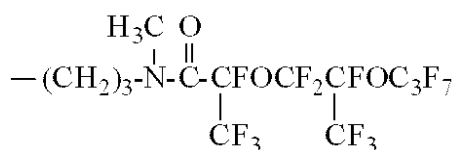
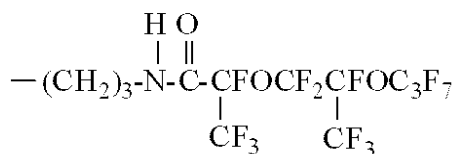
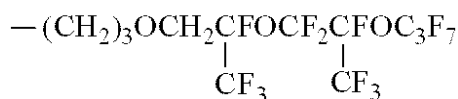
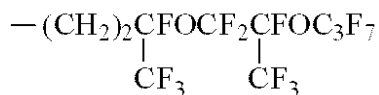
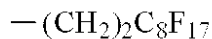
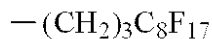
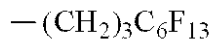
(但し、Ph はフェニル基である。)

等の炭素数 2 ~ 12 の 2 価の連結基等が挙げられる。

【0 0 7 8】

B として、具体的には、下記に示すものを例示することができる。

【化 4 5】



(但し、Ph はフェニル基である。)

【 0 0 7 9 】

これらのオルガノシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子（Si-H基）を3個以上有するオルガノ水素ポリシロキサンにビニル基、アリル基等の脂肪族不飽和基とエポキシ基及びノ又はトリアルコキシシリル基とを含有する化合物、更に必要により脂肪族不飽和基と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とを含有する化合物を、常法に従って部分付加反応させることにより得ることができる。なお、上記脂肪族不飽和基の数は、Si-H基の数より少ない必要がある。

【 0 0 8 0 】

本発明におけるこのオルガノシロキサンの製造に際しては、反応終了後に目的物質を単離してもよいが、未反応物及び付加反応触媒を除去しただけの混合物を使用することもできる。

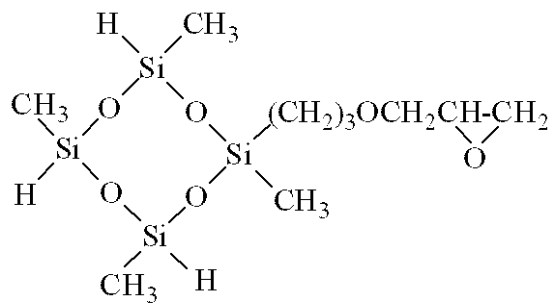
10

【 0 0 8 1 】

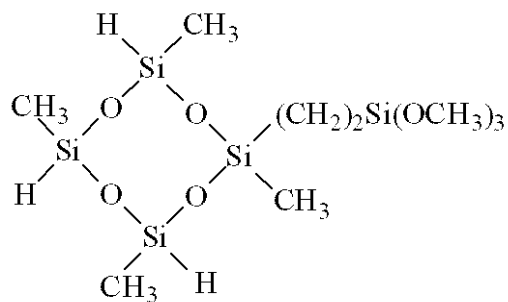
(F)成分として用いられるオルガノシロキサンとして、具体的には、下記の構造式で示されるものが例示される。なお、これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、Meはメチル基、Phはフェニル基である。

【 0 0 8 2 】

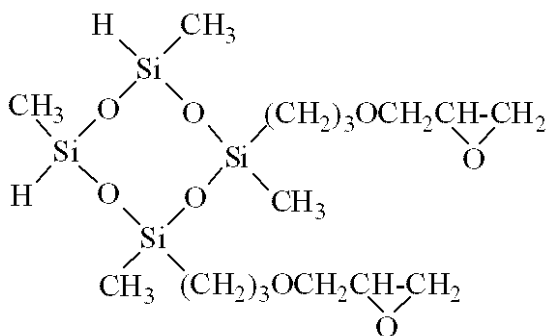
【化46】



20



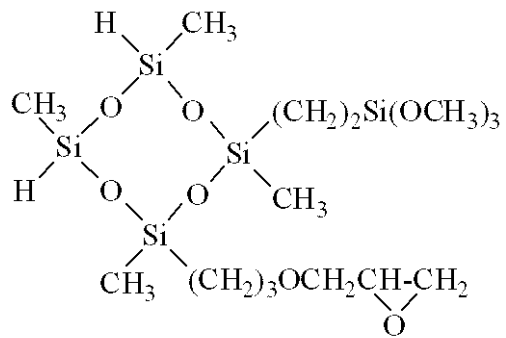
30



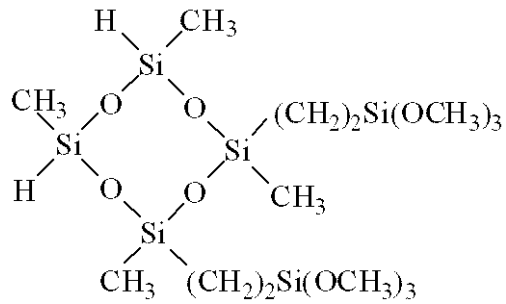
40

【 0 0 8 3 】

【化47】



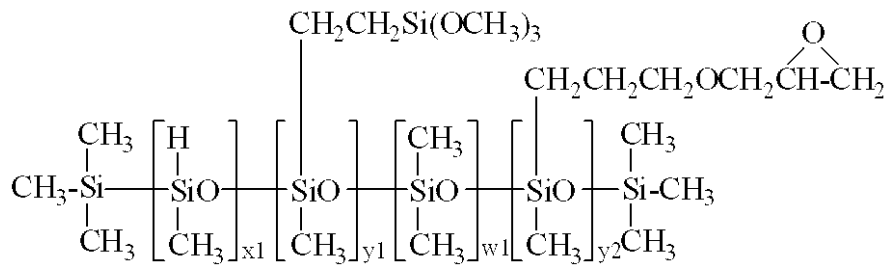
10



【0084】

20

【化48】

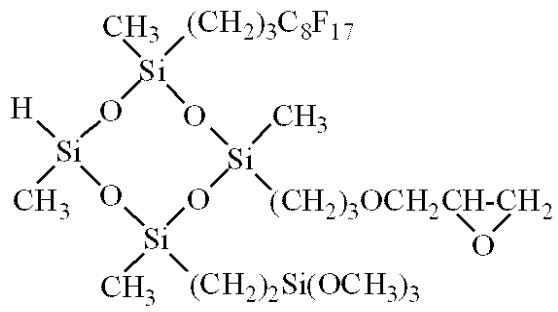


(式中、x 1 は 1 ~ 8、y 1 は 1 ~ 3、w 1 は 1 ~ 4、y 2 は 1 ~ 3 である。)

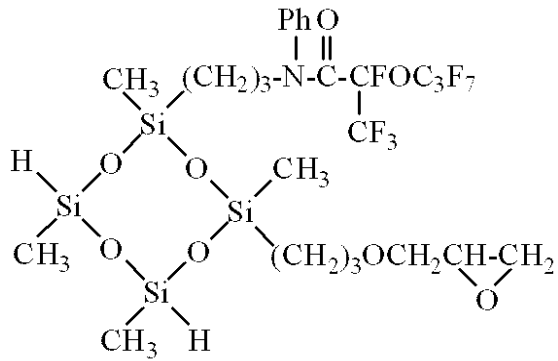
【0085】

30

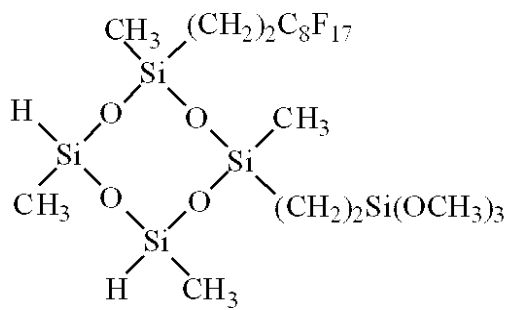
【化 4 9】



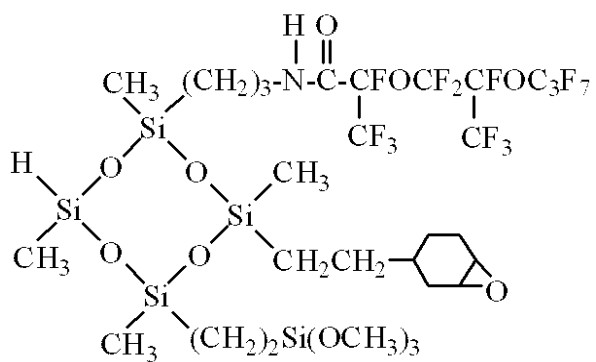
10



20



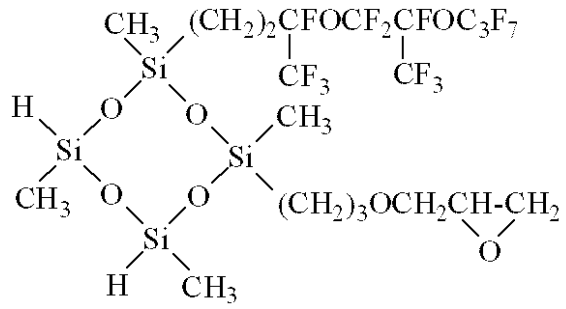
30



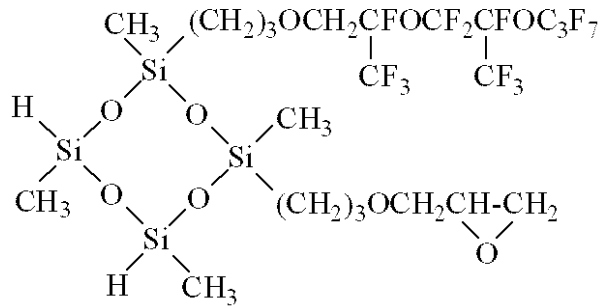
40

【 0 0 8 6 】

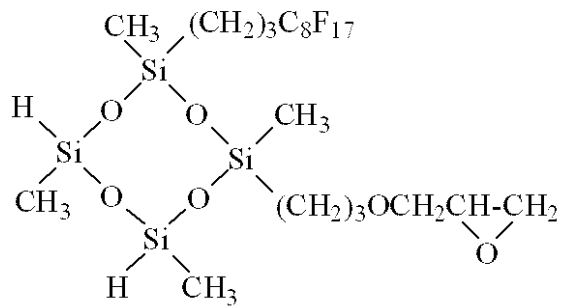
【化 5 0】



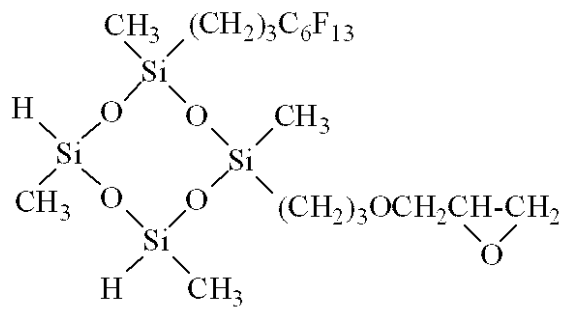
10



20



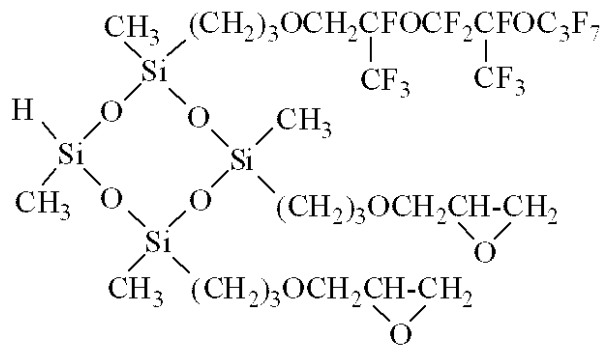
30



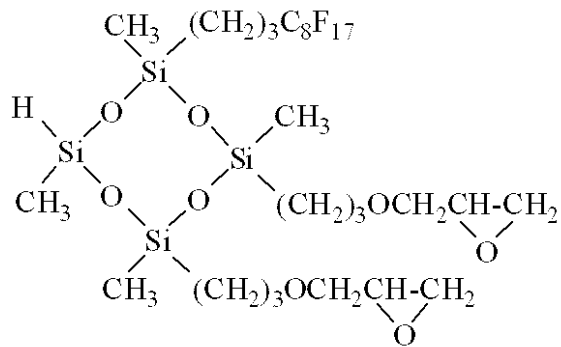
【 0 0 8 7】

40

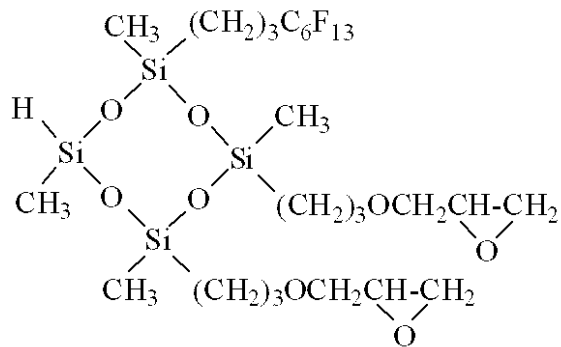
【化 5 1】



10



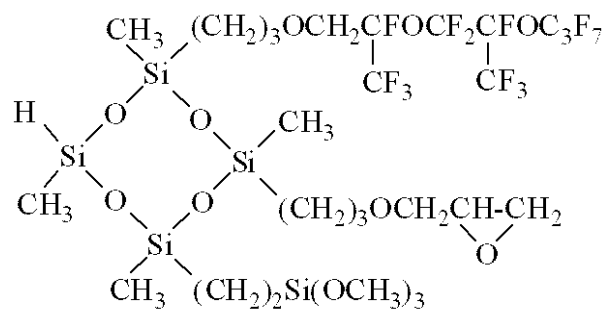
20



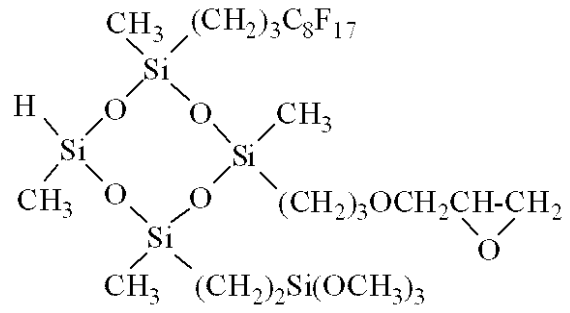
30

【 0 0 8 8 】

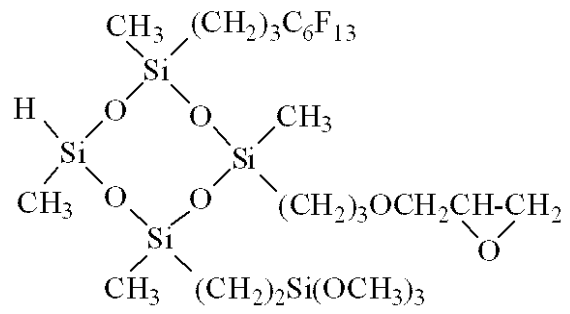
【化 5 2】



10



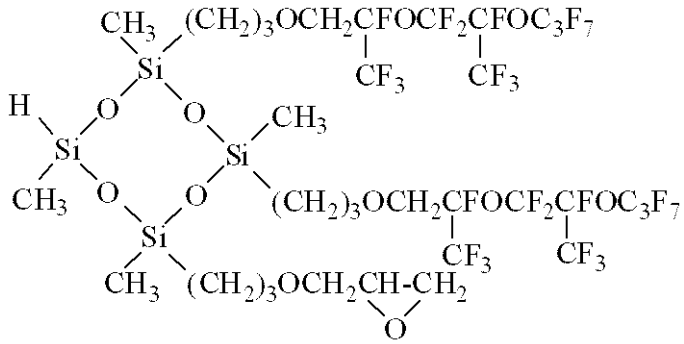
20



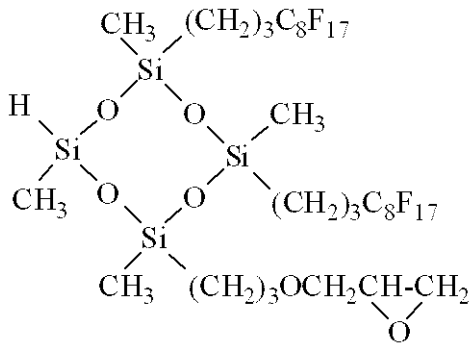
30

【 0 0 8 9 】

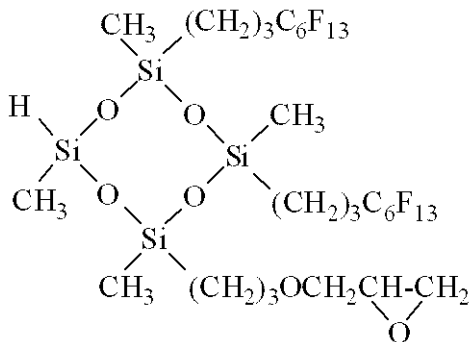
【化 5 3】



10



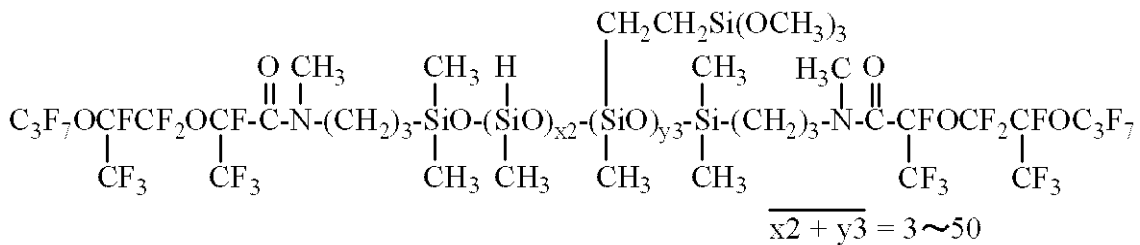
20



30

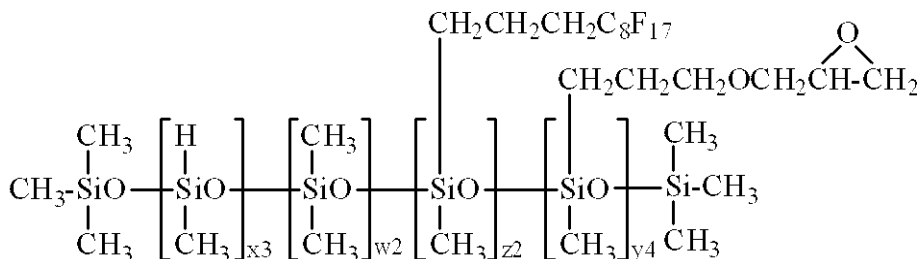
【 0 0 9 0】

【化 5 4】



$$x2 + y3 = 3 \sim 50$$

40

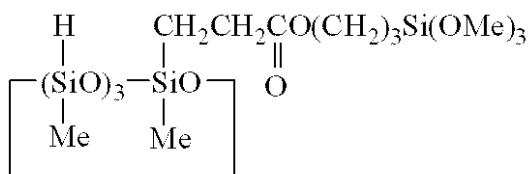


(式中、 x 3 は 1 ~ 8、 w 2 は 1 ~ 4、 z 2 は 1 ~ 3、 y 4 は 1 ~ 3 である。)

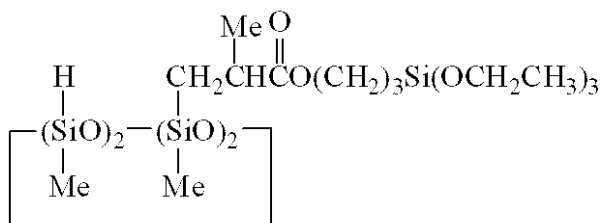
50

【0091】

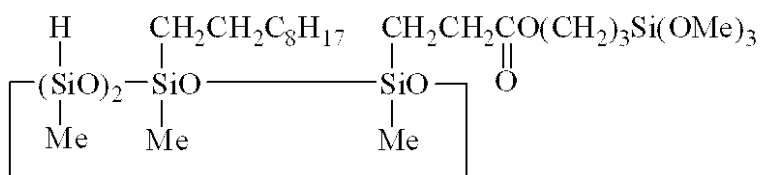
【化55】



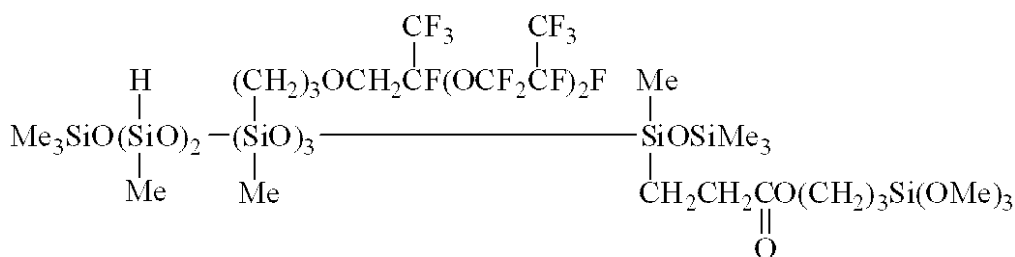
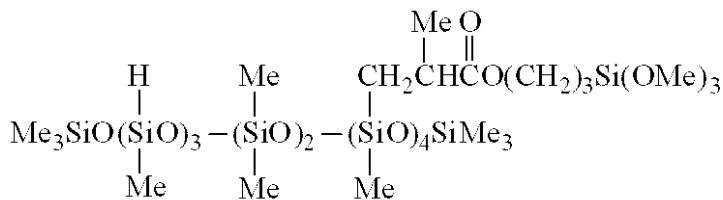
10



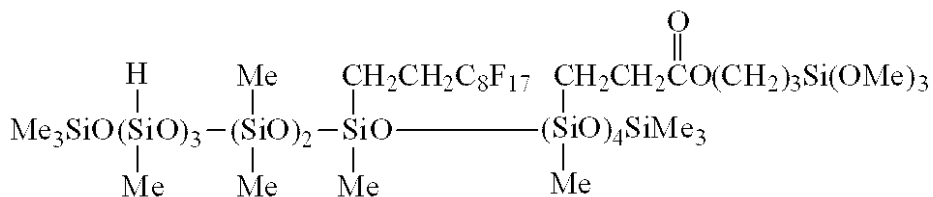
20



30



40



【0092】

(F) 成分の使用量は、(A) 成分100質量部に対し、0.1~10質量部であり、好ましくは0.2~5質量部である。0.1質量部未満の場合には十分な接着性が得られず、10質量部を超えると組成物の流動性が悪くなり、得られる硬化物の物理的強度が低下し、また硬化性を阻害することがある。

【0093】

50

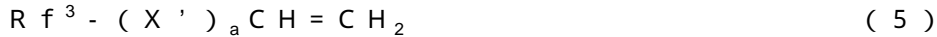
〔その他の成分〕

本発明の組成物においては、その実用性を高めるために上記の(A)～(F)成分以外にも、可塑剤、粘度調節剤、可撓性付与剤、無機質充填剤、接着促進剤、(F)成分以外の接着助剤、シランカップリング剤等の各種配合剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤の配合量は、本発明の目的を損なわない範囲、及び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。

【0094】

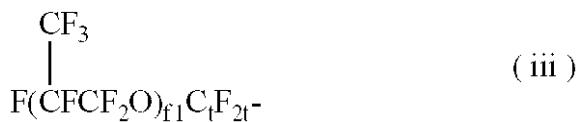
可塑剤、粘度調節剤、可撓性付与剤として、下記一般式(5)で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物及び/又は下記一般式(6)、(7)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物を併用することができる。

【0095】



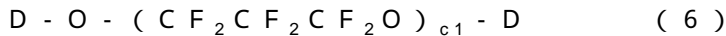
〔式中、X'、aは上記と同じ、Rf³は、下記一般式(iii)である。〕

【化56】

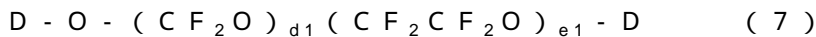


(式中、f1は1以上の整数、好ましくは2～100の整数であり、tは上記と同じであり、かつ上記(A)成分のRf¹基に関するp+q(平均)及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和よりも小さい。)

【0096】



(式中、Dは式： C_sF_{2s+1} (sは1～3)で表される基であり、c1は1～200の整数、好ましくは2～100の整数であり、かつ、前記(A)成分のRf¹基に関するp+q(平均)及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和よりも小さい。)



(式中、Dは上記と同じであり、d1及びe1はそれぞれ1～200の整数、好ましくは1～100の整数であり、かつ、d1とe1の和は、前記(A)成分のRf¹基に関するp+q(平均)及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和以下である。)

【0097】

上記一般式(5)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(なお、下記f1'は、上記要件を満足するものである)。

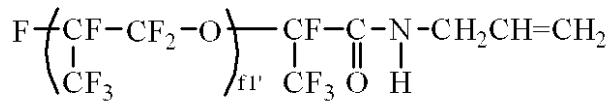
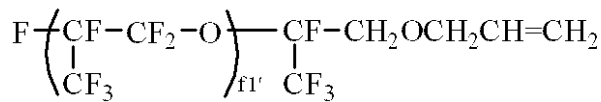
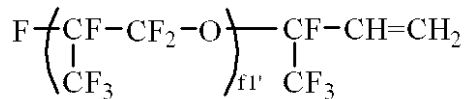
【0098】

10

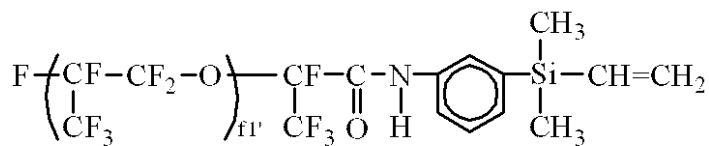
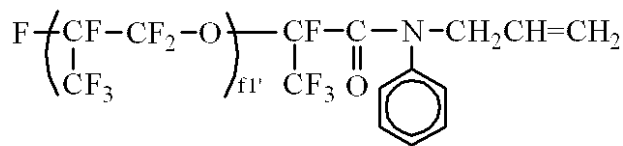
20

30

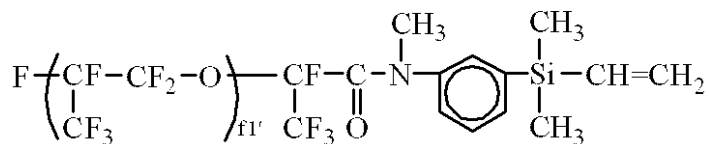
【化57】



10



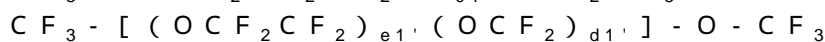
20



【0099】

上記一般式(6)、(7)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物の具体例としては、例えば、下記のもの挙げられる(なお、下記c1'、及びd1'とe1'の和は、上記要件を満足するものである。)

30



(式中、c1'は1~200の整数であり、d1'は1~200の整数、e1'は1~200の整数で、d1'+e1'=2~200である。)

【0100】

上記式(5)~(7)の化合物の配合量は、本組成物中の(A)成分、特に上記式(1)のポリフルオロジアルケニル化合物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。また、回転粘度計による粘度(23)は、ポリフルオロジアルケニル化合物と同様の理由により、5~100,000 mPa·sの範囲であることが望ましい。

40

【0101】

無機質充填剤として、例えば、石英粉末、溶融石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の補強性又は準補強性充填剤、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、アルミン酸コバルト等の無機顔料、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、酸化セリウム、水酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸マンガン等の耐熱向上剤、アルミナ、窒化硼素、炭化ケイ素、金属粉末等の熱伝導性付与剤、カーボンブラック、銀粉末、導電性亜鉛華等の導電性付与剤等を添加することができる。

【0102】

また、カルボン酸無水物、チタン酸エステル等の接着促進剤、(F)成分以外の接着付与剤及び/又はシランカップリング剤を添加することができる。

50

【0103】

〔接着剤組成物〕

本発明の接着剤組成物は、上記した(A)～(F)成分とその他の任意成分とをプラネタリーミキサー、ロスミキサー、ホバートミキサー等の混合装置、必要に応じてニーダー、三本ロール等の混練装置を使用して均一に混合することによって製造することができる。

【0104】

本発明の接着剤組成物の製造方法は特に制限されず、上記成分を練り合わせるにより製造することができる。また2組成物とし、使用時に混合するようによい。

【0105】

本発明の上記成分を含有するパーフルオロポリエーテル系接着剤組成物の製造方法は、まず(A)成分100質量部に対して(D)成分を20～60質量部の範囲で加熱又は無加熱条件下で配合し、加熱・減圧条件下、もしくは加熱・加圧条件下で混練りを行った後、所定の配合比となるように(A)成分で後希釈するもので、これにより、パーフルオロポリエーテル系接着剤組成物の接着特性を向上させることができる。

【0106】

(A)成分と(D)成分の配合・混練りは、(D)成分である疎水性シリカ粉末の表面を(A)成分である直鎖状ポリフルオロ化合物で十分に被覆し、(B)及び(F)成分がシリカ表面に吸着されにくくすることによって、接着剤組成物の粘度を低減し、接着特性を向上させるために行うもので、プラネタリーミキサー、ゲートミキサー及びニーダー等の混練り装置などによって行うことができる。

【0107】

(A)成分と(D)成分の配合比は、(D)成分である疎水性シリカ粉末の種類によっても異なるが、(A)成分100質量部に対して(D)成分を20～60質量部とすることが必要であり、20質量部未満では、最終配合組成物の粘度の低減が困難で、非常に粘度が高くなってしまふ。また、60質量部を超えると、混練り時の発熱が激しくなり、組成物の機械的特性を低下させ、また粉末の機械での配合が難しい。

【0108】

配合・混練りの温度及び時間に関しては、特に限定するものではないが、接着剤組成物の機械的特性等の物性を安定にするために行うものである。熱処理温度は120～180、均一に混練りを行うため1時間以上行うことが好ましい。

【0109】

配合・混練り時の圧力に関しては、用いる装置によって異なるが、その装置に応じて加圧もしくは減圧下で行うことが必須である。例えば、プラネタリーミキサーやゲートミキサーでは減圧下で混練りし、その圧力はゲージ圧で0.05MPa以下が好ましく、ニーダーでは加圧下で混練りし、その圧力はゲージ圧で0.4～0.6MPaであることが好ましい。この条件下で操作を行うのは(A)成分が(D)成分の表面に濡れやすく(被覆しやすく)するためである。

【0110】

以上のようにして得られた(A)及び(D)成分からなる液状ベースに、上記(A)、(B)、(C)、(E)及び(F)成分を配合することにより、パーフルオロポリエーテル系接着剤組成物を得ることができる。

【0111】

製造された接着剤組成物は、(A)成分の直鎖状ポリフルオロ化合物の官能基の種類・量、(C)成分の触媒の種類・量、(E)成分の種類・量により室温硬化も可能であるが、硬化を促進するためには加熱することがよく、特に各種基材に対して良好な接着性を発揮させるためには60以上、好ましくは100～200にて数分～数時間程度の時間で硬化させることが好ましい。

【0112】

なお、本発明の接着剤組成物を使用するに当たり、その用途、目的に応じて該組成物を

10

20

30

40

50

適当なフッ素系溶剤、例えば、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、フロリナート(3M社製)、パーフルオロブチルメチルエーテル、パーフルオロブチルエチルエーテル、パーフルオロポリエーテルオリゴマー、又はそれらの混合物等に所望の濃度に溶解して使用してもよい。特に、薄膜コーティング用途においては溶剤を使用することが好ましい。

【0113】

本発明の接着剤組成物は、自動車関連部品、各種電気・電子部品などの接着剤として有用である。例えば、自動車の制御系に使用される各種圧力センサー、ガス濃度検知器、温度センサーなどの検知器・センサーの接着シール剤や保護用コーティング剤、ポッティング剤として好適であり、また、各種ガス、温水、薬品などに曝されるセンサーなどの保護用封止剤、インクジェットプリンター用の接着剤、プリンターヘッド用の接着剤・封止剤、レーザープリンターや複写装置のロールやベルトのコーティング剤、各種回路基板の接着シール剤、コーティング剤、ポッティング剤などに好適に用いることができる。

10

【実施例】

【0114】

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、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において部は質量部を示す。また、粘度、接着力等は23における測定値を示す(JIS K6249に準拠)。

【0115】

[実施例1]

下記式(8)で示されるポリマー(粘度10,000mPa・s、数平均分子量16,700、ビニル基量0.012mol/100g)60部をプラネタリーミキサー内に仕込み、内温を50~100に保持しながら、ジメチルジクロロシランで表面処理された煙霧質シリカ(BET比表面積110m²/g)18部を分割添加した。その後、加熱を停止して1時間減圧下(ゲージ圧;-0.093MPa)で混練した。引き続き混練しながら装置を加熱し、内温が130に達してから130~160に保持しながら3時間減圧下(ゲージ圧;-0.093MPa)で熱処理した。次に、内容物を40以下に冷却後、下記式(8)で示されるポリマー40部を追加して30分間減圧下(ゲージ圧;-0.093MPa)で混練した。内容物を取り出し、三本ロールを2回通してベースコンパウンドを得た。

20

30

【0116】

また、下記式(9)で示される固体状カルボン酸無水物25部と下記式(8)で示されるポリマー75部をプラネタリーミキサー内に仕込み、常温で30分間混合し、更に30分間減圧下(ゲージ圧;-0.093MPa)で混合した。この混合物を取り出し、三本ロールを2回通してカルボン酸無水物ペーストを得た。

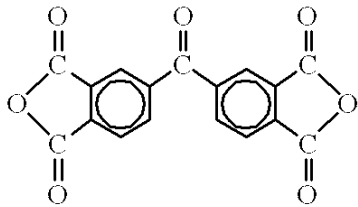
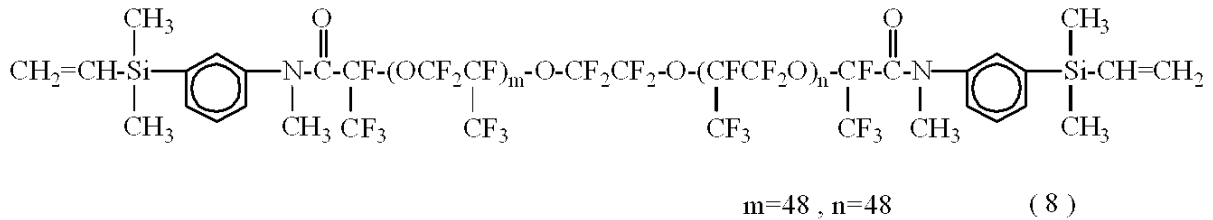
【0117】

上記ベースコンパウンド29.5部に対して下記式(8)で示されるポリマー75.0部、上記カルボン酸無水物ペースト0.8部をプラネタリーミキサー内に仕込み、均一になるまで混合した。これに白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液(白金濃度0.5質量%)0.20部、下記式(10)で示される含フッ素アセチレンアルコール0.45部を添加し、均一になるまで混合した。次に下記式(11)で示される含フッ素オルガノ水素シロキサン1.8部(Si-H基量0.00394mol/g)、下記式(12)で示される含フッ素オルガノ水素シロキサン1.2部(Si-H基量0.00722mol/g)、下記式(13)で示される接着付与剤2.5部を順次添加し、均一になるように混合した。その後、脱泡操作を行うことにより組成物を調製した。

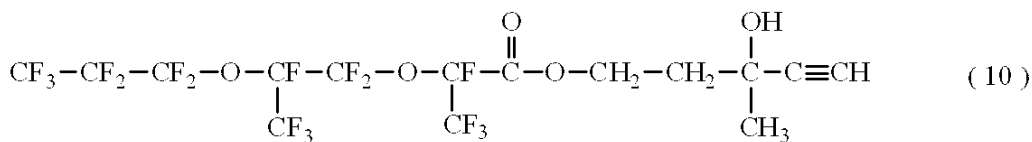
40

【0118】

【化58】

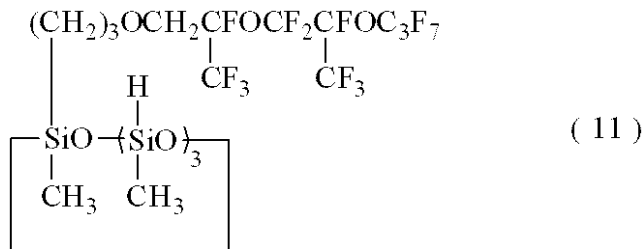


10

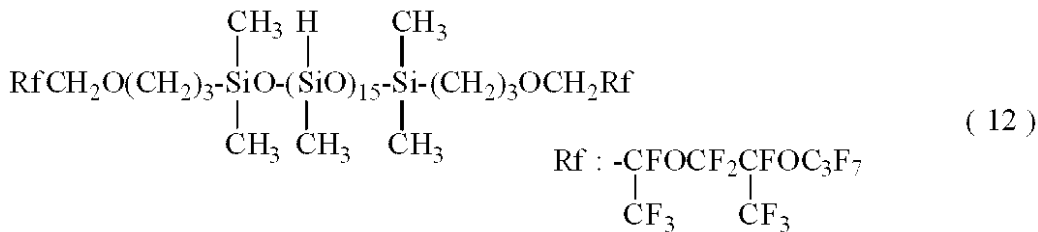


【0119】

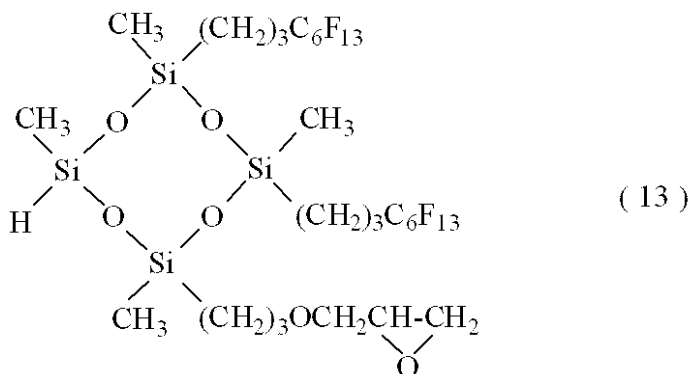
【化59】



20



30



40

【0120】

得られた組成物をカートリッジ容器に充填した後、テトラフルオロエチレン製平板（50 mm × 50 mm × 2 mm）の上に押し出し、パーコーターを用いて組成物層の厚さが250 μmになるように塗布した。上記組成物を塗布したテトラフルオロエチレン製平板を

50

150 に設定された乾燥機中で1時間加熱して硬化させた。また、上記組成物をガラスシャーレ（内径32mm、深さ15mm）に厚みが2mmになるように注入した後、当該ガラスシャーレを150 に設定された乾燥機中で1時間加熱して硬化させた。各々の硬化物表面の観察結果を表1に示す。

【0121】

上記組成物の調製直後及び40 で3週間保存後の硬化性については、レオメーター（アルファテクノロジー社製MDR2000）を用いて、150 で1時間加熱した場合の T_{90} 値を測定した（JIS K6300-2に準拠）。各々の測定結果を表1に示す。

【0122】

次に、表2に記載の各種被着体の50mm×25mmのテストパネルをそれぞれの端部が10mmずつ重複するように厚さ80 μ mの組成物層を挟んで重ね合わせ、150 で1時間加熱することにより該組成物を硬化させ、接着試験片を作製した。次いで、これらの試料について引張剪断接着試験（引張速度50mm/分）を行い、接着強度及び凝集破壊率を評価した。それらの結果を表2に示す。

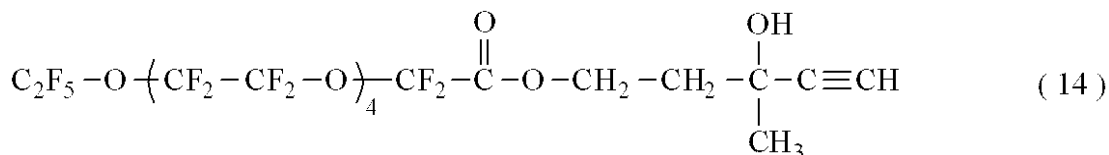
【0123】

[実施例2]

実施例1の式(10)で示される含フッ素アセチレンアルコール0.45部の代わりに下記式(14)で示されるフッ素アセチレンアルコール0.65部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0124】

【化60】



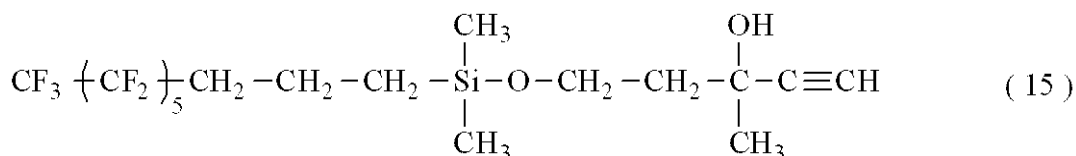
【0125】

[実施例3]

実施例1の式(10)で示される含フッ素アセチレンアルコール0.45部の代わりに下記式(15)で示されるフッ素アセチレンアルコール0.40部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0126】

【化61】



【0127】

[実施例4]

実施例1の式(10)で示される含フッ素アセチレンアルコール0.45部の代わりに下記式(16)で示されるフッ素アセチレンアルコール0.60部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0128】

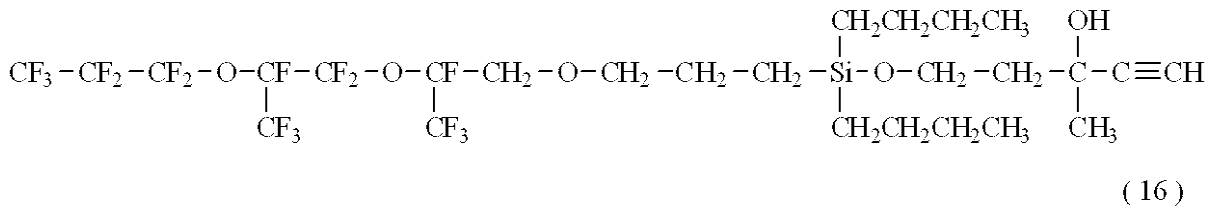
10

20

30

40

【化 6 2】



【0129】

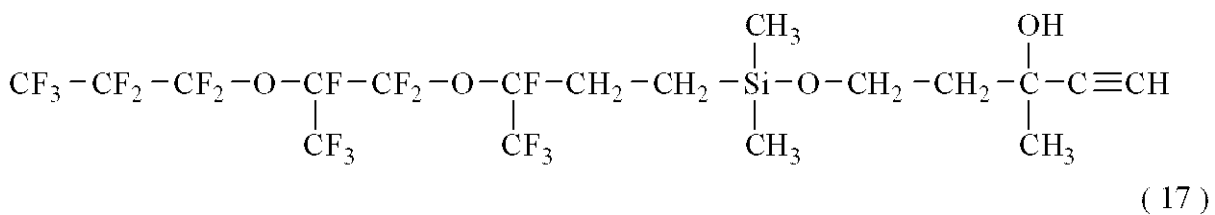
[実施例 5]

実施例 1 の式 (10) で示される含フッ素アセチレンアルコール 0 . 4 5 部の代わりに下記式 (17) で示されるフッ素アセチレンアルコール 0 . 5 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。

10

【0130】

【化 6 3】



20

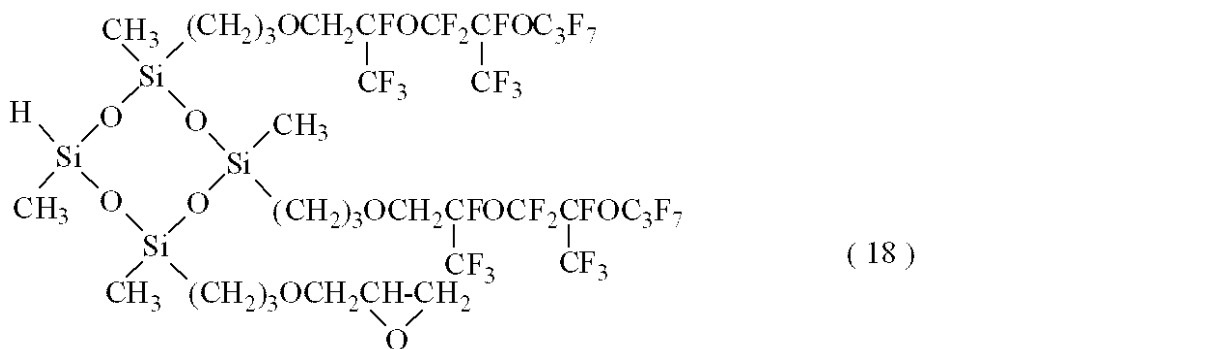
【0131】

[実施例 6]

実施例 1 の式 (10) で示される含フッ素アセチレンアルコール 0 . 4 5 部の代わりに実施例 4 の式 (16) で示される含フッ素アセチレンアルコール 0 . 6 0 部、実施例 1 の式 (13) で示される接着付与剤の代わりに下記式 (18) で示される接着付与剤 3 . 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0132】

【化 6 4】



30

40

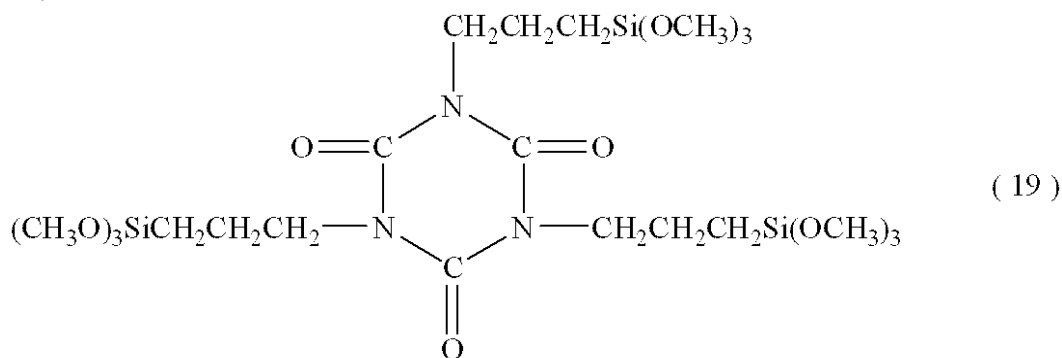
【0133】

[比較例 1]

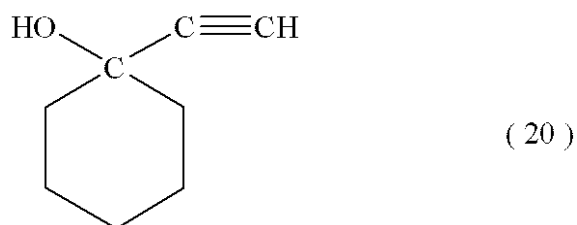
実施例 1 の式 (10) で示される含フッ素アセチレンアルコール 0 . 4 5 部の代わりに下記式 (19) で示されるイソシアヌレート 0 . 1 5 部及び式 (20) で示されるアセチレンアルコールのトルエン溶液 (5 0 質量 %) 0 . 3 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、実施例 1 と同様の評価を行った (引張剪断接着試験を除く) 。結果を表 3 に示す。

【0134】

【化 6 5】



10



【 0 1 3 5】

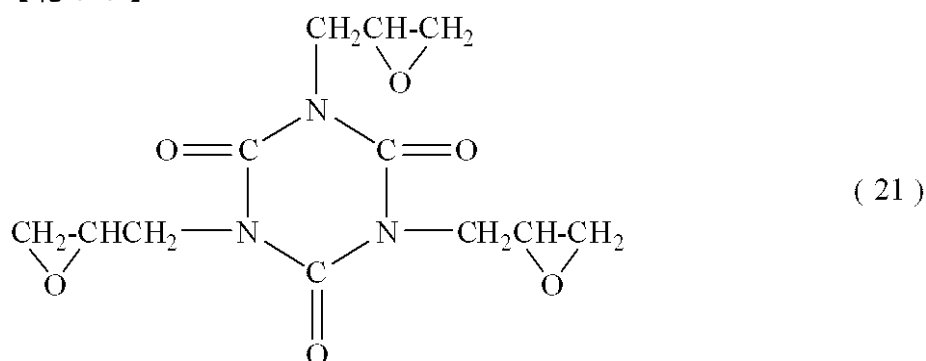
[比較例 2]

実施例 1 の式 (1 0) で示される含フッ素アセチレンアルコール 0 . 4 5 部の代わりに下記式 (2 1) で示されるイソシアヌレート 0 . 1 2 部及び式 (2 0) で示されるアセチレンアルコールのトルエン溶液 (5 0 質量%) 0 . 3 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、実施例 1 と同様の評価を行った (引張剪断接着試験を除く) 。結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 3 6】

【化 6 6】



30

【 0 1 3 7】

[比較例 3]

実施例 1 の式 (1 0) で示される含フッ素アセチレンアルコール 0 . 4 5 部の代わりに比較例 1 の式 (2 0) で示されるアセチレンアルコールのトルエン溶液 (5 0 質量%) 0 . 3 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、実施例 1 と同様の評価を行った (引張剪断接着試験を除く) 。結果を表 3 に示す。

40

【 0 1 3 8】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
表面 性状	皺	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	条痕	無し	無し	無し	無し	無し	無し
T ₉₀ (分)	初期	4.0	4.6	3.8	4.4	3.9	4.3
	保存後	3.8	4.3	3.7	4.4	3.7	4.1

【0139】

10

【表 2】

接着強度 (MPa)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
アルミニウム	3.2(100)	3.5(100)	3.4(100)	3.6(100)	3.3(100)	3.5(100)
ステンレス	2.9(100)	3.2(100)	3.2(100)	3.2(100)	3.0(100)	3.1(100)
ニッケル	2.6(100)	3.0(100)	2.9(100)	2.8(100)	2.7(100)	2.9(100)
エポキシ樹脂	2.4(100)	2.7(100)	2.6(100)	2.6(100)	2.5(100)	2.7(100)
PBT樹脂	2.3(100)	2.5(100)	2.4(100)	2.5(100)	2.3(100)	2.6(100)
PPS樹脂	2.1(100)	2.3(100)	2.2(100)	2.4(100)	2.2(100)	2.4(100)

20

() 内は凝集破壊率(面積%)を示す。

【0140】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3
表面 性状	皺	無し	無し	有り
	条痕	無し	無し	有り
T ₉₀ (分)	初期	10.8	10.5	9.9
	保存後	40.0	38.0	9.0

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 11/06 (2006.01) C 0 9 J 11/06

(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

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開2012-107081(JP,A)
特開2008-291142(JP,A)
特開2006-022079(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0