(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年7月28日(28.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/158177 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 133/08 (2006.01) *C09J 5/02* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) *C09J 11/06* (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01) *C09J 133/08* (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01) *C09J 133/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/046197

(22) 国際出願日： 2021年12月15日(15.12.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-006372 2021年1月19日(19.01.2021) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 Tokyo (JP).

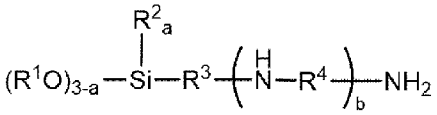
(72) 発明者: 平野 大輔 (**HIRANO Daisuke**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 廣神 宗直(**HIROKAMI Munenao**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(**PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE**); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

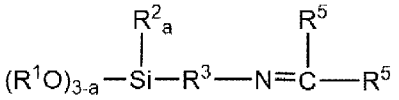
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** PRIMER COMPOSITION

(54) 発明の名称： プライマー組成物



(1)



(2)

(57) **Abstract:** This primer composition comprises: (A) an acrylic acid ester, a methacrylic acid ester, or a (co)polymer of these esters; (B) an organosilicon compound represented by formula (1), an organosilicon compound represented by formula (2), or both (R^1 and R^2 are each an alkyl group, R^3 is a divalent hydrocarbon group, R^4 is an alkylene group or a carbonyl group, R^5 is a monovalent hydrocarbon group, a is 0 or 1, and b is an integer of 0-3); (C) at least one condensation catalyst selected from among tetraalkoxy titanium, tetraalkoxy zirconium, tetraalkoxy tin, trialkoxy aluminum, and partial hydrolysates thereof; and (D) a solvent.

(57) 要約： （A）アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはこれらの両方の（共）重合体と、（B）下記式（1）で表される有機ケイ素化合物、下記式（2）で表される有機ケイ素化合物またはこれらの両方と、（R^1およびR^2は、アルキル基であり、R^3は、2価炭化水素基であり、R^4は、アルキレン基またはカルボニル基であり、R^5は、1価炭化水素基であり、aは、0または1であり、bは、0～3の整数である。）（C）テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシジルコニウム、テトラアルコキシスズ、トリアルコキシアルミニウムおよびこれらの部分加水分解物から選ばれる1種以上の縮合触媒と、（D）溶剤とを含有するプライマー組成物。

［続葉有］

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： プライマー組成物

技術分野

[0001] 本発明は、プライマー組成物に関し、さらに詳述すると、ポリイミド樹脂をはじめとする被着体と、シリコーン硬化物との間に接着性を付与するプライマー組成物に関する。

背景技術

[0002] シリコーンゴムは、耐熱性、耐寒性、耐光性、電気絶縁性等に優れるため、従来、接着シール材、電気絶縁材、ポッティング材等に用いられている。この際、基材に対してシリコーンゴムの接着力が不十分な場合、あらかじめ基材にプライマー処理することが、一般的に行われている。

[0003] 接着シール材、電気絶縁材、ポッティング材等に用いられる付加硬化型シリコーン組成物の硬化物に対するプライマー組成物としては、シランカップリング剤および／またはこれらの反応生成物、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂からなる組成物、フェニル基含有シロキサン、アルキルシリケート、クロロシランからなる組成物等が知られている。

[0004] 近年、機械強度や耐熱性、電気絶縁性等に優れた高機能材料として、ポリイミド樹脂が、様々な用途に使用されている。その用途は、多種にわたり、一例としてフレキシブルプリント回路等が挙げられる。基材が、耐熱性に優れたポリイミド樹脂へ転換される場合、周辺材料についても耐熱性に優れた材料が求められる。このため、ポリイミド部材へのシリコーン材料の使用用途の増加が期待されている。しかしながら、一般的に、シリコーン硬化物は、ポリイミド樹脂への接着が難しく、ポリイミド樹脂への接着性を向上させる手法が求められている。

なお、本発明に関連する先行技術文献としては、下記のものが挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－１９９０９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、ポリイミド樹脂等の被着体と、シリコーン硬化物とを強固に接着できるプライマー組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

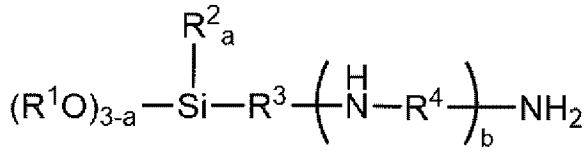
[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体および特定の官能基を導入した有機ケイ素化合物を含む組成物が、ポリイミド樹脂等の被着体と、シリコーン硬化物とを強固に接着できることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、

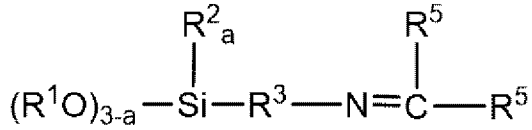
１． （Ａ）アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはこれらの両方の（共）重合体と、

（Ｂ）下記式（１）で表される有機ケイ素化合物、下記式（２）で表される有機ケイ素化合物またはこれらの両方と、

[化1]



(1)



(2)

（式中、R^1およびR^2は、互いに独立に、炭素数１～４のアルキル基であり、R^3は、互いに独立に、炭素数１～３０の２価炭化水素基であり、R^4は、互いに独立に、炭素数１～６のアルキレン基またはカルボニル基であり、R^5は、

互いに独立に、炭素数１～２０の１価炭化水素基であり、ａは、互いに独立に、０または１であり、ｂは、０～３の整数である。）

（Ｃ）テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシジルコニウム、テトラアルコキシスズ、トリアルコキシアルミニウムおよびこれらの部分加水分解物から選ばれる１種以上の縮合触媒と、

（Ｄ）溶剤と

を含有するプライマー組成物、

２．　（Ａ）成分を構成するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはこれらの両方が、１分子中に１個以上のＳｉＨ基を有する化合物を含む１記載のプライマー組成物、

３．　（Ｂ）成分が、上記式（１）で表される有機ケイ素化合物を含み、かつ、R^4が、カルボニル基である１または２記載のプライマー組成物、

４．　さらに、（Ｅ）下記式（３）で表される有機ケイ素化合物を含む１～３のいずれかに記載のプライマー組成物、

$(R^6O)_cR^7_dSi$　　（３）

（式中、R^6は、互いに独立に、炭素数１～４のアルキル基であり、R^7は、互いに独立に、ハロゲン原子、アクリル基、メタクリル基またはエポキシ基で置換されていてもよい炭素数１～１０の１価炭化水素基であり、ｃは、１～４の整数であり、ｄは、０～３の整数であり、ｃ＋ｄ＝４である。）

５．　１～４のいずれかに記載のプライマー組成物を被着体上に供給する工程と、

前記プライマー組成物を供給した被着体上に、硬化性シリコーン組成物を配置し、このシリコーン組成物を硬化させる工程と

を有する被着体とシリコーン硬化物との接着方法、

６．　被着体が、ポリイミド樹脂である５記載の接着方法

を提供する。

発明の効果

[0009]　本発明のプライマー組成物は、ポリイミド樹脂等の被着体と、シリコーン

硬化物とを強固に接着でき、特に、高信頼性が必要な半導体デバイスの接着剤として有用である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係るプライマー組成物は、（Ａ）（メタ）アクリル酸エステル（共）重合体、（Ｂ）有機ケイ素化合物、（Ｃ）縮合触媒および（Ｄ）溶剤を含有する。

[0011] （１）（Ａ）成分

（Ａ）成分は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはこれらの両方の（共）重合体である。

このような（Ａ）成分を含有するプライマー組成物は、被着体上に可撓性のある膜を形成し、付加硬化型シリコーン組成物と付加反応による結合を形成する。

（Ａ）成分を構成する（メタ）アクリル酸エステルとしては、アルキル基の炭素数が１～１２、特に炭素数１～４の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

[0012] アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸－ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸－ｎ－ヘキシル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、アクリル酸－ｎ－オクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸－ｎ－デシル、アクリル酸イソデシル等が挙げられる。

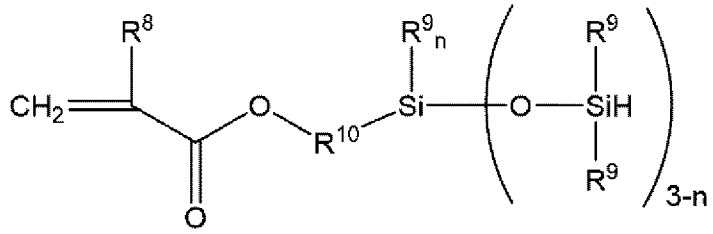
[0013] メタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸－ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸－ｎ－ヘキシル、メタクリル酸イソオクチル、メタクリル酸－２－エチルヘキシル、メタクリル酸－ｎ－オクチル、メタクリル酸イソノニル、メタクリル酸－ｎ－デシル、メタクリル酸イソデシル等が挙げられる。

[0014] また、（Ａ）成分を構成する（メタ）アクリル酸エステルとしては、１分

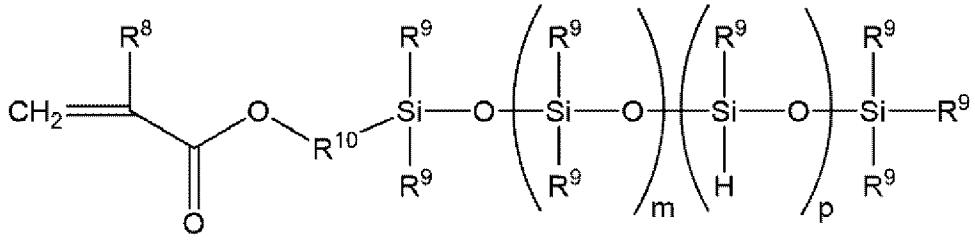
子中に１個以上のＳｉＨ基を有するものを用いることが好ましい。

１分子中に１個以上のＳｉＨ基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、下記式（４）～（６）で表される化合物等が挙げられる。

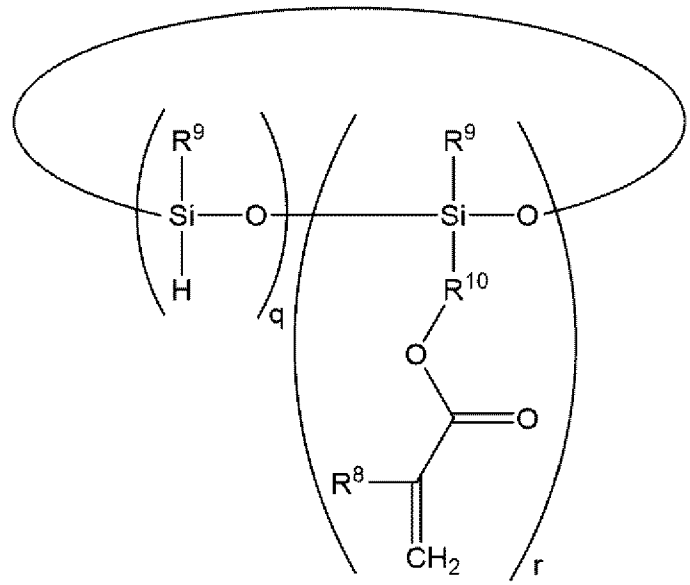
[0015] [化2]



(4)



(5)



(6)

[0016] R^8は、互いに独立に、水素原子またはメチル基である。

R^9は、互いに独立に、１価の有機基である。R^9の１価の有機基としては、炭素数１～１０、特に炭素数１～３の非置換または置換の１価炭化水素基が好ましい。１価炭化水素基としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－

プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、オクチル等の直鎖状または分岐鎖状アルキル基；シクロヘキシル等のシクロアルキル基；ビニル、アリル（２－プロペニル）、１－プロペニル等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル、ナフチル等のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアラルキル基等や、これらの基の水素原子の一部または全部がフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されたもの、例えば、クロロメチル、クロロプロピル、ブロモエチル、トリフルオロプロピル、シアノエチルなどが挙げられる。R^9としては、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0017] R^{10}は、互いに独立に、２価の有機基である。R^{10}の２価の有機基としては、炭素数１～１０、特に炭素数１～３の非置換または置換の２価炭化水素基が好ましい。２価炭化水素基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン等の直鎖状または分岐鎖状アルキレン基；シクロヘキシレン等のシクロアルキレン基；フェニレン、ナフチレン等のアリーレン基などが挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部または全部がフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されたもの、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等であってもよい。R^{10}としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基が好ましく、トリメチレン基が特に好ましい。

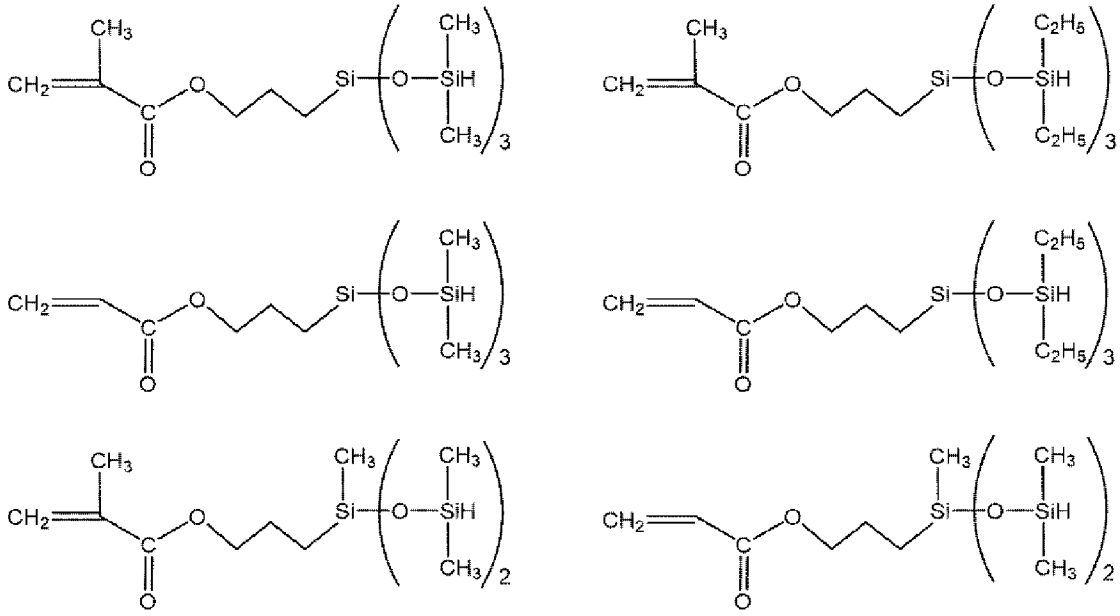
[0018] ｎは、０、１または２である。ｍは、０または正の整数、ｐは、正の整数である。ｑ、ｒは、正の整数である。式（５），（６）中、括弧が付された各シロキサン単位の配列は、任意であってよい。

これらの（メタ）アクリル酸エステルは、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。（Ａ）成分は、式（４）で表される化合物を含むことが好ましく、特に、他のアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルと、式（４）で表される化合物とを併用することが好ましい。

この場合、他のアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルと、式（４）で表される化合物との使用比率に特に制限はないが、モル比で、他のアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステル：式（４）で表される化合物が、１：１～２０：１が好ましく、１：１～１５：１がより好ましく、１：１～１０：１がより一層好ましい。

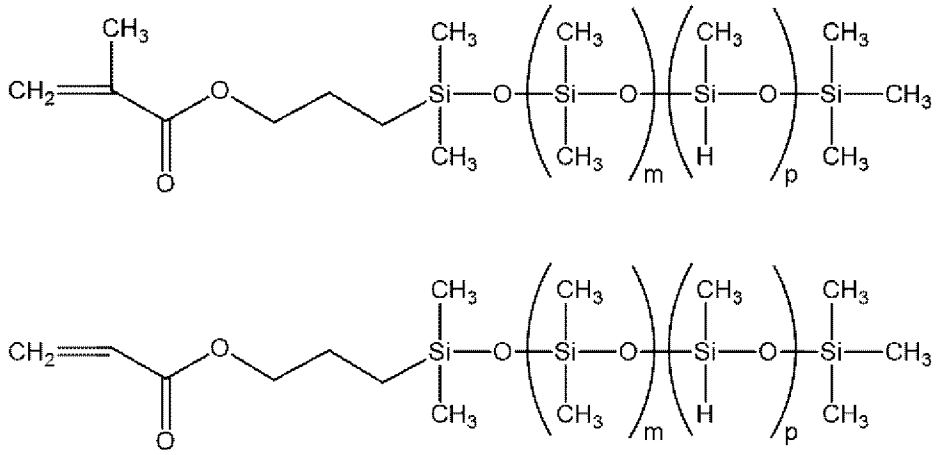
[0019] 式（４）で表される化合物としては、例えば、下記のものなどが挙げられる。

[化3]



[0020] 式（５）で表される化合物としては、例えば、下記のものなどが挙げられる。

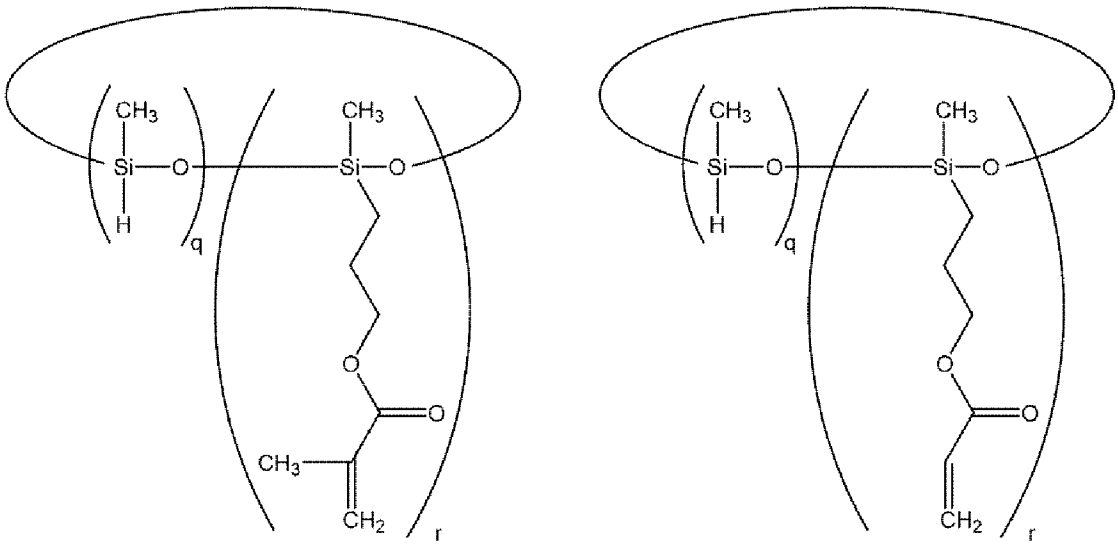
[化4]



（式中、ｍおよびｐは、上記と同じである。括弧が付された各シロキサン単位の配列は、任意であってよい。）

[0021] 式（６）で表される化合物としては、例えば、下記のものなどが挙げられる。

[化5]



（式中、ｑおよびｒは、上記と同じである。各シロキサン単位の配列は、任意であってよい。）

[0022] （Ａ）成分は、後述するとおり、（メタ）アクリル酸エステルを２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）等のラジカル重合開始剤を用いて重合することによって得ることができる。

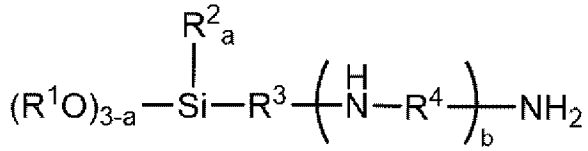
（Ａ）成分の重量平均分子量は、特に制限されるものではないが、１００～５００，０００が好ましく、より好ましくは、１０，０００～２００，０００である。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）による標準ポリスチレン換算値である。

[0023] （Ａ）成分の配合量は、後述する（Ｄ）成分に対して溶解する量であれば特に限定されないが、組成物全体の０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは０．１～１０質量％であり、さらに好ましくは０．５～５質量％である。このような範囲であれば、得られる膜の表面の凹凸の発生を防止でき、プライマー組成物としての十分な性能を得ることができる。

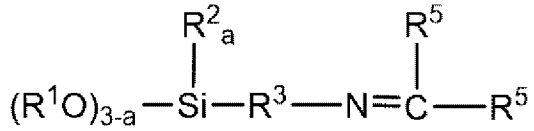
[0024] （２）（Ｂ）成分

（Ｂ）成分は、下記式（１）で表される有機ケイ素化合物、下記式（２）で表される有機ケイ素化合物またはこれらの両方である。

[0025] [化6]



(1)



(2)

[0026] R^1およびR^2は、互いに独立に、炭素数１～４のアルキル基である。R^1およびR^2の炭素数１～４のアルキル基としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチルが挙げられ、メチル基、エチル基が好ましい。

[0027] R^3は、互いに独立に、炭素数１～３０の２価炭化水素基である。R^3で表される２価炭化水素基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン等の直鎖状または分岐鎖状アルキレン基；シクロヘキシレン等のシクロアルキレン基；フェニレン、ナフチレン等のアリーレン基などが挙げられ、炭素数３～８のものが好ましく、トリメチレン基がより好ましい。

[0028] R^4は、互いに独立に、炭素数１～６のアルキレン基またはカルボニル基である。R^4の炭素数１～６のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン等の直鎖状または分岐鎖状アルキレン基；シクロヘキシレン等のシクロアルキレン基、フェニレン等のアリーレン基などが挙げられる。R^4としては、カルボニル基が好ましい。

[0029] R^5は、互いに独立に、炭素数１～２０の１価炭化水素基である。R^5の炭素

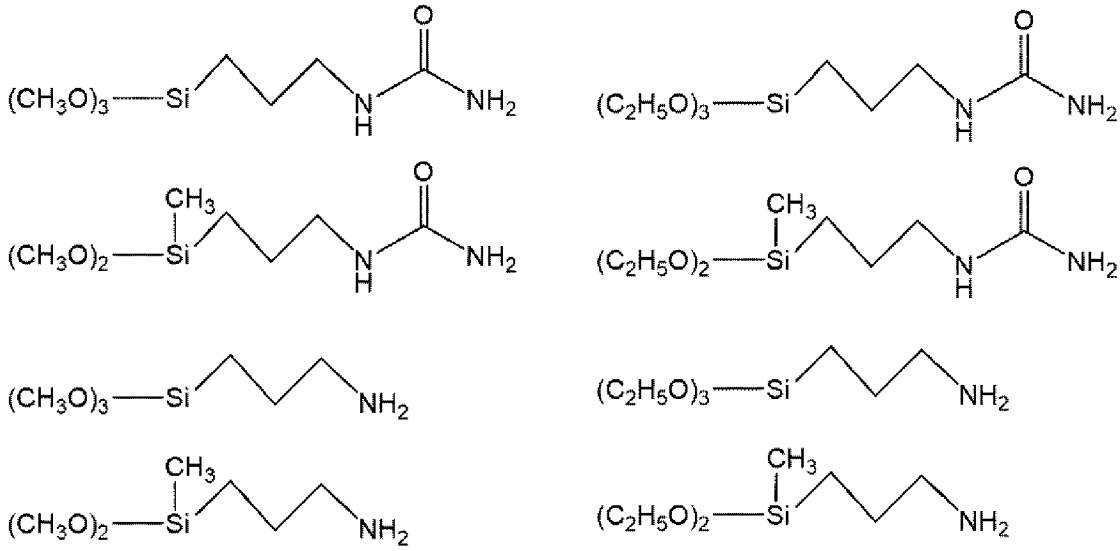
数１～２０の１価炭化水素基としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、オクチル等の直鎖状または分岐鎖状アルキル基；シクロヘキシル等のシクロアルキル基；ビニル、アリル、プロペニル等のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル、ナフチル等のアリール基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアラルキル基等や、これらの基の水素原子の一部または全部がフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されたもの、例えばクロロメチル、クロロプロピル、ブロモエチル、トリフルオロプロピル、シアノエチル等が挙げられる。R^5としては、炭素数１～１０のアルキル基が好ましく、炭素数１～８のアルキル基が特に好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ブチル基が一層好ましい。

[0030] ａは、互いに独立に、０または１であり、好ましくは０である。ｂは、０～３の整数であり、好ましくは０である。

（Ｂ）成分は１種を単独で、または２種以上を組み合わせて用いることができる。（Ｂ）成分は、式（１）で表される化合物を含むことが好ましく、R^4が、カルボニル基であるものがより好ましい。

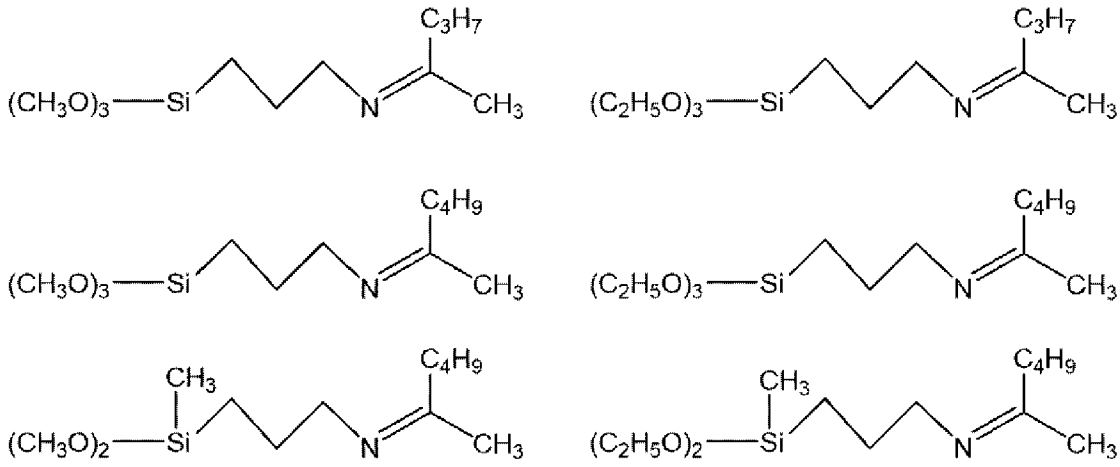
[0031] 式（１）で表される化合物としては、例えば、下記のものなどが挙げられる。

[化7]



[0032] 式（２）で表される化合物としては、例えば、下記のものなどが挙げられる。

[化8]



[0033] （Ｂ）成分の配合量は、組成物全体の０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは０．１～１０質量％であり、さらに好ましくは０．５～５質量％である。このような範囲であれば、得られる膜の表面の凹凸の発生を防止でき、プライマー組成物としての十分な性能を得ることができる。

[0034] （３）（Ｃ）成分

（Ｃ）成分の縮合触媒は、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシジルコニウム、テトラアルコキシスズ、トリアルコキシアルミニウムおよびこ

れらの部分加水分解物から選ばれる１種以上の縮合触媒であり、（Ｂ）成分のアルコキシシリル基における縮合反応を促進させるものである。

（Ｃ）成分のアルコキシ基としては、アルキル基の炭素数が１～６、特に炭素数１～４のものが好ましく、例えば、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、イソプロポキシ、ｎ－ブトキシ、ｓ－ブトキシ、ｔ－ブトキシ等が挙げられる。

[0035] テトラアルコキシチタンとしては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ－ｎ－プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシチタン等が例示され、テトラ－ｎ－ブトキシチタンが特に好ましい。

テトラアルコキシジルコニウムとしては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラ－ｎ－プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ－ｎ－ブトキシジルコニウム等が例示され、テトラ－ｎ－ブトキシジルコニウムが特に好ましい。

テトラアルコキシスズとしては、テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトラ－ｎ－プロポキシスズ、テトライソプロポキシスズ、テトラ－ｎ－ブトキシスズ、テトラ－ｔ－ブトキシスズ等が例示され、テトラ－ｔ－ブトキシスズが特に好ましい。

トリアルコキシアルミニウムとしては、アルミニウム（ＩＩＩ）エトキサイド、アルミニウム（ＩＩＩ）イソプロポキサイド、アルミニウム（ＩＩＩ）－ｓ－ブトキサイド、アルミニウム（ＩＩＩ）－ｎ－ブトキサイド、モノ－ｓ－ブトキシアルミニウムジイソプロピレート等が例示され、アルミニウム（ＩＩＩ）－ｎ－ブトキサイド、モノ－ｓ－ブトキシアルミニウムジイソプロピレートが好ましい。

これらは１種を単独で使用しても、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0036] （Ｃ）成分の配合量は、（Ｂ）成分１００質量部に対して、１～３００質量部が好ましく、より好ましくは２０～２５０質量部である。このような範

囲であれば、強度に優れた被膜が得られる。

[0037] （４）（Ｄ）成分

（Ｄ）成分の溶剤としては、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分および後述する任意成分を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、公知の有機溶剤を使用することができる。

溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；ヘプタン、ヘキサン、リグロイン等の脂肪族炭化水素系溶剤；トリクロロエチレン、パークロロエチレン、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤；酢酸エチル、１－プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤；ゴム揮発油、シリコーン系溶剤などが挙げられる。これらの中でも酢酸エチル、１－プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、アセトンが好適に用いられる。

[0038] （Ｄ）成分は、プライマー組成物の塗布作業時の蒸発速度に応じて、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて混合溶剤として用いてもよい。

[0039] （Ｄ）成分を配合することにより、プライマー組成物の塗布時および乾燥時の作業性を調整することができる。（Ｄ）成分の配合量は、特に限定されないが、プライマー組成物全体の６０質量％以上が好ましく、より好ましくは８０～９５質量％、さらに好ましくは８５～９０質量％である。このような範囲であれば、プライマー組成物の塗膜を形成する際に均一にすることができ、塗膜表面の凹凸を抑制することができる。なお、上記（Ｄ）成分の配合量は、（Ａ）成分等を溶液として添加する場合、その溶液中の溶媒を含めた組成物中の全量を示す。

[0040] （５）（Ｅ）成分

本発明のプライマー組成物には、さらに、（Ｅ）成分として、下記式（３）で表される有機ケイ素化合物を添加してもよい。

$(R^6O)_cR^7_dSi$ （３）

[0041] R^6は、互いに独立に、炭素数１～４のアルキル基である。R^6の炭素数１～４のアルキル基としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチルが挙げられ、メチル基、エチル基が好ましい。

R^7は、互いに独立に、ハロゲン原子、アクリル基、メタクリル基またはエポキシ基で置換されていてもよい炭素数１～１０の１価炭化水素基である。R^7の炭素数１～１０の１価炭化水素基としては、R^9の１価炭化水素基として例示したものと同じものが挙げられ、メチル基、フェニル基が好ましい。

ｃは、１～４の整数であり、好ましくは３または４であり、ｄは、０～３の整数であり、好ましくは０または１であり、ｃ＋ｄ＝４である。

[0042] （Ｅ）成分としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ－ｎ－プロポキシシラン、テトラ－ｎ－ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

[0043] （Ｅ）成分を使用する場合の配合量は、特に限定されないが、組成物全体の１～２０質量％が好ましく、より好ましくは２～１０質量％である。

[0044] ［その他の成分］

本発明のプライマー組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに、その他の任意成分として、蛍光体、補強性充填剤、染料、顔料、耐熱性向上剤、酸化防止剤、接着促進剤等を添加してもよい。

[0045] ［プライマー組成物の製造方法］

本発明のプライマー組成物は、例えば、上記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）および（Ｄ）成分ならびに必要に応じて（Ｅ）成分およびその他の任意成分を混合撹拌機により均一に混合する方法等により得られる。

[0046] ［接着方法］

本発明のプライマー組成物は、被着体とシリコーン硬化物との接着性を向

上させるのに好適に用いることができる。本発明のプライマー組成物を用いて被着体とシリコーン硬化物とを接着させる方法としては、例えば、被着体上に、本発明のプライマー組成物を供給し、このプライマー組成物を供給した被着体上に硬化性シリコーン組成物を配置して、シリコーン組成物を硬化させる方法等を採用することができる。

[0047] 本発明のプライマー組成物は、刷毛塗り、スプレー塗布等の公知の方法によって被着体上に供給することができる。被着体上にプライマー組成物を供給した後、５分～２４時間、好ましくは１０分～１２時間程度風乾してから、さらに、硬化性シリコーン組成物を塗布し、室温（２５℃）または加熱下でシリコーン組成物を硬化させることで、被着体とシリコーン硬化物とを接着させてもよいし、風乾後、加熱し、被膜をより固くしてから硬化性シリコーン組成物を塗布し、上記と同様に、被着体とシリコーン硬化物とを接着させてもよい。

[0048] 本発明で用いられる被着体としては、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリプロピレン樹脂等の有機樹脂、各種金属、ガラス等が挙げられるが、これらの中でも、特に、ポリイミド樹脂が好ましい。ポリイミド樹脂としては、例えば、ＨＪＡ－Ａ４－１００（（株）北新製）、カプトン１００Ｈ、カプトン１００ＥＮ（いずれも東レ（株）製）等が挙げられる。

[0049] 硬化性シリコーン組成物としては、付加硬化型、過酸化物硬化型、縮合硬化型等が挙げられるが、本発明においては、付加硬化型シリコーンゴム組成物が好ましい。付加硬化型シリコーンゴム組成物としては、公知のものを用いることができ、通常、ビニル基等のアルケニル基を１分子中に２個以上有するオルガノポリシロキサンと、１分子中にＳｉＨ基を２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、白金族金属系触媒等の付加反応触媒を含有するものを用いることができる。付加硬化型シリコーンゴム組成物としては、例えば、ＫＥ－１０６、ＫＥＲ－２６００（信越化学工業（株）製

）等が挙げられる。

実施例

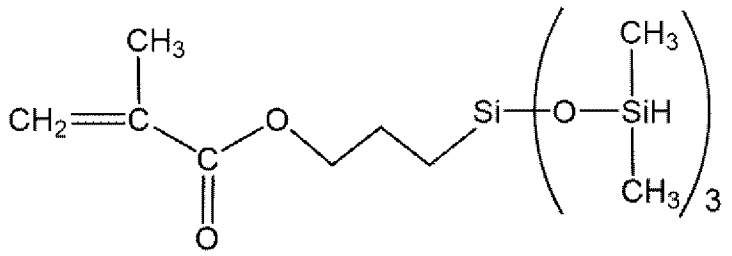
[0050] 以下、合成例、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0051] ［合成例１］

メタクリル酸メチル４０質量部、下記構造式（７）で表されるＳｉＨ基含有メタクリル酸エステル１４質量部、酢酸エチル２３０質量部、ＡＩＢＮ０．２５質量部を９０℃で６時間加熱撹拌し、共重合体を含有する不揮発分８質量％（１０５℃×３時間における値）の酢酸エチル溶液を得た。

得られた共重合体の重量平均分子量は、ＧＰＣ（ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ、東ソー（株）製）を用いてテトラヒドロフランを展開溶媒として測定した標準ポリスチレン換算値として９５，０００であった。

[0052] [化9]



(7)

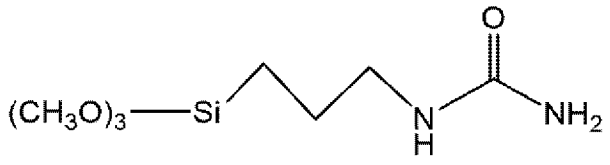
[0053] ［実施例１－１～１－７、比較例１－１，１－２］

表１に示す配合量で下記の各成分を混合し、プライマー組成物（Ｉ）～（ＶＩＩ）、比較用プライマー組成物（ＶＩＩＩ），（ＩＸ）を製造した。なお、表１中の数値は、質量部を表す。

[0054] （Ａ）：合成例１で得られた共重合体の８質量％酢酸エチル溶液

[0055] （Ｂ１）：３－ウレイドプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－５８５、信越化学工業（株）製）

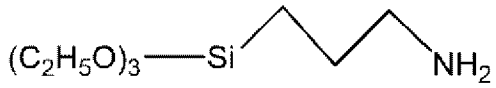
[化10]



(8)

[0056] （Ｂ２）：３－アミノプロピルトリエトキシシラン（ＫＢＥ－９０３、信越化学工業（株）製）

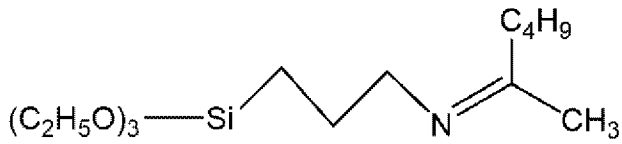
[化11]



(9)

[0057] （Ｂ３）：３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン（ＫＢＥ－９１０３Ｐ、信越化学工業（株）製）

[化12]



(10)

[0058] （Ｃ）：テトラ－ｎ－ブトキシチタン

（Ｄ）：酢酸エチル

（Ｅ）：テトラエトキシシラン

[0059] [表1]

	実施例							比較例	
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-1	1-2
プライマー組成物	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
（A）	50	50	25	12.5	25	25	25	100	－
（B１）	1.5	0.7	1.5	1.5	1.9	－	－	－	3
（B２）	－	－	－	－	－	1.5	－	－	－
（B３）	－	－	－	－	－	－	1.9	－	－
（C）	2.9	1.5	2.9	2.9	0.9	2.9	2.9	－	5.8
（D）	40	45	65	77.5	65	65	65	－	80
（E）	5.6	2.8	5.6	5.6	7.2	5.6	5.2	－	11.2

[0060] ［実施例２－１～２－７、比較例２－１，２－２］

実施例１－１～１－７および比較例１－１，１－２で得られたプライマー組成物（Ｉ）～（ＶＩＩ）、比較用プライマー組成物（ＶＩＩＩ），（ＩＸ）について、下記の接着試験により接着性を評価した。結果を表２に示す。

[0061] ［比較例２－３］

付加硬化型シリコーン用プライマー組成物（Ｘ）（ＰＲＩＭＥＲ　ＮＯ４（カーボンファンクショナルシラン系プライマー）、信越化学工業（株）製

）をそのまま用いて、下記の接着試験により接着性を評価した。結果を表２に示す。

[0062] ［比較例２－４］

プライマー組成物を用いない以外は、下記の接着試験により接着性を評価した。結果を表２に示す。

[0063] 〔接着試験〕

被着体として３０ｍｍ×３０ｍｍに切り出した３種のポリイミドシート（ＨＪＡ－Ａ４－１００、（株）北新製；カプトン１００Ｈ、東レ（株）製；カプトン１００ＥＮ、東レ（株）製）を用い、プライマー組成物を被着体に刷毛塗りし、２５℃にて１５分間風乾した。この上に付加硬化型シリコーン組成物（ＫＥ－１０６、信越化学工業（株）製）を垂らし、硬化させ、積層シートを作製した。

得られた積層シート上のシリコーン硬化物の中央付近にカッターナイフで切れ込みを入れ、積層シートを折り曲げた際のシリコーン硬化物の状態を確認した。積層シートを折り曲げた際に、シリコーン硬化物が剥離した場合を×、積層シートを折り曲げてもシリコーン硬化物が剥離しないものの、シリコーン硬化物を手で引き剥がそうとした際に全面剥離した場合を△、積層シートを折り曲げてもシリコーン硬化物が剥離せず、シリコーン硬化物を手で引き剥がそうとした際に凝集破壊した場合を○として評価した。

[0064] [表2]

	実施例							比較例			
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-1	2-2	2-3	2-4
プライマー組成物	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)	無し
HJA-A4-100	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
カプトン100H	○	○	○	○	○	○	○	×	×	△	×
カプトン100EN	○	○	○	○	○	○	○	△	×	△	×

[0065] 表２に示されるように、実施例２－１～２－７は、本発明のプライマー組成物とは異なるプライマー組成物を用いた比較例２－１～２－３およびプライマー組成物を用いなかった比較例２－４と比較して、ポリイミドシートに対する付加硬化型シリコーン硬化物の接着性が顕著に向上していることがわ

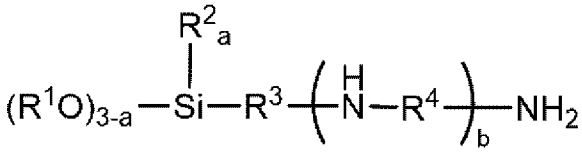
かる。

請求の範囲

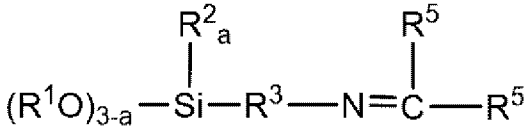
[請求項1] （Ａ）アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはこれらの両方の（共）重合体と、

（Ｂ）下記式（１）で表される有機ケイ素化合物、下記式（２）で表される有機ケイ素化合物またはこれらの両方と、

[化1]



(1)



(2)

（式中、R^1およびR^2は、互いに独立に、炭素数１～４のアルキル基であり、R^3は、互いに独立に、炭素数１～３０の２価炭化水素基であり、R^4は、互いに独立に、炭素数１～６のアルキレン基またはカルボニル基であり、R^5は、互いに独立に、炭素数１～２０の１価炭化水素基であり、ａは、互いに独立に、０または１であり、ｂは、０～３の整数である。）

（Ｃ）テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシジルコニウム、テトラアルコキシスズ、トリアルコキシアルミニウムおよびこれらの部分加水分解物から選ばれる１種以上の縮合触媒と、

（Ｄ）溶剤と

を含有するプライマー組成物。

[請求項2] （Ａ）成分を構成するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはこれらの両方が、１分子中に１個以上のＳｉＨ基を有する化合物を含む請求項１記載のプライマー組成物。

[請求項3] （Ｂ）成分が、上記式（１）で表される有機ケイ素化合物を含み、かつ、R^4が、カルボニル基である請求項１または２記載のプライマ

一組成物。

[請求項4] さらに、（Ｅ）下記式（３）で表される有機ケイ素化合物を含む請求項１～３のいずれか１項記載のプライマー組成物。

（R^6O）$_cR^7_dSi$ （３）

（式中、R^6は、互いに独立に、炭素数１～４のアルキル基であり、R^7は、互いに独立に、ハロゲン原子、アクリル基、メタクリル基またはエポキシ基で置換されていてもよい炭素数１～１０の１価炭化水素基であり、ｃは、１～４の整数であり、ｄは、０～３の整数であり、ｃ＋ｄ＝４である。）

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項記載のプライマー組成物を被着体上に供給する工程と、

前記プライマー組成物を供給した被着体上に、硬化性シリコーン組成物を配置し、このシリコーン組成物を硬化させる工程と

を有する被着体とシリコーン硬化物との接着方法。

[請求項6] 被着体が、ポリイミド樹脂である請求項５記載の接着方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/046197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 133/08(2006.01)i; ***C09D 5/00***(2006.01)i; ***C09D 7/63***(2018.01)i; ***C09D 133/10***(2006.01)i; ***C09J 5/02***(2006.01)i; ***C09J 11/06***(2006.01)i; ***C09J 133/08***(2006.01)i; ***C09J 133/10***(2006.01)i
FI: C09D133/08; C09D5/00 D; C09D7/63; C09D133/10; C09J5/02; C09J133/10; C09J133/08; C09J11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D133/08; C09D5/00; C09D7/63; C09D133/10; C09J5/02; C09J11/06; C09J133/08; C09J133/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-262066 A (KANEGAFUCHI CHEM. IND. CO., LTD.) 26 September 2001 (2001-09-26) claims, example 2, paragraphs [0086]-[0093], [0103]-[0104]	1, 3-6
A	claims, example 2, paragraphs [0086]-[0093], [0103]-[0104]	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 March 2022	**15 March 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/046197

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-262066 A	26 September 2001	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/046197

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 133/08(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 133/10(2006.01)i; C09J 5/02(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 133/08(2006.01)i; C09J 133/10(2006.01)i
FI: C09D133/08; C09D5/00 D; C09D7/63; C09D133/10; C09J5/02; C09J133/10; C09J133/08; C09J11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D133/08; C09D5/00; C09D7/63; C09D133/10; C09J5/02; C09J11/06; C09J133/08; C09J133/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2001-262066 A (鐘淵化学工業株式会社) 26.09.2001 (2001-09-26) 特許請求の範囲，実施例 2，[0086]-[0093]，[0103]-[0104]	1，3-6
A	特許請求の範囲，実施例 2，[0086]-[0093]，[0103]-[0104]	2

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
01.03.2022	15.03.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小久保　敦規 4Z 4512

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/046197

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-262066 A	26.09.2001	（ファミリーなし）	