(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3664565号
(P3664565)
(45)発行日　平成17年6月29日(2005.6.29)　(24)登録日　平成17年4月8日(2005.4.8)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 8/26　C08F 8/26
C09J 127/12　C09J 127/12

請求項の数 1　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平9-87613
(22)出願日　平成9年3月21日(1997.3.21)
(65)公開番号　特開平10-292010
(43)公開日　平成10年11月4日(1998.11.4)
審査請求日　平成15年7月11日(2003.7.11)
(31)優先権主張番号　特願平9-49836
(32)優先日　平成9年2月18日(1997.2.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000230249
日本メクトロン株式会社
東京都港区芝大門１丁目１２番１５号
(73)特許権者　393023385
ゲー．ペー．ナウチノー－イッスレドバテリィスキィー　インスティテュト　スィンテティチェスコーバ　カウチュカ　イメーニ　アカデミカ　エス．ブィ．レベデバ
ロシア連邦共和国セント　ペテルスブルグ市１９８０３５　ガプサルスカヤ１
(74)代理人　100066005
弁理士　吉田　俊夫
(72)発明者　江　怜萩
茨城県北茨城市華川町臼場５４７－１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】不飽和結合を有する含フッ素エラストマーの製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
低分子量含フッ素エラストマーを水酸化カリウムのアルコール溶液によって脱フッ化水素化反応させることを特徴とする不飽和結合を有する含フッ素エラストマーの製造法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、不飽和結合を有する含フッ素エラストマーの製造法に関する。更に詳しくは、電子材料用接着剤の有効成分などとして用いられる不飽和結合を有する含フッ素エラストマーの製造法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、耐熱性接着剤、特に有機系耐熱性接着剤の開発が進められている。有機系耐熱性接着剤としては、ポリベンゾイミダゾール系、ポリイミド系、ポリアミドイミド系、フッ素樹脂系、シリコーン系、エポキシフェノール系、エポキシノボラック系、エポキシアクリル系、ニトリルフェノール系等のものが挙げられるが、中でもポリイミド-ポリベンゾイミダゾール系の接着剤は、すぐれた耐熱接着性を有することで注目されている。
【０００３】
しかるに、このポリイミド-ポリベンゾイミダゾール系の接着剤は、接着性を発現させる硬化時の温度が高く、また反応時に水を発生させるなどの問題点があり、長期耐熱性、接

着性、硬化条件などの点においてすべて満足される特性を有する耐熱性接着剤は未だ得られていない。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐熱性の要求される電子材料用接着剤の有効成分などとして用いられる不飽和結合を有する含フッ素エラストマーの製造法を提供することにある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、低分子量含フッ素エラストマーを水酸化カリウムのアルコール溶液によって脱フッ化水素化反応させ、不飽和結合を有する含フッ素エラストマーを製造することによって達成される。

【０００６】

【発明の実施の形態】

含フッ素エラストマーとしては、一般にフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体が用いられる。その共重合割合は、ヘキサフルオロプロペン[HFP]に対してフッ化ビニリデン[VdF]が約3～5.5、好ましくは約3.2～3.4のモル比の範囲内にある。共重合体中には、更にテトラフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロイソブテン、酢酸ビニル等のフッ素化オレフィン、オレフィン、ビニル化合物等が共重合されていてもよい。

【０００７】

これらの含フッ素エラストマーは、それの重量平均分子量Mwが1.0×10^5～5.0×10^5、また数平均分子量Mnが0.3×10^5～2.0×10^5の範囲内にある低分子量のものが用いられる。分子量がこれ以上のものを用いると、張力、伸び、永久伸び等の機械的特性が低下するようになり好ましくない。

【０００８】

含フッ素エラストマー中への不飽和結合の生成は、水酸化カリウムのアルコール溶液による脱フッ化水素化反応によって行われる。その反応温度は、室温乃至約70℃、好ましくは室温乃至50℃である。アルコール溶液としては一般にエタノール、メタノールの少なくとも一種あるいはこれらとアセトンとの混合溶液などが用いられる。使用される水酸化カリウム量およびアルコール量によって不飽和結合の生成量は異なり、その値は約50%程度に迄種々変えることができる。得られる不飽和結合を有する含フッ素エラストマーを耐熱性を有する接着剤組成物の有効成分として用いる場合には、その不飽和結合含有率は4～46%の範囲内にあることが好ましい。

【０００９】

このような不飽和結合含有含フッ素エラストマーを接着性成分とする接着剤組成物は、一般に固形分濃度が約1～50重量%、好ましくは約20～30重量%の有機溶剤溶液として調製される。有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等が用いられる。

【００１０】

このように一般に有機溶剤溶液として調製される接着剤組成物中には、ポリアミン化合物、例えばm-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン等の硬化剤が、接着性成分100重量部当り約0.05～50重量部、好ましくは約0.2～20重量部程度添加される。硬化剤のこれ以上の割合での添加は、かえって接着強度の低下をもたらし、特に被着物がポリイミドフィルムの場合には被着物フィルムの劣化をもたらすようになる。

【００１１】

また、接着剤組成物中には、硬化剤を完全に作用させ、それによって硬度を上げる目的でエポキシ樹脂も添加される。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビフェニル型、グリシジルアミン型、ノボラック型等の任意のものが、接着性成分100重量部当り約1～50重量部、好ましくは約2～20重量部の割合で用いられる。

【００１２】

これらの各添加剤の少なくとも一種を配合した接着剤組成物は、その有機溶剤溶液を被着体に塗布し、約50～185℃の温度条件下で有機溶媒を揮散させた後、約150～180℃の温度条件下で約10～20分間程度キュアさせることにより硬化させることができる。この接着剤組成物がプリント基板等の電子材料用接着剤として用いられる場合には、有機溶媒を揮散させてポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリアミドフィルム上等に接着剤層を約25μm程度の膜厚で形成させた後、そこに銅箔を貼り合わせ、プレスした後キュア条件下での硬化処理が行われる。

【００１３】

【発明の効果】

本発明に係る不飽和結合を有する含フッ素エラストマーは、それを耐熱性が要求される接着剤組成物の接着性成分として用いることができ、それが本来有する良好な耐熱性に加えて、特に張力等の機械的特性の点においてすぐれているという特徴を有している。

【００１４】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【００１５】

実施例１

容量250mlの三口フラスコに、低分子量VdF-HFP(共重合モル比3.2：1)共重合体(重量平均分子量Mw＝1.2×10^5、数平均分子量Mn＝0.5×10^5)25gを仕込み、そこにアセトン58mlとエタノール28mlとの混合溶媒を加えて攪拌する。更に、水酸化カリウム0.38gをエタノールに溶解させた25重量%溶液を加え、室温条件下で6時間攪拌した後、攪拌を止めて一夜放置した。

【００１６】

若干着色した溶液をロ過し、ロ液の５倍量の蒸留水で共重合体を再沈させ、再沈した共重合体を取り出し、手で絞って水を切ってから、アセトン58mlに溶解させた。アセトン溶液からの水による再沈を２回くり返した後、沈殿物を30重量%アセトン溶液として調製し、これを激しく攪拌しながら３倍量のエタノール中に注いだ。この沈殿物をポリエチレンフィルム上に載せ、約50～60℃で24時間乾燥し、若干着色したアルカリ処理共重合体を23.7g得た。赤外線吸収スペクトルおよび^{19}F-NMRによってそれの二重結合含有率を測定すると、その値は4%であった 。

【００１７】

実施例２～６

実施例１において、アセトン58mlとの混合溶媒中のエタノール量(EtOH)および25重量%エタノール溶液として調製される水酸化カリウム量(KOH)を種々に変化させると、次の表１に示されるような結果が得られた。なお、二重結合含有率が増加するに従って、アルカリ処理共重合体の着色度は次第に高くなった。

表１

実施例	EtOH(g)	KOH(g)	収量(g)	二重結合含有率(%)
2	27	0.75	23.5	8
3	25	1.25	23.2	11
4	23	2.0	22.5	17
5	17	4.0	22.5	28
6	5	8.0	21.5	46

【００１８】

なお、実施例１～６における赤外線吸収スペクトル(FT-IR)の測定は、Specord75を用いて行われた。測定サンプルは、厚さ0.05mmのフィルム状にプレス成形され、PTFE補償によっ

て測定された。吸収スペクトルの特性値は、次の如くである。

C-H結合：3016～2970cm^{-1}

3016cm^{-1}における吸収は次第に消える

2970cm^{-1}における吸収の強度は次第に増える

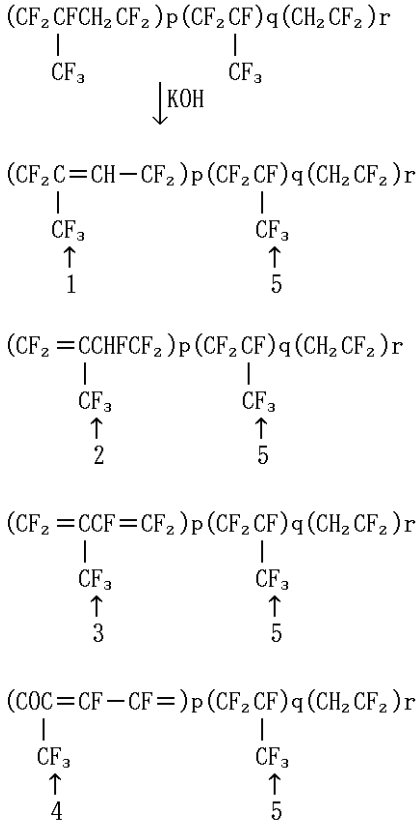
2930cm^{-1}に吸収が現われ、その吸収の強度は次第に増える

2890cm^{-1}に吸収が現われ、その吸収の強度は次第に増える

C=C結合：1712～1624cm^{-1}に３つの強い吸収が現われ、それぞれの吸収の強度は1712、1676および1624cm^{-1}の順で次第に変わる

【００１９】

また、^{19}F-NMRの測定は、内部標準試料として$CFCl_3$を用い、470.6MHzのBrukerAM-500機器を用いて、d-アセトン溶媒中で行われた。水酸化カリウムによる二重結合形成反応では、次の４種類の反応生成物が考えられ、フッ素5の共鳴は69～75ppm(69.6, 74.1, 74.5)に、またフッ素1～4の共鳴は52～62ppm(52.6, 55.8, 58.5, 62.0)にそれぞれ現われる。



【００２０】

二重結合含有率は、フッ素5およびフッ素1～4のケミカルシフトの積分値からも計算された。

実施例	二重結合含有率(%)	モノマーユニット含有量(%) Σp	Σq	Σr
(原料)	0	0	24	76
1	4	1	23	76
2	8	2	22.5	75.5
3	11	3	21.5	75.5
4	17	4	21	75
5	28	7	19	74
6	46	12	15	73

【００２１】
比較例
低分子量VdF-HFP(共重合モル比3.7～4.0：1)共重合体(Mw：4.0～6.0×10^5、Mn：1～2×10^5)10gをメチルイソブチルケトン200mlに溶解させた溶液に、水酸化バリウム3gおよびベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド0.1gを蒸留水100mlに溶解させた水溶液を滴下し、滴下終了後15℃で2時間攪拌する。
【００２２】
反応混合物をn-ヘキサンによって再沈し、沈殿物を50℃で一夜減圧乾燥する。生成物の二重結合含有率を^{19}F-NMRによって測定すると、55%であった。また、FT-IR測定では、1750、1720および1680cm^{-1}に３つの強いC=C結合の吸収がみられた。ただし、この二重結合含有低分子量VdF-HFP共重合体には、格別の機械的特性(張力、伸び、単位伸びおよび接着強度)が認められなかった。
【００２３】
参考例１
下記(a)成分および(b)成分の混合物からなる接着剤組成物が調製された。
(a)成分：種々の二重結合含有率を有する低分子量VdF-HFP共重合体(Mw:2.0×10^5、Mn:1.5×10^5)100重量部および所定量のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ製品ED-20；エポキシ当量約200)をメチルエチルケトン溶媒に溶解させた溶液
(b)成分：2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール硬化剤をメチルエチルケトン溶媒に溶解させた溶液
【００２４】
調製された接着剤組成物を、ポリイミドフィルム基質上に塗布し、室温下で48時間、次いで130℃で１時間硬化させた後、室温下に７日間以上放置し、基質から剥離してフィルムを得た。得られた各フィルムについて、JIS K-6301の測定法に従って、張力、伸びおよび永久伸びを測定した。
【００２５】
得られた結果は、次の表に示される。

表

No.	共重合体二重結合 (%)	エポキシ樹脂 (重量部)	硬化剤 (重量部)	固形分濃度 (重量%)	測定値 張力 (MPa)	伸び (%)	永久伸び (%)
1	0	20	3.5		0.6	565	
2	8	〃	〃		4.3	550	27
3	11	〃	〃		5.8	430	22
4	17	〃	〃		5.2	390	24
5	28	〃	〃		8.9	220	10
6	46	〃	〃		10.5	130	5
7	28	10	0.8	32	4.1	460	22
8	〃	〃	1.7	〃	7.2	350	12
9	〃	〃	2.8	34	8.8	280	11
10	〃	〃	5.2	33	9.7	220	10
11	〃	〃	3.0	43	8.5	215	〃
12	〃	20	〃	40	7.3	175	〃
13	〃	30	〃	37	8.4	125	5
14	〃	40	3.3	32	9.0	70	9
15	〃	50	3.8	28	8.5	40	6

【００２６】

参考例２

二重結合含有率20%の低分子量VdF-HFP共重合体(Mw:5×10^5、Mn:2.0×10^5)6gおよびビスフェノールA型エポキシ樹脂(ED-20)0.6gを酢酸エチル17gに溶解させた溶液と、2,4,6-トリ(ジメチルアミノメチル)フェノール硬化剤1.15gを溶解させた13重量%酢酸エチル溶液とを混合し、接着剤組成物を調製する。

【００２７】

この接着剤組成物をポリイミドフィルム(20×10cm)上に塗布し、室温下で20分間風乾した後、更に100℃で7分間乾燥させ、膜厚約30～40μmの接着剤層を形成させた。これを銅箔に貼り合わせ、プレスした後、180℃で10分間キュアした。このときの接着強度は、1.6kg/cmであった。また、キュア条件を150℃で15分間に変更すると、接着強度は、1.2kg/cmであった。

【００２８】

更に、参考例１のNo.1～15の接着剤組成物を用いて、銅箔との間の接着強度を測定すると、共重合体の二重結合含有率、組成比、乾燥条件およびキュア条件などによって接着強度の値は変わるものの、いずれも約1.2～1.9kg/cmの範囲内にあった。

フロントページの続き

(72)発明者　林　正添
茨城県北茨城市華川町臼場５７７
(72)発明者　達　春美
茨城県日立市弁天町３－８－４
(72)発明者　レフ　モイセーイエビッチ　コーガン
ロシア連邦共和国　サンクト　ペテルブルク市　１９８２０７　プロスペクト　レーニンスキー１２０　クバルティーラ１３０
(72)発明者　アナトーリー　ステパーナビッチ　スコルニャコフ
ロシア連邦共和国　サンクト　ペテルブルク市　１９４３５５　ウリツァ　コンポジートロフ１９　クバルティーラ１２９
(72)発明者　タチヤーナ　ボリソヴナ　ザペワロワ
ロシア連邦共和国　サンクト　ペテルブルク市　１９４３５６　ウリツァ　ルナチャールスキー４２－２　クバルティーラ２４
(72)発明者　オリガ　ビクトリーノヴナ　ブラゴダトワ
ロシア連邦共和国　サンクト　ペテルブルク市　１９１１２６　ウリツァ　ソツィアリスチーチェスカヤ７　クバルティーラ６
(72)発明者　セルゲイ　バシリエビッチ　ソコロフ
ロシア連邦共和国　サンクト　ペテルブルク市　１９８２１７　プロスペクト　ダーチヌイ１９－１　クバルティーラ２２２

審査官　宮本　純

(56)参考文献　特開平１０－０８８０９４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１０７６５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０８７９３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２７９５３７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１６４６０５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F 8/26
C09J127/12-127/20
C08L 27/12- 27/20