

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7533604号
(P7533604)

(45)発行日 令和6年8月14日(2024.8.14)

(24)登録日 令和6年8月5日(2024.8.5)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 J 183/05 (2006.01)	C 0 9 J 183/05
C 0 9 J 183/06 (2006.01)	C 0 9 J 183/06
C 0 9 J 171/02 (2006.01)	C 0 9 J 171/02
C 0 9 J 183/07 (2006.01)	C 0 9 J 183/07
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06

請求項の数 15 (全42頁)

(21)出願番号	特願2022-555457(P2022-555457)	(73)特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(86)(22)出願日	令和3年10月4日(2021.10.4)	(74)代理人	110002240 弁理士法人英明国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/036571	(72)発明者	林 竜人 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
(87)国際公開番号	WO2022/075245	(72)発明者	越川 英紀 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
(87)国際公開日	令和4年4月14日(2022.4.14)	(72)発明者	福田 健一 群馬県安中市松井田町人見1番地10
審査請求日	令和5年4月3日(2023.4.3)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2020-169602(P2020-169602)		
(32)優先日	令和2年10月7日(2020.10.7)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 接着剤組成物、ダイアタッチ材、保護用シール剤又はコーティング剤、及び電気・電子部品

(57)【特許請求の範囲】

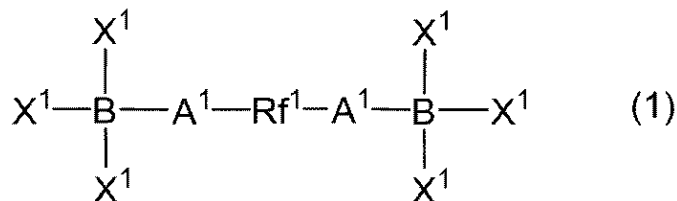
【請求項1】

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ数平均分子量が2,000以上であり、(A)成分単独で150で1時間加熱したときの(A)成分の質量減少率が1%以下である直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物：100質量部、
 (B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、かつ含フッ素有機基を1個以上有し、エポキシ基及びトリアルコキシシリル基を含まず、数平均分子量が1,000以上2,500以下であり、(B)成分単独で150で1時間加熱したときの(B)成分の質量減少率が20%以下であり、環状のシロキサン骨格を有する含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物：(A)成分中のアルケニル基1モルに対して(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.1~2.5モルとなる量、
 (C) 白金族金属化合物：(A)成分の質量に対して白金族金属原子換算で0.1~1,000ppm、及び
 (D) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子と、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とをそれぞれ1個以上有し、数平均分子量が700以上2,000未満のオルガノ水素ポリシロキサン化合物：(A)成分中のアルケニル基1モルに対して(D)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.005~1.5モルとなる量
 を含有してなる接着剤組成物。

【請求項2】

(A)成分が下記一般式(1)で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物である請求項1に記載の接着剤組成物。

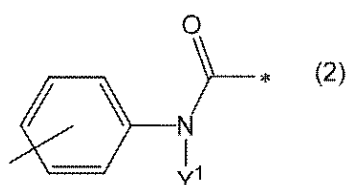
【化1】



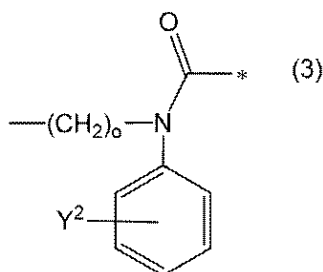
10

[式中、A¹はそれぞれ独立して、エーテル結合、アミド結合を含んでもよい炭素数1~4の2価の有機基、下記一般式(2)で表される基及び一般式(3)で表される基から選ばれるいずれかの基であり、

【化2】



20



(式中、Y¹は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であり、Y²は水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基であり、oは1~6の整数である。なお、*付きの結合手は、Rf¹と結合することを示す。)

30

Bは炭素原子又はケイ素原子であり、X¹はそれぞれ独立し、少なくとも2個はアルケニル基であり、その他のX¹は水素原子(Bが炭素原子の場合に限る)又はメチル基であり、Rf¹は2価パーフルオロポリエーテル基である。]

【請求項3】

(A)成分単独で150で1時間加熱したときの(A)成分の質量減少率が0.5%以下である請求項1又は2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

(A)成分のアルケニル含有量が、0.002~0.3mol/100gである請求項1~3のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

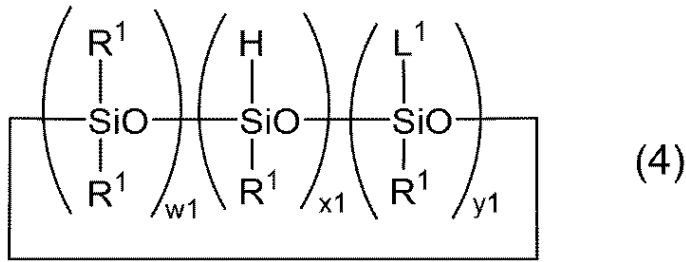
40

【請求項5】

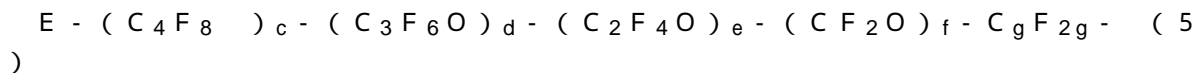
(B)成分が、下記一般式(4)で表される含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物である請求項1~4のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

50

【化 3】



[式中、 R^1 は非置換又はハロゲン置換の1価炭化水素基であり、 L^1 は2価の連結基を介してケイ素原子に結合してもよい下記一般式(5)で表される1価のパーフルオロポリエーテル基を含む1価の含フッ素有機基であり、 w_1 は0~50の整数であり、 x_1 は2~50の整数であり、 y_1 は1~50の整数であり、 $w_1 + x_1 + y_1$ は数平均分子量1,000~2,500を満たす整数である。()の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。



(Eは、フッ素原子又は炭素数1~6のパーフルオロオキシアルキル基であり、c、d、e、fは、それぞれ独立して0~20の整数であり、 $2c + d + e + f \leq 20$ であり、gは1~3の整数である。上記()の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。)

【請求項 6】

(D)成分が、1分子中に窒素原子、炭素原子及び酸素原子から選ばれる少なくとも1種を含む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1~5のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

更に、(E)カルボン酸無水物を(A)成分100質量部に対して0.010~1.0質量部含有する請求項1~6のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

(B)成分の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物の数平均分子量が1,000以上2,000未満である請求項1~7のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

請求項1~8のいずれか1項に記載の接着剤組成物からなるダイアタッチ材。

【請求項 10】

車載センサー用である請求項9に記載のダイアタッチ材。

【請求項 11】

請求項1~8のいずれか1項に記載の接着剤組成物からなる保護用シール剤又はコーティング剤。

【請求項 12】

印刷・複写装置用又は燃料電池用である請求項11に記載の保護用シール剤又はコーティング剤。

【請求項 13】

請求項1~8のいずれか1項に記載の接着剤組成物の硬化物を有する電気・電子部品。

【請求項 14】

接着剤組成物の硬化物でセンサーチップを固定した車載センサー用物品である請求項13に記載の電気・電子部品。

【請求項 15】

接着剤組成物の硬化物を保護用シール又はコーティング層とした印刷・複写装置用部品又は燃料電池用部品である請求項13に記載の電気・電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加熱硬化時に発生するアウトガスによる周囲部品の汚染が少なく、かつ金属やプラスチック等の各種基材に対して強固に接着し、かつ硬化後に耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性等に優れた含フッ素エラストマー硬化物を与えるパーフルオロポリエーテル系の接着剤組成物、該接着剤組成物からなるダイアタッチ材、保護用シール剤又はコーティング剤、及び上記接着剤組成物の硬化物を有する車載センサー用部品、あるいは印刷・複写装置用又は燃料電池用部品等である電気・電子部品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

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（接着性向上剤）として、ヒドロシリル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有するオルガノポリシロキサンを該組成物に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：特開平9-95615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（含フッ素エラストマー硬化物）は、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性等に優れているので、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。

20

【0003】

しかしながら該組成物の加熱硬化時にガス状の不純物（一般に「アウトガス」といわれる）が発生し、これが周辺部品を汚染することで不具合が生じることが指摘されている。例えば、該組成物をインクジェットプリンターのヘッド部分にシール剤として使用すると、その加熱硬化時に発生するアウトガス（ガス状の含フッ素低分子化合物）によりインク吐出経路及び吐出口付近が汚染され、インクの吐出性が変化するといった問題が起きている。車載向けセンサー等の製造工程においても、樹脂等の基板の上にチップを固定するための材料（ダイアタッチ材）として用いた場合、アウトガスによる汚染によりチップ上の金パッドが汚染され、ワイヤーボンディングができなくなってしまう不具合が発生する。このアウトガスは、該組成物中に含まれる主剤（ベースポリマー）中の重合度の低いパーフルオロポリエーテル化合物や架橋剤である含フッ素オルガノ水素シロキサンの他にも、接着性向上剤として配合されている含フッ素有機化合物又は非フッ素系有機化合物といった低分子量成分が加熱により硬化反応が完了する以前に該組成物中から揮発することで発生すると考えられる。アウトガスによる周囲部品の汚染を抑えるための手段として、接着性向上剤の成分として用いられる含フッ素有機化合物又は非フッ素系有機化合物の分子量がそれぞれ2,000以上であり、かつ105における揮発分が非常に少ない接着剤組成物を用いることが知られている（特許文献2：特許第4582287号公報）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平9-95615号公報

【文献】特許第4582287号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

分子量2,000以上の成分のみから作られたパーフルオロポリエーテル系接着剤組成物を用いると、アウトガスが軽減される一方、ベースポリマー以外の高分子量成分の粘度が該接着剤組成物全体の粘度に反映されやすくなる。例えば、ベースポリマー（アルケニル基含有パーフルオロポリエーテル化合物）よりも粘度が低い高分子量の含フッ素成分を配合すると、得られるパーフルオロポリエーテル系接着剤組成物の粘度も低く仕上がりや

50

すい。また、ベースポリマーよりも粘度が高い高分子量の含フッ素成分を配合すると、得られるパーフルオロポリエーテル系接着剤組成物の粘度も高く仕上がりがやすい。さらに、それらのベースポリマー以外的高分子量含フッ素成分を含むパーフルオロポリエーテル系接着剤組成物を硬化することにより得られる含フッ素エラストマー硬化物はやわらかく（低硬度に）仕上がりがやすい。ダイアタッチ材用途では、基材上にセンサーチップを固定するために該パーフルオロポリエーテル系接着剤組成物が用いられるが、該パーフルオロポリエーテル系接着剤組成物から得られる含フッ素エラストマー硬化物が柔らかい場合、該含フッ素エラストマー硬化物の柔軟性故にチップを強固に保持することができず、ワイヤーボンディングが難しくなる場合がある。無機充填剤を加えることで該パーフルオロポリエーテル系接着剤組成物の高粘度化や含フッ素エラストマー硬化物の物性向上が可能であるが、金属や樹脂等に対する接着が発現しにくくなる場合がある。

10

以上の理由から、パーフルオロポリエーテル系接着剤組成物においてベースポリマー以外の一部又は全ての成分は比較的分子量であることが好ましく、かつ硬化時のアウトガスによる周囲部品の汚染が少ないパーフルオロポリエーテル系接着剤組成物が求められる。

【0006】

そこで本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、加熱硬化時に発生するアウトガスによる周囲部品の汚染が少なく、かつ金属やプラスチック等の各種基材に対して強固に接着し、かつ硬化後に耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性等に優れた含フッ素エラストマー硬化物を与えるパーフルオロポリエーテル系の接着剤組成物、該接着剤組成物からなるダイアタッチ材、該接着剤組成物からなる保護用シール剤又はコーティング剤、及び該接着剤組成物の硬化物を有する電気・電子部品を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、数平均分子量が2,000以上でありアウトガスの原因となる低分子量成分が少ないベースポリマーと数平均分子量が1,000以上4,000以下である架橋剤とを併用して配合することで、接着性向上剤である含フッ素有機化合物又は非フッ素系有機化合物の数平均分子量が2,000以上ではなくても（具体的には接着性向上剤が700~2,000程度の比較的分子量の成分であっても）、加熱硬化時のアウトガスによる周囲部品の汚染がほとんどないパーフルオロポリエーテル系接着剤組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

30

【0008】

従って、本発明は下記の接着剤組成物、該接着剤組成物からなるダイアタッチ材、接着剤組成物からなる保護用シール剤又はコーティング剤、及び該接着剤組成物の硬化物を有する電気・電子部品を提供する。

〔1〕

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ数平均分子量が2,000以上であり、(A)成分単独で150で1時間加熱したときの(A)成分の質量減少率が1%以下である直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物： 100質量部、

(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、かつ含フッ素有機基を1個以上有し、エポキシ基及びトリアルコキシシリル基を含まず、数平均分子量が1,000以上2,500以下であり、(B)成分単独で150で1時間加熱したときの(B)成分の質量減少率が20%以下であり、環状のシロキサン骨格を有する含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物： (A)成分中のアルケニル基1モルに対して(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.1~2.5モルとなる量、

40

(C) 白金族金属化合物： (A)成分の質量に対して白金族金属原子換算で0.1~1,000ppm、及び

(D) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子と、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とをそれぞれ1個以上有し、数平均分子量が700以上2,000未満のオルガノ水素ポリシロキサン

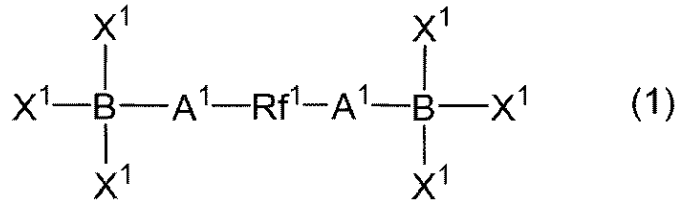
50

化合物：(A)成分中のアルケニル基1モルに対して(D)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.005~1.5モルとなる量を含有してなる接着剤組成物。

〔2〕

(A)成分が下記一般式(1)で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物である〔1〕に記載の接着剤組成物。

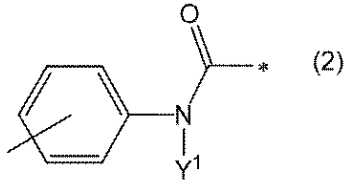
【化1】



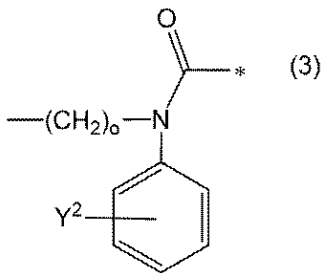
10

〔式中、A¹はそれぞれ独立して、エーテル結合、アミド結合を含んでもよい炭素数1~4の2価の有機基、下記一般式(2)で表される基及び一般式(3)で表される基から選ばれるいずれかの基であり、

【化2】



20



30

〔式中、Y¹は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であり、Y²は水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基であり、oは1~6の整数である。なお、*付きの結合手は、Rf¹と結合することを示す。〕

Bは炭素原子又はケイ素原子であり、X¹はそれぞれ独立し、少なくとも2個はアルケニル基であり、その他のX¹は水素原子(Bが炭素原子の場合に限る)又はメチル基であり、Rf¹は2価パーフルオロポリエーテル基である。〕

〔3〕

(A)成分単独で150℃で1時間加熱したときの(A)成分の質量減少率が0.5%以下である〔1〕又は〔2〕に記載の接着剤組成物。

40

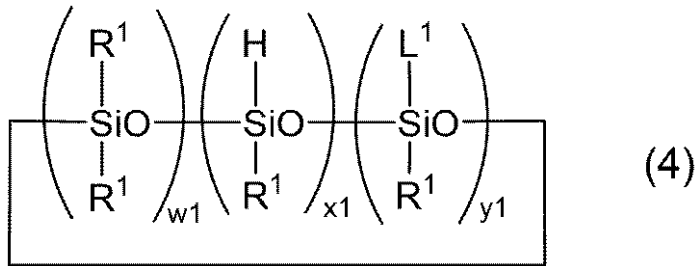
〔4〕

(A)成分のアルケニル含有量が、0.002~0.3mol/100gである請求項〔1〕~〔3〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

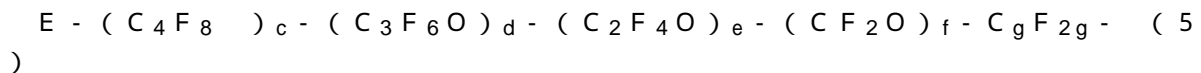
〔5〕

(B)成分が、下記一般式(4)で表される含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物である〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

【化 3】



[式中、 R^1 は非置換又はハロゲン置換の 1 価炭化水素基であり、 L^1 は 2 価の連結基を介してケイ素原子に結合してもよい下記一般式 (5) で表される 1 価のパーフルオロポリエーテル基を含む 1 価の含フッ素有機基であり、 w_1 は 0 ~ 50 の整数であり、 x_1 は 2 ~ 50 の整数であり、 y_1 は 1 ~ 50 の整数であり、 $w_1 + x_1 + y_1$ は数平均分子量 1, 000 ~ 2, 500 を満たす整数である。 () の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。



(E は、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のパーフルオロオキシアルキル基であり、 c 、 d 、 e 、 f は、それぞれ独立して 0 ~ 20 の整数であり、 $2c + d + e + f \leq 20$ であり、 g は 1 ~ 3 の整数である。上記 () の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。)]

【 6 】

(D) 成分が、1 分子中に窒素原子、炭素原子及び酸素原子から選ばれる少なくとも 1 種を含む 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 [1] ~ [5] のいずれかに記載の接着剤組成物。

【 7 】

更に、(E) カルボン酸無水物を (A) 成分 100 質量部に対して 0.010 ~ 1.0 質量部含有する [1] ~ [6] のいずれかに記載の接着剤組成物。

【 8 】

(B) 成分の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物の数平均分子量が 1, 000 以上 2, 000 未満である [1] ~ [7] のいずれかに記載の接着剤組成物。

【 9 】

[1] ~ [8] のいずれかに記載の接着剤組成物からなるダイアタッチ材。

【 10 】

車載センサー用である [9] に記載のダイアタッチ材。

【 11 】

[1] ~ [8] のいずれかに記載の接着剤組成物からなる保護用シール剤又はコーティング剤。

【 12 】

印刷・複写装置用又は燃料電池用である [11] に記載の保護用シール剤又はコーティング剤。

【 13 】

[1] ~ [8] のいずれかに記載の接着剤組成物の硬化物を有する電気・電子部品。

【 14 】

接着剤組成物の硬化物でセンサーチップを固定した車載センサー用物品である [13] に記載の電気・電子部品。

【 15 】

接着剤組成物の硬化物を保護用シール又はコーティング層とした印刷・複写装置用部品又は燃料電池用部品である [13] に記載の電気・電子部品。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0009】

本発明の接着剤組成物によれば、加熱硬化時に発生するアウトガスによる周囲部品の汚染が極めて少なく、かつ金属やプラスチック等の各種基材に対して強固に接着し、かつ硬化後に耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性等に優れた硬化物を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例1の加熱硬化時の汚染確認試験におけるセンサーチップの様子を示す図であり、(a)が加熱硬化時の汚染確認試験前の外観写真、(b)が加熱硬化時の汚染確認試験後の外観写真である。

10

【図2】比較例1の加熱硬化時の汚染確認試験におけるセンサーチップの様子を示す図であり、(a)が加熱硬化時の汚染確認試験前の外観写真、(b)が加熱硬化時の汚染確認試験後の外観写真である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

〔接着剤組成物〕

本発明に係る接着剤組成物は、下記(A)、(B)、(C)及び(D)成分を含有してなることを特徴とするものである。

20

【0012】

〔(A)成分〕

本発明の接着剤組成物に用いる(A)成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物は1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ数平均分子量が2,000以上であり、(A)成分単独で150で1時間加熱したときの(A)成分の質量減少率が1%以下であるものであり、好ましくは後述する一般式(1)で示されるように主鎖中に2個のパーフルオロアルキルエーテル構造を有するものであって、本発明の接着剤組成物において主剤(ベースポリマー)として作用するものである。

【0013】

本発明において、主鎖のパーフルオロポリエーテル構造を構成するパーフルオロオキシアルキレン単位の繰返し数などが反映される直鎖状ポリフルオロ化合物の重合度(又は分子量)は、例えば、フッ素系溶剤を展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析におけるポリスチレン換算の数平均重合度(又は数平均分子量)等として求めることができる。また、上記直鎖状ポリフルオロ化合物の数平均重合度(又は数平均分子量)は¹⁹F-NMRから算出することもできる。

30

なお、上記(A)成分としては、特開平9-95615号公報に記載の合成方法により得られる数平均分子量で2,000以上のものであり、特に4,000以上のものであることが望ましい。該数平均分子量が2,000未満の該直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物は、加熱硬化時にそれ自身がアウトガスとして揮発する割合が大きくなり、周囲部品の汚染を引き起こすため好ましくない。なお、該数平均分子量の上限は、50,000以下、特に20,000以下程度であればよい。

40

【0014】

また、(A)成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物は、(A)成分単独で150で1時間加熱したとき(150加熱処理)の質量減少率が1%以下のものであり、好ましくは質量減少率が0.5%以下のものである。

この150加熱処理による(A)直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物の質量減少率が1%(特に、1.0%)よりも大きい場合、これを含んだ接着剤組成物から加熱硬化時にアウトガスが発生して汚染を引き起こす。

【0015】

ここで、質量減少率は次の測定方法により求めることができる。清浄なアルミ皿の風袋

50

(W1)を、精密天秤(読み取り限界0.0001mg)を用いて秤量する。次にアルミ皿に試料を採取し、試料をのせたアルミ皿の質量(W2)を、精密天秤を用いて秤量する。試料をのせたアルミ皿を150の恒温器(大気中)の中に1時間放置する。加熱後、恒温器からこのアルミ皿を取り出しデシケータ中で放冷する。放冷後、精密天秤を用いて試料をのせたアルミ皿の質量(W3)を秤量する。下式より、この試料の質量減少率を求める。

$$\{(W3 - W1) / (W2 - W1)\} \times 100 \text{ (単位: \%)}$$

W1: アルミ皿質量(g)

W2: アルミ皿質量 + 加熱前の試料質量(g)

W3: アルミ皿質量 + 加熱後の試料質量(g)

10

この質量減少率の測定方法は、後述する(B)、(D)成分においても同じである。

【0016】

なお、後述する一般式(1)で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物には、その中に含まれる重合度の小さいパーフルオロポリエーテル化合物のうち、少なくとも数平均分子量が2,000未満の成分が不可避免的に含まれる場合があり、これがアウトガスの原因となる可能性がある。

【0017】

そこで、後述する一般式(1)で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物に対し、例えば、下記操作1を前処理として施すことで、低分子量成分が除去された(A)成分を調製してもよい。

20

【0018】

[操作1]

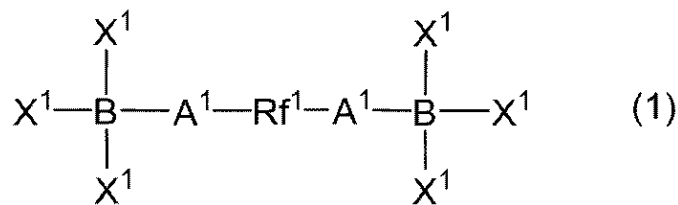
直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物、好ましくは後述する一般式(1)で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物を1,330Pa以下、好ましくは665Pa以下の圧力下、100~300、好ましくは150~250の温度で、1時間以上、好ましくは5時間以上減圧処理することにより得る。

【0019】

(A)成分は、下記一般式(1)で示される構造を有する直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物であることが好ましい。本発明において「直鎖状」とは、主鎖のパーフルオロポリエーテル構造を構成する繰り返し単位であるパーフルオロオキシアルキレン単位同士が互いに直鎖状に結合(連結)していることを意味するものであって、個々のパーフルオロオキシアルキレン単位自体は、例えば[OCF₂CF(CF₃)]単位等の分岐構造を有するものであってもよい。

30

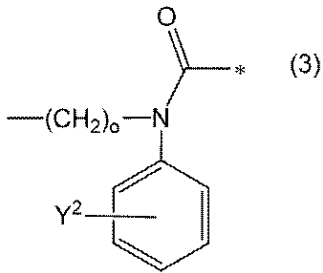
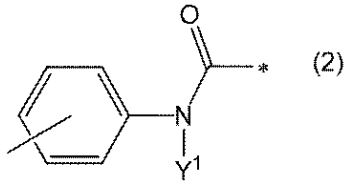
【化4】



40

[式中、A¹はそれぞれ独立して、エーテル結合、アミド結合を含んでもよい炭素数1~4の2価の有機基、下記一般式(2)で表される基及び一般式(3)で表される基から選ばれるいずれかの基であり、

【化5】



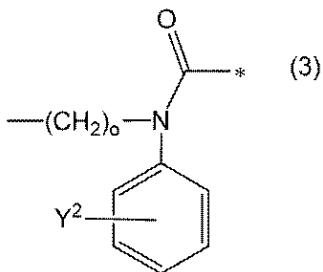
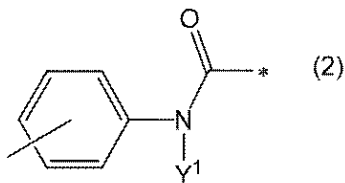
(式中、 Y^1 は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であり、 Y^2 は水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基であり、 o は1～6の整数である。なお、*付きの結合手は、 Rf^1 と結合することを示す。)

Bは炭素原子又はケイ素原子であり、 X^1 はそれぞれ独立し、分子中に6個(分子鎖の両末端にそれぞれ3個ずつ)存在する X^1 のうち、少なくとも2個はアルケニル基であり、その他の X^1 は水素原子(Bが炭素原子の場合に限る)又はメチル基であり、 Rf^1 は2価パーフルオロポリエーテル基である。]

【0020】

上記一般式(1)において、 A^1 はエーテル結合、アミド結合を含んでもよい炭素数1～4の2価の有機基、下記一般式(2)で表される基及び一般式(3)で表される基から選ばれるいずれかの基である。

【化6】

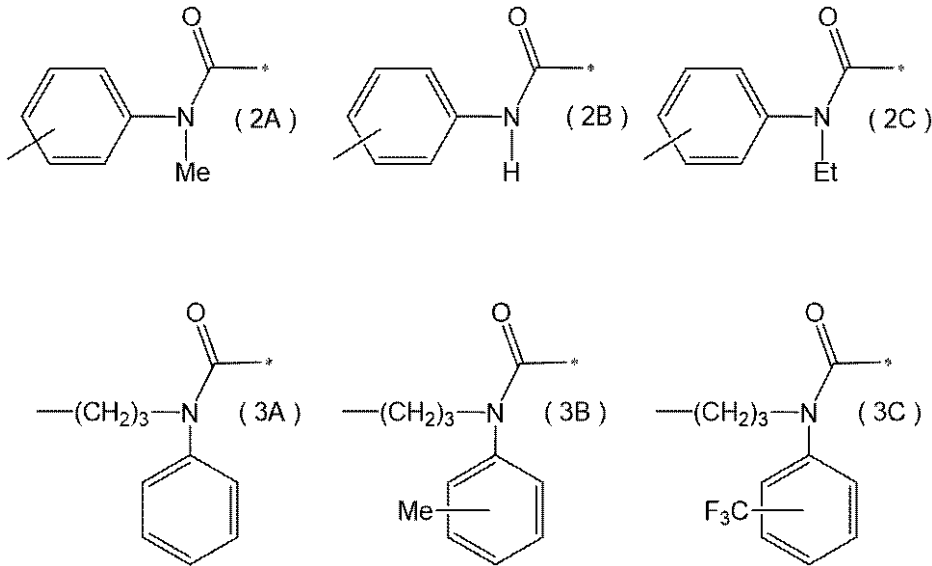


(式中、 Y^1 は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であり、 Y^2 は水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基であり、 o は1～6の整数である。なお、*付きの結合手は、 Rf^1 と結合することを示す(以下同じ)。)

【0021】

A^1 としては、例えば、 $-CH_2-*$ 、 $-OCH_2-*$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2-*$ 、 $-CH_2-NH-C-*$ 、 $-CH_2CH_2-NH-C-*$ 、 $-CH_2-NCH_3-C-*$ 、下記一般式(2A)、(2B)、(2C)、(3A)、(3B)及び(3C)で表される基が挙げられ、中でも一般式(2A)又は(3A)で表される基が好ましい。なお、式中Meはメチル基であり、Etはエチル基である。

【化 7】



10

【 0 0 2 2 】

上記一般式(1)において、Bは炭素原子又はケイ素原子である。

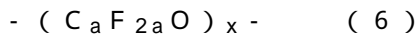
また、分子中に6個(即ち、分子鎖両末端のそれぞれに3個ずつ)存在する X^1 のうち、少なくとも2個(特に、分子鎖両末端のそれぞれに3個ずつ存在する X^1 のうち、少なくとも1個ずつ)はアルケニル基であり、炭素数2~8、特に炭素数2~6で、かつ末端に $CH_2=CH-$ 構造を有するものが好ましい。例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられ、中でもビニル基、アリル基が好ましい。 X^1 は、アルケニル基でない場合、Bが炭素原子のときに水素原子又はメチル基のいずれかとなり、Bがケイ素原子のときにメチル基となった構造となる。

20

【 0 0 2 3 】

上記一般式(1)において、 Rf^1 は、2価のパーフルオロポリエーテル基であり、 $-C_aF_{2a}O-$ (式中、 a は1~6の整数である。)の繰り返し単位を含むものであり、例えば下記式(6)で表されるもの等が挙げられる。

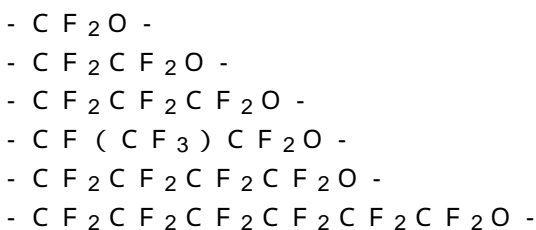
30



(式(6)中、 a は1~6の整数であり、 x は5~600の整数、好ましくは10~400の整数、より好ましくは30~200の整数である。)

【 0 0 2 4 】

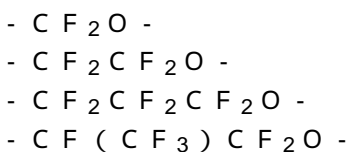
上記式 $-C_aF_{2a}O-$ で表される繰り返し単位としては、例えば下記式で表される単位等が挙げられる。



40

【 0 0 2 5 】

これらの中で、特に下記式で表される単位が好適である。



【 0 0 2 6 】

なお、上記2価のパーフルオロポリエーテル基中の繰り返し単位は、これらのうち1種

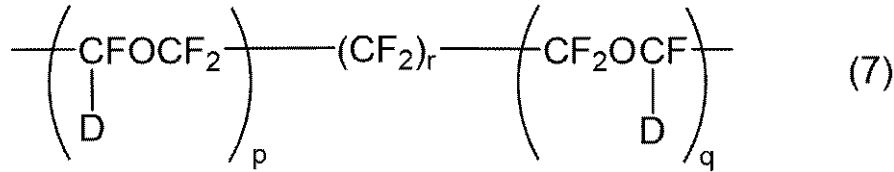
50

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構成されていてもよい。

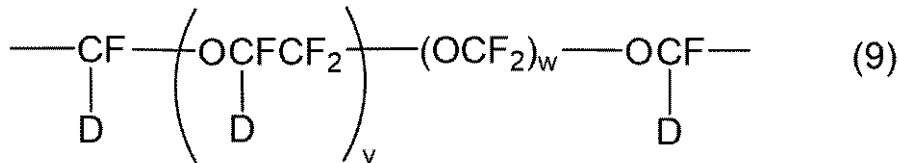
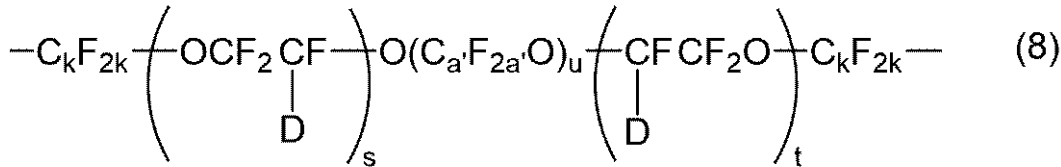
【0027】

また、上記2価のパーフルオロポリエーテル基は、下記式(7)~(11)の構造を含んでいることが好ましい。

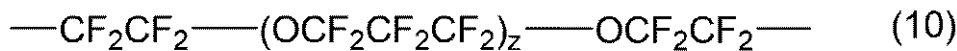
【化8】



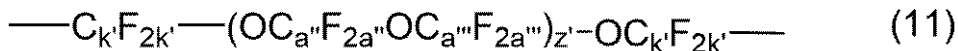
10



20



30

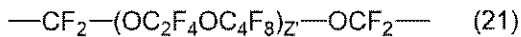
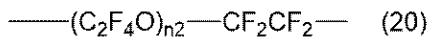
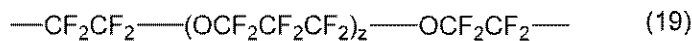
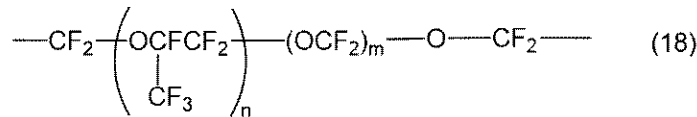
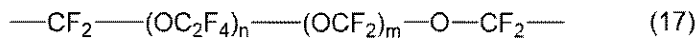
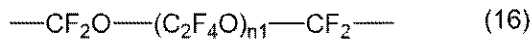
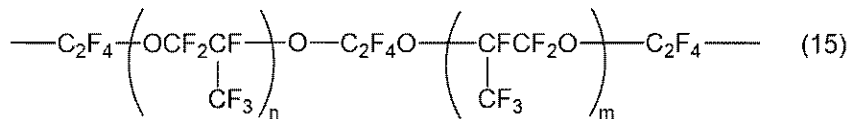
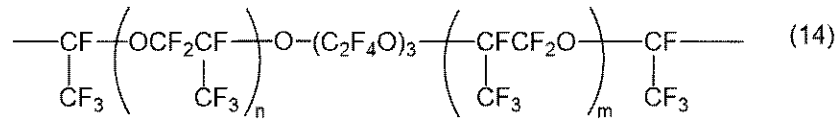
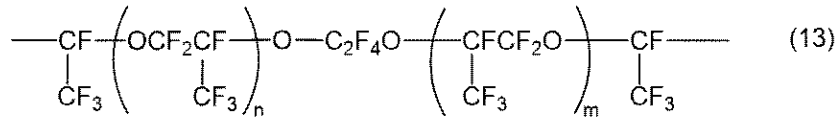
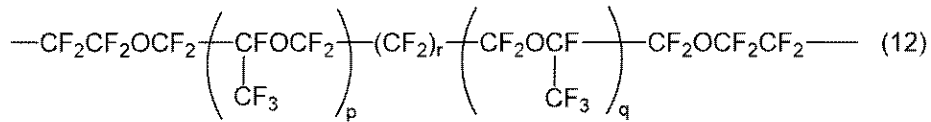


(式中、Dはフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、p、q及びrは、それぞれp ≥ 0、q ≥ 0、0 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 150及び0 ≤ r ≤ 6 (p + q = 0 のとき、1 ≤ r ≤ 6) を満たす整数であり、k、a'、s、t及びuは、それぞれ1 ≤ k ≤ 3、2 ≤ a' ≤ 6、0 ≤ s ≤ 100、0 ≤ t ≤ 100、2 ≤ s + t ≤ 200、0 ≤ u ≤ 6、特に2 ≤ s + t ≤ 150、0 ≤ u ≤ 4、2 ≤ s + t + u ≤ 150 を満たす整数であり、v及びwは、それぞれ1 ≤ v ≤ 100、1 ≤ w ≤ 100、2 ≤ v + w ≤ 150 を満たす整数であり、zは1 ≤ z ≤ 200 を満たす整数であり、k'、a''及びa'''は、それぞれ1 ≤ k' ≤ 3、1 ≤ a'' ≤ 6、1 ≤ a''' ≤ 6、a'' ≤ a''' を満たす整数であり、z'は1 ≤ z' ≤ 200 を満たす整数である。式(9)の()の繰り返し単位はランダムに配列されているよい。)

【0028】

上記一般式(1)において、Rf¹の具体例としては、下記式(12)~(21)で表されるものが例示される。

【化9】



(上記式(12)中、p、q及びrは、それぞれp ≥ 0、q ≥ 0、0 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 150、及び0 ≤ r ≤ 6を満たす整数である。上記式(13)、(14)、(15)、(17)、(18)において、nは1 ~ 100の整数、mは1 ~ 100の整数、n + mは2 ~ 200の整数である。上記式(16)において、n1は2 ~ 200の整数である。上記式(19)において、zは1 ~ 200の整数である。式(20)において、n2は2 ~ 200の整数である。式(21)において、z'は1 ~ 200の整数である。式(17)、(18)の()の繰り返し単位はランダムに配列されてよい。)

【0029】

上記一般式(1)で表される(A)成分としては、Bがケイ素原子の場合、特に下記式(22) ~ (35)で表されるものが好適である。なお、式中Meはメチル基であり、Etはエチル基である。

【0030】

10

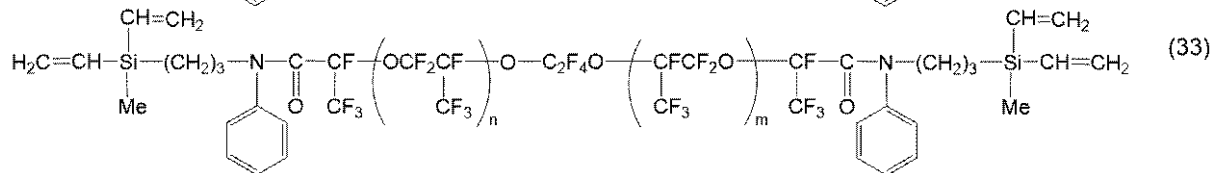
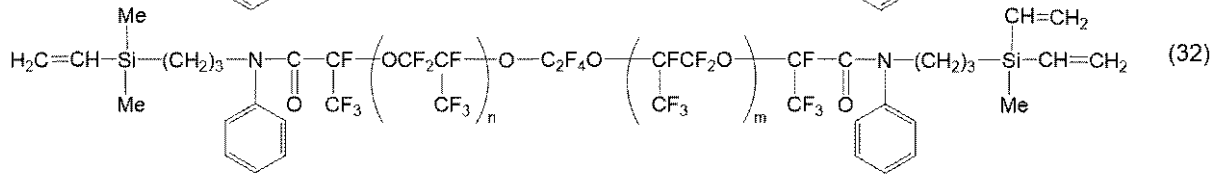
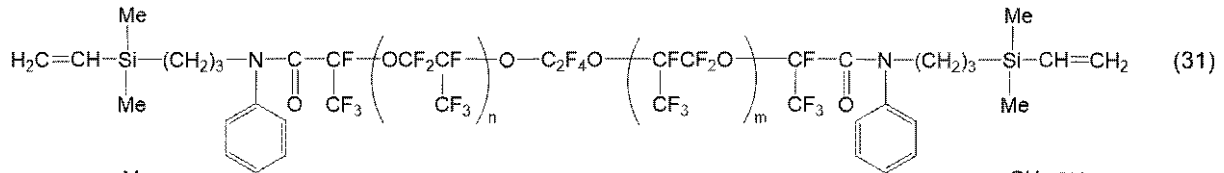
20

30

40

50

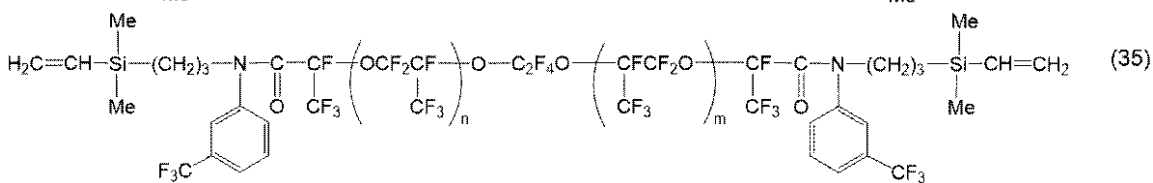
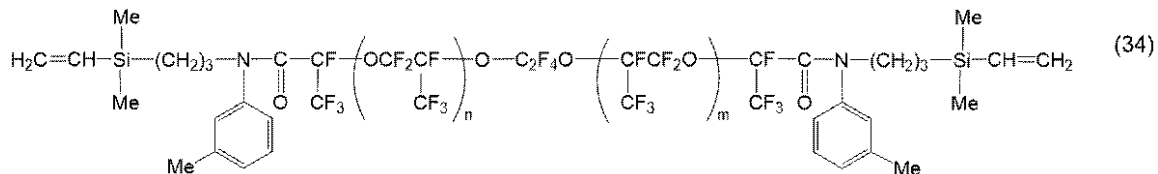
【化 1 3】



(m は 1 ~ 100 の整数、 n は 1 ~ 100 の整数、 m + n は 2 ~ 200 の整数である。)

【 0 0 3 4】

【化 1 4】

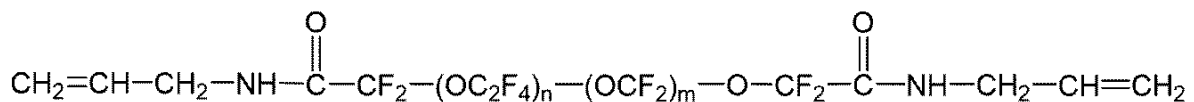
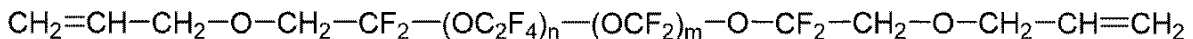


(m は 1 ~ 100 の整数、 n は 1 ~ 100 の整数、 m + n は 2 ~ 200 の整数である。)

【 0 0 3 5】

上記一般式 (1) で表される (A) 成分としては、 B が炭素原子の場合、下記式で表されるものが好適である。

【化 1 5】



(m は 1 ~ 100 の整数、 n は 1 ~ 100 の整数、 m + n は 2 ~ 200 の整数である。)

【 0 0 3 6】

上記式 (1) の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物に含まれるアルケニル基含有量は 0.002 ~ 0.3 mol / 100 g が好ましく、さらに好ましくは 0.008 ~ 0.12 mol / 100 g である。直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物に含まれるアルケニル基含有量が 0.002 mol / 100 g 未満の場合には、架橋度合いが不十分になり硬化不具合が生じる可能性があるため好ましくなく、アルケニル基含有量が 0.3 mol / 100 g 超の場合には、この硬化物のゴム弾性体としての機械的特性が損なわれる可能性があるため好ましくない。

【 0 0 3 7】

(A) 成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物の粘度 (23) は、 40 ~ 10

10

20

30

40

50

0,000 mPa・s、より好ましくは50~50,000 mPa・s、更に好ましくは60~20,000 mPa・sの範囲内にあることが、本発明の組成物をシール、ポッティング、コーティング、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で望ましい。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。本発明において、粘度(23)は、回転粘度計など(例えば、BL型、BH型、BS型、コーンプレート型、レオメータ等)で測定することができる(実施例において同じ)。

【0038】

(A)成分は、これらの直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物を1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

【0039】

[(B)成分]

本発明の接着剤組成物に用いる(B)成分は、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を2個以上有し、かつ含フッ素有機基を1個以上有し、エポキシ基及びトリアルコキシシリル基を含まず、数平均分子量が1,000以上4,000以下であり、(B)成分単独で150で1時間加熱したときの(B)成分の質量減少率が20%以下である含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物であり、(A)成分の架橋剤ないし鎖長延長剤として機能するものである。

【0040】

ここで、上記(B)成分の数平均分子量は、1,000~4,000であり、1,000~2,500が好ましい。数平均分子量が1,000未満の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物は、接着剤組成物中に存在すると、その加熱硬化時にそれ自身がアウトガスとして揮発し汚染を引き起こすため好ましくない。一方、数平均分子量が4,000よりも大きい含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物は、そのものもつ粘度が接着剤組成物に反映されやすくなり、該接着剤組成物の粘度値を特定の範囲内に収めることが難しくなるため好ましくない。

20

【0041】

また、(B)成分の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物は、(B)成分単独で150で1時間加熱したとき(150加熱処理)の質量減少率が20%以下のものであるが、この質量減少率は15%以下であることが好ましく、8%以下であることがより好ましい。該含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物の質量減少率が20%より大きい場合、これを含んだ接着剤組成物から加熱硬化時にアウトガスが発生し周囲部品の汚染を引き起こす場合があるため好ましくない。

30

【0042】

また、本発明の接着剤組成物は、(A)成分単独で150で1時間加熱したときの(A)成分の質量減少率が1%(特には、1.0%)以下あり、かつ(B)成分単独で150で1時間加熱したときの(B)成分の質量減少率が20%以下であることが必要である。これにより本発明の接着剤組成物の加熱硬化時のアウトガス発生が抑制され汚染を防止することが可能である。

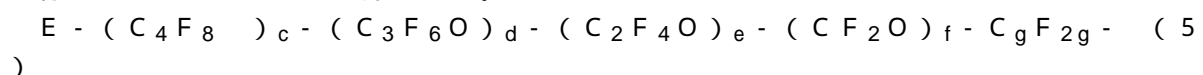
【0043】

また上記(B)成分において、(A)成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性等の観点から、分子中の含フッ素有機基としては、1分子中に1個以上の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(1価のパーフルオロポリエーテル基)、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(2価のパーフルオロポリエーテル基)等を有するものがより好ましい。

40

【0044】

特に、(B)成分は、下記一般式(5)で表される1価のパーフルオロポリエーテル基を有するものであることが好ましい。



50

(E は、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 6 のパーフルオロオキシアルキル基であり、 c、 d、 e、 f は、それぞれ独立して 0 ~ 20 の整数であり、 $2 < c + d + e + f < 20$ であり、 g は 1 ~ 3 の整数である。上記 () の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。)
【 0 0 4 5 】

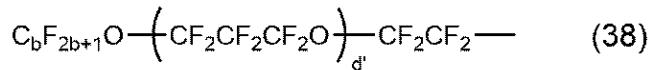
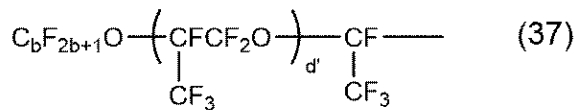
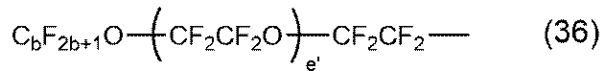
上記一般式 (5) において、 $c + d + e + f$ が 2 よりも小さい場合、接着剤組成物の加熱硬化時に (B) 成分がアウトガスとして揮発し汚染を引き起こす場合があるため好ましくない。一方、 $c + d + e + f$ が 20 よりも大きい場合、該接着剤組成物の粘度値を特定の範囲内に収めることが難しくなるため好ましくない。

【 0 0 4 6 】

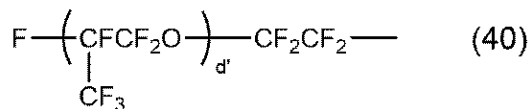
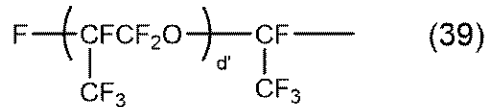
上記一般式 (5) で表される 1 価のパーフルオロポリエーテル基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10

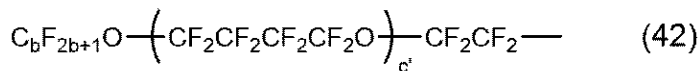
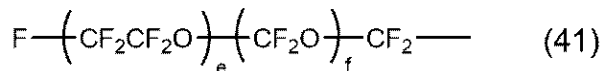
【化 1 6】



20



30



(式中、 b は 1 ~ 6 の整数であり、式 (3 6) において、 e' は 2 ~ 20 の整数であり、式 (3 7) ~ (4 0) において、 d' は 2 ~ 20 の整数であり、式 (4 1) において、 e、 f は、それぞれ 0 ~ 20 の整数であって、 $e + f$ が 2 ~ 20 の整数であり、式 (4 2) において、 c' は 2 ~ 20 の整数である。)

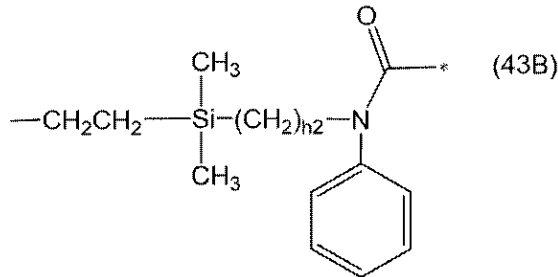
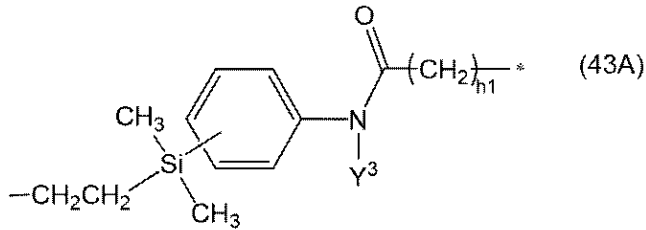
40

【 0 0 4 7 】

上記 1 価のパーフルオロポリエーテル基は、(含フッ素) オルガノ水素ポリシロキサン化合物中のケイ素原子に結合するものであるが、上記 1 価のパーフルオロポリエーテル基と該ケイ素原子との間に 2 価の連結基を備えてもよい。2 価の連結基としては、エーテル結合又はアミド結合を介していてもよい炭素数 1 ~ 6 の 2 価の有機基、下記一般式 (4 3 A) で表される基及び一般式 (4 3 B) で表される基から選ばれるいずれかの基である。

50

【化 1 7】

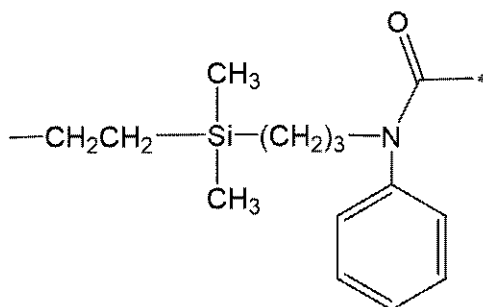
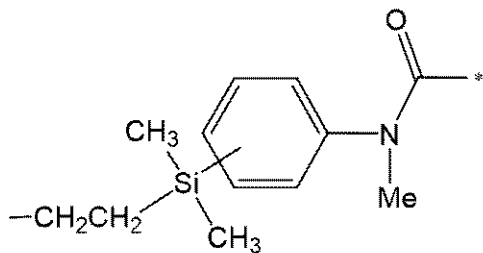


(式中、 Y^3 は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であり、 h_1 は0又は1であり、 h_2 は1～6の整数である。なお、*付きの結合手は、上記一般式(5)で表される1価のパーフルオロポリエーテル基と結合することを示す(以下、同じ)。)

【0048】

このような2価の連結基としては、例えば、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_3OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-NH-CO-$ 、 $-(CH_2)_3-NCH_3-CO-$ 、下記一般式で表される基が挙げられ、中でも $-(CH_2)_3OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-NH-CO-$ 、下記一般式で表される基のいずれかが好ましい。なお、下記式においてMeはメチル基を示す。

【化 1 8】



【0049】

(B)成分の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物のシロキサン骨格は、環状、直鎖状、分岐鎖状などのいずれであってもよいが、環状のシロキサン骨格を有する含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物であることが好ましい。特に、(B)成分の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物として、下記一般式(4)で表されるものを用いることができる。

【0050】

10

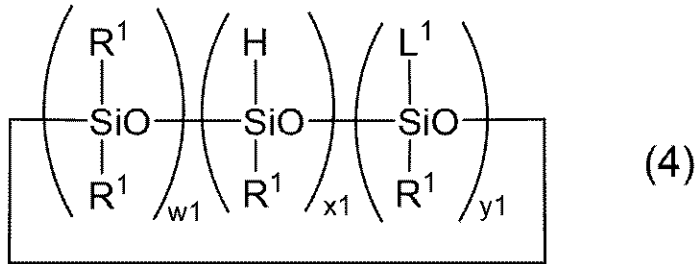
20

30

40

50

【化 1 9】



(式中、 R^1 は非置換又はハロゲン置換の1価炭化水素基であり、 L^1 は上述した2価の連結基を介してケイ素原子に結合してもよい上記一般式(5)で表される1価のパーフルオロポリエーテル基である。 w_1 は0~50の整数であり、好ましくは0~20の整数であり、 x_1 は2~50の満たす整数であり、好ましくは3~20の整数であり、 y_1 は1~50の整数であり、好ましくは1~20の整数である。また、 $w_1 + x_1 + y_1$ は、上記に記したように数平均分子量1,000~4,000を満たすような整数であり、好ましくは3 $w_1 + x_1 + y_1$ 53であり、より好ましくは4 $w_1 + x_1 + y_1$ 20、更に好ましくは4 $w_1 + x_1 + y_1$ 10である。上記()の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。)

10

【0051】

上記 R^1 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のものが好ましく、炭素数1~8のものがより好ましく、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。

20

【0052】

(B)成分の数平均分子量は、 ^1H -NMR及び ^{19}F -NMR測定により計算することができる。上記一般式(4)における()内の各成分の構造、上記一般式(5)に含まれる構造単位が明確である場合、一般式(5)で表される化合物の ^1H -NMR測定及び ^{19}F -NMR測定を行うことで、一般式(4)で表される()内の各成分の積分値、一般式(5)で表される各繰り返し単位の積分値から、数平均分子量を算出することができる。

30

【0053】

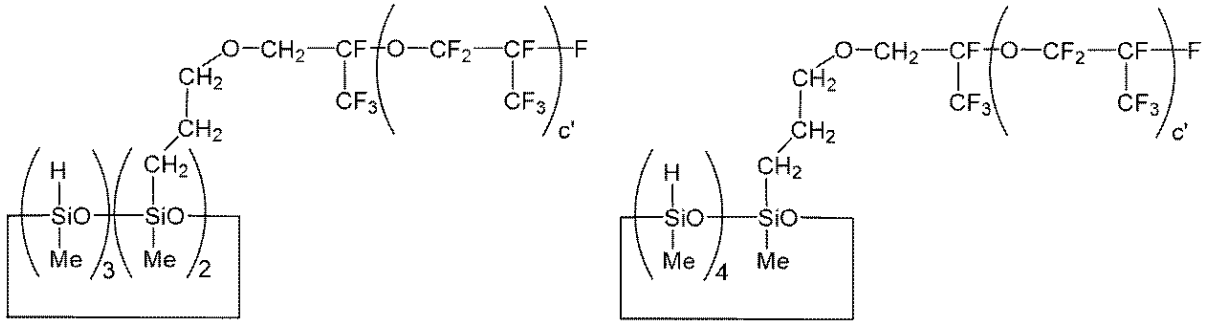
このような含フッ素有機基を有する(B)成分としては、例えば下記の化合物が好ましい例として挙げられる。なお、下記式においてMeはメチル基を示す。

【0054】

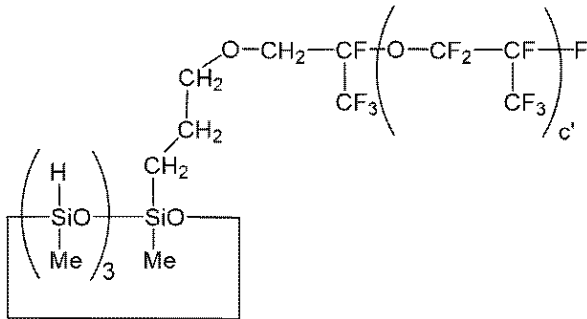
40

50

【化 2 0】



10

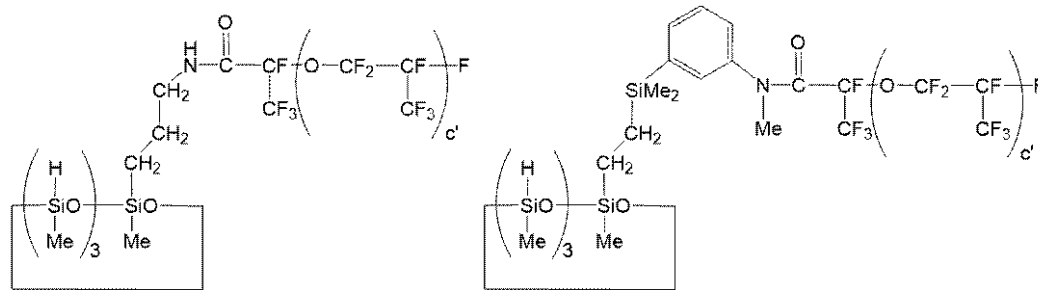


(式中、c' は 4 ~ 20 の整数である。)

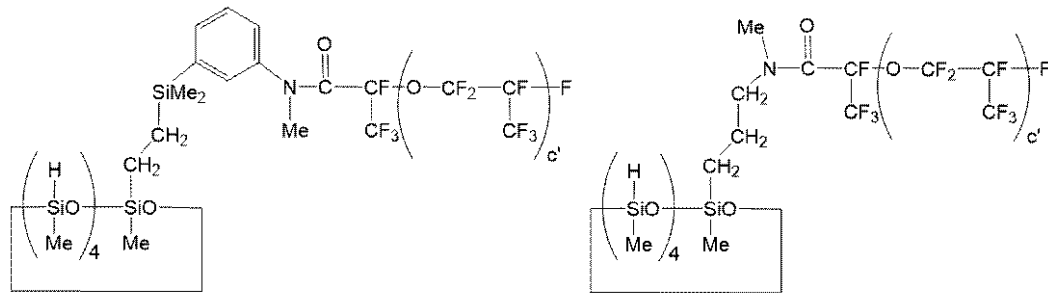
20

【 0 0 5 5】

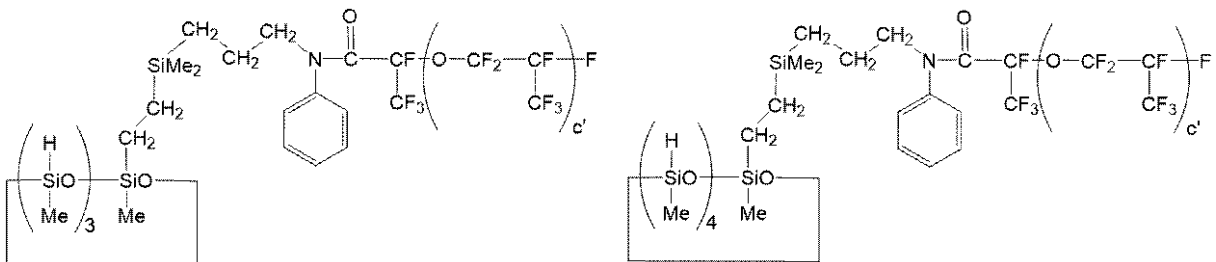
【化 2 1】



30



40



(式中、c' は 4 ~ 20 の整数である。)

【 0 0 5 6】

(B) 成分の Si-H 基量は 0.05 ~ 0.8 mol / 100 g、特に 0.1 ~ 0.6

50

mol / 100 g であることが好ましい。

上記 (B) 成分の配合量は、 (A) 成分を硬化する有効量であり、通常 (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 . 1 ~ 2 . 5 モル、好ましくは 0 . 2 ~ 2 モルとなる量である。ヒドロシリル基 (Si - H 基) が少なすぎると、架橋度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ことがある。

【 0 0 5 7 】

なお、 (B) 成分と後述する (D) 成分との合計の Si - H 基量は、 (A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、通常、 0 . 1 0 5 ~ 4 モルとなる量、好ましくは 0 . 2 1 ~ 3 モルとなる量、より好ましくは 0 . 4 1 ~ 2 . 5 モルとなる量である。

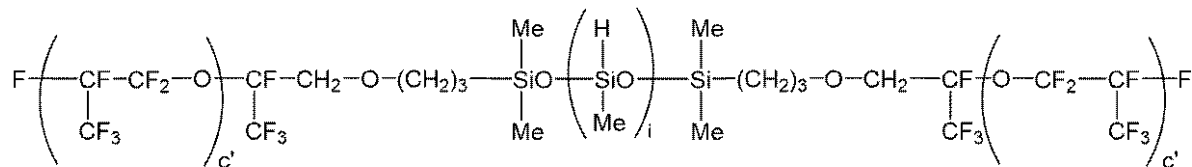
10

【 0 0 5 8 】

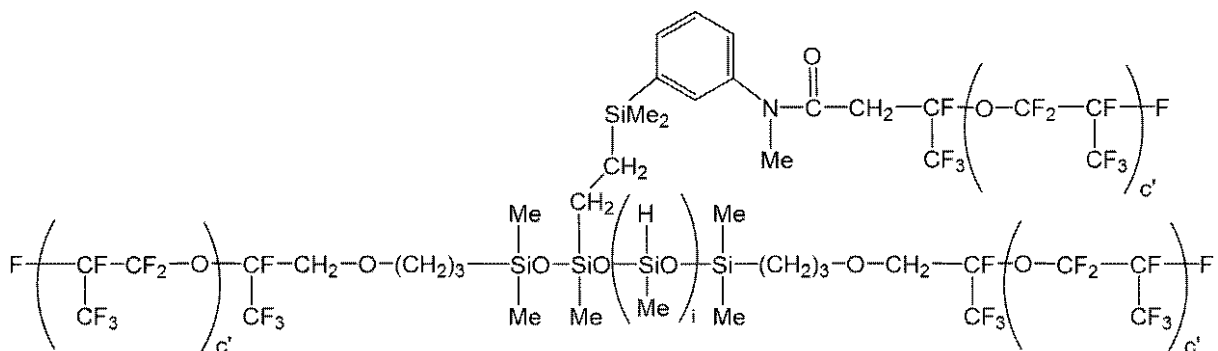
なお、本発明の組成物には (A) 成分の架橋剤ないし鎖長延長剤として作用する (B) 成分の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物として上記の質量減少率が 2 0 % 以下である含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物を使用するものであるが、好適な実施態様として、上記の質量減少率が 1 5 % 以下である環状の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物と、上記の質量減少率が 1 5 % より大きい (好ましくは質量減少率が 1 6 ~ 2 0 % 、より好ましくは 1 6 ~ 1 8 % 程度の) 直鎖状のシロキサン構造を有する含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物を、上記質量減少率が 1 5 % 以下の環状含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物に対して同質量以下 (1 0 0 質量 % 以下) 、特に 7 5 質量 % 以下 (0 ~ 7 5 質量 %) 、更には 5 5 質量 % 以下 (0 ~ 5 5 質量 %) の割合で、併用することができる。この直鎖状シロキサン構造を有する含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物も、分子中にエポキシ基及びトリアルコキシシリル基等の接着性に寄与し得る官能性基を有さないものである点において、後述する (D) 成分の接着性付与剤であるオルガノ水素ポリシロキサン化合物とは明確に区別されるものである。この直鎖状シロキサン構造を有する含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物としては例えば、下記に示す化合物が好ましい例として挙げられる。なお、下記式において Me はメチル基を示す。

20

【 化 2 2 】



30



40

(式中、 i は 3 ~ 2 0 の整数であり、 c ' は 2 ~ 2 0 の整数である。)

【 0 0 5 9 】

(B) 成分は 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。なお、 (B) 成分の含フッ素オルガノ水素ポリシロキサン化合物は、分子中にエポキシ基及びトリアルコキシシリル基等の接着性に寄与し得る官能性基を有さないものである点において、後述する (D) 成分の接着性付与剤であるオルガノ水素ポリシロキサン化合物とは明確に

50

区別されるものである。

【0060】

〔(C)成分〕

本発明の接着剤組成物に用いる(C)成分は、白金族金属化合物である。これはヒドロシリル化反応触媒であり、(A)成分中のアルケニル基と、(B)成分及び(D)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。

【0061】

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化合物として、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 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 等を例示することができる。なお、前記式中、Phはフェニル基である。

10

【0062】

これらの触媒として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)成分の直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物に相溶させて使用することが好ましい。

20

【0063】

(C)成分の使用量は、触媒量でよいが、例えば(A)成分の質量に対して0.1~1,000ppm(白金族金属原子換算)を配合することが好ましく、1~500ppmがより好ましい。(C)成分は1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0064】

〔(D)成分〕

本発明の接着剤組成物に用いる(D)成分は、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接着性向上剤として作用するものであって、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)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とをそれぞれ1個以上有し、かつ数平均分子量が700以上であるオルガノ水素ポリシロキサン化合物である。

30

【0065】

上記(D)成分において、更に1分子中に窒素原子、炭素原子及び酸素原子から選ばれる少なくとも1種を含む2価の連結基を介してケイ素原子に結合した、好ましくは窒素原子と炭素原子を含む2価の連結基を介してケイ素原子に結合するか又は窒素原子と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価のパーフルオロポリエーテル基(パーフルオロオキシアルキル基)を1個以上有するものがより好ましい。このような1価のパーフルオロアルキル基又は1価のパーフルオロポリエーテル基は、上記(B)成分で示したものと同一のものでよく、またこの1価のパーフルオロアルキル基又は1価のパーフルオロポリエーテル基とケイ素原子とをつなぐ2価の連結基についても上記(B)成分で示したものと同一のものでよい。

40

【0066】

上記(D)成分の数平均分子量は、700~4,000が好ましく、900~2,000がより好ましい。数平均分子量が700未満の該オルガノ水素ポリシロキサン化合物は、接着剤組成物中に存在すると、その加熱硬化時にそれ自身がアウトガスとして揮発し汚染を引き起こす場合があり、各種基材に対し自己接着性を発現するために十分な量を配合することが困難になる場合があるため好ましくない。一方、数平均分子量が4,000よ

50

りも大きい該オルガノシロキサンは、粘度の上昇が大きく配合が困難になるため好ましくない。

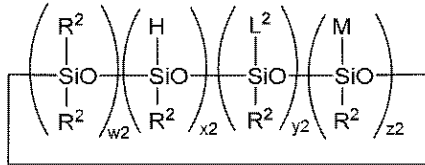
【0067】

(D)成分のオルガノ水素ポリシロキサン化合物のシロキサン骨格は、環状、直鎖状、分岐鎖状などのいずれでもよく、またこれらの2種以上の混合形態でもよい。

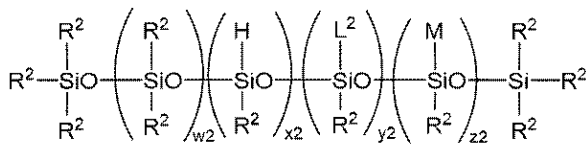
(D)成分のオルガノ水素ポリシロキサン化合物としては、下記一般式で表されるものを用いることができる。

【0068】

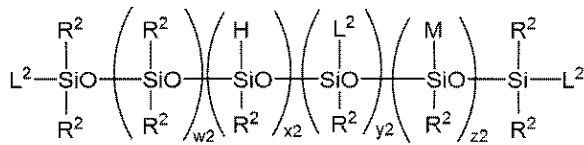
【化23】



10



20



(式中、R²は非置換又はハロゲン置換の1価炭化水素基であり、L²は下記に示す2価の連結基を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロポリエーテル基であり、Mは下記に示す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又はトリアルコキシシリル基である。w₂は好ましくは0 ≤ w₂ ≤ 50を満たす整数であり、より好ましくは0 ≤ w₂ ≤ 20を満たす整数であり、x₂は好ましくは1 ≤ x₂ ≤ 50を満たす整数であり、より好ましくは1 ≤ x₂ ≤ 20を満たす整数であり、y₂は好ましくは0 ≤ y₂ ≤ 50を満たす整数であり、より好ましくは1 ≤ y₂ ≤ 20を満たす整数であり、z₂は好ましくは1 ≤ z₂ ≤ 50を満たす整数であり、より好ましくは1 ≤ z₂ ≤ 20を満たす整数である。またw₂ + x₂ + y₂ + z₂は、上記に記したように数平均分子量700 ~ 4,000を満たすような整数である。上記()の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。)

30

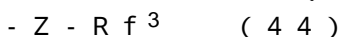
【0069】

上記R²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の脂肪族不飽和結合を含まないものが好ましく、炭素数1 ~ 8のものがより好ましく、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。

40

【0070】

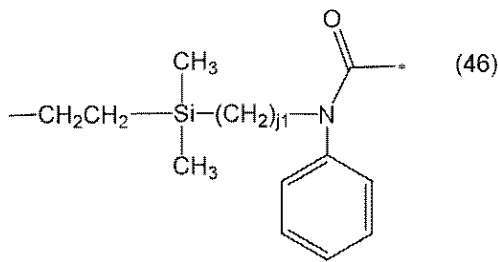
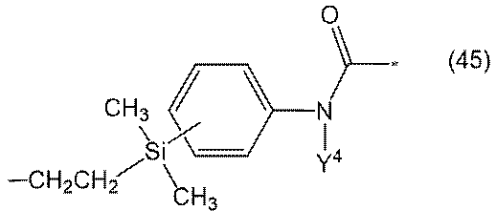
上記L²は、2価の連結基を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロポリエーテル基であり、下記一般式(44)で表されるものが好ましい。



[式(44)中、Zはエーテル結合又はアミド結合を介していてもよい炭素数1 ~ 6の2価の有機基、下記一般式(45)で表される基及び一般式(46)で表される基から選ばれるいずれかの基であり、

50

【化 2 4】



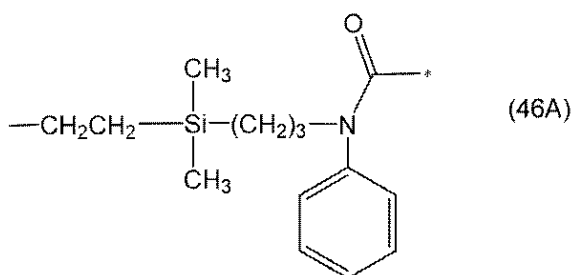
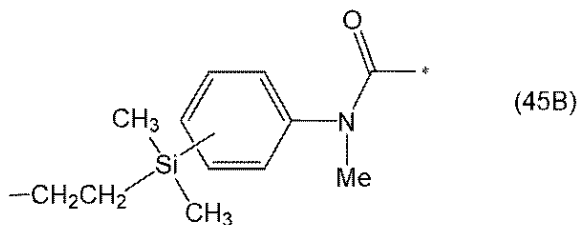
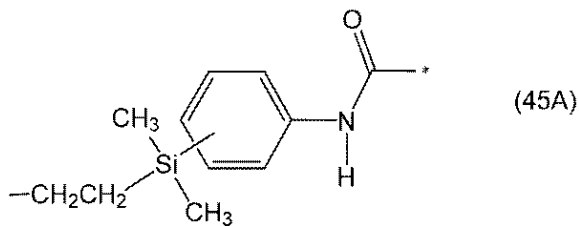
(式中、 Y^4 は水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であり、 j は1～6の整数である。なお、*付きの結合手は、1価のパーフルオロポリエーテル基と結合することを示す(以下、同じ)。)

Rf³は1価のパーフルオロポリエーテル基である。]

【0071】

Zとしては、例えば、 $-CH_2-*$ 、 $-OCH_2-*$ 、 $-CH_2OCH_2-*$ 、 $-(CH_2)_2OCH_2-*$ 、 $-(CH_2)_3OCH_2-*$ 、 $-CH_2-NH-CO-*$ 、 $-(CH_2)_3-NH-CO-*$ 、下記一般式(45A)、(45B)及び(46A)で表される基が挙げられ、中でも $-(CH_2)_3OCH_2-*$ 、 $-(CH_2)_3-NH-CO-*$ 、一般式(45A)、(45B)又は(46A)で表される基が好ましい。なお、下記式においてMeはメチル基を示す。

【化 2 5】



【0072】

10

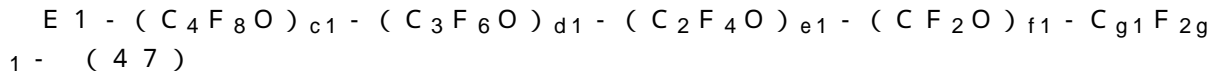
20

30

40

50

上記一般式(44)中、R^{f3}は1価のパーフルオロポリエーテル基であり、下記一般式(47)により表される。



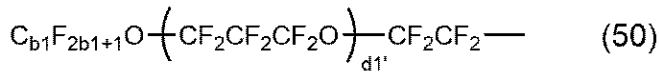
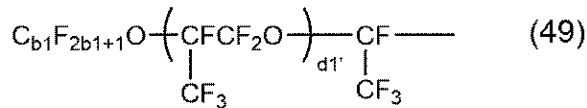
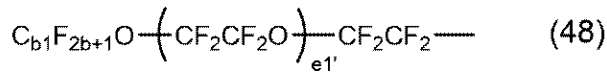
(E₁はフッ素原子又は炭素数1~6のパーフルオロオキシアルキル基であり、c₁、d₁、e₁、f₁はそれぞれ独立して0~20の整数であり、2c₁+d₁+e₁+f₁≧20となる。g₁は1~3の整数である。上記()の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。)

【0073】

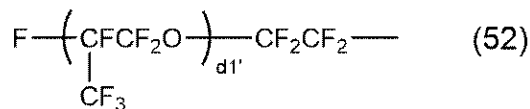
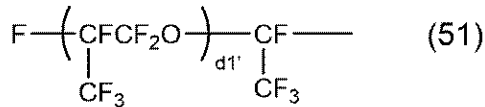
上記一般式(47)で表される1価のパーフルオロポリエーテル基としては、例えば以下のものが挙げられる。

10

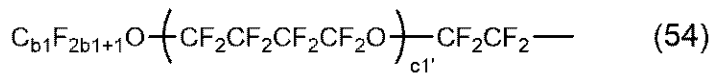
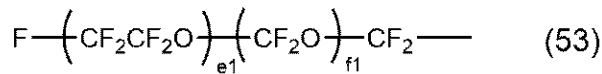
【化26】



20



30



(式中、b₁は1~6の整数であり、式(48)においてe₁'は2~20の整数であり、式(49)~(52)においてd₁'は2~20の整数であり、式(53)においてe₁、f₁は、それぞれ0~20の整数であってe₁+f₁が2~20であり、式(54)においてc₁'は2~20の整数である。)

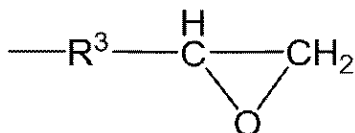
40

【0074】

上記M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。

【0075】

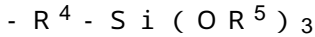
【化27】



50

(式中、 R^3 は酸素原子が介在してもよい炭素数1～10、特に炭素数1～5の2価炭化水素基(メチレン基、エチレン基、プロピ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、好ましくは $-(CH_2)_3OCH_2-*$ ($*$ 付きの結合手はエポキシ基と結合することを示す))を示す。)

【0076】

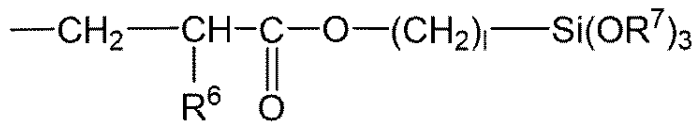


(式中、 R^4 は炭素数1～10、特に炭素数1～4の2価炭化水素基(メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基など)を示し、 R^5 は独立に炭素数1～8、特に炭素数1～4の1価炭化水素基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基など)を示す。)

10

【0077】

【化28】



(式中、 R^6 は水素原子又はメチル基であり、 R^7 は独立に炭素数1～8、特に炭素数1～4の1価炭化水素基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基など)を示し、 l は2～10の整数を示す。)

20

【0078】

(D)成分の数平均分子量は、 1H -NMR及び ^{19}F -NMR測定により計算することができる。(D)成分を表す上記一般式における()内の各成分の構造、上記一般式(5)に含まれる構造単位が明確である場合、 1H -NMR測定及び ^{19}F -NMR測定を行うことで、(D)成分を表す上記一般式で表される()内の各成分の積分値、一般式(5)で表される各繰り返し単位の積分値から、数平均分子量を算出することができる。

【0079】

(D)成分のオルガノ水素ポリシロキサン化合物は、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ヒドロジェン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/又はトリアルコキシシリル基とを含有する化合物、さら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。

30

【0080】

(D)成分のオルガノ水素ポリシロキサン化合物の製造に際しては、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。

【0081】

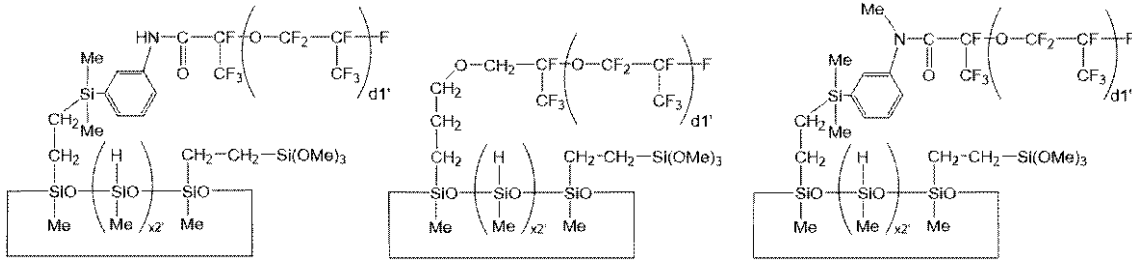
(D)成分のオルガノ水素ポリシロキサン化合物としては、具体的には下記の構造式で示されるものが例示される。なお、これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお下記式において、Meはメチル基を示す。

40

【0082】

50

【化 2 9】

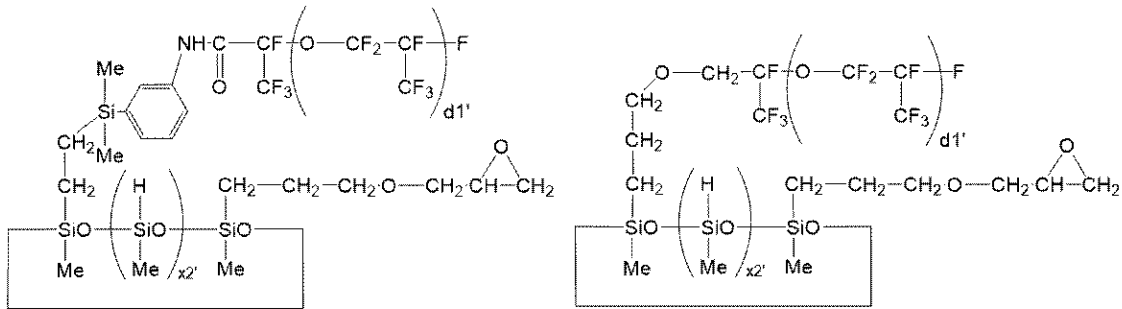


(式中、 $x2'$ は 2 又は 3、 $d1'$ は 2 ~ 20 の整数である。)

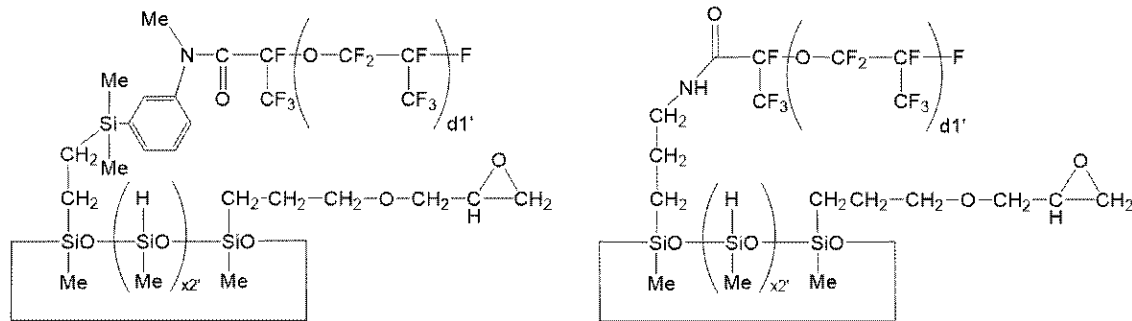
10

【 0 0 8 3】

【化 3 0】



20



30

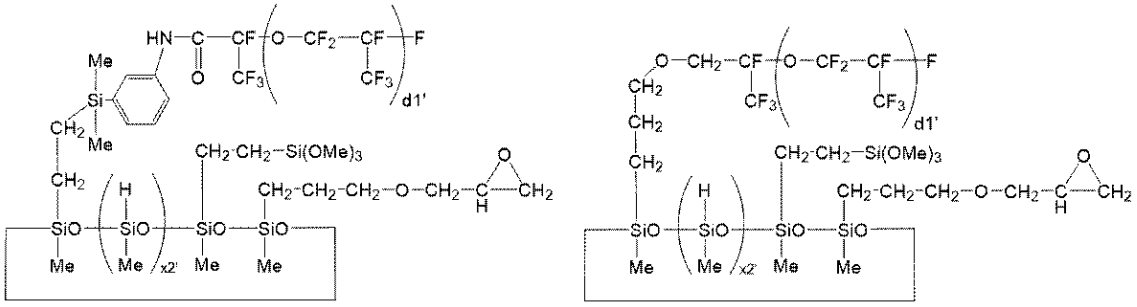
(式中、 $x2'$ は 2 又は 3、 $d1'$ は 2 ~ 20 の整数である。)

【 0 0 8 4】

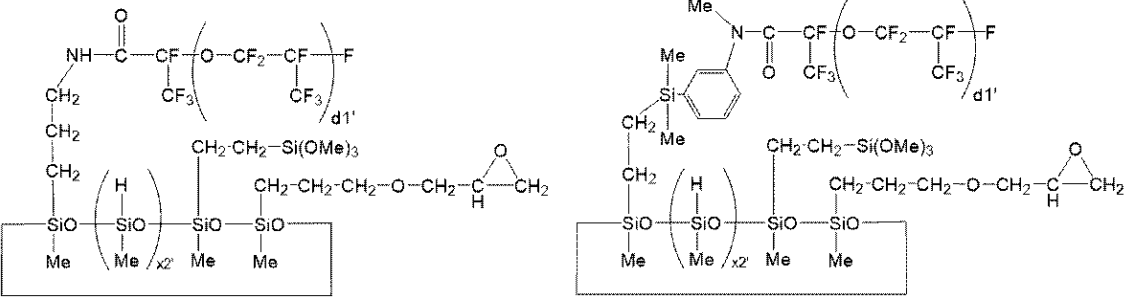
40

50

【化 3 1】



10

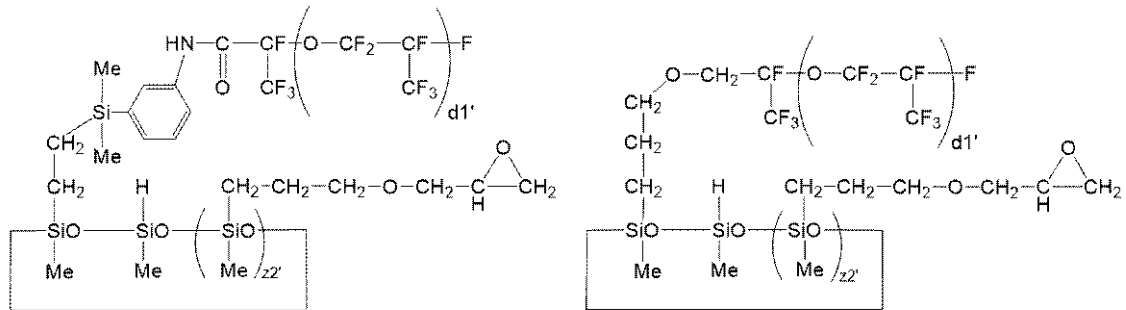


(式中、x 2 ' は 1 又 は 2、d 1 ' は 2 ~ 2 0 の 整 数 で あ る 。)

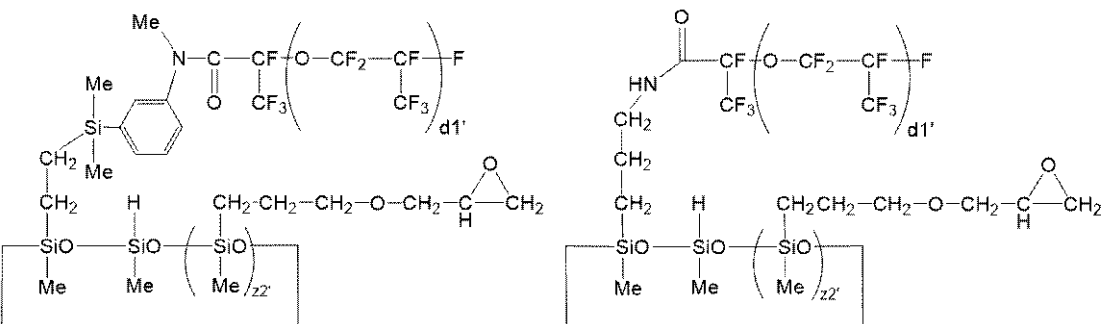
20

【 0 0 8 5】

【化 3 2】



30

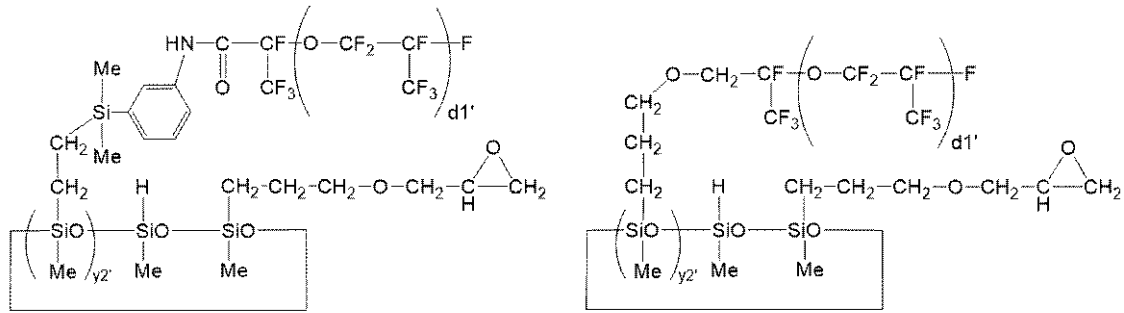


40

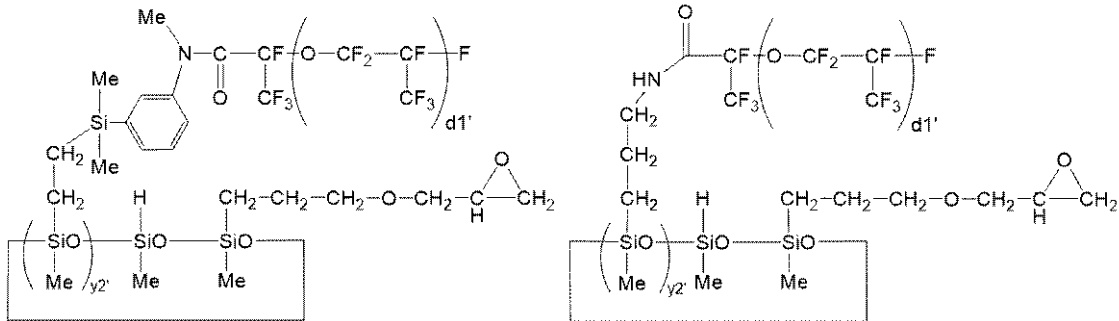
(式中、z 2 ' は 2 又 は 3、d 1 ' は 2 ~ 2 0 の 整 数 で あ る 。)

【 0 0 8 6】

【化 3 3】



10



20

(式中、 y_2' は 2 又は 3、 d_1' は 2 ~ 20 の整数である。)

【0087】

(D) 成分の Si-H 基量は 0.06 ~ 0.6 mol / 100 g であることが好ましい。

(D) 成分の配合量は、(A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して (D) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子が 0.005 ~ 1.5 モルとなる量、好ましくは 0.01 ~ 1.0 モルとなる量、より好ましくは 0.05 ~ 0.5 モルとなる量である。(A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して (D) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子が 0.005 モル未満の場合には十分な接着性が得られず、(A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して (D) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子が 1.5 モルを超えると、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多いので好ましくない。

30

【0088】

[(E) 成分]

(E) 成分は、カルボン酸無水物であり、上記 (D) 成分の接着付与能力を向上させ、本発明の組成物を硬化して得られる硬化物の自己接着性発現を促進させるための任意成分である。該成分としては、エポキシ樹脂用の硬化剤として使用されているものを使用できる。

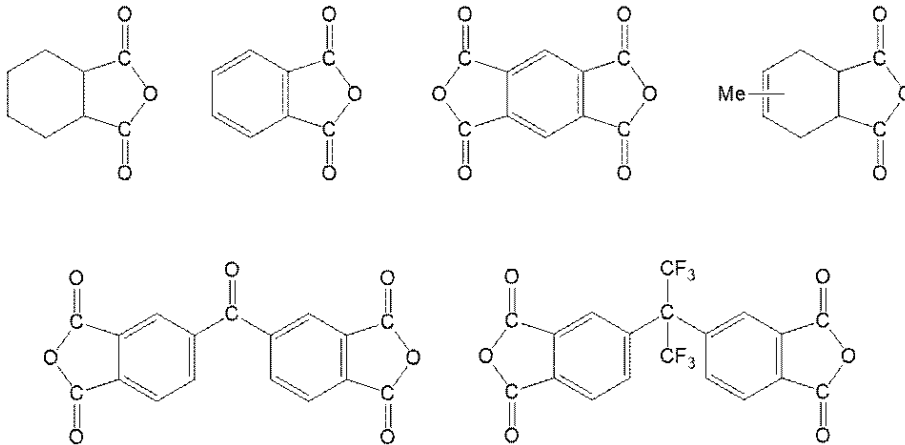
【0089】

(E) 成分のカルボン酸無水物としては、例えば 23 において固体状のカルボン酸無水物が挙げられる。具体的には、下記化合物が挙げられる。なお、下記式において、Me はメチル基を示す。

40

50

【化34】



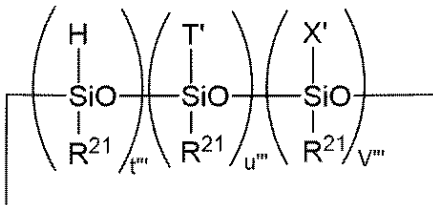
10

【0090】

また、(E)成分のカルボン酸無水物としては、下記一般式で表される、1分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、酸素原子又は窒素原子を有してもよい2価炭化水素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と、2価炭化水素基を介してケイ素原子に結合した環状無水カルボン酸残基とを有する環状オルガノポリシロキサン(即ち、含フッ素オルガノポリシロキサン変性無水カルボン酸化合物)であってもよい。

20

【化35】



【0091】

上記式中、T'は酸素原子又は窒素原子を有してもよい2価炭化水素基を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロポリエーテル基であり、上記(B)成分のL¹と同様の基が挙げられる。これらは、(A)成分との相溶性、分散性及び硬化後の均一性等の観点から導入される基である。

30

【0092】

また、R²¹は非置換又は置換の1価炭化水素基であり、上述したR¹と同様の基が挙げられ、メチル基、エチル基が好ましい。

【0093】

さらに、t'''は1~6の整数、好ましくは2~5の整数、u'''は1~4の整数、好ましくは1~3の整数、v'''は1~4の整数、好ましくは1~3の整数、t''' + u''' + v'''は4~10の整数、好ましくは4~8の整数である。ただし、((H)(R²¹)SiO)単位、((T')(R¹)SiO)単位、及び((X')(R¹)SiO)単位の配列順序はランダムである。

【0094】

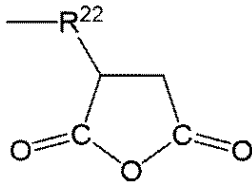
また、上記1価のパーフルオロアルキル基や1価のパーフルオロオキシアルキル基とケイ素原子をつなぐ、酸素原子又は窒素原子を有してもよい2価炭化水素基としては、上記(B)成分で例示した2価の連結基と同様の基が挙げられる。

【0095】

また、X'は2価炭化水素基を介してケイ素原子に結合した環状無水カルボン酸残基であり、具体的には下記一般式で表される基を挙げることができる。

50

【化 3 6】



【 0 0 9 6】

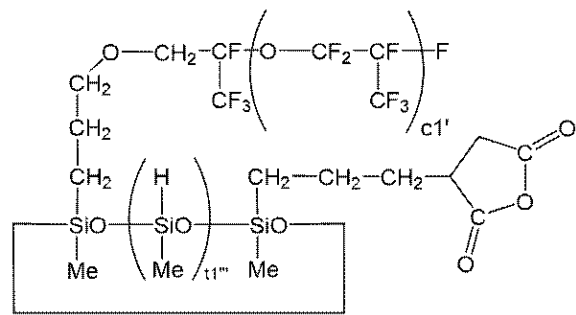
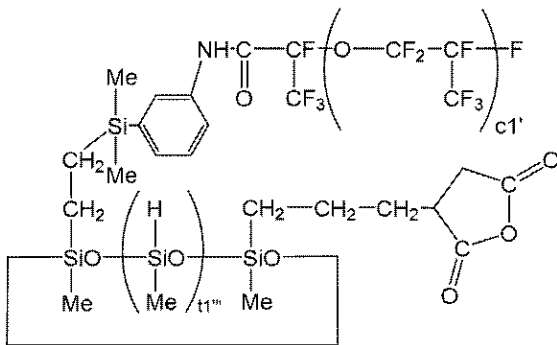
上記式中、 R^{22} は、炭素数 2 ~ 15 の 2 価炭化水素基であり、具体的にはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、中でもプロピレン基が好ましい。

10

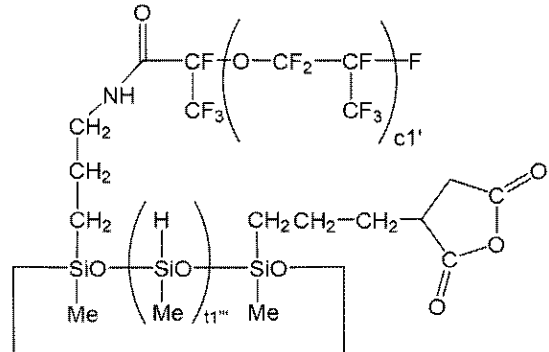
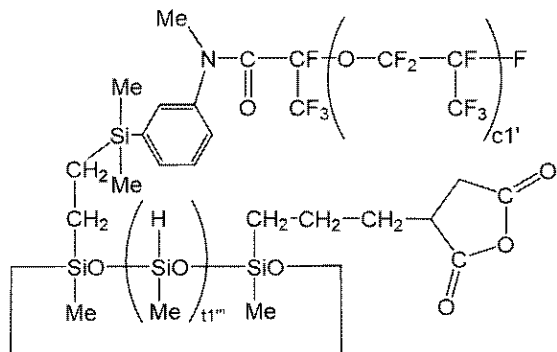
【 0 0 9 7】

上述の一般式で表される環状オルガノポリシロキサンとしては、例えば下記の化合物が挙げられる。なお、下記式において、Me はメチル基を示す。

【化 3 7】



20



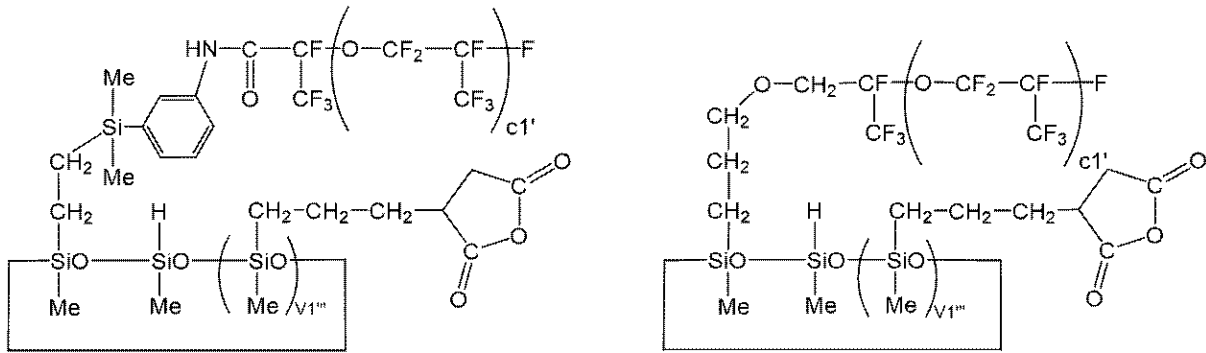
30

(式中、 $t_{1'}$ は 2 又は 3、 $c_{1'}$ は 2 ~ 20 の整数である。)

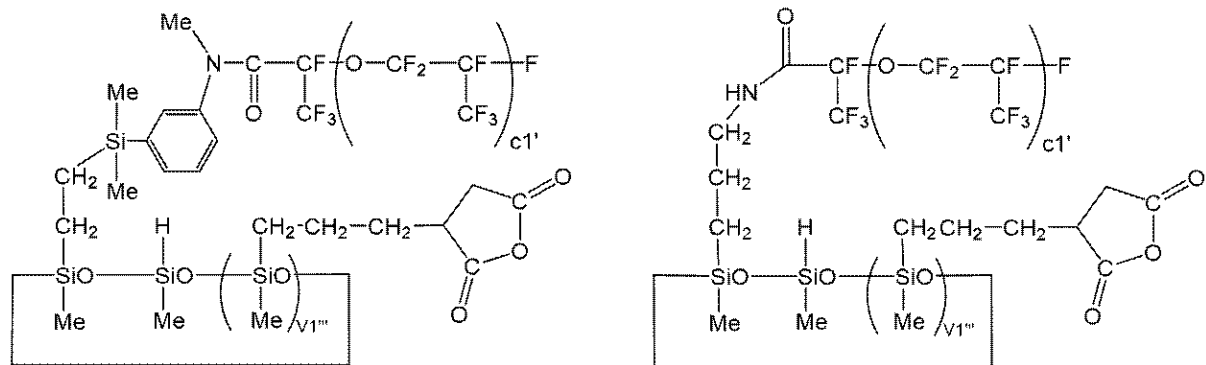
40

50

【化 3 8】



10



20

(式中、 $V1''$ は 2 又は 3、 $c1'$ は 2 ~ 20 の整数である。)

【0098】

これらの (E) 成分は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上のものを併用してもよい。その際、上記 23 下で固体のカルボン酸無水物と上記環状オルガノポリシロキサン (含フッ素オルガノポリシロキサン変性無水カルボン酸化合物) とを併用してもよい。

【0099】

上記 (E) 成分の配合量は、(A) 成分 100 質量部に対して 0.010 ~ 10 質量部、好ましくは 0.10 ~ 2 質量部である。0.010 質量部以上の場合、本発明の組成物の接着性発現を促進させるのに十分な効果が得られるため好ましい。一方、10 質量部以下の場合、本発明の組成物の流動性が良くなり、また該組成物の保存安定性が得られるため好ましい。

30

【0100】

[(F) 成分 (その他の成分)]

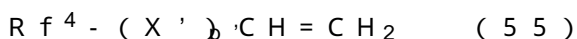
本発明の接着剤組成物においては、その実用性を高めるために上記の (A) ~ (E) 成分以外にも、可塑剤、粘度調節剤、可撓性付与剤、ヒドロシリル化反応触媒の制御剤、無機質充填剤、接着促進剤、(D) 成分以外の接着付加剤、シランカップリング剤等の各種配合剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤の配合量は、本発明の目的を損なわない範囲、及び組成物の特性及び硬化物の物性を損なわない限りにおいて任意である。

40

【0101】

可塑剤、粘度調節剤、可撓性付与剤として、下記一般式 (55) 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 (56)、(57) 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。これらの化合物の数平均分子量は 3,000 ~ 20,000 であることが好ましい。

【0102】

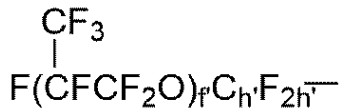


[式 (57) 中、 X' は上記 2 構造における Z (2 価の連結基) と同じであり、 p' は 0 又

50

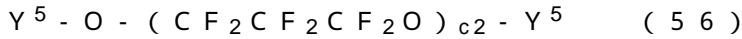
は 1 であり、 Rf^4 は、下記一般式で表される 1 価のパーフルオロポリエーテル基である。

【化 39】



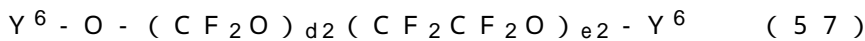
(式中、 f' は 2 ~ 200 の整数であり、好ましくは 2 ~ 100 の整数であり、 h' は 1 ~ 3 の整数であり、かつ f' 及び h' の和は上記一般式 (1) で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物の Rf^1 における p 及び q の和よりも小さい。)

【0103】



[式中、 Y^5 は独立に式： $\text{C}_{k'}\text{F}_{2k'+1}$ (k' は 1 ~ 3 の整数) で表される基であり、 $c2$ は 1 ~ 200 の整数であり、かつ上記一般式 (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 Rf^1 における z よりも小さい。]

【0104】



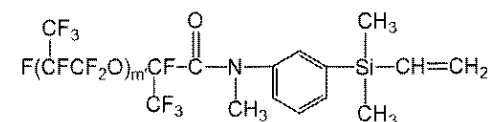
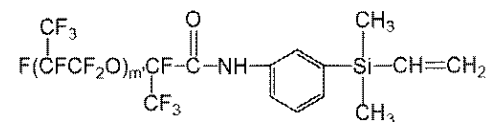
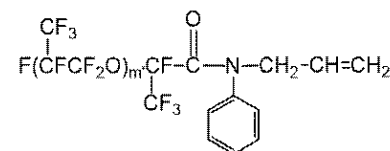
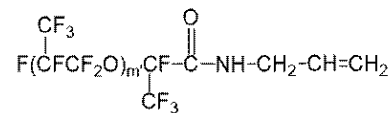
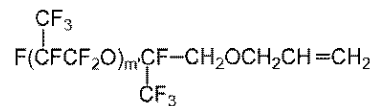
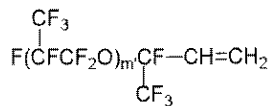
(式中、 Y^6 は上記 Y^5 と同じであり、 $d2$ 及び $e2$ はそれぞれ 1 ~ 200 の整数であり、かつ、 $d2$ と $e2$ の和は、上記一般式 (1) で表される直鎖状パーフルオロポリエーテル化合物の Rf^1 における n 及び m の和よりも小さい。上記 () の繰り返し単位はランダムに配列されていてよい。)

【0105】

上記一般式 (55) 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 m' は、上記要件を満足するものである。

【0106】

【化 40】



【0107】

上記一般式 (56)、(57) 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 $c2$ 、 $d2$ 、 $e2$ 及び $d2$ と $e2$ の和は

10

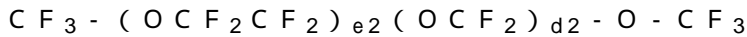
20

30

40

50

、上記要件を満足するものである。



【0108】

上記式(55)、(56)、(57)のポリフルオロ化合物の配合量は、(A)成分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、粘度(23)は、2,000~50,000 mPa・sの範囲であることが望ましい。

【0109】

また、ヒドロシリル化反応触媒の制御剤としては、例えばエチニルシクロヘキサノール(別名:1-エチニル-1-ヒドロキシシクロヘキサノール)、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等のアセチレン性アルコールや、上記の1価含フッ素置換基を有するクロロシランとアセチレン性アルコールとの反応物、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、トリアリルイソシアヌレート等、あるいはポリビニルシロキサン、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。

【0110】

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、炭化珪素、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。

【0111】

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、(D)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。

【0112】

[接着剤組成物の製造方法]

本発明の接着剤組成物は、上記した(A)~(D)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。

【0113】

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剤の組成物とし、使用時に混合するようにしてもよい。

【0114】

製造された接着剤組成物は、(C)成分の触媒の種類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。

【0115】

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、目的に応じて加熱硬化時のアウトガスの影響のない範囲で該組成物を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。

【0116】

本発明の接着剤組成物は、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ものである。このような金属としては、アルミニウム、ステンレス鋼(SUS)、ニッケル、クロム、銅、亜鉛や、これら2種以上の合金などが挙げられ、またプラスチックとしては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、PET(ポリエチレンテレフタレート

10

20

30

40

50

樹脂、PBT（ポリブチレンテレフタレート）樹脂等のポリエステル樹脂、PC（ポリカーボネート）樹脂、PPS（ポリフェニレンスルフィド）樹脂、PA（ポリアミド）樹脂、PI（ポリアイミド）樹脂、LCP（液晶ポリマー）樹脂などが挙げられる。その場合、本発明の接着剤組成物の硬化物の厚さは80 μ m～1mm程度が好ましい。

【0117】

また本発明の接着剤組成物は、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、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、車載向けセンサー製造用ダイアタッチ材などに好適に用いることができる。詳しくは例えば、本発明の接着剤組成物からなる車載センサー用ダイアタッチ材とすることができ、また本発明の接着剤組成物からなる印刷・複写装置用保護用シール剤又はコーティング剤とすることができ、これらを用いると、本発明の接着剤組成物の硬化物でセンサーチップを固定した車載センサー用物品を製造することができ、あるいは本発明の接着剤組成物の硬化物を保護用シール又はコーティング層とした印刷・複写装置用部品を製造することができる。

10

【実施例】

【0118】

以下、実施例及び比較例を示し、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、下記の例において部は質量部を示す。また、粘度、接着力は23における測定値を示す（粘度はJIS K6249に規定される粘度試験の回転粘度による方法に準拠して測定し、接着力はJIS K6850の接着剤-剛性被着材の引張せん断接着強さ試験方法に準拠して測定した）。化合物(58)、(64)、(65)の(数平均)分子量は、フッ素系溶剤としてAK-225（旭硝子社製）を展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析におけるポリスチレン換算の数平均分子量として求めた。また、化合物(59)、(60)、(61)、(63)、(66)、(67)の(数平均)分子量は、¹H-NMR測定及び¹⁹F-NMR測定を行い、得られたスペクトルから算出された化合物中の各ユニットの積分値をもとに計算した。(A)成分のビニル基量に関して、(A1)成分については検量線を用いた赤外線分光法（IR）により測定し、(A2)、(A3)、(A4)成分については内部標準物質を用いたプロトン核磁気共鳴分光法（¹H-NMR）により測定した。また、(B)成分（(B1)、(B2)、(B'））、D成分（(D1)、(D2)）のSi-H基量は、内部標準物質を用いたプロトン核磁気共鳴分光法（¹H-NMR）により測定した。

20

30

【0119】

また、下記の各化合物の150で1時間加熱したときの質量減少率を以下の測定方法により求めた。

まず、清浄なアルミ皿の風袋(W1)を、精密天秤（読み取り限界0.0001mg）を用いて秤量し、次にアルミ皿に試料（化合物）を1.5g採取し、試料をのせたアルミ皿の質量(W2)を、精密天秤を用いて秤量し、次いで試料をのせたアルミ皿を150の恒温器の中に1時間放置し、加熱後、恒温器から該アルミ皿を取り出しデシケーター中で放冷し、放冷後、精密天秤を用いて試料をのせたアルミ皿の質量(W3)を秤量した。下式より、この試料の質量減少率を求めた。

40

$$\{(W3 - W1) / (W2 - W1)\} \times 100 \text{ (単位: \%)}$$

W1: アルミ皿質量 (g)

W2: アルミ皿質量 + 加熱前の試料質量 (g)

W3: アルミ皿質量 + 加熱後の試料質量 (g)

【0120】

[実施例1]

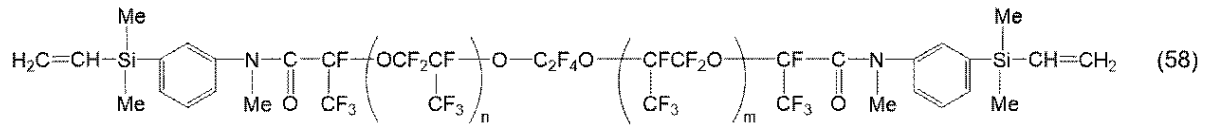
(A1) 下記式(58)で示されるポリマー（数平均分子量15,550、質量減少率0.5%、粘度10,900mPa·s、ビニル基量0.012mol/100g）100部に、(C1)白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のエタノール溶液（白金

50

濃度 3.0 質量%) 0.033 部、エチルシクロヘキサノールの 60 質量%トルエン溶液 0.25 部、(B1) 下記式(59)で示される化合物(数平均分子量 1,906、質量減少率 7.0%、Si-H 基量 0.16 mol / 100 g) 3.00 部、(B2) 下記式(60)で示される化合物(数平均分子量 1,720、質量減少率 16.0%、Si-H 基量 0.52 mol / 100 g) 1.52 部、(D1) 下記式(61)で示される化合物(数平均分子量 990、Si-H 基量 0.121 mol / 100 g) 2.00 部を加え、混合して接着剤組成物を調製した。なお式中、Me はメチル基を示す。

【化 4 1】

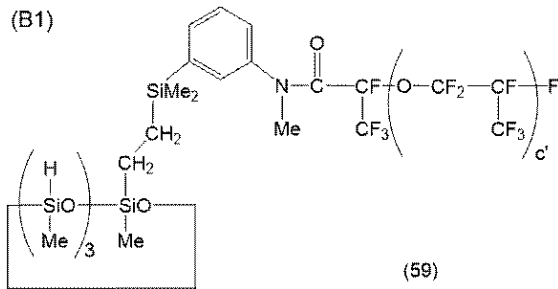
(A1)



(式中、m 及び n は 1 以上の整数であり、m + n の平均値 = 90 である。)

【化 4 2】

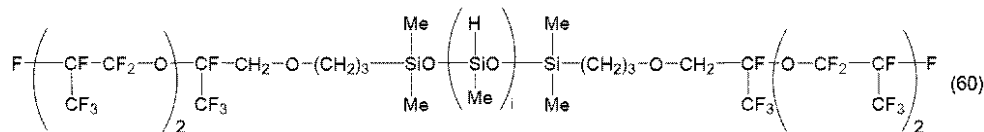
(B1)



(式中、c' の平均値 = 8 である。)

【化 4 3】

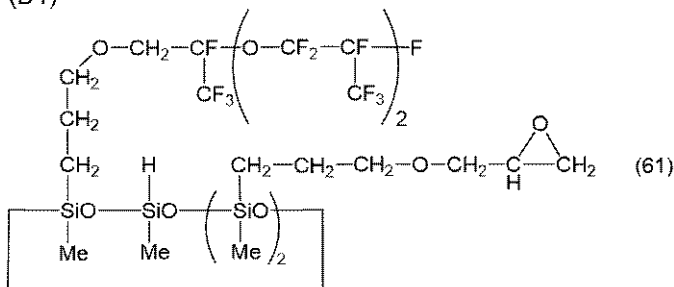
(B2)



(式中、i の平均値 = 9 である。)

【化 4 4】

(D1)



【0 1 2 1】

(加熱硬化時の汚染確認試験)

次に、この組成物の加熱硬化時にアウトガスによる周囲汚染が発生するかどうかを確認するために、以下のような実験を行った。

センサーチップを 4 個用意し、顕微鏡を用いてセンサーチップ上の金パッドが汚染されていないことを確認した(試験前)。その後、清浄なガラスシャーレの中にセンサーチッ

10

20

30

40

50

プを入れ、ガラスシャーレにふたをして、150 の恒温器の中に1時間放置した。加熱後、恒温器からガラスシャーレを取り出し、デシケーター中で3時間放冷した。その後、ガラスシャーレからセンサーチップを取り出し、恒温器中に放置する前と同様、金パッドが汚染されていないことを顕微鏡により確認した。

次に、清浄なガラスシャーレの中に、実施例1の接着剤組成物10gと、センサーチップ4個とを互いに隣接するように配置し、上記方法に従って加熱(150 の恒温器の中に1時間放置)及び放冷(デシケーター中で3時間放冷)後、この試験後のセンサーチップを取り出し顕微鏡により金パッドの汚染具合を確認した。その結果を表1に示す。

【0122】

該接着剤組成物の加熱硬化時にアウトガスが発生しセンサーチップが汚染される場合、アウトガスの成分の付着による外観不良(変色)が確認される。従って、センサーチップの外観がブランクとほぼ同様の外観であれば、該組成物の加熱硬化時のアウトガスによる汚染は起こっていないと言える。

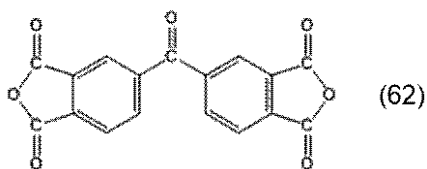
【0123】

[実施例2]

実施例1において、更に(E1)下記式(62)で示される化合物を、(A1)上記式(58)で示されるポリマー100部に対して0.2部加えたこと以外は実施例1と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物に関して、実施例1と同様の加熱硬化時の汚染確認試験及び評価を行った。その結果を表1に示す。

【化45】

(E1)



【0124】

[実施例3]

(A1)上記式(58)で示されるポリマー100部とヒュームドシリカ(Aerosil R-972(アエロジル社製商品名))6.3部を、プラネタリーミキサーを用いて室温で30分間混練し、さらに-98.0kPaGの減圧下、150 で1時間混練した。混練物を室温まで冷却後、(C1)白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のエタノール溶液(白金濃度3.0質量%)0.033部、エチニルシクロヘキサノールの60質量%トルエン溶液0.25部、(B1)上記式(59)で示される化合物3.00部、(B2)上記式(60)で示される化合物1.52部、(D1)上記式(61)で示される化合物2.00部、(E1)上記式(62)で示される化合物0.2部を加え、混合して接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物に関して、実施例1と同様の加熱硬化時の汚染確認試験及び評価を行った。その結果を表1に示す。

【0125】

[実施例4]

実施例3において、更に(D2)下記式(63)で示される化合物(数平均分子量1,024、Si-H基量0.098mol/100g)を、(A1)上記式(58)で示されるポリマー100部に対して0.20部加え、それ以外は、全て実施例3と同様の方法により接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物に関して、実施例1と同様の加熱硬化時の汚染確認試験及び評価を行った。その結果を表1に示す。なお式中、Meはメチル基を示す。

10

20

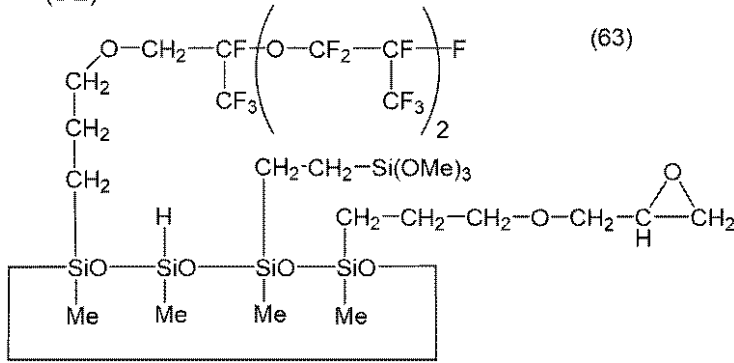
30

40

50

【化 4 6】

(D2)



10

【 0 1 2 6】

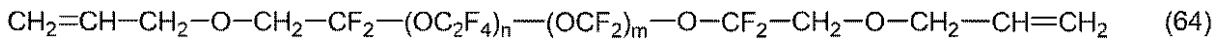
[実施例 5]

(A2) 下記式(64)で示されるポリマー(数平均分子量6,450、質量減少率0.4%、粘度60mPa・s、ビニル基量0.031mol/100g)100部に、(C1)白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のエタノール溶液(白金濃度3.0質量%)0.033部、エチルシクロヘキサノールの60質量%トルエン溶液0.25部、(B1)上記式(59)で示される化合物19.4部、(B2)上記式(60)で示される化合物1.79部、(D1)上記式(61)で示される化合物2.0部、(E1)上記式(62)で示される化合物0.2部を加え、混合して接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物に関して、実施例1と同様の加熱硬化時の汚染確認試験及び評価を行った。その結果を表1に示す。

20

【化 4 7】

(A2)



(式中、m及びnは1以上の整数であり、m+nの平均値=34である。)

【 0 1 2 7】

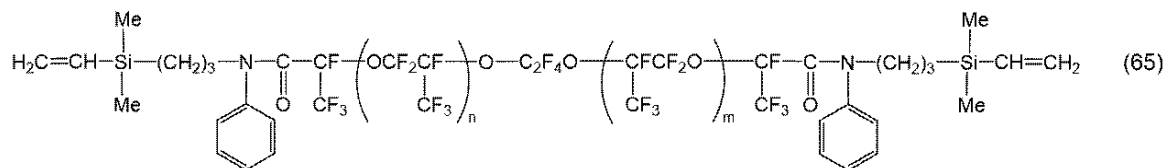
[実施例 6]

実施例3において、(A1)上記式(58)で示されるポリマーの代わりに(A3)下記式(65)で示されるポリマー(数平均分子量15,630、質量減少率0.4%、粘度11,000mPa・s、ビニル基量0.012mol/100g)100部を用い、それ以外は実施例3と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物に関して、実施例1と同様の加熱硬化時の汚染確認試験及び評価を行った。その結果を表1に示す。なお式中、Meはメチル基を示す。

30

【化 4 8】

(A3)



40

(式中、m及びnは1以上の整数であり、m+nの平均値=90である。)

【 0 1 2 8】

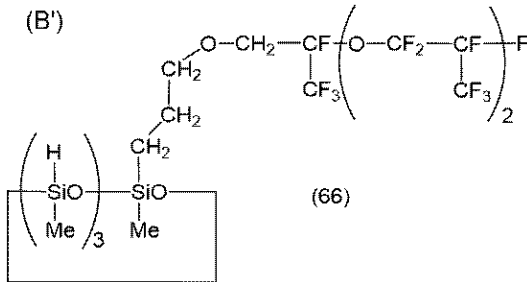
[比較例 1]

実施例1において、(B1)上記式(59)で示される化合物の代わりに(B')下記式(66)で示される化合物(数平均分子量762、質量減少率100%、Si-H基量0

50

. 394 mol / 100 g) を 1.83 部用い、(B2) 上記式(60) で示される化合物を 1.18 部に変更し、それ以外は実施例 1 と同様にして接着剤組成物を調製した。この接着剤組成物に関して、実施例 1 と同様の加熱硬化時の汚染確認試験及び評価を行った。その結果を表 1 に示す。なお式中、Me はメチル基を示す。

【化 49】



10

【0129】

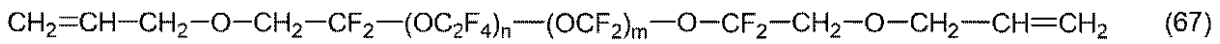
[比較例 2]

実施例 1 において、上記式(58) で示されるポリマー(A1) 100 部の代わりに、(A4) 下記式(67) で示されるポリマー(数平均分子量 1,810、質量減少率 28%、粘度 28 mPa·s、ビニル基量 0.10 mol / 100 g) 100 部を用いたこと

20

【化 50】

(A4)



(式中、m 及び n は 1 以上の整数であり、m + n の平均値 = 9 である。)

【0130】

【表 1】

接着剤組成物	汚染の発生
実施例1	無
実施例2	無
実施例3	無
実施例4	無
実施例5	無
実施例6	無
比較例1	有
比較例2	有

30

【0131】

実施例 1 の加熱硬化時の汚染確認試験前後のセンサーチップの外観写真を図 1 に示す。図 1 の写真中央の円形のパターンはセンサーチップの金パッドである。実施例 1 では、試験前(ブランク)の状態のセンサーチップ(図 1(a))と比較し、試験後のセンサーチップ(図 1(b))には変色をはじめ外観不良は見られなかった。また、実施例 2 ~ 6 についても実施例 1 と同様、センサーチップ上の金パッド汚染(金パッドに液状又はオイル状の不純物が付着し変色していること)は確認されなかった。一方、比較例 1 の加熱硬化時の汚染確認試験前後のセンサーチップの外観写真を図 2 に示す。比較例 1 では試験前(ブランク)の状態のセンサーチップ(図 2(a))と比較し、試験後のセンサーチップ(

40

50

図 2 (b)) には液状又はオイル状の不純物が付着し変色していることが確認された。比較例 2 についても比較例 1 と同様、センサーチップの金パッド汚染が確認された。

【 0 1 3 2 】

(接着試験)

表 2 に記載の各種被着体 (アルミニウム (A l) 、ステンレス鋼 (S U S) 、ポリブチレンテレフタレート (P B T) 、ポリフェニレンサルファイド (P P S)) の 1 0 0 m m × 2 5 m m のテストパネル 2 枚をそれぞれの端部が 1 0 m m ずつ重複するように、厚さ 1 m m の上記実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 , 2 で得た各組成物の層を挟んで重ね合わせ、1 5 0 ° C 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、これらの試験片について引張剪断接着試験 (引張速度 5 0 m m / 分) を行い、接着強度 (剪断接着強さ) 及び凝集破壊率を評価した。それらの結果を表 2 に示す。表中、上の段の数値が剪断接着強さであり、下の段のカッコ内の数値が凝集破壊率 (%) である。

【 0 1 3 3 】

【 表 2 】

剪断接着強さ (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	比較例1	比較例2
被着体	Al	0.4 (90)	0.4 (100)	1.4 (100)	1.4 (100)	0.5 (100)	1.5 (100)	0.4 (90)	0.1 (0)
	SUS	0.6 (100)	0.6 (100)	2.0 (100)	1.9 (100)	0.6 (100)	1.7 (100)	0.6 (100)	0.1 (0)
	PBT	0.5 (90)	0.5 (100)	1.8 (100)	1.8 (100)	0.4 (80)	1.6 (100)	0.2 (50)	0.1 (0)
	PPS	0.4 (80)	0.5 (100)	1.5 (100)	1.4 (100)	0.4 (90)	1.5 (100)	0.1 (5)	0.1 (0)

10

20

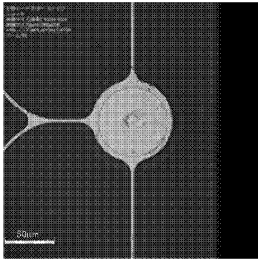
30

40

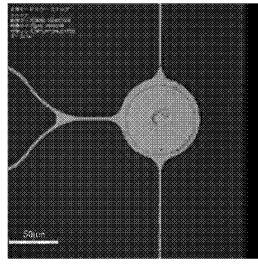
50

【図面】

【図 1】

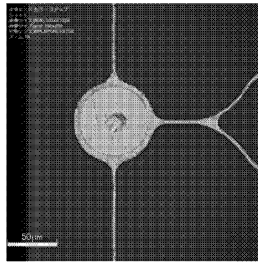


(a)試験前

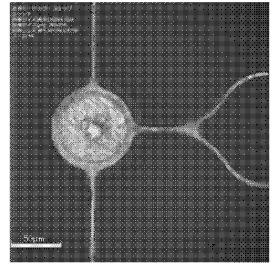


(b)試験後

【図 2】



(a)試験前



(b)試験後

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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 水野 明梨

(56)参考文献 特開 2005 - 126618 (JP, A)

特開 2019 - 006969 (JP, A)

特開 2018 - 123206 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10