

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4780976号
(P4780976)

(45) 発行日 平成23年9月28日 (2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日 (2011.7.15)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 J 171/00 (2006.01) C O 9 J 171/00
C O 9 J 11/04 (2006.01) C O 9 J 11/04
C O 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06
C O 9 J 183/05 (2006.01) C O 9 J 183/05
C O 9 J 183/06 (2006.01) C O 9 J 183/06

請求項の数 12 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2005-51162 (P2005-51162)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成17年2月25日 (2005.2.25)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-281684 (P2005-281684A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成17年10月13日 (2005.10.13)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	平成19年4月23日 (2007.4.23)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	特願2004-63206 (P2004-63206)	(72) 発明者	塩野 巳喜男
(32) 優先日	平成16年3月5日 (2004.3.5)		群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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 江間 正起

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリエーテル系接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分 (A) ~ (F) を含有し、

(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個以上及びフッ素含有基を有する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SiH基として0.5~3.0モルとなる量

(C) 白金族化合物 白金族金属原子換算で0.1~500ppm 10

(D) 疎水性シリカ粉末 0.5~30質量部

(E) 下記一般式(1)で示されるアルコキシシラン

(RO)₃-Si-T (1)[式中、Rは同一又は異種の1価炭化水素基、Tは-OR¹又は-CHR²-COOR³(但しR¹はRと同一又は異種の1価炭化水素基であり、R²は水素原子又はメチル基であり、及びR³は1価炭化水素基である)で表される基である](D) 成分の100質量部に対して0.5~15質量部
(F) 1分子中にSiH基と、酸素原子を含んでよい有機基を介してケイ素原子に結合された少なくとも1つのエポキシ基又はトリアルコキシシリル基を有するオルガノシロキサン 0.1~10質量部 20

かつ、予め（E）成分のアルコキシシランを（A）成分の直鎖状ポリフルオロ化合物の全部または一部及び（D）成分の疎水性シリカ粉末と加熱下で混合したものであることを特徴とする接着剤組成物。

【請求項 2】

（E）成分の混合工程において、（A）成分 100 質量部に対して（D）成分を 20～60 質量部、（D）成分 100 質量部に対して（E）成分を 0.5～10 質量部の割合で混合する、請求項 1 記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

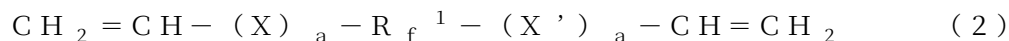
（E）成分の混合工程において、先ず、（A）、（D）、及び（E）成分を非加熱下に混合し、次いで、加熱・減圧下又は加熱・加圧下において混練りを行うものである請求項 1 または 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

（E）成分の R、R¹ 及び R³ が、互いに独立に、脂肪族不飽和結合を含有しない、炭素数 1～8 の 1 価炭化水素基である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

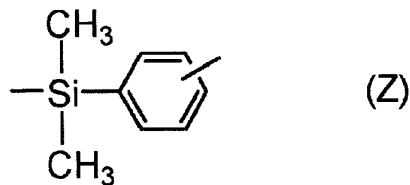
【請求項 5】

（A）成分が、下記一般式（2）で表される直鎖状ポリフルオロ化合物である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物。



〔式中、X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}'-\text{CO}-$ で表される基であり（但し Y は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式（Z）

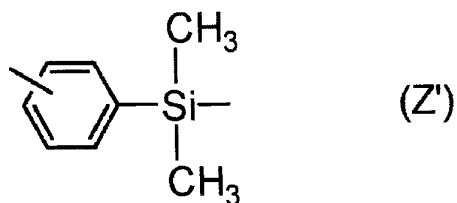
【化 1】



で示される o、m 又は p-ジメチルシリルフェニレン基及び R' は水素原子又はハロゲン置換されていてよい 1 価炭化水素基である）、

X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}'-\text{Y}'-$ で表される基であり（但し Y' は $-\text{CH}_2-$ 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、及び R' は上記と同じ基である）、

a は互いに独立に 0 又は 1 であり、

R_f¹ は下記式（i）又は（i i）で表される 2 価のパーフルオロポリエーテル基である $-\text{C}_t\text{F}_{2t}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_b\text{O}(\text{CF}_2)_L[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_c\text{C}_t\text{F}_{2t}-$ （i）

（式中、b 及び c はそれぞれ 0～200 の整数であって、かつ b と c の和の平均は、2～200 であり、L は 2～6 の整数、及び t は 2 又は 3 である。）

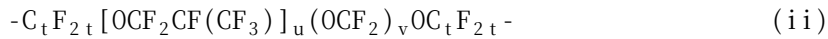
10

20

30

40

50



(式中、 u は 1 ～ 200 の整数、 v は 1 ～ 50 の整数、かつ u と v の和の平均は、2 ～ 200 であり、 t は上記と同じである)]

【請求項 6】

(B) オルガノ水素シロキサンが、1 分子中に少なくとも 1 個の、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、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を有するものである請求 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

(D) 疎水性シリカ粉末が、オルガノクロシラン、オルガノジシラザン、及び環状オルガノポリシラザンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種により表面処理された煙霧質シリカである請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

(F) オルガノシロキサンが、さらに酸素原子を含んでいてよい有機基介してケイ素原子に結合した少なくとも 1 個の、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基を有するものである請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

(i) (E) 成分のアルコキシシランを (A) 成分の直鎖状ポリフルオロ化合物の一部と (D) 成分の疎水性シリカと混合し、次いで加熱下で混練する工程、

(i i) (A) 成分の残部を添加する工程、及び

(i i i) 次に (B) オルガノ水素シロキサン、(C) 白金族化合物、及び (F) オルガノシロキサンを添加して均一に混合する工程
を含有する請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物から得られる保護用シール又はコーティングを備えることを特徴とする自動車制御系部品。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の接着剤組成物から得られる保護用シール又はコーティングを備えることを特徴とするプリンター用部品。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の部品を備えることを特徴とするプリンター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属やプラスチック等の各種基材に対して自己接着性を有し、及び、硬化されて、これらの基材に強固に接着され且つ長期耐久性に優れた含フッ素エラストマーを形成する組成物に関する。

【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従来公知であり、これに、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とを有するオルガノポリシロキサンを更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 参照)。また、該組成物に更に含フッ素オルガノシラン又は含フッ素オルガノシロキサンで表面処理したシリカ粉末を添加することにより、接着層の耐久性を向上させた組成物が提案されている (特許文献 2 参照)。これらの組成物は、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における接着、シール及びコーティング用途等に使用されている。特に、自動車工業において電装部品のシール及びコーティング用途に多用されている。

【0003】

しかしながら、シリカ粉末を添加した組成物は、使用するシリカ粉末の吸着水分量によって接着性が変化するだけでなく、硬化後の接着層の耐久性も安定せず、シリカ粉末の吸着水分量が多くなるにつれ、得られる組成物の接着性だけでなく接着耐久性が劣るという問題がある。特に、自動車工業においては納入部品の品質安定化要求が強いため、製造ロット毎に品質が変動せず、長期信頼性に優れた接着層を与える組成物の出現が望まれていた。

【0004】

【特許文献1】特開平9-95615号公報

【特許文献2】特開2001-220509号公報

10

【発明の開示】

【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、ロット毎に品質の変動がない接着剤組成物であると共に、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、且つ、耐溶剤性、耐熱性、低透湿性、及び耐久性に優れた接着層を与える接着剤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】

【0006】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、所定のアルコキシシランを用いることによって、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】

即ち、本発明は、下記成分(A)～(F)を含有し、

(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個以上及びフッ素含有基を有する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SiH基として0.5～3.0モルとなる量

30

(C) 白金族化合物 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(1)で示されるアルコキシシラン

$(RO)_3-Si-T$ (1)

[式中、Rは同一又は異種の1価炭化水素基、Tは $-OR^1$ 又は $-CHR^2-COOR^3$ (但し R^1 はRと同一又は異種の1価炭化水素基であり、 R^2 は水素原子又はメチル基であり、及び R^3 は1価炭化水素基である)で表される基である]

(D) 成分の100質量部に対して0.5～15質量部

(F) 1分子中にSiH基と、酸素原子を含んでいてよい有機基を介してケイ素原子に結合された少なくとも1つのエポキシ基又はトリアルコキシシリル基を有するオルガノシロキサン 0.1～10質量部

40

かつ、予め(E)成分のアルコキシシランを(A)成分の直鎖状ポリフルオロ化合物の全部または一部及び(D)成分の疎水性シリカ粉末と加熱下で混合したものであることを特徴とする接着剤組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明の接着剤組成物は、式(1)で示される所定のアルコキシシランを含むことによって、シリカ粉末上の吸着水による上述の問題が無い。該組成物は、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に接着し、比較的低温且つ短時間の加熱によって得ることができる接着層は、耐溶剤性、耐熱性、低透湿性に優れ、更に耐久性にも優れる。該

50

組成物は、安定した品質及び長期的信頼性が要求される工業分野において、電気・電子部品のシール及びコーティング用途に好適に使用することができる。

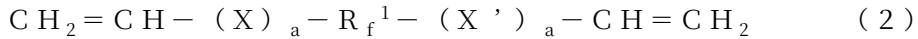
【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の組成物に含まれる各成分（A）～（F）につき説明する。

（A）直鎖状ポリフルオロ化合物

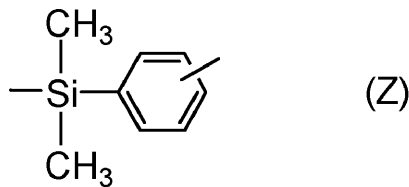
本発明の（A）成分は、1分子中に2個以上のアルケニル基を有する直鎖状ポリフルオロ化合物であり、下記一般式（2）で表されるものが好ましい。



〔式中、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}'-\text{CO}-$ で表される基であり（但しYは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式（Z）

【0010】

【化3】



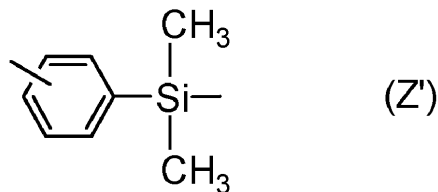
20

で示されるo, m又はp-ジメチルシリルフェニレン基及びR'は水素原子又はハロゲン置換されていてよい1価炭化水素基である）、

X'は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}'-\text{Y}'-$ で表される基であり（但しY'は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式（Z'）

【0011】

【化4】



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、及びR'は上記と同じ基である）、

aは互いに独立に0又は1であり、

R_f¹は2価のパーフルオロポリエーテル基である。]

【0012】

ここで、R'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。この中で特にメチル基及びフェニル基が好ましい。

40

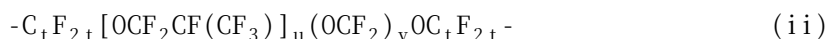
【0013】

ここで、上記一般式のR_f¹は二価のパーフルオロポリエーテル構造であり、下記一般式（i）又は（ii）で表される化合物が好ましい。



（式中、b及びcはそれぞれ0～200の整数であって、かつbとcの和の平均は、2～200であり、Lは2～6の整数、及びtは2又は3である。）

50



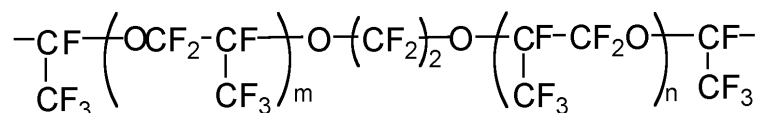
(式中、u は 1 ～ 200 の整数、v は 1 ～ 50 の整数、かつ u と v の和の平均は、2 ～ 200 であり、t は上記と同じである)

【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、さらに好ましくは1番目の式で表される基である。

【0015】

【化5】

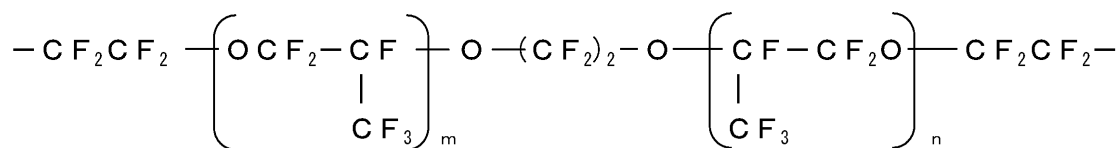


10

(式中、m 及び n は 1 以上の整数、m + n (平均) = 2 ～ 200 である。)

【0016】

【化6】

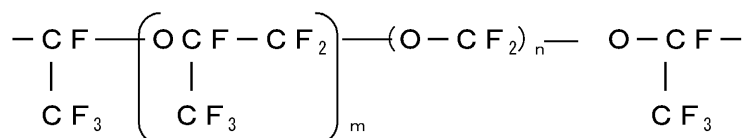


20

(式中、m 及び n は 1 以上の整数、m + n (平均) = 2 ～ 200 である。)

【0017】

【化7】



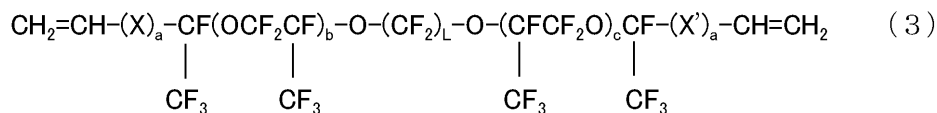
30

(式中、m は 1 ～ 200 の整数、n は 1 ～ 50 の整数である。)

(A) 成分の好ましい例として、下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

【0018】

【化8】



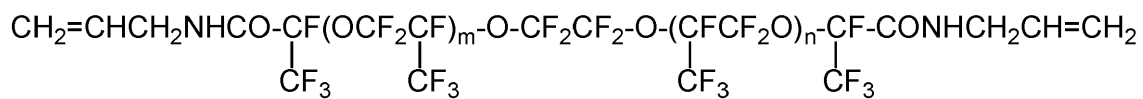
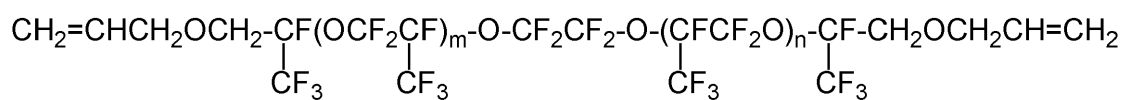
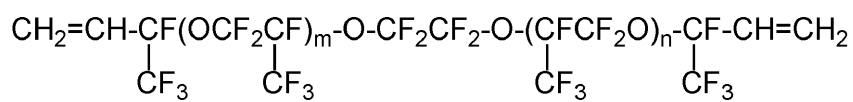
[式中、X 及び X' は上記と同じである。a は独立に 0 又は 1、L は 2 ～ 6 の整数、b 及び c はそれぞれ 1 ～ 150 の整数であり、かつ b と c の和の平均は、2 ～ 200 である。]

40

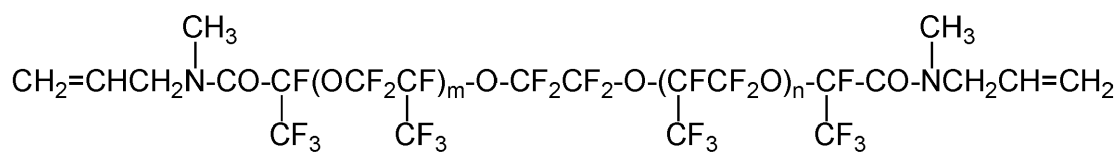
一般式(3)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物の例としては、下記式で表されるものが挙げられる。

【0019】

【化 9】

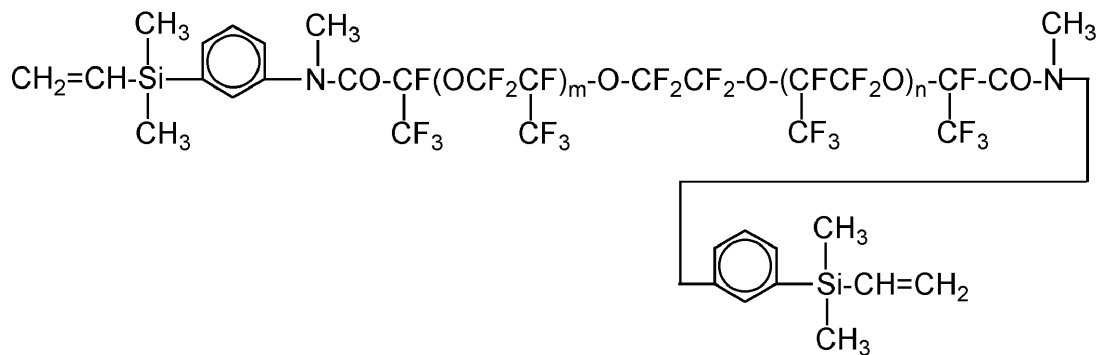
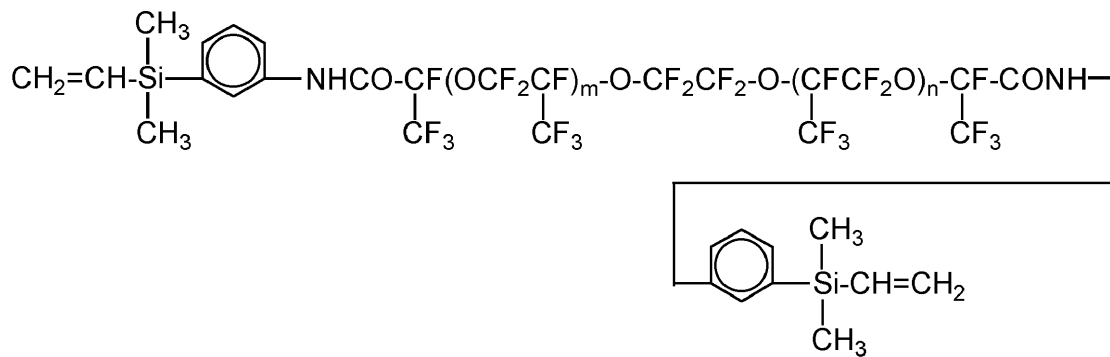
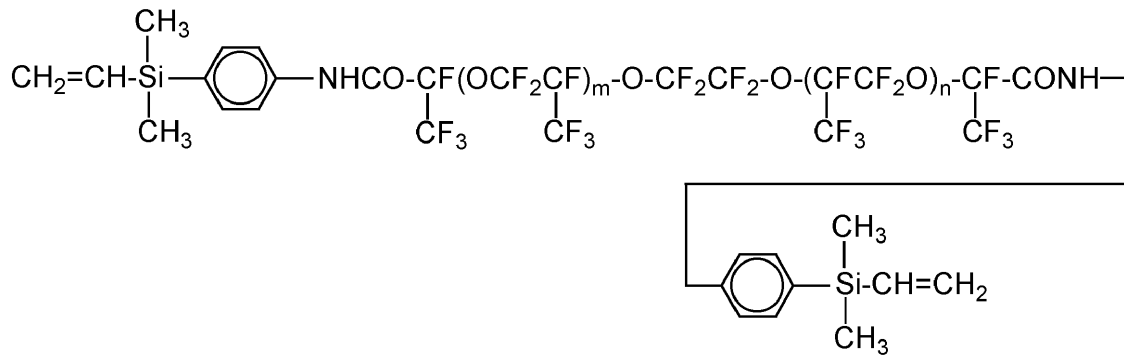
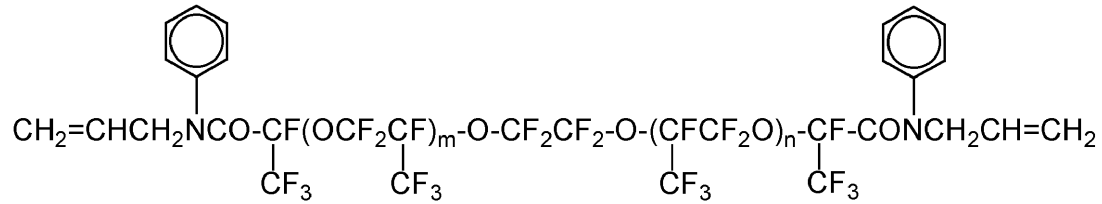


10



【 0 0 2 0 】

【化 1 0】



(式中、m及びnはそれぞれ1～200、m+n=6～200を満足する整数を示す。)

【0021】

好ましくは、(A)直鎖状ポリフルオロ化合物の粘度(23℃)は、100～100,000mPa・s、より好ましくは500～50,000mPa・s、更に好ましくは1,000～20,000mPa・sの範囲内である。特に、本組成物をシール、ポッティング、コーティング、含浸等を使用する際には、使用時及び硬化後の双方において良好な物理的特性を有しているので、該範囲の粘度であることが望ましい。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使用できる。

【0022】

10

20

30

40

50

(B) オルガノ水素シロキサン

(B) 成分は、1 分子中にケイ素原子に直結した水素原子 2 個以上と、フッ素含有基を有するオルガノ水素シロキサンである。(B) 成分は、上記 (A) 成分の架橋剤ないし鎖長延長剤として機能する。(A) 成分との相溶性、及び、組成物の均一性引いては硬化物の均一性の観点から、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、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等のフッ素含有基を有するものが好ましい。

【0023】

このフッ素含有基としては、例えば下記一般式で表されるもの等を挙げることができる。

$$\text{C}_g\text{F}_{2g+1}-$$

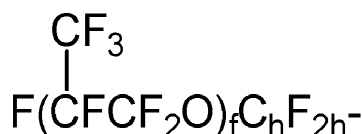
(式中、g は 1 ～ 20、好ましくは 2 ～ 10 の整数である。)

$$-\text{C}_g\text{F}_{2g}-$$

(式中、g は 1 ～ 20、好ましくは 2 ～ 10 の整数である。)

【0024】

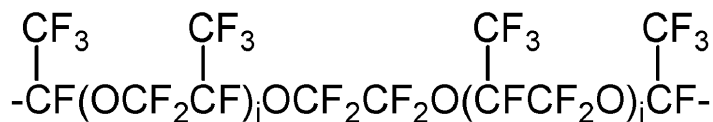
【化11】



(式中、f は 2 ～ 200、好ましくは 2 ～ 100、h は 1 ～ 3 の整数である。)

【0025】

【化12】



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

【0026】

$$-(\text{CF}_2\text{O})_e-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_1-\text{CF}_2-$$

(但し、e 及び 1 はそれぞれ 1 ～ 50 の整数である。)

【0027】

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をつなぐ 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が例示される。これらの基はエーテル結合、アミド結合、カルボニル結合等を有してよく、例えば、以下に示す炭素原子数 2 ～ 12 の基が挙げられる。

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$$

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$$

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$$

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$$

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

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$$

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$$

【0028】

このようなフッ素含有基を有する (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。下記式において、Me はメチル基、Ph はフェニル基を示す。

【0029】

10

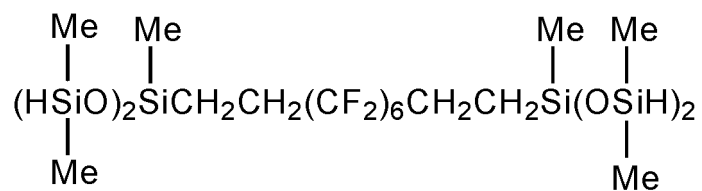
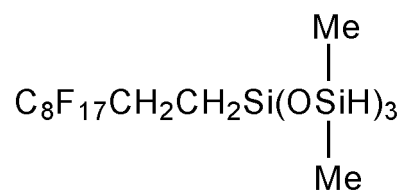
20

30

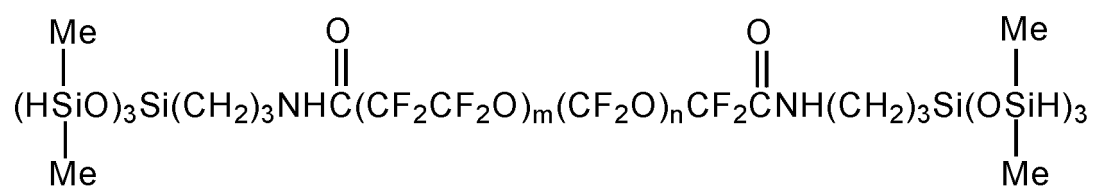
40

50

【化 1 3】



10

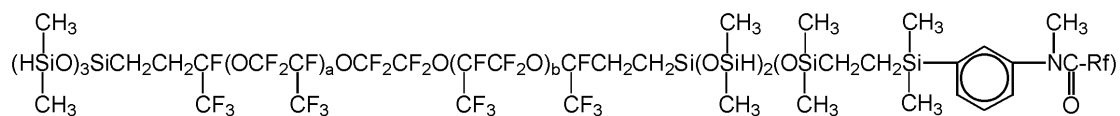
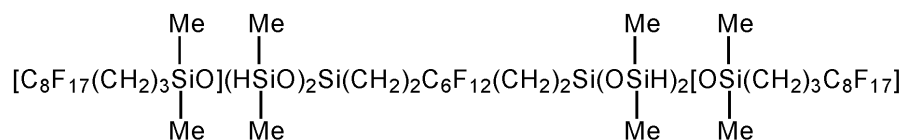


20

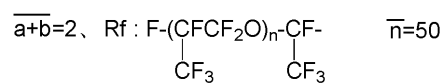
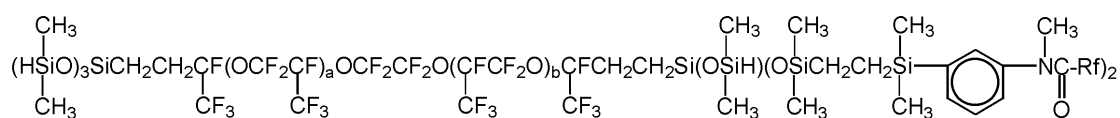
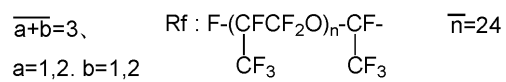
$$\bar{m}=10, \bar{n}=6$$

【 0 0 3 0】

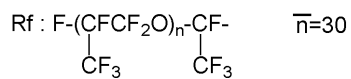
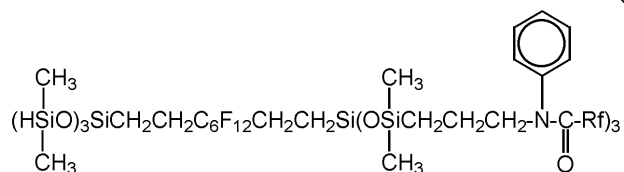
【化 1 4】



10



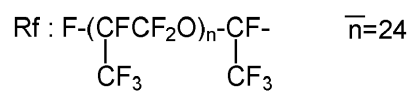
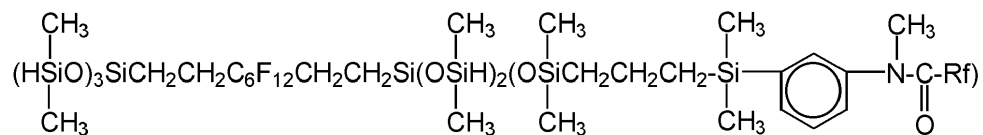
20



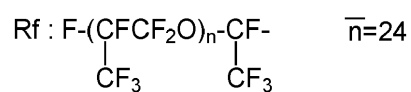
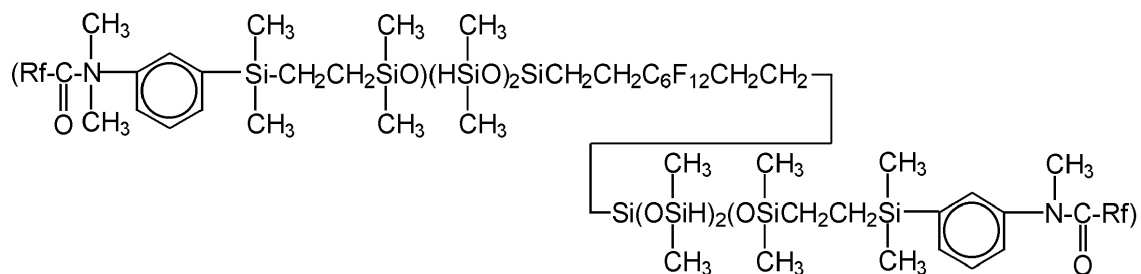
【 0 0 3 1】

30

【化 1 5】



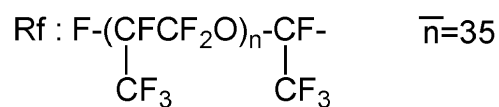
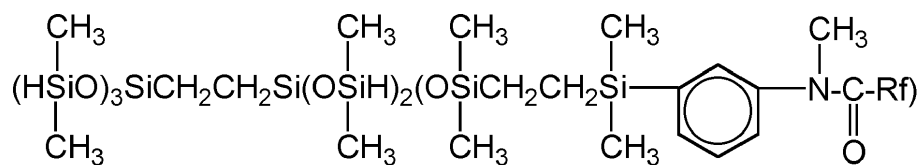
10



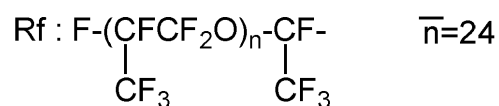
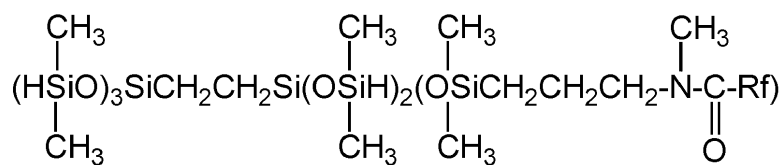
20

【 0 0 3 2 】

【化 1 6】

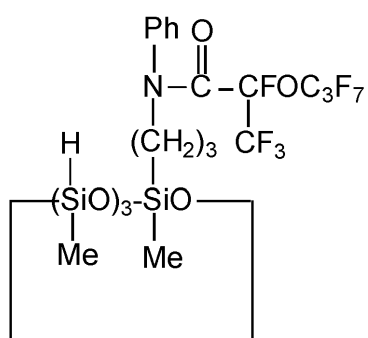
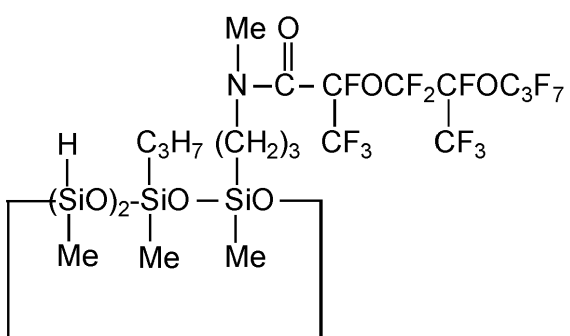
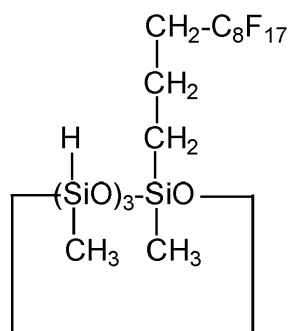
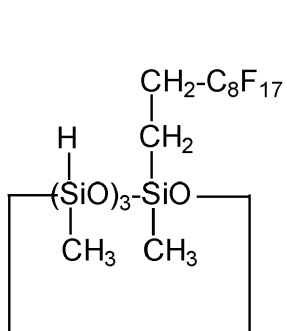


30



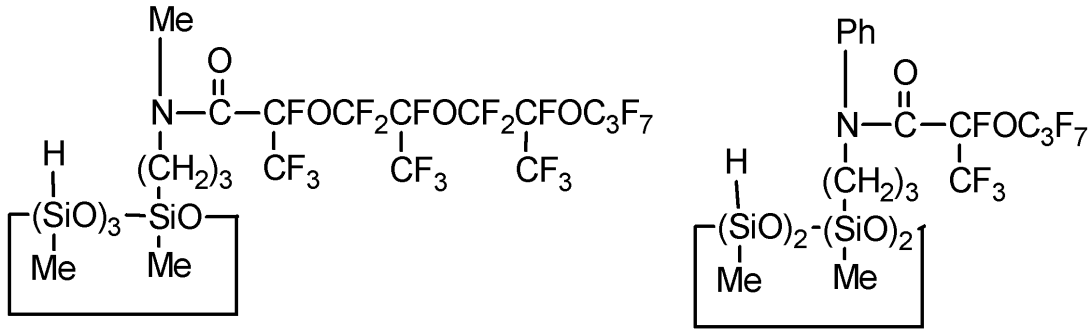
40

【 0 0 3 3 】

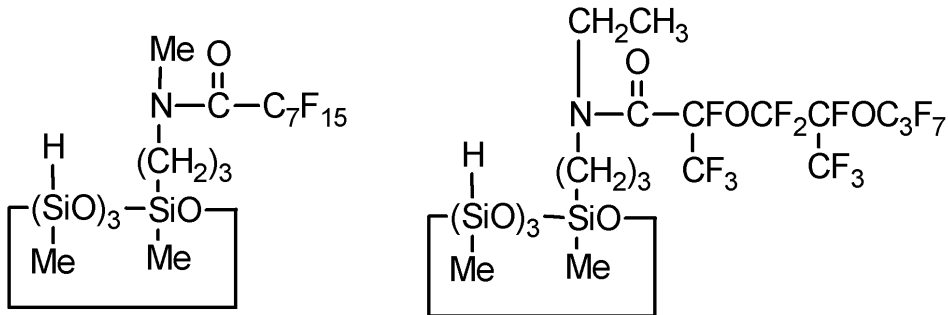
[illegible]
$$\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{N} - \text{C} - \text{C}_7\text{F}_{15} \\ | \\ (\text{CH}_2)_3 \\ | \\ (\text{SiO})_3 - (\text{SiO})_2 \\ | \quad | \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_2 & - & \text{CFOCF}_2 & \text{CFOCF}_2 & \text{CFOCF}_2 \\ & & | & & | & & | \\ \text{H} & & \text{CH}_2 & & \text{CF}_3 & & \text{CF}_3 \\ | & & | & & & & \\ (\text{SiO})_3 & - & \text{SiO} & - & & & \\ | & & | & & & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & & \end{array}$$


【 0 0 3 4 】

【化 1 8】



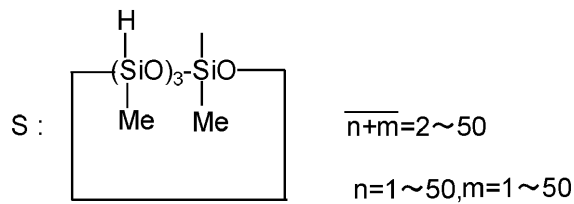
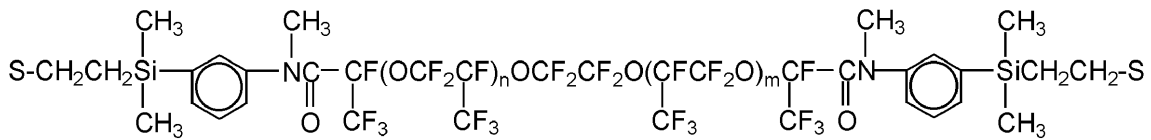
10



20

【 0 0 3 5】

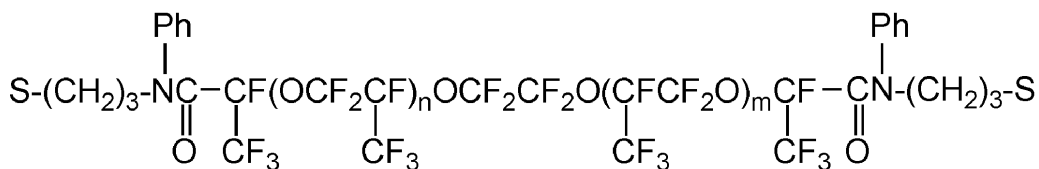
【化 1 9】



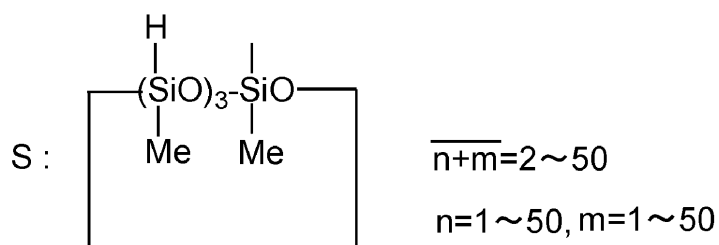
30

【 0 0 3 6】

【化 2 0】



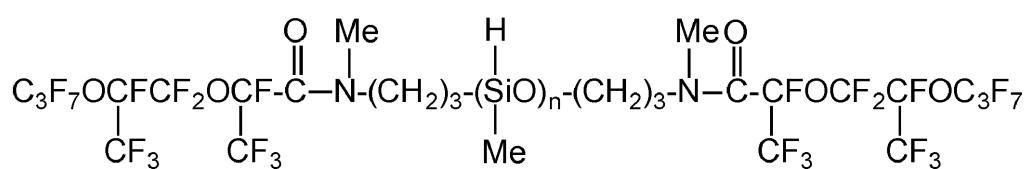
40



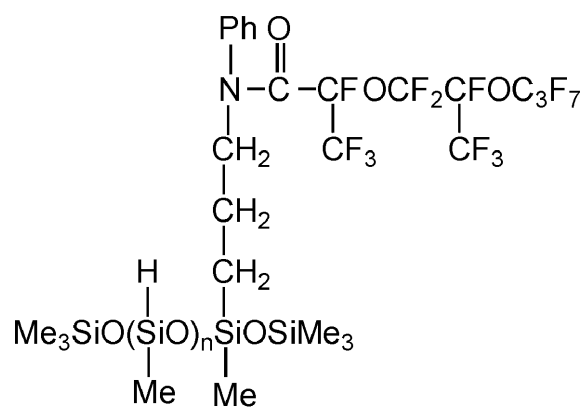
50

【 0 0 3 7 】

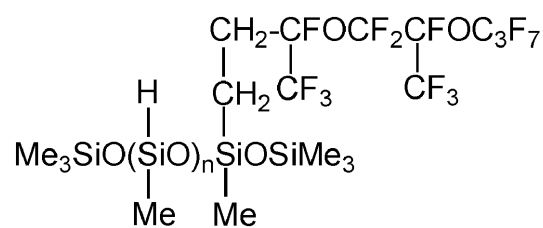
【化 2 1】

 $\bar{n}=3\sim 50$

10

 $\bar{n}=3\sim 50$

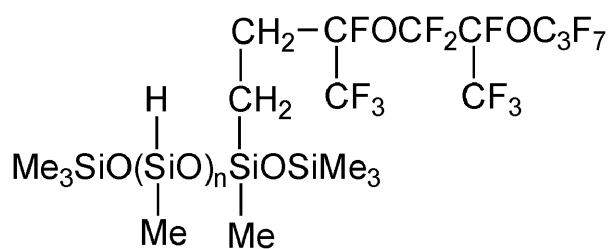
20

 $\bar{n}=3\sim 50$

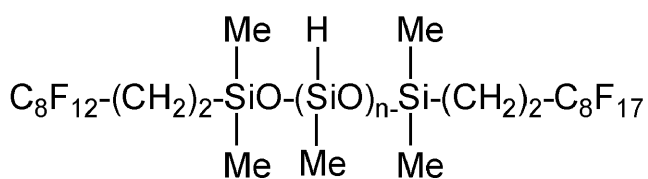
30

【 0 0 3 8 】

【化 2 2】

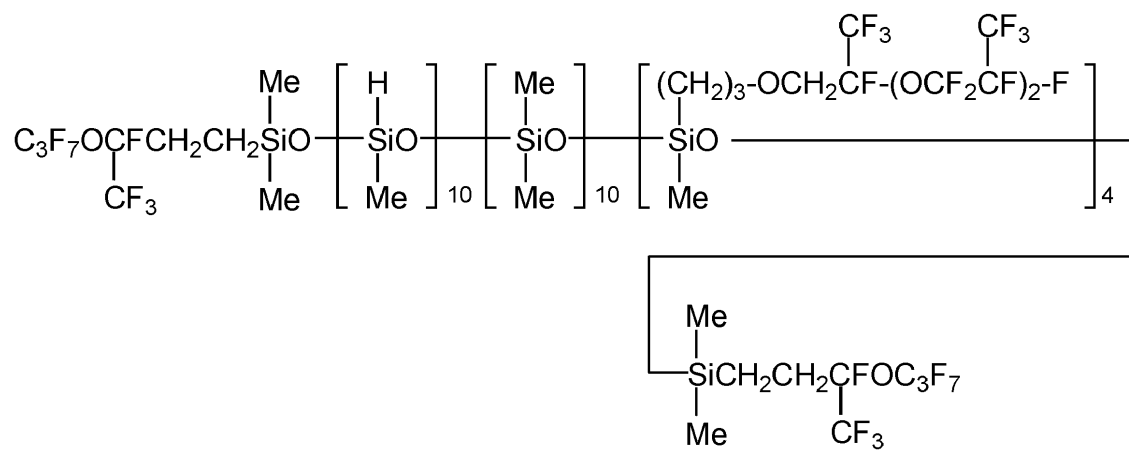
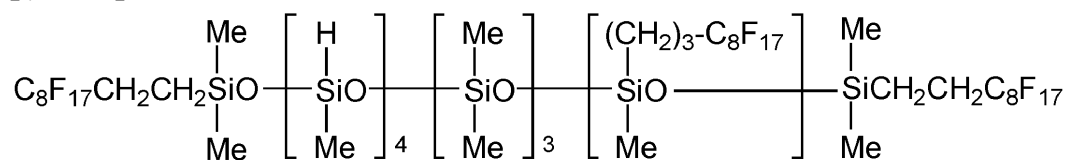
 $\bar{n}=3\sim 50$

40

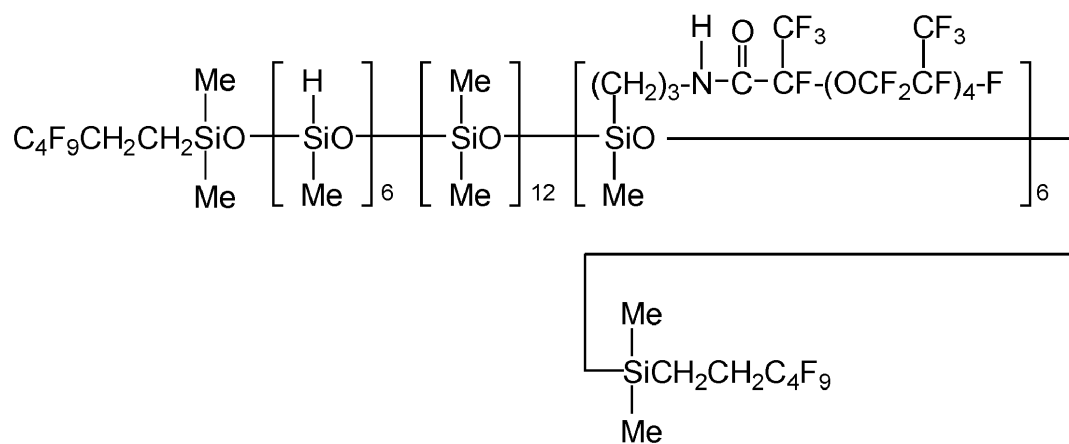
 $\bar{n}=3\sim 50$

【 0 0 3 9 】

【化 2 3】



10



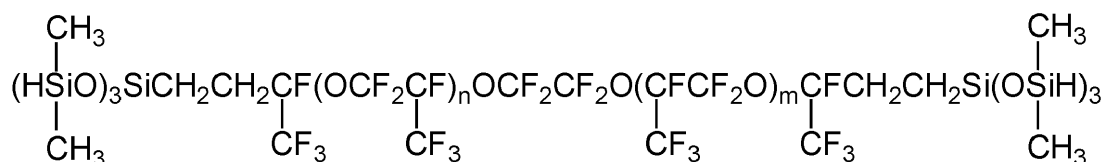
20

30

【 0 0 4 0 】

$$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Me})_2\left[\text{Si}(\text{Me})_2\right]_{15}\left[\text{Si}(\text{Me})_2\right]_{10}\left[\text{Si}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_3\text{C}_8\text{F}_{17}\right]_5$$

10



20

上記（Ｂ）成分の配合量は、（Ａ）成分と反応して硬化物を形成する量であり、典型的には（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）成分のヒドロシル基、即ちＳｉ－Ｈ基、が好ましくは０．５～３．０モル、より好ましくは０．８～２．０モルとなる量である。Ｓｉ－Ｈ基が少なすぎると、架橋度合が不十分となる結果、硬化物が得られない場合があり、また、多すぎると硬化時に発泡してしまう場合がある。

(C) 白金族化合物

30

40

これらの触媒の使用にあたっては、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溶液状、好ましくは、塩化白金酸、塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体を適切な溶剤に溶解したものを使用することが、(A)成分の直鎖状ポリフルオロ化合物との相溶性の観点から好ましい。

(C)成分の使用量は、触媒量でよいが、(A)成分の100質量部に対して0.1～500ppm(白金族金属原子換算)を配合することが好ましい。

(D) 疎水性シリカ粉末

(D) 疎水性シリカ粉末は、硬化物に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は、シリコーンゴム用充填材として公知のBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の微粉末シリカを処理したものであってよい。

【0046】

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)成分が組成物中に均一に分散しないことがある。 $400\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるシリカ粉末は均一に分散され難い。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。

10

また、上記微粉末シリカの疎水化処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、これらの中でも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。

【0047】

この(D)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対し、 $0.5\sim 30$ 質量部、特に $1.0\sim 25$ 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、接着性が低くなる場合があり、また、得られる硬化物の接着強度が低い場合がある。一方、 30 質量部を超えると組成物の流動性が悪くなり、得られる硬化物の接着強度も低下する場合がある。

20

【0048】

(E) アルコキシシラン

本発明の組成物において、(E)アルコキシシランは、下記一般式(1)で表されるものである。



[式中、Rは同一又は異種の1価炭化水素基、Tは $-\text{OR}^1$ 又は $-\text{CHR}^2-\text{COOR}^3$ (但し R^1 はRと同一又は異種の1価炭化水素基であり、 R^2 水素原子又はメチル基であり、 R^3 は1価炭化水素基である)で表される基である。]

【0049】

ここで、上記式(1)中のRとしては、炭素数 $1\sim 8$ の、好ましくは炭素数 $1\sim 4$ の1価炭化水素基であり、脂肪族不飽和結合を含有しないことが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシ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が例示される。この中でもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基が好ましい。

30

【0050】

上記式(1)において、Tは $-\text{OR}^1$ 又は $-\text{CHR}^2-\text{COOR}^3$ で表される基から選択されるが、 $-\text{OR}^1$ における R^1 はRと同一又は異種の1価炭化水素基であり、Rと同様の基が挙げられる。

40

【0051】

また、 $-\text{CHR}^2-\text{COOR}^3$ で表される基における R^2 としては水素原子又はメチル基が挙げられる。また、 R^3 としては炭素数 $1\sim 8$ の、好ましくは炭素数 $1\sim 4$ の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を含有しない1価炭化水素基を挙げることができる。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシ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が例示される。この中でもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、

50

ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基が好ましい。

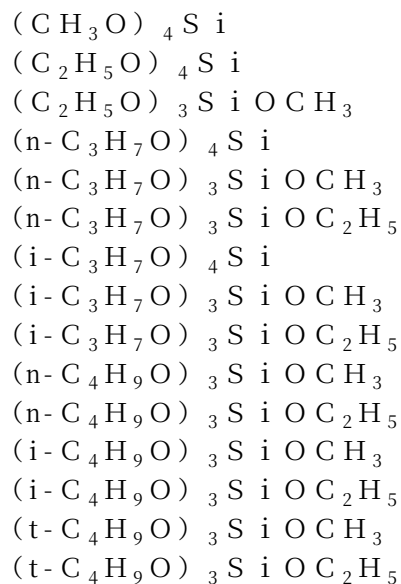
【0052】

一般式(1)で表されるアルコキシシランは、シリコン業界において公知の方法で製造することができる。例えば、テトラハロゲンシランに脱酸剤の存在下に対応するアルコール R^1OH を作用させることにより得ることができる。

【0053】

かかるアルコキシシランとしては、具体的には下記の構造式で示されるものが例示されるが、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。

【0054】



【0055】

また、 $(RO)_3-Si-CHR^2-COOR^3$ は、 R^2 によって製法が異なる。 R^2 が水素原子の場合、例えば、下記一般式(4)



(Rは上記と同じ)

で表されるテトラアルコキシシランと下記一般式(5)



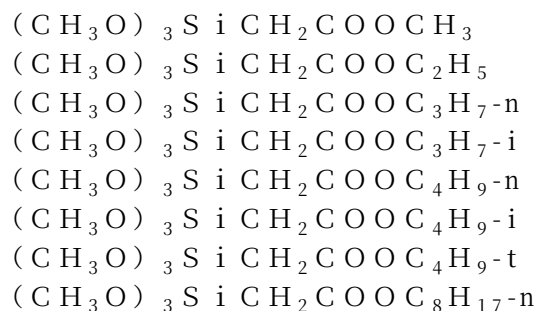
(R^3 は上記と同じ)

で表されるブロモ酢酸エステルを亜鉛末の存在下に反応させることによって得ることができる。

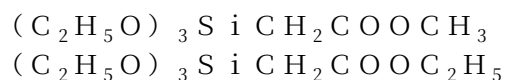
【0056】

かかるアルコキシシランとしては、具体的には下記の構造式で示されるものが例示されるが、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。

【0057】



【0058】



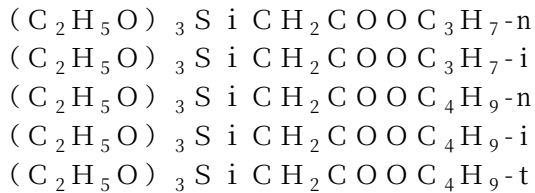
10

20

30

40

50



【0059】

R^2 がメチル基の場合は、下記一般式(6)



で表される有機ケイ素ハイドライドを下記一般式(7)



で表されるアクリル酸エステルに白金触媒の存在下に反応させることによって得ることができる。

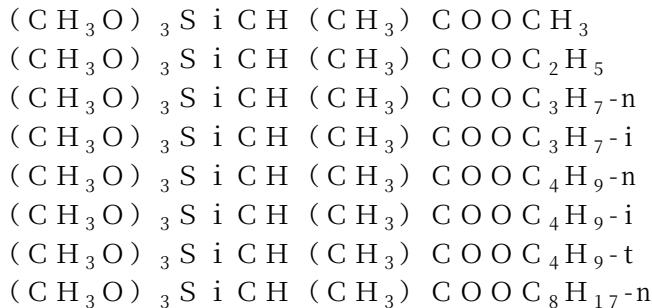
【0060】

本発明におけるこのアルコキシシランの製造に際しては、反応終了後に目的物質を蒸留操作等によって単離、精製することが好ましい。

【0061】

かかるアルコキシシランとしては、具体的には下記の構造式で示されるものが例示されるが、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。

【0062】



【0063】



【0064】

(E)成分の配合量は、(D)成分の100質量部に対して0.5～15質量部、好ましくは1～10質量部の範囲である。0.5重量部未満の場合には(D)成分に対する下記の効果が不十分となる場合があり、15質量部を超えると硬化性が阻害されることによって、得られる硬化物の物理的強度が低下する場合が多いので好ましくない。

【0065】

(E)アルコキシシランは、上記(A)成分の直鎖状ポリフルオロ化合物と上記(D)成分の疎水性シリカ粉末と共に、プラネタリーミキサー、ゲートミキサー、ニーダー等の混合装置中で混練される。上記3成分を同時に混練することにより(D)成分の疎水性シリカ粉末に吸着された水分が除去され、又、該シリカ粉末表面にアルコキシシリル基が導入され、更に、(A)成分の直鎖状ポリフルオロ化合物の該シリカ粉末への吸着を促進して、他の構成成分、特に(F)成分のオルガノシロキサン該シリカ粉末表面への吸着が抑制される。これにより組成物の流動性が良好になると共に、硬化時の接着性及び硬化後

10

20

30

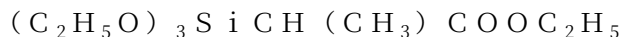
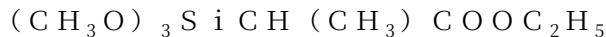
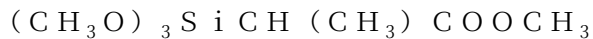
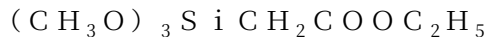
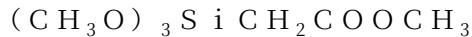
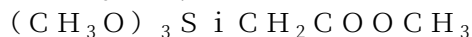
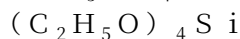
40

50

の接着耐久性が向上する。

【0066】

かかる(E)成分としては、合成の容易さ、副生物が揮発性であり除去し易い点で下記
のものが好ましい。



【0067】

(F) オルガノシロキサン

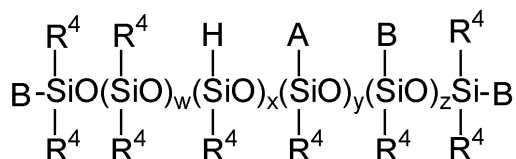
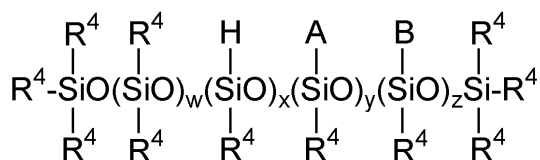
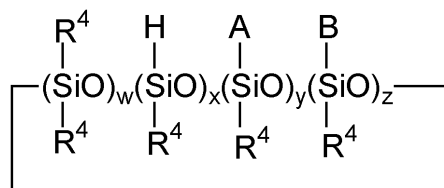
(F) オルガノシロキサンは、これを配合することによって本発明の組成物が自己接着
性、即ち、プライマーを用いずとも各種基材に接着することができるものとなる。該オル
ガノシロキサンは、1分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、酸素原子を含んでいて
よい有機基を介してケイ素原子に結合したエポキシ基又はトリアルコキシ基を少なくとも
1個有し、好ましくは、更に、酸素原子を含んでいてよい有機基を介してケイ素原子に結
合したパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基を1個以上有する。

【0068】

該オルガノシロキサンは、環状、鎖状、分岐状などのいずれでもよく、またこれらの混合
形態でもよく、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。

【0069】

【化25】



(上記一般式中、 R^4 はハロゲン置換又は非置換の1価炭化水素基であり、A、Bは下記
に示す。 w は $0 \leq w \leq 100$ 、 x は $1 \leq x \leq 100$ 、 y は $1 \leq y \leq 100$ 、 z は $0 \leq z \leq$
 100 の整数を示す。)

【0070】

R^4 としては、炭素数1~10、特に1~8のものが好ましく、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。

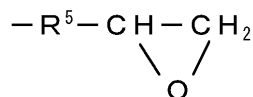
【0071】

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

Aは酸素原子を含んでいてよい有機基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。

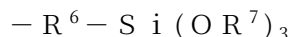
【0072】

【化26】



[式中、 R^5 は酸素原子を含んでいてよい炭素数1～10、特に1～5の2価炭化水素基（アルキレン基、シクロアルキレン基等、具体的にはプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、プロピレンオキシメチレン基、ブチレンオキシメチレン基）を示す。]

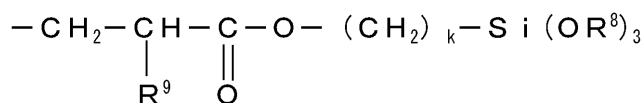
【0073】



[式中、 R^6 は炭素数1～10、特に1～4の2価炭化水素基（例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基）を示し、 R^7 は炭素数1～8、特に1～4の1価炭化水素基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基）を示す。]

【0074】

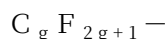
【化27】



[式中、 R^8 は炭素数1～8、特に1～4の1価炭化水素基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基）を示し、 R^9 は水素原子又はメチル基、kは2～10の整数を示す。]

【0075】

Bは、酸素原子を含んでいてよい有機基を介してケイ素原子に結合した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。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。



(式中、gは上記と同じ。)



(式中、f、hは上記と同じ。)

【0076】

(F)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ハイドロジェンポリシロキサンと、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と、さらに所望により、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

10

20

30

40

50

ルキル基とを含有する化合物とを、常法に従って付加反応させることにより得ることができる。ここで、上記脂肪族不飽和基の数は、Si-H基の数より少なく、Si-H基の一部はそのまま残存する。

【0077】

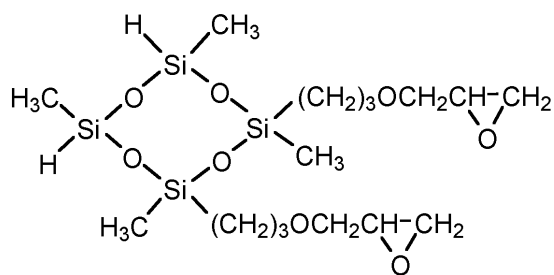
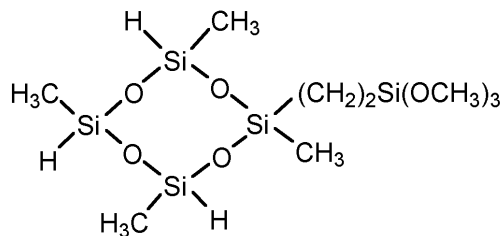
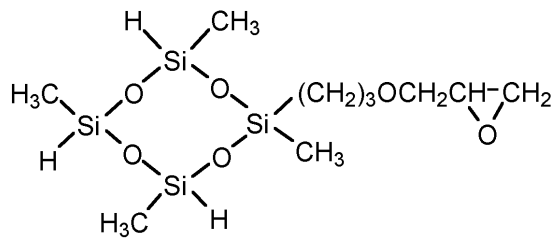
上記反応終了後、目的物を単離するが、未反応物及び反応触媒を除去するだけで、使用に供しても問題はない。

【0078】

(F) オルガノシロキサンとしては、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。下記式において、Meはメチル基である。

【0079】

【化28】



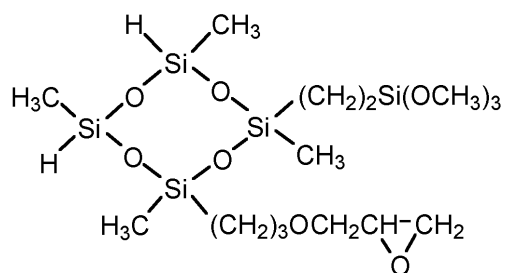
【0080】

10

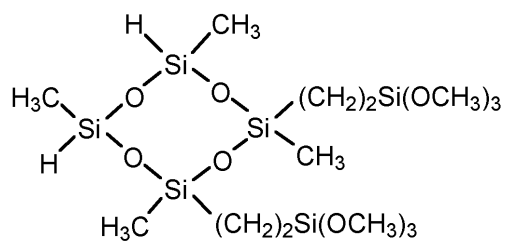
20

30

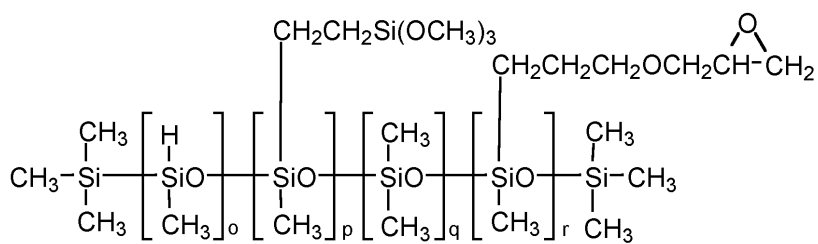
【化 2 9】



10



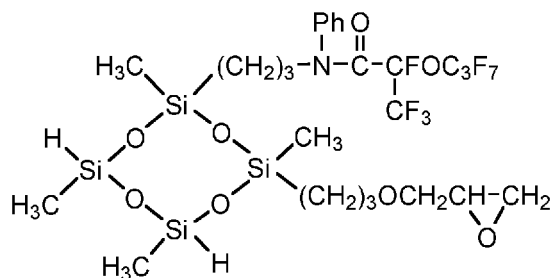
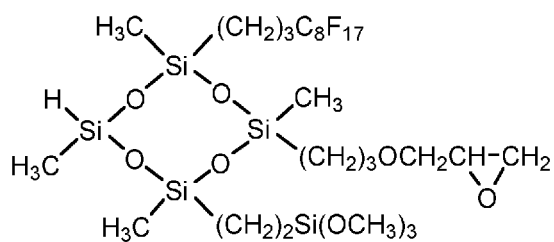
20



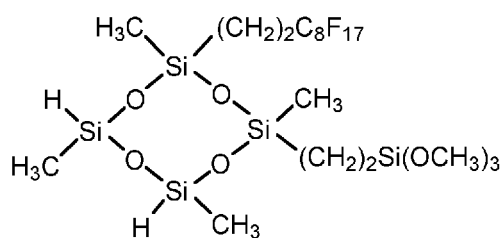
(o、q、r は正の整数、p は0以上の整数)

【0081】

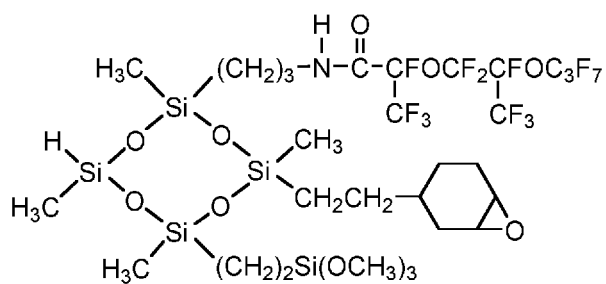
【化 3 0】



10



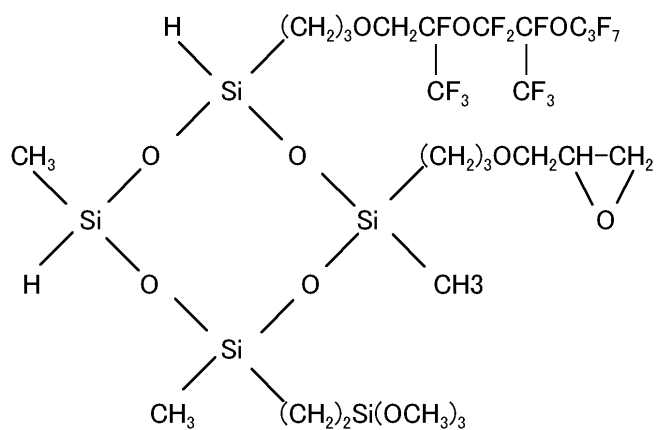
20



30

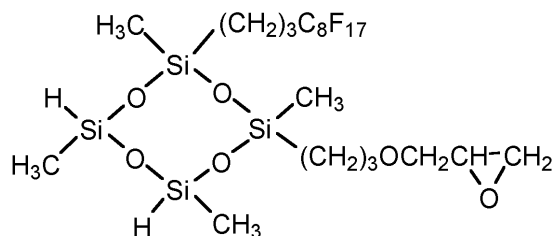
【 0 0 8 2】

【化 3 1】

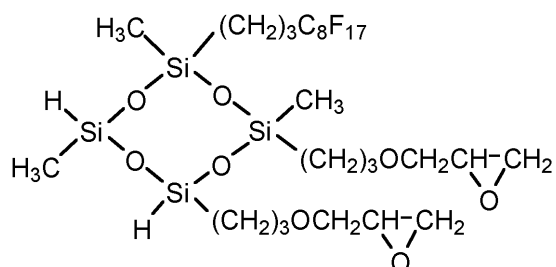


40

【 0 0 8 3】

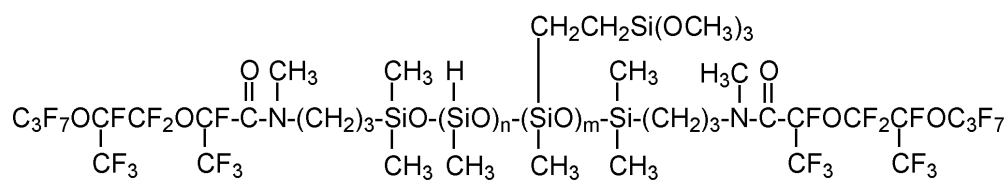
[illegible]

10



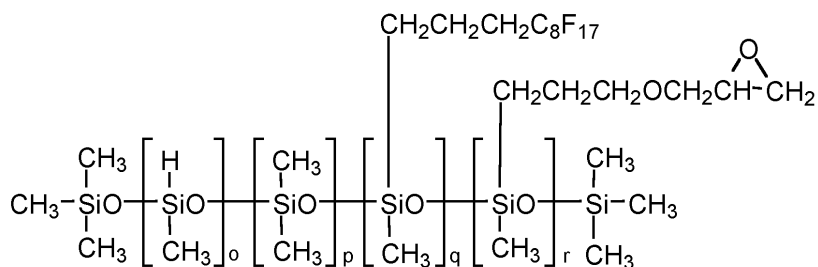
20

【化 3 3】



30

$$\overline{n+m}=3\sim 50$$

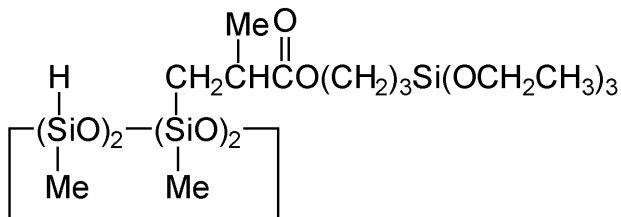
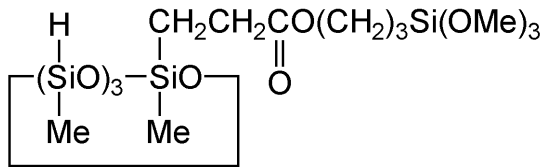


40

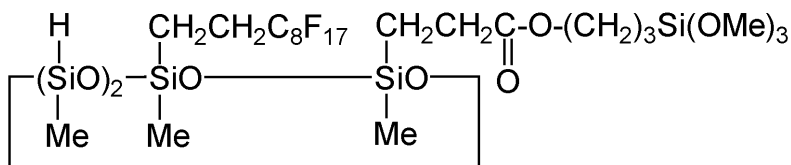
(o, q, r は正の整数、 p は0以上の整数)

【 0 0 8 5 】

【化 3 4】



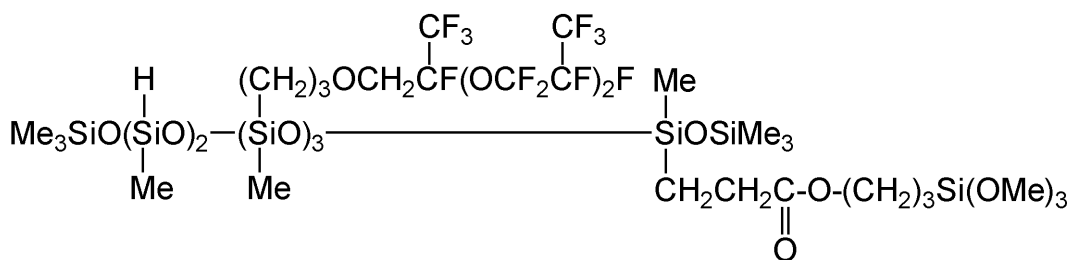
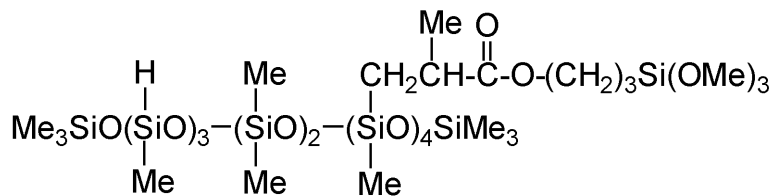
10



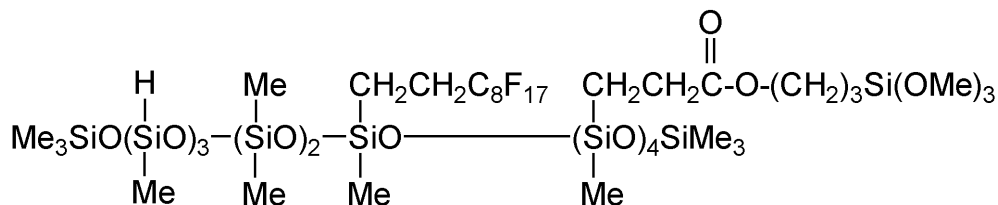
20

【0086】

【化 3 5】



30



40

【0087】

(F) 成分の使用量は、(A) 成分 100 重量部に対し、0.1～10 重量部、好ましくは 0.2～5 重量部の範囲である。0.1 重量部未満の場合には十分な接着性が得られず、10 重量部を超えると組成物の流動性が悪くなり、又、硬化性が阻害されることによって、得られる硬化物の物理的強度が低下する場合が多いので好ましくない。

【0088】

その他の成分

本発明の組成物は、上記の (A)～(F) 成分に加えて粘度調節剤、可撓性付与剤、可

50

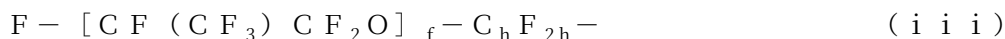
塑剤、ヒドロシリル化反応触媒の制御剤、無機質充填剤、接着促進剤、(F)成分以外の接着助剤、シランカップリング剤等の各種配合剤を、本発明の目的を損なわない範囲の量で、所望により添加することができる。

【0089】

粘度調節剤、可撓性付与剤として、下記一般式(8)で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物を挙げることができる。



[式中、X'、aは上記と同じであり、 R_f^2 は、下記一般式(iii)で表される基である。]



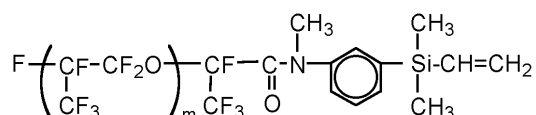
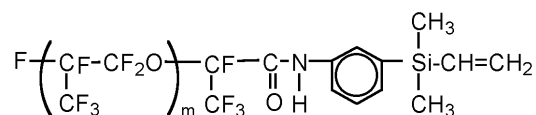
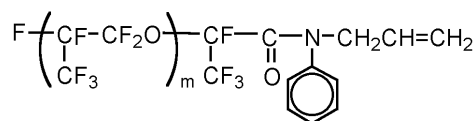
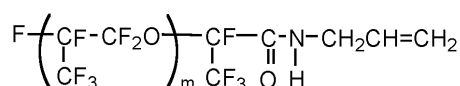
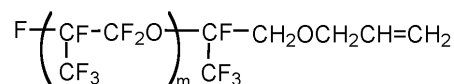
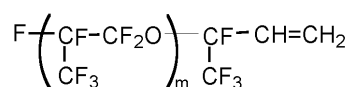
(式中、f、hは上記と同じであり、かつ、fは上記(A)成分の R_f^1 基におけるbとcの和の平均、並びにu及びvの和の平均のいずれよりも小さい。)

【0090】

上記一般式(8)で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物としては、例えば、下記のもの挙げられる(なお、下記式においてmは、上記要件を満足するものである)。

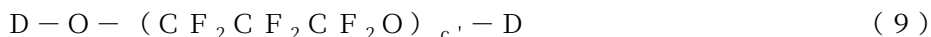
【0091】

【化36】



【0092】

可塑剤としては、下記一般式(9)及び(10)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物を挙げることができる。



(式中、Dは式： $C_s F_{2s+1} -$ (sは1~3)で表される基であり、 c' は1~200の整数であり、かつ、前記(A)成分の R_f^1 基に関するb+cの平均とLとの和、並びにuとvの和の平均のいずれの和以下である。)

【0093】

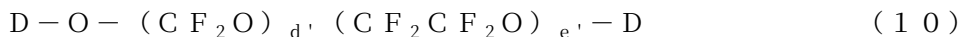
10

20

30

40

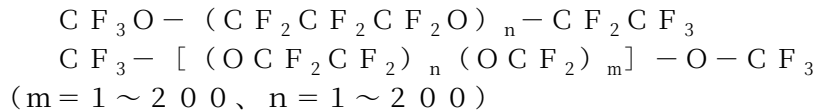
50



(式中、Dは上記と同じであり、 d' 及び e' はそれぞれ1～200の整数であり、かつ、 d' と e' の和は、前記(A)成分の R_f^1 基に関する $b+c$ の平均とLとの和、並びにuとvの和の平均のいずれの和以下である。)

【0094】

上記一般式(9)、(10)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物としては、例えば、下記のもの挙げられる。(なお、下記n又はnとmの和は、上記要件を満足するものである。)



10

【0095】

上記式(8)～(10)のポリフルオロ化合物の配合量は、(A)成分100部(重量部、以下同じ)に対して1～300部、好ましくは50～250部である。また、粘度(23℃)は、5～100, 000 mPa・sの範囲であることが望ましい。

【0096】

ヒドロシリル化反応触媒の制御剤としては、例えば1-エチル-1-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調整することができる。

20

【0097】

無機質充填剤としては、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。

30

【0098】

また、接着促進剤としてはカルボン酸無水物、チタン酸エステル等が挙げられる。

【0099】

本発明の組成物の製造方法

本発明の組成物は、上記した(A)～(F)成分と所望により他の成分とをプラネタリーミキサー、ゲートミキサー、ニーダー等の混合装置、必要に応じて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。

【0100】

但し、全ての構成成分を同時に混合するのではなく、まず(A)成分の一部、(D)成分及び(E)成分を混合する。その際、(D)成分の量は(A)成分100質量部に対して20～60質量部の範囲であり、好ましくは何回かに分けて、混合しながら加える。(E)成分は(D)成分100質量部に対して0.5～10質量部の範囲である。混合は、先ず、加熱を行わずに(D)成分の疎水性シリカ粉末が十分湿潤するまで行う。次いで加熱・減圧条件下、又は加熱・加圧条件下で混練りを行う。その後、(A)成分の残りを添加する。得られた液状ベースコンパウンドにその他の構成成分を添加して、均一に混合することにより最終組成物を得ることができる。

40

【0101】

(A)成分、(D)成分及び(E)成分の混練りは、(D)成分である疎水性シリカ粉末の表面吸着水を除去すると同時に該シリカ粉末の表面を(E)アルコキシシランで処理し、かつ(A)直鎖状ポリフルオロ化合物で十分に被覆し、他の構成成分、特に(F)成分がシリ

50

カ表面に吸着され難くする。これにより、接着剤組成物の流れ特性を向上し、接着性能を向上させることができる。混練は、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装置などによって行うことができる。

【0102】

(A)成分と(D)成分の配合比は、(D)疎水性シリカ粉末の種類と(E)アルコキシシランの種類と添加量によっても異なるが、通常、(A)成分100質量部に対して(D)成分を20～60質量部とする。20質量部未満では、混練における剪断力が弱くなり(D)疎水性シリカ粉末を(A)成分で十分に濡らすことが困難になる結果、組成物の粘度が高くなる傾向がある。また、60質量部を超えると、通常の装置では、混練り時の発熱が激しくなり、均一な組成物を得ることが困難となり、硬化後の接着剤の機械強度が弱くなる傾向がある。

10

【0103】

上記3成分の混練工程における熱処理条件に関しては、特に限定するものではないが、熱処理は120～180℃の温度で1時間以上行うことが好ましい。

【0104】

また、上記3成分の熱処理混合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なうとよい。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)成分の表面を濡らして被覆し易くするためである。

20

【0105】

以上のようにして得られた(A)成分、(A)成分及び／又は(E)成分で被覆処理された(D)成分からなる液状ベースコンパウンドに、上記(B)、(C)、(F)成分を混合することにより、本願発明の組成物を得ることができる。

【0106】

製造された接着剤組成物は、(A)直鎖状ポリフルオロ化合物の官能基、(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好ましく、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、より好ましくは100～200℃にて数分～数時間程度の時間で硬化させる。

30

【0107】

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(商標、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。

【0108】

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・センサーのシール剤や保護用コー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、各種回路基板のシール剤・コーティング剤などに好適に用いることができる。

40

【0109】

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、部は重量部を示す。また、粘度、接着力等は23℃における測定値を示す。

【実施例1】

【0110】

50

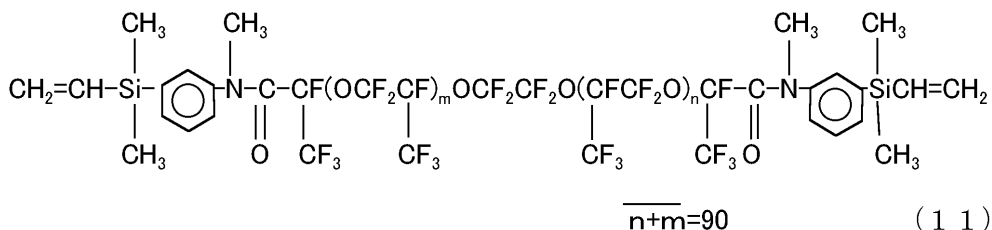
下記式(11)で示されるポリマー(粘度10,000mPa・s、数平均分子量17,000、ビニル基量0.012mol/100g)100部をプラネタリーミキサー内に仕込み、そこへ下記式(12)で示されるアルコキシシラン2.0部を添加し、更に、ジメチルジクロロシランで表面処理された煙霧質シリカ(BET比表面積110m²/g、吸湿量0.3wt%)25部を、加熱せずに2時間混練しながら5回に分けて添加した。引き続き混練しながら装置を加熱し、内温が150℃に達してから150~170℃に保持しながら2時間減圧下(-0.008MPaゲージ圧)で熱処理した。次に、内容物を40℃以下に冷却後、下記式(11)で示されるポリマー25部を追加し、1時間混合した。その後、三本ロールを2回通してベースコンパウンドを得た。

【0111】

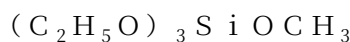
このベースコンパウンド48部に対して下記式(11)で示されるポリマー(分子量18600、Si-Vi基量が0.000107mol/g)60部をプラネタリーミキサー内に仕込み、均一になるまで混合した。これに白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液(白金濃度0.5重量%)0.20部、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.30部、下記式(13)で示されるオルガノ水素シロキサン1.6部(Si-H基量0.00387mol/g)、下記式(14)で示されるオルガノ水素シロキサン1.1部(Si-H基量0.00779mol/g)、下記式(15)で示されるオルガノシロキサン0.5部、下記式(16)で示されるオルガノシロキサン1.4部を順次添加し、均一になるように混合した。式(13)及び(14)で示されるオルガノ水素シロキサンの合計Si-H基/式(11)のポリマー中のSi-Vi基比は2.3であった。その後、脱泡操作を行うことにより組成物を調製した。

【0112】

【化37】



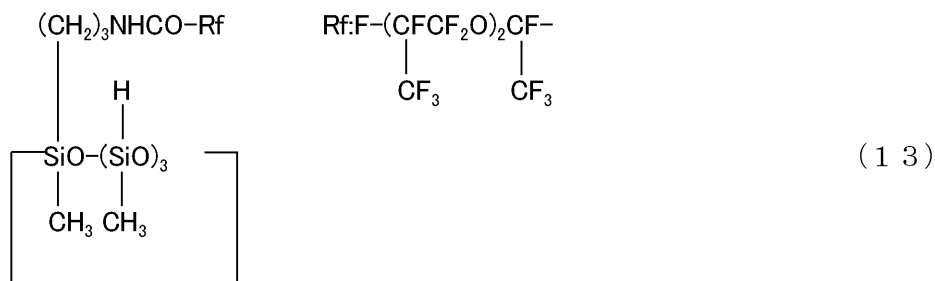
【0113】



(12)

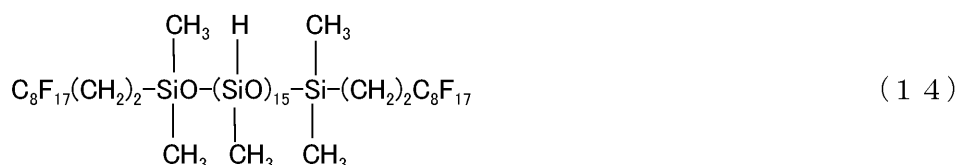
【0114】

【化38】



【0115】

【化39】



【0116】

10

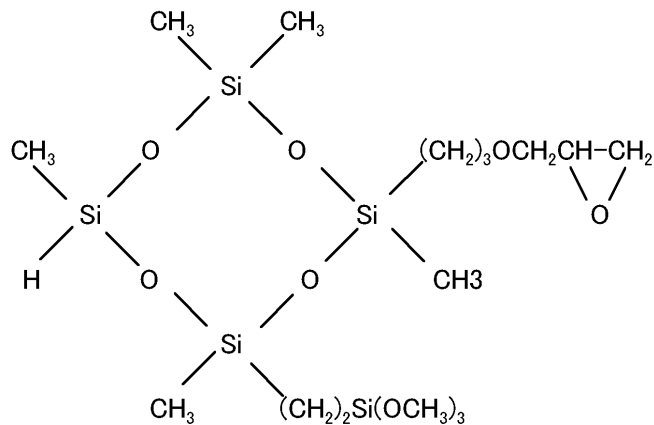
20

30

40

50

【化 4 0】

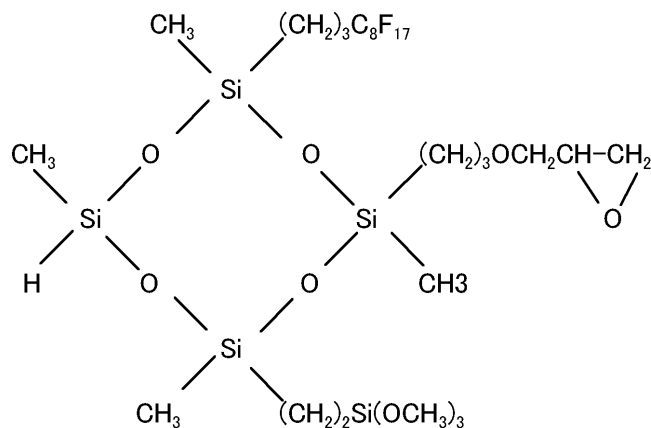


(15)

10

【0 1 1 7】

【化 4 1】



(16)

20

【0 1 1 8】

次に、表 1 に記載の各種素材からなる 100 mm×25 mm のテストパネル 2 枚を、それぞれの端部が 10 mm ずつ重複するように厚さ 1 mm の上記で得た組成物の層をはさんで直線状に重ね合わせ、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、引張試験機を用いて、2 枚のテストパネルのうちの一方のテストパネルの接着されていない方の端を固定し、他方のテストパネルの接着されていない方の端を掴んで引張速度 50 mm/分 で引張り、接着部分が破壊されときの強度を剪断接着強度として求めた。又、両テストパネル上の接着部分を目視観察して、硬化物残渣面積の硬化物初期面積に対する割合を、凝集破壊率 (%) として求めた。

30

【0 1 1 9】

また、上記と同様にして調製した試験片を用いて下記の耐久性試験を実施した。

A. プレッシャークッカー試験 (121℃、2 atm、50 時間)

B. 耐熱性試験 (150℃、1000 時間)

40

C. ガソリン浸漬試験 (試験用燃料油 C、25℃、168 時間)

各試験後に取り出した試料について、上記と同じ方法で剪断接着強度及び凝集破壊率を求めた。なお、試験 A 及び試験 B を実施した試料は、試験終了から 1 時間後に、試験 C に供した試料の場合は試験終了直後に剪断接着強度の測定を行った。

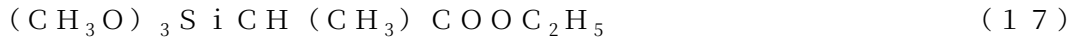
【実施例 2】

【0 1 2 0】

実施例 1 の煙霧質シリカの代わりに、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 110 m²/g、吸湿量 0.4 wt %) 25 部、式 (12) で示されるアルコキシシランの代わりに下記式 (17) で示されるアルコキシシラン 2.5 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 と同様の接着試験及

50

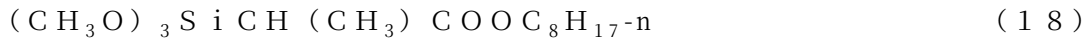
び接着耐久性試験を実施した。



【実施例 3】

【0121】

実施例 1 の煙霧質シリカの代わりに、ヘキサメチルジシラザンで表面処理された煙霧質シリカ（BET 比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 、吸湿量 $0.2\text{ wt}\%$ ）25 部、式（12）で示されるアルコキシシランの代わりに下記式（18）で示されるアルコキシシラン 1.5 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 と同様の接着試験及び接着耐久性試験を実施した。



10

【0122】

〔比較例 1〕

実施例 1 の上記式（12）で示されるアルコキシシランを使用しないこと以外は、実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、実施例 1 と同様の接着試験及び接着耐久性試験を実施した。

【0123】

〔比較例 2〕

実施例 2 の上記式（17）で示されるアルコキシシランを使用しないこと以外は、実施例 2 と同様の方法で組成物を調製し、実施例 1 と同様の接着試験及び接着耐久性試験を実施した。

20

【0124】

〔比較例 3〕

実施例 3 の上記式（18）で示されるアルコキシシランを使用しないこと以外は、実施例 3 と同様の方法で組成物を調製し、実施例 1 と同様の接着試験及び接着耐久性試験を実施した。

【0125】

得られた結果を表 1 に示す。表 1 において括弧内の数値は、凝集破壊率（%）を示す。

【0126】

【表 1】

	剪断接着力 (MPa)	実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
初期	アルミニウム	2.5(100)	2.5(100)	2.3(100)	2.4(100)	2.2(90)	2.2(100)
	ステンレス鋼	2.1(100)	2.1(100)	2.0(100)	2.0(95)	1.9(90)	1.9(95)
	アルミナ	2.4(100)	2.4(100)	2.3(100)	2.2(100)	2.1(90)	2.1(100)
	エポキシ樹脂	1.8(100)	1.7(100)	1.7(100)	1.6(90)	1.5(90)	1.6(95)
	PBT樹脂	2.0(100)	2.0(100)	1.9(100)	1.9(95)	1.8(90)	1.8(95)
A 試験後	アルミニウム	2.5(100)	2.5(100)	2.3(100)	2.3(95)	2.2(90)	2.2(95)
	ステンレス鋼	2.1(100)	2.1(100)	2.0(100)	1.9(90)	1.8(85)	1.8(90)
	アルミナ	2.4(100)	2.4(100)	2.3(100)	2.3(95)	2.1(90)	2.1(95)
	エポキシ樹脂	1.6(100)	1.5(100)	1.5(100)	1.4(85)	1.2(80)	1.4(90)
	PBT樹脂	1.1(100)	1.1(100)	1.0(100)	1.0(90)	0.9(80)	0.9(95)
B 試験後	アルミニウム	2.7(100)	2.7(100)	2.5(100)	2.6(100)	2.5(95)	2.4(100)
	ステンレス鋼	2.3(100)	2.3(100)	2.2(100)	2.2(95)	2.0(90)	2.1(95)
	アルミナ	2.6(100)	2.6(100)	2.5(100)	2.4(95)	2.2(90)	2.3(100)
	エポキシ樹脂	1.6(100)	1.5(100)	1.5(100)	1.4(90)	1.3(90)	1.4(95)
	PBT樹脂	1.8(100)	1.8(100)	1.7(100)	1.7(90)	1.6(85)	1.6(90)
C 試験後	アルミニウム	2.2(100)	2.2(100)	2.1(100)	2.0(90)	1.9(85)	2.0(95)
	ステンレス鋼	1.8(100)	1.8(100)	1.8(100)	1.6(90)	1.5(85)	1.6(90)
	アルミナ	2.1(100)	2.1(100)	2.0(100)	2.0(95)	1.9(90)	1.9(95)
	エポキシ樹脂	1.6(100)	1.5(100)	1.5(100)	1.4(85)	1.2(80)	1.4(90)
	PBT樹脂	1.8(100)	1.8(100)	1.7(100)	1.6(90)	1.5(85)	1.6(95)

【産業上の利用可能性】

【0127】

表1から分かるように、本願発明の組成物は、比較例の組成物に比べて、各種材料に対する接着強度が高く、ほぼ100%凝集破壊を示す。また、該組成物から得られる接着は高い耐久性を有する。本願発明の組成物は、接着剤としてだけでなく、広く、保護シール剤、コーティング剤としても有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-105319 (JP, A)
特開2001-220509 (JP, A)
特開2002-285130 (JP, A)
特開2003-238809 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 171/00-171/14
C09J 11/04
C09J 11/06
C09J 183/05
C09J 183/06