

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-143987

(P2010-143987A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.

C09J 5/02 (2006.01)
C08J 5/12 (2006.01)
C09J 171/00 (2006.01)
C09J 183/08 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

F 1

C09J 5/02
C08J 5/12 C E Z
C09J 171/00
C09J 183/08
C09J 11/06

テーマコード(参考)

4 F 0 7 1
4 J 0 3 8
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2008-320565 (P2008-320565)

(22) 出願日

平成20年12月17日 (2008.12.17)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司

(74) 代理人 100114513

弁理士 重松 沙織

(74) 代理人 100120721

弁理士 小林 克成

(74) 代理人 100124590

弁理士 石川 武史

(72) 発明者 松田 高至

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信

越化学工業株式会社シリコーン電子材料技

術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法

(57) 【要約】

【課題】熱硬化型フッ素系エラストマーと基材とをバランス良く接着させる接着方法を提供する。

【解決手段】基材上に、エポキシ樹脂系プライマー組成物を塗布、硬化させて、プライマー層(A)を形成し、

次いでこの上に、

(B-a) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーカルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、

(B-b) 含フッ素オルガノ水素シロキサン、

(B-c) ヒドロシリル化反応触媒、

(B-d) 1分子中にエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基を少なくとも1個以上有する化合物

を含有し、組成物中のSiH基のアルケニル基に対する比率が0.3以上1.0未満であるフッ素樹脂系プライマー組成物を塗布、硬化させて、プライマー層(B)を形成し、

更にこの上に、熱硬化型フッ素系エラストマー(C)を配して硬化させることを特徴とする熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法であって、
前記基材上に、エポキシ樹脂系プライマー組成物を塗布、硬化させて、プライマー層(A)を形成し、
次いで前記プライマー層(A)上に、下記成分
(B-a) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーカルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、
(B-b) 含フッ素オルガノ水素シロキサン、
(B-c) ヒドロシリル化反応触媒、
(B-d) 1分子中にエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基を少なくとも1個以上有する化合物

10

を含有するフッ素樹脂系プライマー組成物であって、該組成物中のSiH基とアルケニル基の比率(SiH/アルケニル)が0.3以上1.0未満であるフッ素樹脂系プライマー組成物を塗布、硬化させて、プライマー層(B)を形成し、

更に前記プライマー層(B)上に、熱硬化型フッ素系エラストマー(C)を配して硬化させることを特徴とする熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

【請求項 2】

エポキシ樹脂系プライマー組成物が、下記成分
(A-a) 1分子中に2個以上のエポキシ基を含有し、エポキシ当量が50~1000g/eqの、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルであるポリエポキシド化合物:100質量部、
(A-b) 有機チタン酸エステル:1~200質量部、
(A-c) エポキシ基を有するシラン化合物又はシリコーンレジン化合物:0.1~50質量部、
(A-d) 溶剤:(A-a)成分~(A-c)成分の合計量100質量部に対して10~500質量部

20

を含有するエポキシ樹脂系プライマー組成物であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

【請求項 3】

熱硬化型フッ素系エラストマー(C)が、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーカルオロポリエーテル構造を有するポリマーを主成分とし、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物と、白金族触媒とを含む組成物をヒドロシリル化反応によって加熱硬化したエラストマーであることを特徴とする請求項1又は2記載の熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

30

【請求項 4】

基材が、金属、カーボン、ガラス、セラミックス、セメント、スレート、石材、モルタルから選択される無機材料、若しくはアクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂から選択される有機材料、又はこの表面を金属で被覆したものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化型フッ素系エラストマーと基材とをバランス良く接着させる接着方法に関し、特に、熱硬化型フッ素系エラストマーと表面がポーラスな基材とをバランス良く接着させる熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーカルオロポリエー

50

テル構造を有するポリマーを主成分とする熱硬化型フッ素系エラストマー組成物は、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐水性等の特性に優れたフッ素系エラストマー硬化物を与えるが、同時に離型性にも優れており、従って接着させるのが困難な材料でもある。

【0003】

これら熱硬化型フッ素系エラストマーの物性低下を招かず、各種基材に接着させるためには、接着助剤を内添せず、代わりにプライマー等を使用する必要がある。

【0004】

プライマーとしては、シランカップリング剤を主体とするシラン系プライマー、合成ゴムを主成分とするプライマー、アクリル樹脂を主成分とするプライマー、ウレタン樹脂を主成分とするプライマーやエポキシ樹脂を主成分とするプライマー等が上市されているが、これらのプライマーは、前記熱硬化型エラストマー組成物との親和性や界面での濡れ性に劣るため、十分な接着性が得られない。

10

【0005】

特開平9-95615号公報（特許文献1）には、付加反応硬化型の硬化性組成物、特に、各種基材に対し良好な接着性を有する含フッ素エラストマーを与える硬化性組成物に関し、（A）両末端にビニル基を有し、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の含フッ素アミド化合物、（B）一分子中に一個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基を有し、且つ二個以上のヒドロシリル基を有する含フッ素オルガノ水素シロキサン、（C）触媒量の白金族化合物、（D）一分子中にケイ素原子に直結した水素原子と、炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基とをそれぞれ一個以上有するオルガノシロキサンを含有する硬化性組成物が開示されている。これによれば、該硬化性組成物は、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性等に優れた硬化物を与える上、比較的低温かつ短時間の加熱によって金属やプラスチック等の基材に対する良好な接着性を有する硬化物を与えることができる、とされている。

20

【0006】

特開2001-72868号公報（特許文献2）には、硬化後に含フッ素エラストマーを形成し、硬化時に各種基材に対し強固に接着する硬化性組成物に関し、前記特許文献1と同様の（A）～（D）成分と、（E）カルボン酸無水物とを必須成分とする硬化性組成物が開示されている。これによれば、該硬化性組成物は、特許文献1と同様に、各種基材に対する良好な接着性を有する硬化物を与えることができ、特にPPS、ナイロンに対して接着性に優れた含フッ素エラストマーを与えるので、PPS、ナイロンを基材とするケース等の物品に対する接着用途に有効である、とされている。

30

【0007】

特開2002-105319号公報（特許文献3）には、硬化後に含フッ素エラストマーを形成し、硬化時に各種の基材に対して強固に接着する硬化性組成物に関し、前記特許文献1, 2と同様の（A）～（D）成分と、（E）一分子中にケイ素原子に結合した水素原子、炭素原子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、炭素原子を介してケイ素原子に結合した一価のパーフルオロオキシアルキル基又は一価のパーフルオロアルキル基をそれぞれ一個以上有するオルガノシロキサンとを必須成分とする硬化性組成物が開示されている。これによれば、該硬化性組成物は、特許文献1, 2と同様に、各種基材に対する良好な接着性を有する硬化物を与えることができ、特に、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂に対する接着性に優れた含フッ素エラストマーを与えるので、これらのプラスチックを基材とする各種の自動車部品、電気・電子部品の接着用途に有用である、とされている。

40

【0008】

上記特許文献1～3に開示された接着性を有する熱硬化型フッ素系エラストマー組成物は、公知の熱硬化型フッ素系エラストマー組成物に（D），（E）成分で示されるアルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシリル基、及び酸無水物の構造を有する各種化合物（

50

接着助剤)を内添することによって、金属、ガラス、セラミックス、プラスチックに接着させることを可能としたものである。しかし、これら接着助剤を添加すると、ゴムの機械的強度が低下したり、圧縮永久歪み特性が低下してしまうという問題があった。

【0009】

そこで、特開2005-082700号公報(特許文献4)には、組成物中に含まれるSiH基とアルケニル基との比率(SiH/アルケニル)を0.3以上1.0未満に調整した組成物をプライマーとして各種基材表面に塗布、硬化させ、その上に熱硬化型エラストマー組成物を硬化させることによって、接着させる方法が開示されている。しかし、この方法によっても、基材表面がポーラスな状態の場合、プライマー成分が微小空孔の中にしみこんだり、塗布濃度が偏ったりするため、十分な接着効果が得られないことがあり、また、基材表面がポーラスな材料は表面が脆い場合が多く、仮にプライマーと基材が接着したとしても、基材表層から剥がれてしまうという問題があった。

10

【0010】

また、特許第4055552号公報(特許文献5)には、エポキシ樹脂系組成物をプライマーとして使用する方法が開示されている。しかし、この方法によっても、熱硬化型フッ素系エラストマー組成物と各種基材とを接着させることは可能であるが、当該接着物を極性媒体に長時間浸漬(例えば、エチレングリコールの50%水溶液、90%)すると、基材とプライマー間の接着は良好に維持されるものの、フッ素系エラストマーとプライマーの界面で剥離してしまうという問題があった。

20

【0011】

【特許文献1】特開平9-95615号公報

【特許文献2】特開2001-72868号公報

【特許文献3】特開2002-105319号公報

【特許文献4】特開2005-082700号公報

【特許文献5】特許第4055552号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱硬化型フッ素系エラストマーと基材とをバランス良く接着させる接着方法、特に、熱硬化型フッ素系エラストマーと表面がポーラスな基材とをバランス良く接着させる熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意検討した結果、

基材上に、エポキシ樹脂系プライマー組成物を塗布、硬化させて、プライマー層(A)を形成し、

次いで前記プライマー層(A)上に、下記成分

(B-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フルオロポリエーテル化合物、

(B-b)含フッ素オルガノ水素シロキサン、

(B-c)ヒドロシリル化反応触媒、

(B-d)1分子中にエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基を少なくとも1個以上有する化合物

40

を含有するフッ素樹脂系プライマー組成物であって、該組成物中のSiH基とアルケニル基の比率(SiH/アルケニル)が0.3以上1.0未満であるフッ素樹脂系プライマー組成物を塗布、硬化させて、プライマー層(B)を形成し、

更に前記プライマー層(B)上に、熱硬化型フッ素系エラストマー(C)を配して硬化させることを特徴とする熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法を用いることによって、熱硬化型フッ素系エラストマーと基材とをバランス良く接着させることができ

50

、特に熱硬化型フッ素系エラストマーと表面がポーラスな基材とをバランス良く接着させることができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0014】

従って、本発明は、下記熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法を提供する。

請求項1：

熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法であって、

前記基材上に、エポキシ樹脂系プライマー組成物を塗布、硬化させて、プライマー層(A)を形成し、

次いで前記プライマー層(A)上に、下記成分

(B-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フルオロポリエーテル化合物、

(B-b)含フッ素オルガノ水素シロキサン、

(B-c)ヒドロシリル化反応触媒、

(B-d)1分子中にエポキシ基及び/又はトリアルコキシシリル基を少なくとも1個以上有する化合物

を含有するフッ素樹脂系プライマー組成物であって、該組成物中のSiH基とアルケニル基の比率(SiH/アルケニル)が0.3以上1.0未満であるフッ素樹脂系プライマー組成物を塗布、硬化させて、プライマー層(B)を形成し、

更に前記プライマー層(B)上に、熱硬化型フッ素系エラストマー(C)を配して硬化させることを特徴とする熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

請求項2：

エポキシ樹脂系プライマー組成物が、下記成分

(A-a)1分子中に2個以上のエポキシ基を含有し、エポキシ当量が50~1000g/eqの、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルであるポリエポキシド化合物：100質量部、

(A-b)有機チタン酸エステル：1~200質量部、

(A-c)エポキシ基を有するシラン化合物又はシリコーンレジン化合物：0.1~50質量部、

(A-d)溶剤：(A-a)成分~(A-c)成分の合計量100質量部に対して10~500質量部

を含有するエポキシ樹脂系プライマー組成物であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

請求項3：

熱硬化型フッ素系エラストマー(C)が、1分子中に少なくとも2個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ポリマーを主成分とし、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物と、白金族触媒とを含む組成物をヒドロシリル化反応によって加熱硬化したエラストマーであることを特徴とする請求項1又は2記載の熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

請求項4：

基材が、金属、カーボン、ガラス、セラミックス、セメント、スレート、石材、モルタルから選択される無機材料、若しくはアクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂から選択される有機材料、又はこの表面を金属で被覆したものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、熱硬化型フッ素系エラストマーと基材とをバランス良く接着させる接着方法、特に、熱硬化型フッ素系エラストマーと表面がポーラスな基材とをバランス良く接着させる熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法を提供することができる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

[プライマー層(A)]

基材上に塗布、硬化させて、プライマー層(A)を形成させるエポキシ樹脂系プライマー組成物は、後述する基材及びプライマー層(B)との相溶性が高く硬化後は高強度を有する硬化物を形成するものである。

このようなエポキシ樹脂系プライマー組成物は、後述するプライマー層(B)を形成するフッ素樹脂系プライマー組成物が遷移金属等のヒドロシリル化反応触媒を使用することから、これらの触媒毒とならない硬化システムを有するものが良い。つまり、エポキシ樹脂の硬化剤及び硬化促進剤としては、アミン系、イミダゾール系、チオール系等が良く知られているが、これらはプライマー層(B)を形成するプライマー組成物の触媒毒になる可能性が高いので好ましくないが、スルホン酸、カルボン酸、酸無水物等の酸を硬化促進剤として使用したエポキシ樹脂系プライマーは、プライマー層(B)を形成するフッ素樹脂系プライマー組成物の触媒毒の影響が少ないので好ましい。

【0017】

このようなエポキシ樹脂系プライマー組成物は、前記特許文献5で示される、下記成分(A-a)1分子中に2個以上のエポキシ基を含有し、エポキシ当量が50~1000g/eqの、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルであるポリエポキシド化合物:100質量部、

(A-b)有機チタン酸エステル:1~200質量部、

(A-c)エポキシ基を有するシラン化合物又はシリコーンレジン化合物:0.1~50質量部、

(A-d)溶剤:(A-a)成分~(A-c)成分の合計量100質量部に対して10~500質量部

を必須成分とするエポキシ樹脂系プライマー組成物が好適である。

【0018】

ここで、(A-a)成分は、ポリエポキシド化合物である。このポリエポキシド化合物は、1分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物であり、芳香族、脂肪族、脂環族のいずれの化合物であってもよい。

これらのポリエポキシド化合物のうち、耐薬品性、耐熱水性の観点から、好ましいのは芳香族ポリエポキシド化合物であり、特にフェノール又はクレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルが最も好ましい。

また、ポリエポキシド化合物のエポキシ当量は、通常50~1000g/eqであり、好ましいのは100~500g/eqである。

【0019】

(A-b)成分は、有機チタン酸エステル類である。有機チタン酸エステル類としては、有機チタン酸エステル、チタンのキレート化合物、チタンのケイ酸エステルによるキレート化合物、チタネート系カップリング剤、これらの部分加水分解縮合物が挙げられる。

有機チタン酸エステル類(A-b)の配合量は、ポリエポキシド化合物(A-a)100質量部に対して1~200質量部が好ましく、5~100質量部がより好ましい。有機チタン酸エステル類の配合量がこの範囲を下回ると被膜形成速度が遅くなることがあり、また、被膜が十分に形成し難くなる場合がある。一方、有機チタン酸エステル類の配合量がこの範囲を上回ると、オープンタイムが短くなりすぎて作業性が悪くなることがあり、また貯蔵安定性が低下する場合がある。

【0020】

(A-c)成分は、エポキシ基を有するシラン化合物又はシリコーンレジン化合物である。エポキシ基含有シラン化合物としては、例えば、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシ

10

20

30

40

50

シラン、- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。エポキシ基含有シリコーンレジン化合物としては、前記エポキシ基含有シラン化合物の部分加水分解物、前記エポキシ基含有シラン化合物と各種シラン化合物との部分加水分解物等を挙げることができる。ここで、各種シラン化合物は、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

上記のエポキシ基を有するシラン化合物又はシリコーンレジン化合物 (A-c) の配合量は、ポリエポキシド化合物 (A-a) 100質量部に対して0.1~50質量部が好ましく、1~30質量部がより好ましい。シラン化合物又はシリコーンレジン化合物の配合量がこの範囲を下回ると被膜の初期強度が弱くなる場合がある。一方、配合量がこの範囲を上回ると、耐薬品性が悪くなることがある。

【0021】

(A-d)成分は、エポキシ樹脂系プライマー組成物をプライマー塗布作業に適した粘度に調節するために用いる溶剤である。溶剤は上記(A-a)成分~(A-c)成分を溶解するものであればよく、その種類は特に限定されない。かかる溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、石油系溶媒等の炭化水素系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコーン系溶剤が例示される。

この溶剤の配合量は、(A-a)成分~(A-c)成分の合計量100質量部に対して10~500質量部が好ましい。溶剤の配合量がこの範囲を下回るとプライマー組成物の粘度が高くなりすぎる場合がある。一方、溶剤の配合量がこの範囲を上回ると十分な接着性が得られないことがある。

【0022】

また、プライマー層の皮膜形成を促進させるために、このようなエポキシ樹脂系プライマー組成物に、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ジメチルスルホン酸等のスルホニウム塩系やテレフタルサン、サリチル酸、シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸系の硬化促進剤を配合したものも好適である。

この硬化促進剤の配合量は、(A-a)100質量部に対して0.1~20質量部が好ましく、0.2~10質量部がより好ましい。硬化促進剤の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなり、十分な強度を有する皮膜が形成できない場合がある。一方、硬化促進剤の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり、作業性に支障が出る場合がある。

【0023】

このようなエポキシ樹脂系プライマー組成物は、フッ素樹脂系プライマー組成物に比べ、後述する各種基材との親和性が高く、未硬化時に粘性があるため、カーボン、アルミナ等の無機焼成体等のように基材表面がポーラスな状態の場合であっても、塗布の際、プライマー成分が微小空孔の中に完全にしみこんだり、塗布濃度が偏ったりすることがなく、基材に対してより高い接着効果が得られる。また、基材表面がポーラスな材料は表面が脆い場合が多いが、硬化皮膜が樹脂状で強靭であるため、プライマー層(A)が基材表層から剥がれてしまうこともない。

【0024】

さらに、エポキシ樹脂系プライマー組成物は、有機物であり、表面に水酸基等の反応性基を有していると考えられるため、後述するプライマー層(B)に対して十分な接着効果が得られる。

【0025】

10

20

30

40

50

[プライマー層 (B)]

プライマー層 (A) 上に塗布、硬化させて、プライマー層 (B) を形成させるフッ素樹脂系プライマー組成物は、プライマー層 (A) 及び後述する熱硬化型エラストマー (C) との親和性が高く硬化後はゴム弾性を有する硬化物を形成するものである。

このようなフッ素樹脂系プライマー組成物は、前記特許文献 4 で示される、下記成分 (B - a) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーカルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、

(B - b) 含フッ素オルガノ水素シロキサン、

(B - c) ヒドロシリル化反応触媒、

(B - d) 1 分子中にエポキシ基及び / 又はトリアルコキシシリル基を少なくとも 1 個以上有する化合物

を含有するフッ素樹脂系プライマー組成物であって、該組成物中の SiH 基とアルケニル基の比率 (SiH / アルケニル) が 0.3 以上 1.0 未満のフッ素樹脂系プライマー組成物が好適である。

なお、(B - d) 成分の使用量は、(B - a) 成分 100 質量部に対し 0.1 ~ 2.0 質量部、好ましくは 0.3 ~ 1.0 質量部の範囲である。0.1 質量部未満の場合には十分な接着力が得られず、2.0 質量部を超えると得られる硬化物の物理的特性が低下し、また硬化性を阻害する事があるので好ましくないからである。

【 0026 】

このようなフッ素樹脂系プライマー組成物は、前述の如くプライマー層 (A) との親和性が高いため、プライマー層 (A) に対して十分な接着効果が得られる。

【 0027 】

さらに、フッ素樹脂系プライマー組成物は、エポキシ樹脂系プライマー組成物に比べ、後述する熱硬化型フッ素系エラストマー (C) との親和性も高く、類似組成を含有し、同じ硬化機構であるため、熱硬化型フッ素系エラストマー (C) に対してより高い接着効果が得られる。

【 0028 】

[热硬化型フッ素系エラストマー (C)]

プライマー層 (B) 上に配して、熱硬化型フッ素系エラストマー (C) を形成させる熱硬化型フッ素系エラストマー組成物は、プライマー層 (B) との親和性が高く硬化後は高強度を有する硬化物を形成するものである。

このような熱硬化型フッ素系エラストマー組成物は、1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーカルオロポリエーテル構造を有するポリマーを主成分とし、これに加え、1 分子中に少なくとも 2 つ、好ましくは 3 つ以上の SiH 基を有する化合物と、白金族触媒とを用いて、ヒドロシリル化反応によって加熱硬化させることによって、エラストマーとするもので、この種のエラストマー組成物は、特許第 2990646 号公報、特開平 11-116684 号公報、特開 2002-12769 号公報等に記載してあるものを挙げることができる。また、上記ポリマーに有機過酸化物を加えてパーカサイド架橋により硬化するものとしては、例えば、特開 2000-7835 号公報、特願 2002-001257 号等に記載してあるものを挙げることができる。

【 0029 】

[基材]

熱硬化型フッ素系エラストマーと接着させる基材は、無機材料としては、鉄、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、金、銀、銅等の各種金属、及びカーボン、ガラス、セラミックス、セメント、スレート、大理石や御影石等の石材、モルタル等の各種基材及びこの表面を金属でメッキ処理した物、有機材料としては、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等の各種基材及びこの表面を金属でメッキ処理した物が挙げられる。本方法によれば、これらの無機有機材料等と、上記熱硬化型フッ素系エラストマーとを強固に接着させることができる。

10

20

30

40

50

【0030】

[塗布方法、使用方法]

本発明の接着方法は、まず、上記エポキシ樹脂系プライマー組成物を通常採用されているコーティング法、例えば、刷毛塗り法、スプレーコーティング法、ワイヤバー法、ブレード法、ロールコーティング法、ディッピング法等を用いて任意の基材にコーティングする。通常常温にて1～30分、好ましくは2～15分風乾後、50～180、好ましくは80～150で1～60分、好ましくは5～30分加熱し硬化皮膜を形成させ、プライマー層(A)を形成させる。次に、上記フッ素樹脂系プライマー組成物を上記と同様に通常採用されているコーティング法で上記プライマー層(A)上にコーティングする。通常常温にて1～30分、好ましくは2～15分風乾後、50～180、好ましくは80～150で1～60分、好ましくは5～30分加熱し硬化皮膜を形成させ、プライマー層(B)を形成させる。その後、上記プライマー層(B)上に上記熱硬化型フッ素系エラストマーを所定の条件で加熱硬化させることによって、基材と接着し一体となった成形物が得られる。

【0031】

このような熱硬化型フッ素系エラストマーと基材との接着方法によれば、プライマー層(A)が基材及びプライマー層(B)と強固に接着し、プライマー層(B)がプライマー層(A)及び熱硬化型フッ素系エラストマーと強固に接着するため、結果として、熱硬化型フッ素系エラストマーと基材とをバランス良く接着させることができ、特に、表面がポーラスな基材であっても、熱硬化型フッ素系エラストマーと該基板とをバランス良く接着させることができる。

【実施例】

【0032】

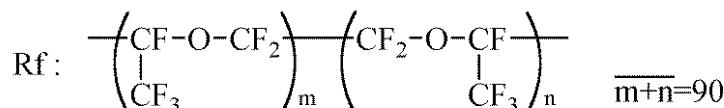
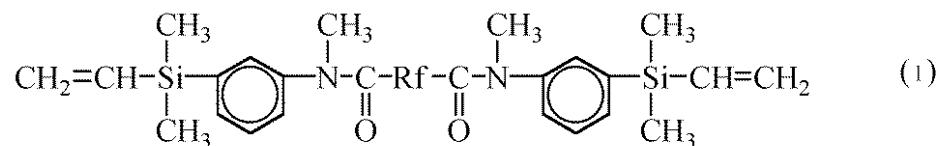
以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。粘度は25における測定値を示す。なお、下記式でMeはメチル基を表す。

【0033】

[製造例1] (熱硬化型フッ素系エラストマー組成物)

下記式(1)

【化1】



で表されるポリマー(粘度5, 500 mm²/s、平均分子量15,300、ビニル基量0.012モル/100g)100質量部にヘキサメチルジシラザンと1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンとの混合処理剤で処理された比表面積200 m²/gの煙霧質シリカ20質量部を加え、プラネタリーミキサーで混合および120熱処理の後、三本ロールミル上にて混合し、更に下記式(2)

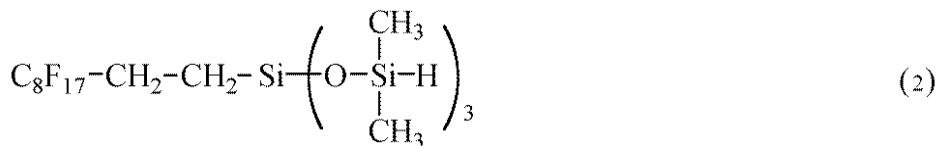
10

20

30

40

【化2】



で表される含フッ素有機ケイ素化合物3.36質量部、塩化白金酸をCH₂=CHSiMe₂CH=CH₂で変性した触媒のトルエン溶液(白金濃度0.5質量%)0.2質量部及びエチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.4質量部を加え、混合し、組成物(C)を作製した。この組成物(C)を150で10分間加熱したところ、硬化し、ゴムになることを確認した。

【0034】

[製造例2](エポキシ樹脂系プライマー組成物)

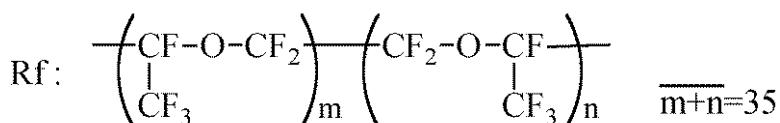
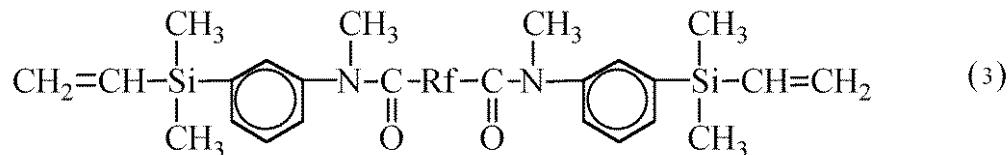
攪拌機付き容器にフェノールノボラック型エポキシ樹脂(数平均分子量800、エポキシ当量170)70質量部、テトラノルマルブトキシチタネート20質量部、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5質量部、サリチル酸5質量部、トルエン80質量部、酢酸エチル70質量部を投入し、均一溶解してプライマー組成物(I)を調製した。

【0035】

[製造例3](フッ素樹脂系プライマー組成物)

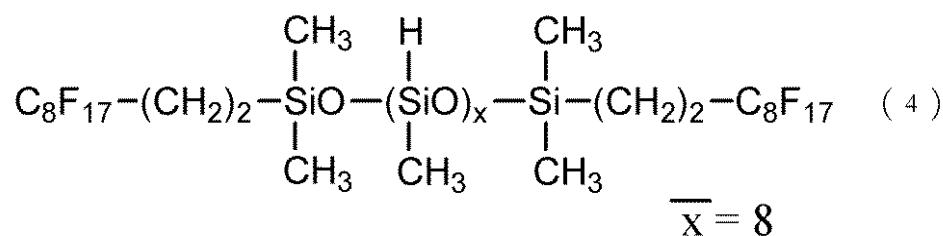
下記式(3)

【化3】



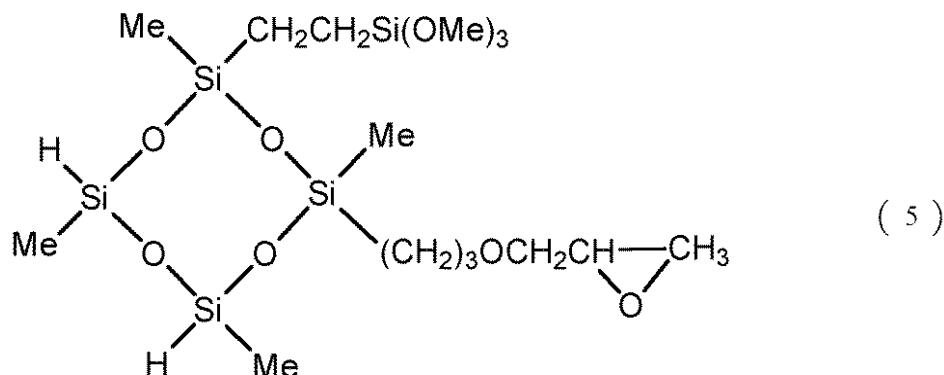
で表されるポリマー(粘度2,200mm²/s、平均分子量6,200、ビニル基量0.031モル/100g)100質量部にヘキサメチルジシラザンと1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンとの混合処理剤で処理された比表面積300m²/gの煙霧質シリカ10質量部を加え、プラネタリーミキサーで混合および120熱処理の後、三本ロールミル上にて混合し、更に下記式(4)

【化4】



で表される含フッ素有機ケイ素化合物1.89質量部、下記式(5)

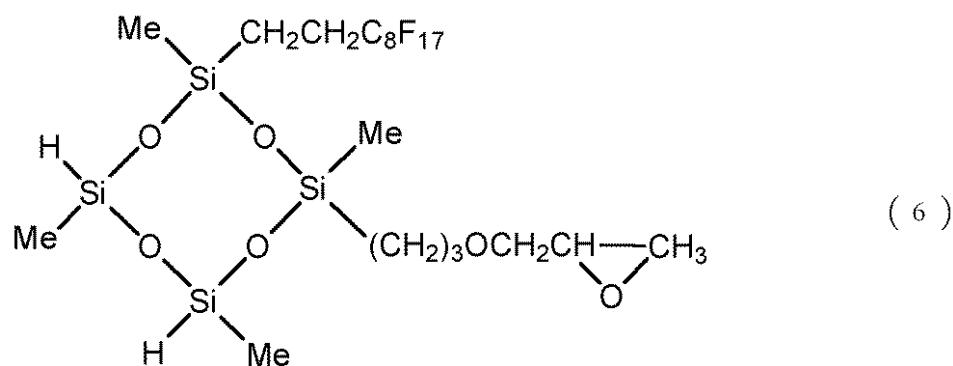
【化5】



10

で表される有機ケイ素化合物 1.00 質量部、下記式(6)

【化6】



20

で表される含フッ素有機ケイ素化合物 3.00 質量部、塩化白金酸を $\text{CH}_2 = \text{CHSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ で変性した触媒のトルエン溶液(白金濃度 0.5 質量%) 0.2 質量部及びエチニルシクロヘキサノールの 50% トルエン溶液 0.4 質量部を加え、
30 プラネタリーミキサーで混合した。次いでこの混合物に 1,3-ビストリフルオロメチルベンゼン 4.40 質量部を加えて均一に溶解分散させてプライマー組成物(I1)を調製した。

【0036】

[実施例1]

製造例2のプライマー組成物(I)をアルミニウム、エポキシ樹脂、焼成カーボン、アルミナのテストピース(100mm × 25mm × 2mm)上に刷毛で塗布し、室温にて5分風乾し、120で15分加熱処理した。

その上に、製造例3のプライマー組成物(I1)を刷毛で塗布し、室温にて5分風乾し、120で15分加熱処理した。

これらの2層プライマー表面上に、100mm × 2mm × 2mmのビード状になるような型をあてて、製造例1の加熱硬化型のフッ素系エラストマー組成物を注入し、120で10分加熱硬化させ、さらに170で1時間加熱処理した。

【0037】

[比較例1](プライマー層(A)のみの場合)

製造例2のプライマー組成物(I)をアルミニウム、エポキシ樹脂、焼成カーボン、アルミナのテストピース(100mm × 25mm × 2mm)上に刷毛で塗布し、室温にて5分風乾し、120で15分加熱処理した。

このプライマー表面上に、100mm × 2mm × 2mmのビード状になるような型をあてて、製造例1の熱硬化型フッ素系エラストマー組成物を注入し、120で10分加熱硬化させ、さらに170で1時間加熱処理した。

【0038】

40

50

[比較例 2] (プライマー層 (B) のみの場合)

製造例 3 のプライマー組成物 (II) をアルミニウム、エポキシ樹脂、焼成力ーポン、アルミナのテストピース (100 mm × 25 mm × 2 mm) 上に刷毛で塗布し、室温にて 5 分風乾し、120 で 15 分加熱処理した。

このプライマー表面上に、100 mm × 2 mm × 2 mm のビード状になるような型をあてて、製造例 1 の熱硬化型フッ素系エラストマー組成物を注入し、120 で 10 分加熱硬化させ、さらに 170 で 1 時間加熱処理した。

【 0039 】

実施例 1 、比較例 2 および比較例 3 の一体成形物を J I S K 6854 - 1 に準じて 90 度剥離接着強さ試験機にて接着強度を測定した。結果を表 1 に示す。

更に、これらの一体成形物を 50 % のエチレングリコール水溶液に 90 で 500 時間浸漬し、浸漬後の剥離接着強度を同様な方法で測定した。結果を表 1 に示す。

【 0040 】

【 表 1 】

接着力および剥離 (破断) 状態

単位 : N/mm

基材	初期接着評価			エチレングリコール 50 % 水溶液 90°C / 500 時間後 接着評価		
	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 1	比較例 1	比較例 2
アルミニウム	2.7 ゴム破断	2.7 ゴム破断	2.8 ゴム破断	2.5 ゴム破断	0.2 剥離 ^{*2}	2.3 ゴム破断
エポキシ樹脂	2.8 ゴム破断	2.9 ゴム破断	2.6 ゴム破断	2.4 ゴム破断	0.2 剥離 ^{*2}	2.4 ゴム破断
焼成力ーポン	2.7 ゴム破断	2.7 ゴム破断	0.2 剥離 ^{*1}	2.5 ゴム破断	0.2 剥離 ^{*2}	—
アルミナ	2.9 ゴム破断	2.5 ゴム破断	0.3 剥離 ^{*1}	2.3 ゴム破断	0.2 剥離 ^{*2}	—

* 1 : 基材とプライマー間で剥離

* 2 : フッ素系エラストマー硬化物とプライマー間で剥離

【 0041 】

表 1 の結果から、本発明の接着方法 (実施例 1) であれば、初期接着が良好なだけでなく、エチレングリコール 50 % 水溶液に浸漬した後でも、良好な接着性を保っている。

一方、プライマー層 (A) のみ (比較例 1) の場合、初期接着は実施例と同様に良好であるが、エチレングリコール 50 % 水溶液に浸漬した後は、フッ素系エラストマー硬化物とプライマー層 (A) の間で剥離した。

また、プライマー層 (B) のみ (比較例 2) の場合、表面がポーラスな材料である焼成力ーポンとアルミナへの接着力が弱く、基材とプライマー層 (B) の間で剥離した。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 09 J 183/04	(2006.01)	C 09 J 183/04
C 09 D 5/00	(2006.01)	C 09 D 5/00
C 09 D 7/12	(2006.01)	C 09 D 7/12
C 09 D 171/00	(2006.01)	C 09 D 171/00
C 09 D 183/08	(2006.01)	C 09 D 183/08
C 09 D 183/04	(2006.01)	C 09 D 183/04
C 09 D 163/00	(2006.01)	C 09 D 163/00

(72)発明者 塩野 巳喜男

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

F ターム(参考) 4F071 AA31 AA41 AA42 AA45 AA50 AA51A AA65A AG11 CA01 CB01

CC06 CD03

4J038 DB061 DB071 DF001 DF011 DL041 DL071 JC38 KA04 PA07

4J040 EC061 EC071 EE001 EE011 EK031 EK041 EK071 HD41 JB02 KA14

MA10 PA03 PA11