

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5459232号
(P5459232)

(45) 発行日 平成26年4月2日 (2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日 (2014.1.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 171/00	(2006.01)	C O 9 J 171/00
C O 9 J 183/05	(2006.01)	C O 9 J 183/05
C O 9 J 11/02	(2006.01)	C O 9 J 11/02
C O 9 J 11/06	(2006.01)	C O 9 J 11/06
C O 9 J 183/06	(2006.01)	C O 9 J 183/06

請求項の数 8 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-3837 (P2011-3837)
 (22) 出願日 平成23年1月12日 (2011.1.12)
 (65) 公開番号 特開2011-168768 (P2011-168768A)
 (43) 公開日 平成23年9月1日 (2011.9.1)
 審査請求日 平成25年1月25日 (2013.1.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-9201 (P2010-9201)
 (32) 優先日 平成22年1月19日 (2010.1.19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付加硬化型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】

(A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、且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個以上有し、且つアルコキシ基及びエポキシ基を有さない含フッ素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) 白金族金属系触媒：白金族金属原子換算で0.1～500ppm、

(D) 1分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基を1個以上有する有機ケイ素化合物：0.01～10質量部、

(E) 加水分解触媒：0.001～5質量部

を含有してなることを特徴とする付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

【請求項2】

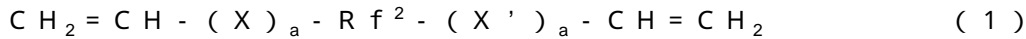
更に、

(F) 1分子中に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を1個以上有し、且つアルコキシ基を有さないオルガノシロキサン：0.01～10質量部

を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

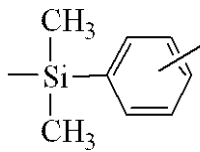
【請求項3】

(A)成分が、下記一般式(1)



[式中、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ (Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(2))

【化1】

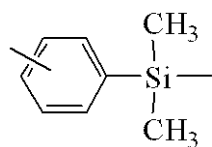


(2)

10

で示されるo, m又はp-ジメチルシリルフェニレン基、 R^1 は水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)で表される基、 X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{Y}'-$ (Y' は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(3))

【化2】



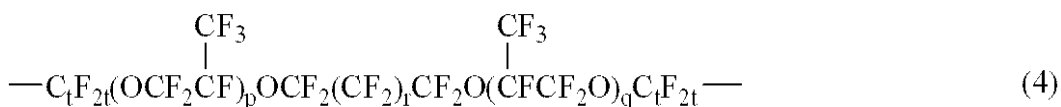
(3)

で示されるo, m又はp-ジメチルシリルフェニレン基、 R^1 は上記と同じ基である。)で表される基であり、aは独立に0又は1である。

20

Rf^2 は下記一般式(4)又は(5)で表される2価のパーフルオロポリエーテル基である。

【化3】



(式中、p及びqはそれぞれ1~150の整数であって、且つpとqの和は2~200である。また、rは0~6の整数、tは2又は3である。)

30

【化4】



(式中、uは1~200の整数、vは1~50の整数、tは上記と同じである。)]で表される直鎖状ポリフルオロ化合物である請求項1又は2に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

【請求項4】

(A)成分の直鎖状ポリフルオロ化合物のアルケニル基含有量が、0.002~0.3mol/100gであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

40

【請求項5】

(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンが、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基、又は2価のパーフルオロオキシアルキレン基を有するものであることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

【請求項6】

(D)成分の有機ケイ素化合物が、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アルコキシシリル基を1個以上有するオルガノシロキサン又はトリアルコキ

50

シシランであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

【請求項 7】

(E) 成分の加水分解触媒が、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、有機錫化合物、又は有機アルミニウム化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

【請求項 8】

(F) 成分のオルガノシロキサンが、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 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 個以上有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の付加硬化型フル

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、種々の金属又はプラスチック基材に対して良好な接着性を有する硬化物を与える付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

特許第 2 9 9 0 6 4 6 号公報（特許文献 1）には、1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、且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、1 分子中にケイ素原子に直結した水素原子を 2 個以上有する含フッ素オルガノ水素シロキサン、及び白金族化合物からなる組成物が、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、及び低温特性等の性質のバランスよく優れた硬化物を与えることが開示されている。

20

【0003】

また、上記組成物に、更に第 3 成分として、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添加することにより、金属又はプラスチック基材に対する自己接着性が付与されることも開示されている。

そして、特許第 3 2 3 9 7 1 7 号公報（特許文献 2）には、上記組成物を加熱硬化して得られる硬化物は、上記各種性質に優れているため、これらの特性が要求される各種工業分野、例えば電気電子部品周辺や車載用部品周辺などの接着用途に有用に使用されることが開示されている。

30

【0004】

しかし、該接着剤組成物は、特に 150 以下の温度で硬化させた場合、一部の基材に対して自己接着性を発現させることが難しく、プライマーを使用しないと接着性を発現しない場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 2 9 9 0 6 4 6 号公報

40

【特許文献 2】特許第 3 2 3 9 7 1 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、種々の金属又はプラスチック基材に対して良好な接着性を有する硬化物を与える付加硬化型フルオロポリエーテル系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】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、(A) 1 分子中に 2 個

50

以上のアルケニル基を有し、且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個以上有し、且つアルコキシ基及びエポキシ基を有さない含フッ素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)白金族金属系触媒：白金族金属原子換算で0.1～500ppm、(D)1分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基を1個以上有する有機ケイ素化合物：0.01～10質量部、(E)加水分解触媒：0.001～5質量部を含有してなることを特徴とする付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物が、種々の金属又はプラスチック基材に対して良好な接着性を有する硬化物を与えることを知見し、本発明をなすに至った。

10

【0008】

従って、本発明は、下記付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物を提供する。

請求項1：

(A)1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、且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個以上有し、且つアルコキシ基及びエポキシ基を有さない含フッ素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)白金族金属系触媒：白金族金属原子換算で0.1～500ppm、

(D)1分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基を1個以上有する有機ケイ素化合物：0.01～10質量部、

20

(E)加水分解触媒：0.001～5質量部

を含有してなることを特徴とする付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

請求項2：

更に、

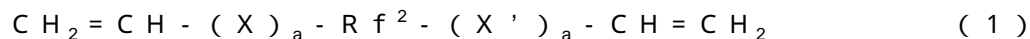
(F)1分子中に炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したエポキシ基を1個以上有し、且つアルコキシ基を有さないオルガノシロキサン：0.01～10質量部

を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

30

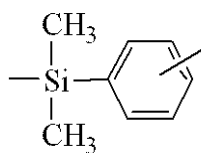
請求項3：

(A)成分が、下記一般式(1)



[式中、Xは-CH₂-、-CH₂O-、-CH₂OCH₂-又は-Y-NR¹-CO-(Yは-CH₂-又は下記構造式(2))

【化1】

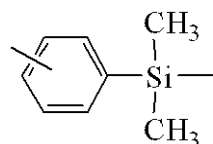


(2)

40

で示されるo, m又はp-ジメチルシリルフェニレン基、R¹は水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)で表される基、X'は-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂OCH₂-又は-CO-NR¹-Y'-(Y'は-CH₂-又は下記構造式(3))

【化2】



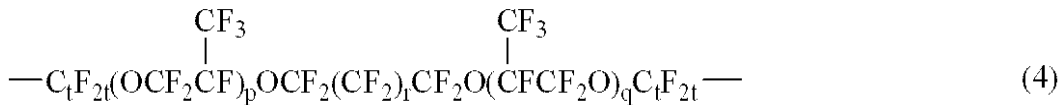
(3)

50

で示される o , m 又は p - ジメチルシリルフェニレン基、 R^1 は上記と同じ基である。) で表される基であり、 a は独立に 0 又は 1 である。

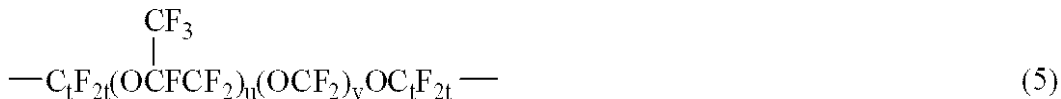
R^2 は下記一般式 (4) 又は (5) で表される 2 価のパーフルオロポリエーテル基である。

【化 3】



(式中、 p 及び q はそれぞれ 1 ~ 150 の整数であって、且つ p と q の和は 2 ~ 200 である。また、 r は 0 ~ 6 の整数、 t は 2 又は 3 である。)

【化 4】



(式中、 u は 1 ~ 200 の整数、 v は 1 ~ 50 の整数、 t は上記と同じである。)] で表される直鎖状ポリフルオロ化合物である請求項 1 又は 2 に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

請求項 4:

(A) 成分の直鎖状ポリフルオロ化合物のアルケニル基含有量が、0.002 ~ 0.3 mol / 100 g であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

請求項 5:

(B) 成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンが、1 分子中に 1 個以上の 1 価のパーフルオロアルキル基、1 価のパーフルオロオキシアルキル基、2 価のパーフルオロアルキレン基、又は 2 価のパーフルオロオキシアルキレン基を有するものであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

請求項 6:

(D) 成分の有機ケイ素化合物が、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アルコキシシリル基を 1 個以上有するオルガノシロキサン又はトリアルコキシシランであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

請求項 7:

(E) 成分の加水分解触媒が、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、有機錫化合物、又は有機アルミニウム化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

請求項 8:

(F) 成分のオルガノシロキサンが、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 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 個以上有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、種々の金属又はプラスチック基材に対して良好な接着性を有する硬化物を与える付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物は、(A) 直鎖状ポリフルオ

10

20

30

40

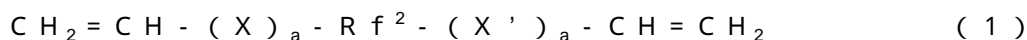
50

口化合物、(B) 含フッ素オルガノ水素シロキサン、(C) 白金族金属系触媒、(D) 有機ケイ素化合物、及び(E) 加水分解触媒を必須成分として含有するものである。

【0011】

[(A) 成分]

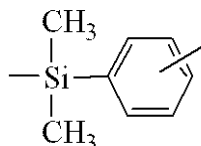
(A) 成分は、1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、且つ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状ポリフルオロ化合物であり、下記一般式(1)で表されるものが好ましい。



[式中、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ (Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(2))

10

【化5】

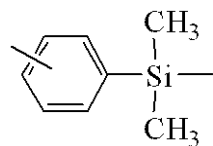


(2)

で示されるo, m又はp-ジメチルシリルフェニレン基、 R^1 は水素原子又は置換もしくは非置換の1価炭化水素基である。)で表される基、 X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{Y}'-$ (Y' は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(3))

【化6】

20



(3)

で示されるo, m又はp-ジメチルシリルフェニレン基、 R^1 は上記と同じ基である。)で表される基であり、 Rf^2 は2価のパーフルオロポリエーテル基であり、aは独立に0又は1である。]

【0012】

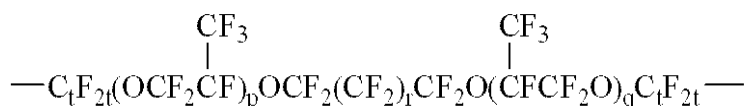
ここで、 R^1 としては、水素原子以外の場合、炭素数1~12、特に1~10の1価炭化水素基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラール基、又はこれらの基の水素原子の一部もしくは全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した置換1価炭化水素基などが挙げられる。

30

【0013】

上記一般式(1)の Rf^2 は2価のパーフルオロポリエーテル構造であり、下記一般式(4)又は(5)で表される基が好ましい。

【化7】

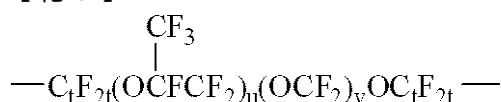


(4)

40

(式中、p及びqはそれぞれ1~150の整数であって、且つpとqの和は2~200である。また、rは0~6の整数、tは2又は3である。)

【化8】



(5)

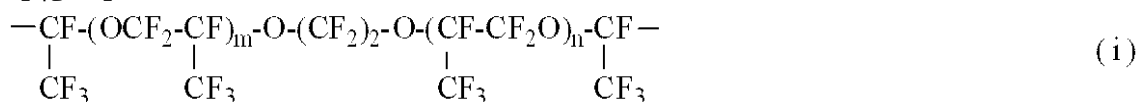
50

(式中、u は 1 ~ 200 の整数、v は 1 ~ 50 の整数、t は上記と同じである。)

【0014】

R^{f2}基の好ましい例としては、例えば、下記式(i) ~ (iii)で示されるものが挙げられる。中でも下記式(i)で示されるものが好ましい。

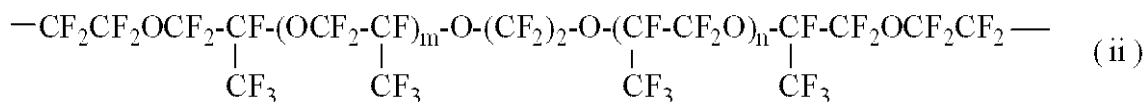
【化9】



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

10

【化10】



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

【化11】



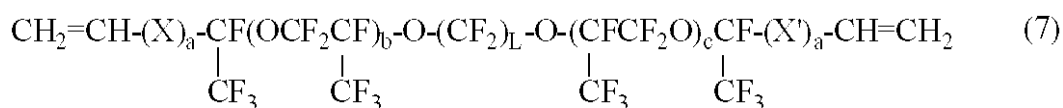
20

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

【0015】

(A)成分の好ましい例として、下記一般式(7)で表される化合物が挙げられる。

【化12】



[式中、X は -CH₂-、-CH₂O-、-CH₂OCH₂- 又は -Y-NR¹-CO- (Y は -CH₂- 又は下記構造式(2))

30

【化13】



で示される o, m 又は p - ジメチルシリルフェニレン基、R¹ は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基)で表される基、X' は -CH₂-、-OCH₂-、-CH₂OCH₂- 又は -CO-NR¹-Y' - (Y' は -CH₂- 又は下記構造式(3))

40

【化14】



で示される o, m 又は p - ジメチルシリルフェニレン基、R¹ は上記と同じである)で表される基であり、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 0 ~ 200 の整数である。]

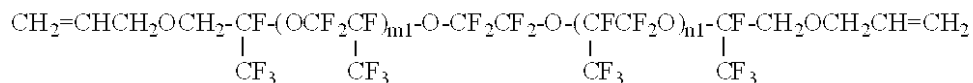
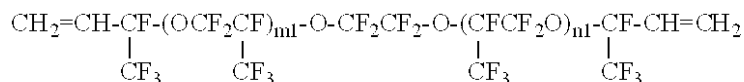
【0016】

50

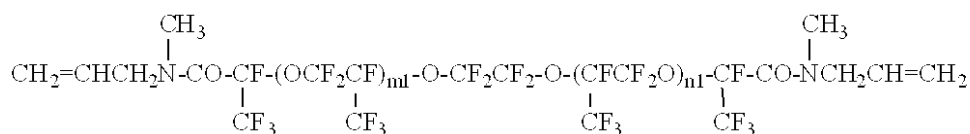
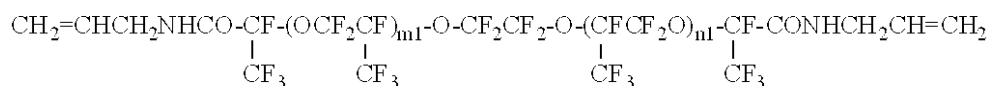
上記一般式(7)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物の具体例としては、下記式で表されるものが挙げられる。

【0017】

【化15】



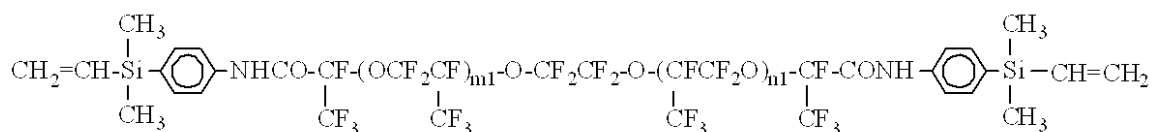
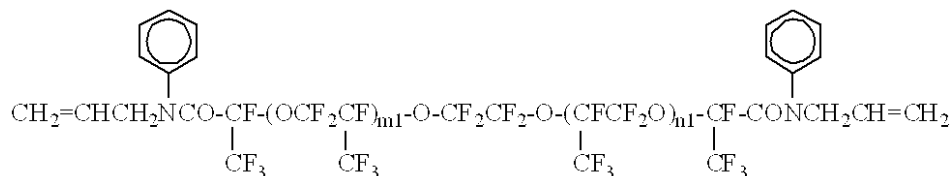
10



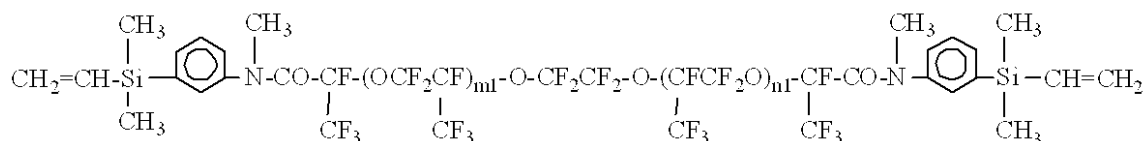
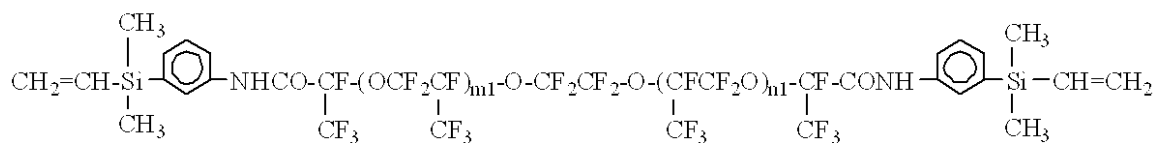
20

【0018】

【化16】



30



40

(式中、 $m1$ 及び $n1$ はそれぞれ $0 \sim 200$ 、 $m1 + n1 = 6 \sim 200$ を満足する整数を示す。)

【0019】

このような直鎖状ポリフルオロ化合物のアルケニル基含有量は、 $0.002 \sim 0.3 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ であることが好ましい。アルケニル基含有量が $0.002 \text{ mol} / 100$

50

g 未満の場合、架橋度合いが不十分になって硬化不具合が生じる可能性があり、0.3 mol / 100 g 超過の場合、本発明の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物から得られる硬化物の、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。

また、直鎖状ポリフルオロ化合物の粘度(23)は、JIS K 6249に準拠した粘度測定で、5 ~ 100, 000 mPa・s、より好ましくは500 ~ 50, 000 mPa・s、更に好ましくは1, 000 ~ 20, 000 mPa・sの範囲内にあることが、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。

10

なお、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で使用することができる。

【0020】

[(B)成分]

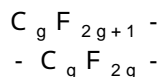
(B)成分は、1分子中にケイ素原子に直結した水素原子を2個以上有し、且つアルコキシ基及びエポキシ基を有さない含フッ素オルガノ水素シロキサンである。

このような(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のであり、また、(A)成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性等の観点から、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基又は2価の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。

20

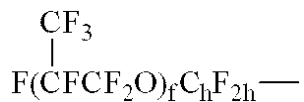
【0021】

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。



(式中、gは1 ~ 20、好ましくは2 ~ 10の整数である。)

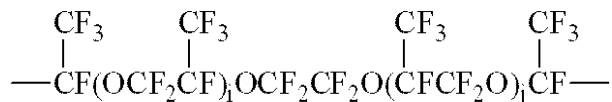
【化17】



30

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

【化18】



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

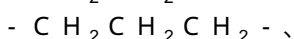
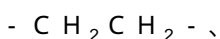
40



(式中、r及びsはそれぞれ1 ~ 50の整数である。)

【0022】

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、あるいはこれらの基にエーテル結合酸素原子、アミド結合、カルボニル結合等を介在させたものであってもよく、例えば、



50

- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{Ph})-\text{CO}-$ (但し、Phはフェニル基である。)、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$

等の炭素数 2 ~ 12 のものが挙げられる。

【0023】

また、この (B) 成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける 1 価又は 2 価の含フッ素置換基、即ち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含有する有機基以外のケイ素原子に結合した 1 価の置換基としては、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、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、ナフチ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及びこれらの基の水素原子の少なくとも一部が塩素原子、シアノ基等で置換された、例えば、クロロメチル基、クロロプロピル基、シアノエチル基等の炭素数 1 ~ 20 の置換又は非置換の炭化水素基が挙げられる。

【0024】

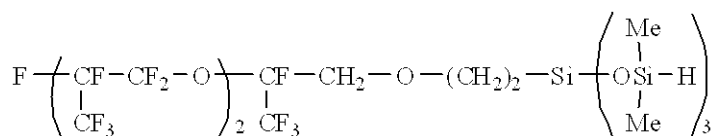
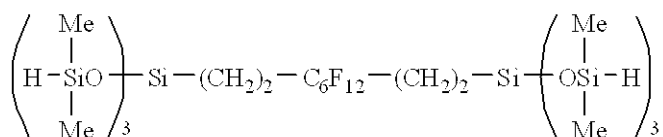
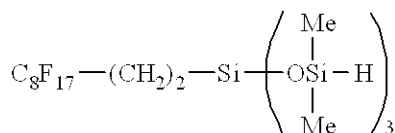
(B) 成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンとしては、環状、鎖状、三次元網状及びそれらの組み合わせのいずれでもよい。この含フッ素オルガノハイドロジェンポリシロキサンのケイ素原子数は、特に制限されるものではないが、通常 2 ~ 60、好ましくは 3 ~ 30 程度である。

【0025】

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 種以上を併用してもよい。下記式において、Me はメチル基を示す。

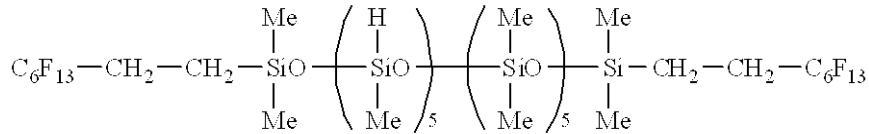
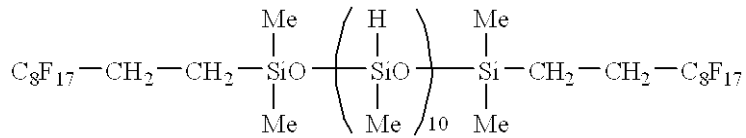
【0026】

【化 19】

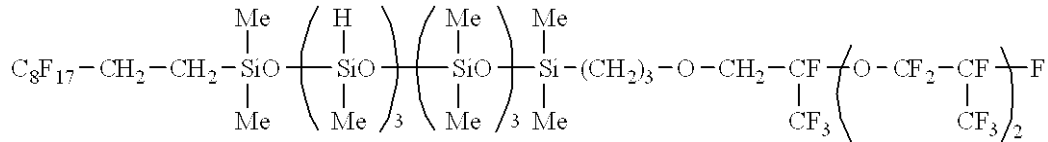


【0027】

【化 2 0】

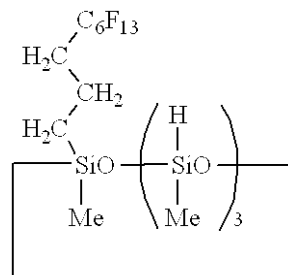
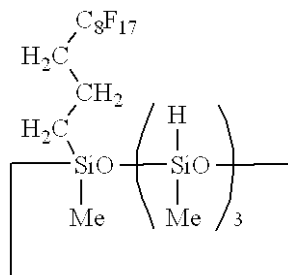


10

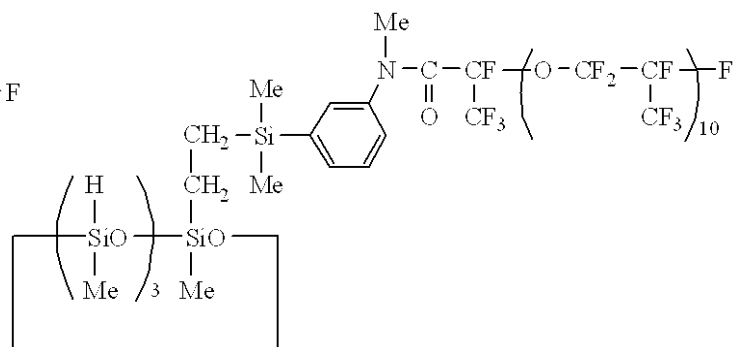
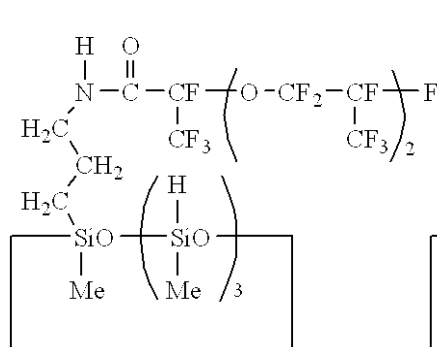


【 0 0 2 8】

【化 2 1】



20



30

【 0 0 2 9】

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 モルに対して (B) 成分のヒドロシリル基、即ち SiH 基が 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。ヒドロシリル基 (SiH) が少なすぎると、架橋度合い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。

40

【 0 0 3 0】

[(C) 成分]

(C) 成分である白金族金属系触媒は、ヒドロシリル化反応触媒である。ヒドロシリル化反応触媒は、(A) 成分中のアルケニル基と、(B) 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、一般に貴金属又はその化合物であり、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。

50

【 0 0 3 1 】

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。白金又はその化合物以外の白金族金属系触媒として、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。

【 0 0 3 2 】

これらの触媒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) 成分の直鎖状ポリフルオロ化合物に相溶させて使用することが好まし
い。

10

【 0 0 3 3 】

(C) 成分の配合量は、ヒドロシリル化反応触媒として有効量でよいが、所望の硬化速
度に応じて適宜増減することができる。通常、(A) 成分 100 質量部に対して 0.1 ~
500 ppm (白金族金属原子換算) の配合が好ましい。

【 0 0 3 4 】

〔 (D) 成分 〕

(D) 成分は、1 分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基を 1 個以上有する有機ケ
イ素化合物であり、組成物に自己接着性を与える接着付与剤である。

20

(D) 成分としては、特に、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
合したアルコキシシリル基を 1 個以上有するオルガノシロキサンやトリアルコキシシラン
が好ましい。

これら (D) 成分は単独で用いても良いし、2 種類以上を併用してもよい。

上記 (D) 成分は、(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 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 個以上有して
もよい。

また、上記 (D) 成分は、(A) 成分との付加反応性の観点から、1 分子中にケイ素原
子に直結した水素原子を 1 個以上有してもよい。

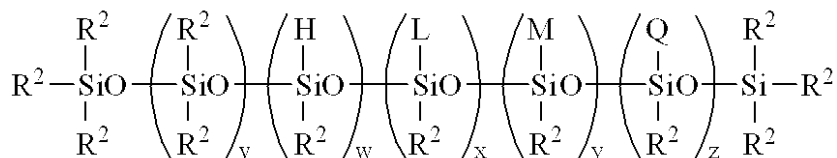
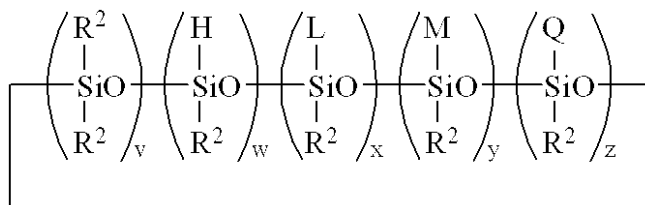
30

上記 (D) 成分として用いられるオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、環状、鎖状
、分岐状及びそれらの組み合わせのいずれでもよい。

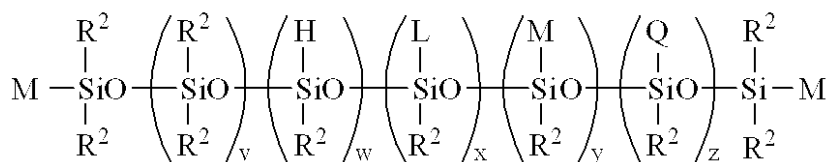
【 0 0 3 5 】

上記 (D) 成分のオルガノシロキサンとしては、下記一般式で表されるものを用いるこ
とができる。

【化 2 2】



10



20

(上記一般式中、 R^2 はハロゲン置換又は非置換の1価炭化水素基であり、L、M、Qは下記に示す。 v は0 v 50、より好ましくは0 v 20の整数であり、 w は0 w 50、より好ましくは0 w 20の整数であり、 x は1 x 50、より好ましくは1 x 20の整数であり、 y は0 y 50、より好ましくは0 y 20の整数であり、 z は0 z 50、より好ましくは0 z 20の整数である。また $v + w + x + y + z$ はGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量500 ~ 20,000を満たすような整数である。)

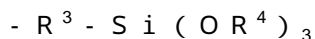
【0036】

R^2 のハロゲン置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1 ~ 10、特に1 ~ 8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、この中で特にメチル基が好ましい。

30

【0037】

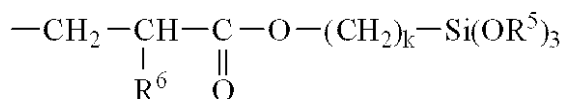
Lは炭素原子又は炭素原子と酸素原子を介してケイ素原子に結合したアルコキシシリル基であり、具体的には下記の基を挙げることができる。



(式中、 R^3 は炭素数1 ~ 10、特に1 ~ 4の2価炭化水素基、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基等のアルキレン基であり、 R^4 は炭素数1 ~ 8、特に1 ~ 4の1価炭化水素基、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基等のアルキル基である。)

40

【化 2 3】

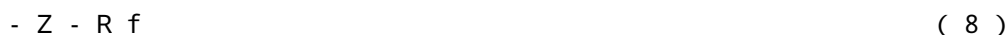


(式中、 R^5 は炭素数1 ~ 8、特に1 ~ 4の1価炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基等のアルキル基であり、 R^6 は水素原子又はメチル基であり、 k は2 ~ 10の整数である。)

50

【 0 0 3 8 】

Mは下記一般式(8)で表される基である。



[式(8)中、Zは $-(CH_2)_h-$ 、又は $-(CH_2)_i-X''-$ (X'' は $-OCH_2-$ 、又は $-Y''-NR'-CO-$ (Y'' は $-CH_2-$ 又は下記構造式(9))

【化24】



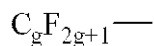
10

で示されるo,m又はp-ジメチルシリルフェニレン基であり、 R' は水素原子、置換もしくは非置換の好ましくは炭素数1~12、特に1~10の1価炭化水素基である。)で表される基であり、h及びiは1~10、好ましくは1~5の整数である。]

【 0 0 3 9 】

また、上記一般式(8)中の R^f は1価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示す。1価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の例としては、(B)成分の1価のフッ素含有基として挙げたものと同様の基が例示され、具体的には下記一般式で表されるもの等を挙げることができる。

【化25】



20

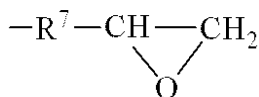


(式中、gは1~20、好ましくは2~10の整数である。またfは2~200、好ましくは2~100の整数であり、hは1~3の整数である。)

【 0 0 4 0 】

Q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であり、具体的には下記の基を挙げることができる。

【化26】



30

(式中、 R^7 は酸素原子が介在してもよい炭素数1~10、特に1~5の2価炭化水素基で、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基等のアルキレン基である。)

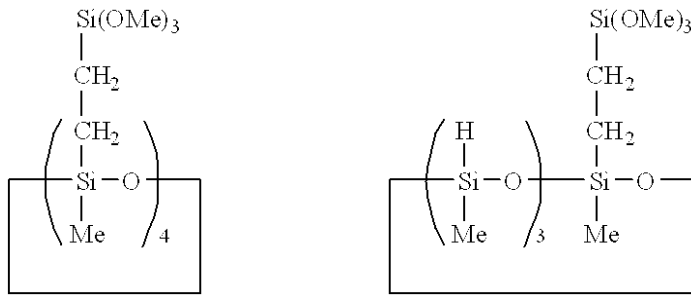
40

【 0 0 4 1 】

(D)成分のオルガノシロキサンとしては、具体的には下記構造式で示されるものが例示される。なお、下記式において、Meはメチル基を示す。

【 0 0 4 2 】

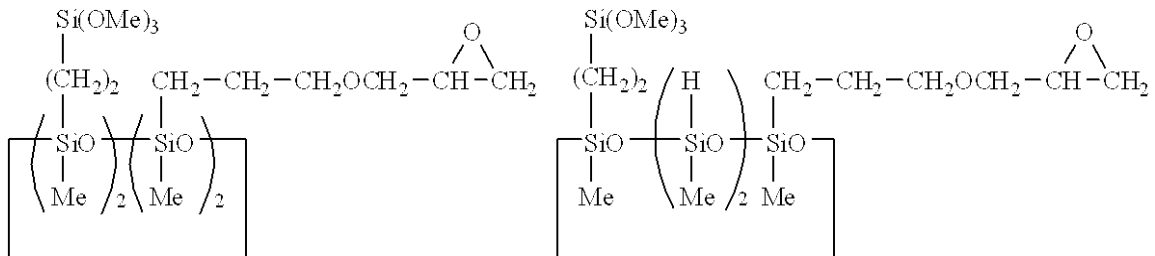
【化 2 7】



【 0 0 4 3】

10

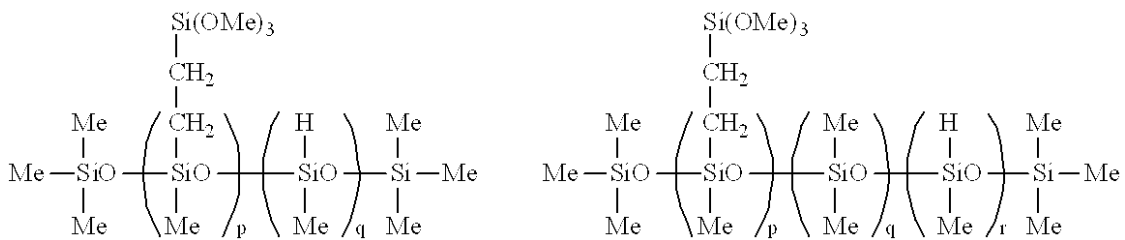
【化 2 8】



【 0 0 4 4】

【化 2 9】

20

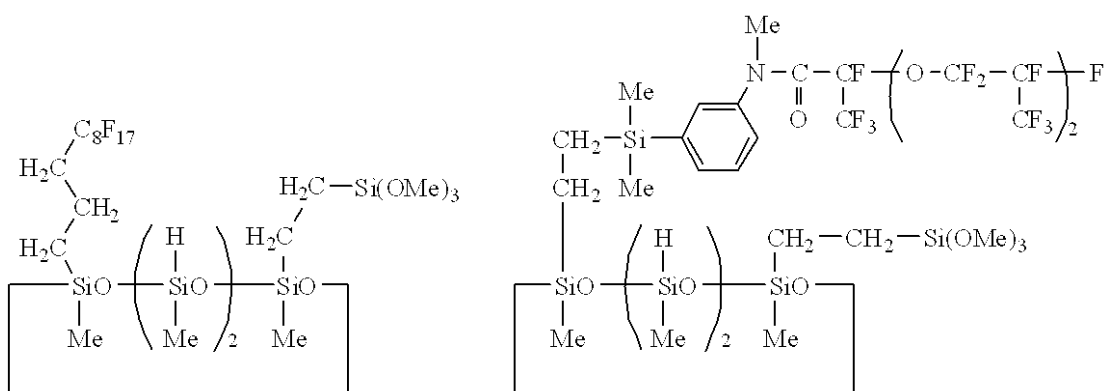


(p、q 及び r は 0 以上の整数である。)

【 0 0 4 5】

30

【化 3 0】



40

【 0 0 4 6】

キシド、チタンテトラアセチルアセトネート等の有機チタン化合物、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等の有機ジルコニウム化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫アセチルアセトネート等の有機錫化合物、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物、他の酸性触媒、塩基性触媒等が挙げられ、組成物の付加硬化性を阻害しない限り特に限定されないが、中でも、本発明の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物の保存安定性の観点から、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、有機錫化合物又は有機アルミニウム化合物が好ましい。これら加水分解触媒は、単独で使用されても良いし、2種類以上を併用しても良い。

10

【0052】

(E)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.001~5質量部、より好ましくは0.01~1質量部である。0.001質量部未満の場合は、十分な触媒効果が得られず、また5質量部を超えると、(D)成分がゲル状に硬化してしまったり、組成物の流動性が悪くなるため好ましくない。

【0053】

[(F)成分]

このような付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。

20

特に、接着付与剤の役割で(F)成分として、1分子中に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を1個以上有し、且つアルコキシ基を有さないオルガノシロキサンを添加することが好ましい。

【0054】

更に、(F)成分としては、(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、ケイ素原子に結合した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個以上有するものがより好ましい。

また、上記(F)成分は、(A)成分との付加反応性の観点から、1分子中にケイ素原子に直結した水素原子を1個以上有してもよい。

30

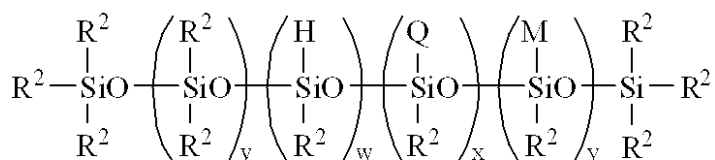
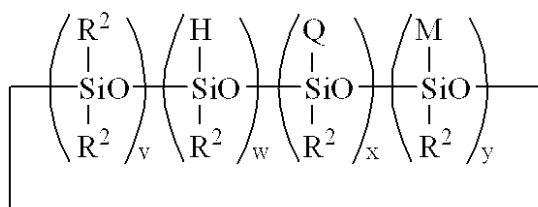
【0055】

上記(F)成分のオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、上記(D)成分として用いられるオルガノシロキサンと同様であり、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い。

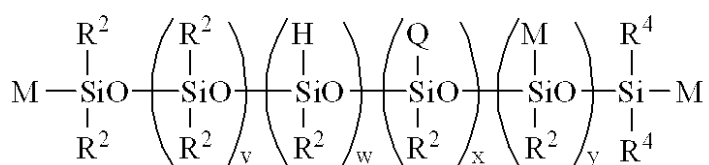
【0056】

上記(F)成分のオルガノシロキサンとしては、下記一般式で表されるものを用いることができる。

【化 3 3】



10



20

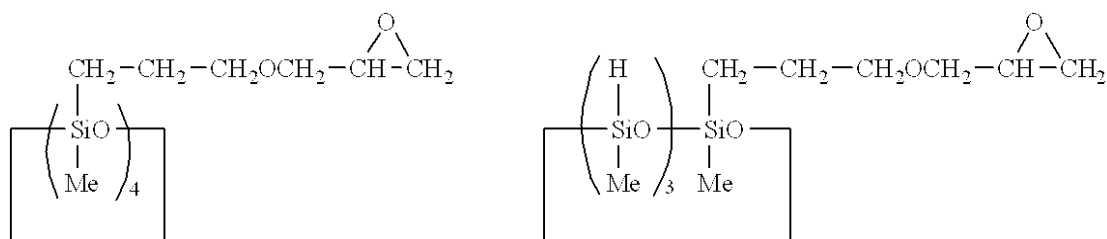
(式中、 R^2 、 R^4 、 M 、 Q 、 v 、 w 、 x 、 y は上記(D)成分のオルガノシロキサンで説明したものと同様である。)

【0057】

(F)成分として用いられるオルガノシロキサンとしては、具体的には下記構造式で示されるものが例示される。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。

【0058】

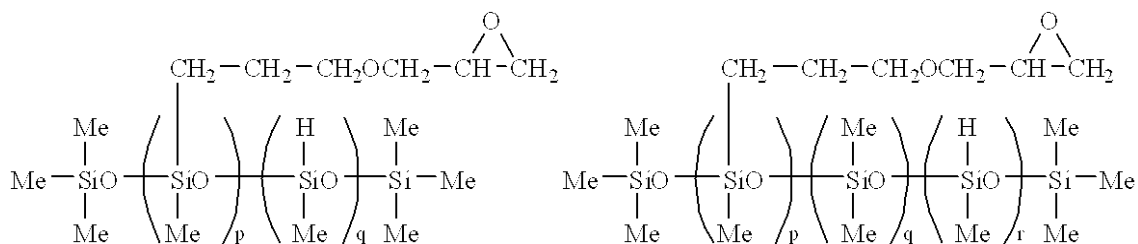
【化 3 4】



30

【0059】

【化 3 5】



40

(p 、 q 及び r は0以上の整数である。)

【0060】

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_8\text{F}_{17} \\
 | \\
 \text{H}_2\text{C} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{H}_2\text{C} \\
 | \\
 \text{SiO} - \left(\text{SiO} \right)_3 \\
 | \quad | \\
 \text{Me} \quad \text{Me}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CF} - \left(\text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF} \right)_2 - \text{F} \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{SiO} - \left(\text{SiO} \right)_2 - \left(\text{SiO} \right) \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{H}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{SiO} - \left(\text{SiO} \right) \\
 | \quad | \\
 \text{Me} \quad \text{Me}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{N} - \text{C} - \text{CF} - \left(\text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF} \right)_2 \text{F} \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{CF}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SiO} - \left(\text{Si} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{SiO} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right)_2 - \text{SiO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OCH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$$

【 0 0 6 1 】

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Me} \\ | \\ \text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiO}-\left(\text{CH}_2-\text{SiO}-\right)_p-\left(\text{H}-\text{SiO}-\right)_q-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{F}_{17} \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{Me} \end{array}$$
$$\text{F} \left(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O} \right)_2 \text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \text{Si} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2 \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right) \left(\text{O}-\text{Si} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ (\text{CH}_2)_2 \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right) \right)_p \left(\text{O}-\text{Si} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right) \right)_q \left(\text{O}-\text{Si} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right) \right)_r \text{O}-\text{Si} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_3) \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right) \text{O}-\text{Si} \left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{Me} \end{array} \right) \text{O}-\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3) \left(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) \right)_2 \text{F}$$

40

上記（F）成分の配合量は、（A）成分１００質量部に対して０．０１～１０質量部が好ましく、より好ましくは０．１～５質量部である。０．０１質量部未満の場合は、十分な接着性が得られず、また１０質量部を超えると組成物の流動性が悪くなり、得られる硬化物の物理的強度が低下する。

「その他の成分」

50

できる。これらの添加剤の配合量は、本発明の目的を損なわない範囲、並びに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。

【 0 0 6 4 】

可塑剤、粘度調節剤、可撓性付与剤としては、下記一般式 (1 0) 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 (1 1)、(1 2) 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。



[式中、X'、a は上記式 (1) で説明したものと同様であり、Rf³ は下記一般式 (1 3) で表される基である。

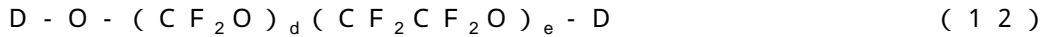
【化 3 8 】



(式中、t は 2 又は 3 であり、w は 1 以上の整数、且つ上記 (A) 成分の Rf² 基に関する p、q 及び r の和、並びに u 及び v の和のいずれの和よりも小さい。)



(式中、D は式：C_sF_{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、且つ、前記 (A) 成分の Rf² 基に関する p、q 及び r の和、並びに u 及び v の和のいずれの和よりも小さい。)



(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、且つ d と e の和は、前記 (A) 成分の Rf² 基に関する p、q 及び r の和、並びに u 及び v の和以下である。)

【 0 0 6 5 】

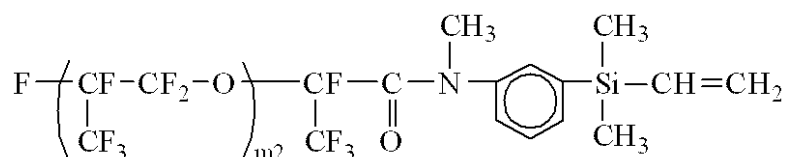
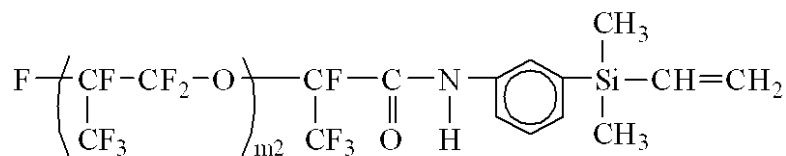
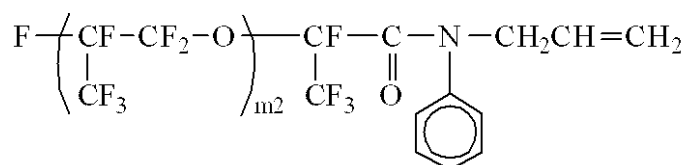
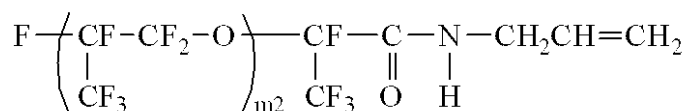
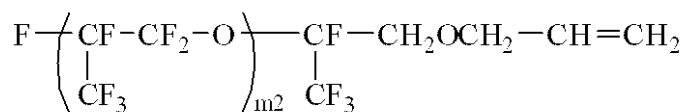
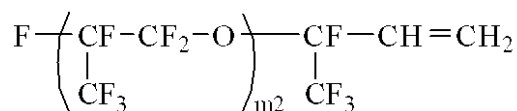
上記一般式 (1 0) で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物の具体例としては、例えば下記のもの挙げられる (なお、下記 m 2 は上記要件を満足するものである) 。

【 0 0 6 6 】

10

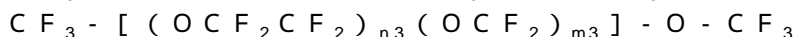
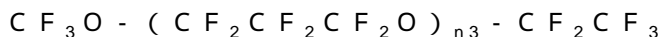
20

【化 3 9】



【0067】

上記一般式(11)、(12)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n3又はn3とm3の和は上記要件を満足するものである。)。



(m3+n3=2~201、m3=1~200、n3=1~200)

【0068】

上記一般式(10)~(12)のポリフルオロ化合物の配合量は、本組成物中の(A)成分100質量部に対して1~200質量部が好ましく、より好ましくは1~150質量部である。また、粘度(23)は、(A)成分と同様に、5~100,000mPa・sの範囲であることが望ましい。

【0069】

無機質充填剤として、例えばヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、石英粉末、熔融石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の補強性又は準補強性充填剤((A)成分100質量部に対して0.1~50質量部、特に1~25質量部の配合量とすることが好ましい。)、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、炭化ケイ素、金属粉末等の熱伝導性付与剤等を添加することができる。

【0070】

10

20

30

40

50

ヒドロシリル化反応触媒の制御剤の例としては、1 - エチニル - 1 - ヒドロキシシクロヘキサン、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。

【0071】

また、カルボン酸無水物やピロメリット酸テトラアリルエステル等の接着促進剤を添加することができる。

10

【0072】

このような付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物の構成に関しては、用途に応じて上記 (A) ~ (E) 成分や (F) 成分及びその他の任意成分全てを 1 つの組成物として取り扱う、いわゆる 1 液タイプとして構成してもよいし、あるいは、2 液タイプとし、使用時に両者を混合するようにしてもよい。

【0073】

このような付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物の硬化条件は、20 以上 200 未満の範囲であれば特に制限されないが、50 以上 180 未満が好ましい。

また、その場合の硬化時間は架橋反応及び基材との接着反応が完了する時間を適宜選択すればよいが、一般的には 5 分 ~ 24 時間が好ましく、より好ましくは 10 分 ~ 12 時間である。

20

【0074】

このようにして得られる付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物は、金属及びプラスチック基材に対して、良好な接着性を有する硬化物を与えることから、特に電気電子部品周辺や車載用部品周辺用途の接着剤として有用である。

【0075】

なお、本発明の付加硬化型フルオロポリエーテル系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 (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上記溶剤を使用することが好ましい。

30

【0076】

なお、本発明の付加硬化型フルオロポリエーテル系接着剤組成物から得られる硬化物を各種基材に接着させる場合、各種プライマーを併用することもできる。

【実施例】

【0077】

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質量部を示し、Me はメチル基を示す。また、粘度は 23 における測定値を示す (JIS K6249 に準拠)。

40

【0078】

[実施例 1]

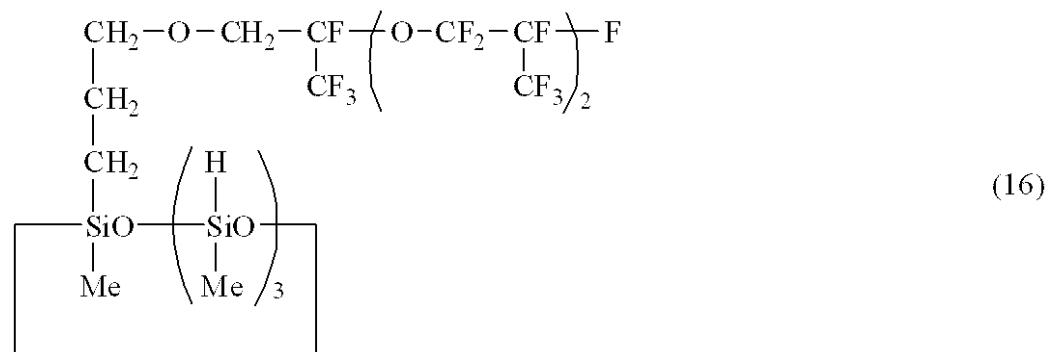
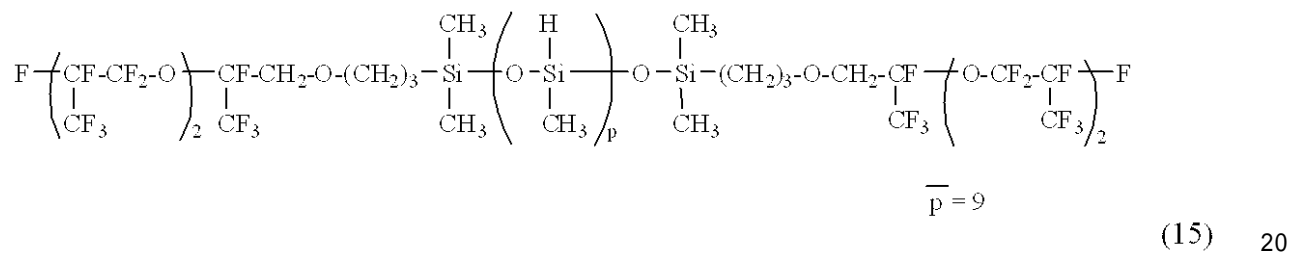
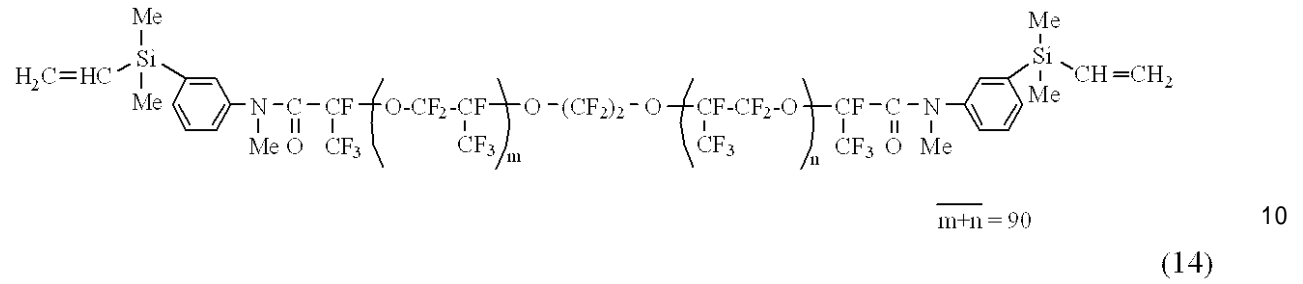
下記式 (14) で示されるポリマー (粘度 10 , 000 mPa · s、ビニル基量 0 . 0119 モル / 100 g) 100 部に疎水化处理されたヒュームドシリカ R - 976 (日本アエロジル社製商品名、BET 比表面積 250 m² / g) 4 . 0 部、下記式 (15) で示される含フッ素オルガノ水素シロキサン (SiH 基量 0 . 00668 モル / g) 1 . 24 部、下記式 (16) で示される含フッ素オルガノ水素シロキサン (SiH 基量 0 . 00394 モル / g) 1 . 81 部、白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液 (白金濃度 0 . 5 質量 %) 0 . 20 部、下記式 (17) で示される有機ケイ素化合物 1 . 5 部、下記式 (18) で示される有機ケイ素化合物 0 . 20 部、下記式 (19) で示さ

50

れる加水分解触媒 0.07 部を順次添加し均一になるように混合した。その後、脱泡操作を行うことにより組成物を調製した。

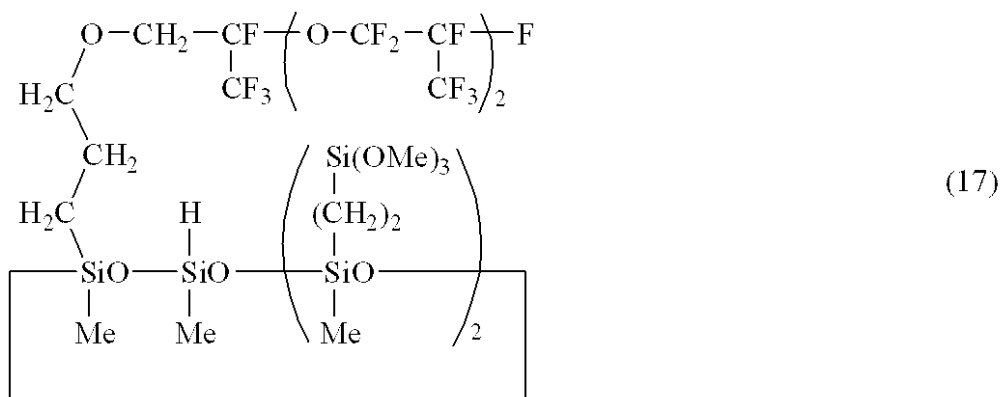
【 0 0 7 9 】

【 化 4 0 】

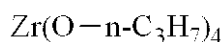


【 0 0 8 0 】

【化 4 1】



10



(19)

20

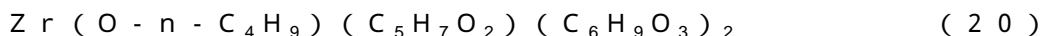
【 0 0 8 1 】

次に、各種被着体〔アルミニウム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂、ポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂〕の100mm×25mmのテストパネルをそれぞれの端部が10mmずつ重複するように、厚さ1mmの上記実施例1で得られた組成物の層をはさんで重ね合わせ、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、これらの試料について引張剪断接着試験（引張速度50mm/分）を行い、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表1に示す。

【 0 0 8 2 】

〔実施例2〕

上記実施例1において、上記式（19）で示される加水分解触媒の代わりに、下記式（20）で示される加水分解触媒0.07部を配合する以外は実施例1と同様の方法で組成物を調製し、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表1に示す。



【 0 0 8 3 】

〔実施例3〕

上記実施例1において、上記式（19）で示される加水分解触媒の代わりに、下記式（21）で示される加水分解触媒0.07部を配合する以外は実施例1と同様の方法で組成物を調製し、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表1に示す。



【 0 0 8 4 】

〔実施例4〕

上記実施例1において、上記式（19）で示される加水分解触媒の代わりに、下記式（22）で示される加水分解触媒0.07部を配合する以外は実施例1と同様の方法で組成物を調製し、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表1に示す。



【 0 0 8 5 】

〔実施例5〕

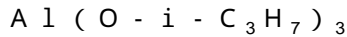
上記実施例1において、上記式（19）で示される加水分解触媒の代わりに、下記式（23）で示される加水分解触媒0.07部を配合する以外は実施例1と同様の方法で組成

30

40

50

物を調製し、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表 1 に示す。



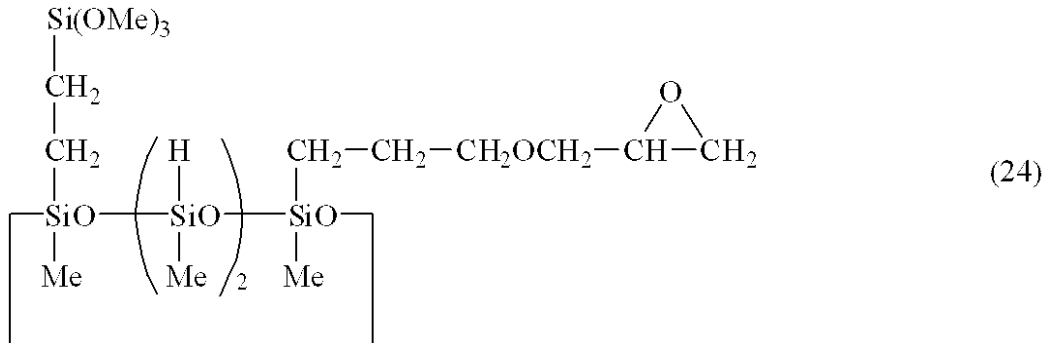
(23)

【0086】

[実施例 6]

上記実施例 1 において、上記式 (18) で示される有機ケイ素化合物の代わりに、下記式 (24) で示される有機ケイ素化合物 0.5 部を配合する以外は実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表 1 に示す。

【化 4 2】

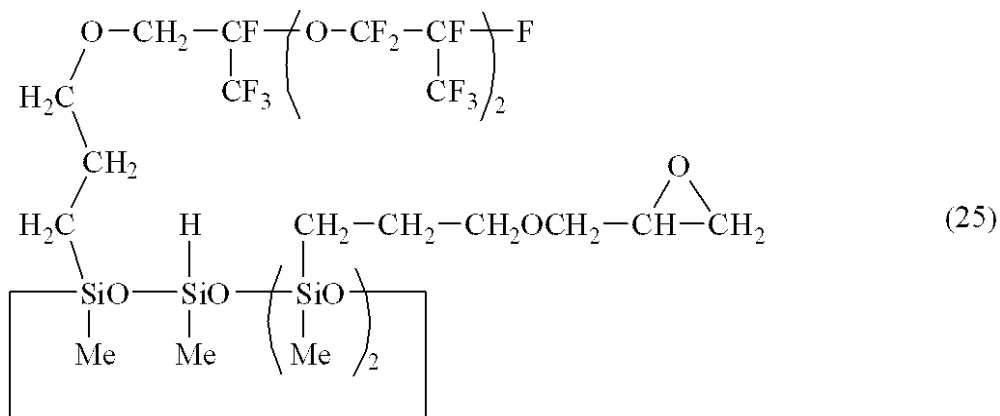


【0087】

[実施例 7]

上記実施例 1 において、下記式 (25) で示されるオルガノシロキサン 1.5 部を追加する以外は実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表 1 に示す。

【化 4 3】



【0088】

[比較例 1]

上記実施例 1 の配合において、上記式 (19) で示される加水分解触媒を配合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、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表 2 に示す。

【0089】

[比較例 2]

上記実施例 1 の配合において、上記式 (17) 及び (18) で示される有機ケイ素化合物の代わりに、上記式 (25) で示される有機ケイ素化合物 1.5 部配合すること以外は実施例 1 と同様の方法で組成物を調製し、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表 2 に示す。

【0090】

[比較例 3]

上記実施例 7 の配合において、上記式 (19) で示される加水分解触媒を配合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、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊

10

20

30

40

50

率を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 1 】

【表 1】

剪断接着力 ／MPa	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
アルミニウム	1. 2 (100)	1. 1 (90)	1. 1 (100)	0. 9 (90)	1. 1 (100)	1. 1 (100)	1. 2 (100)
PBT	0. 6 (100)	0. 5 (100)	0. 5 (100)	0. 5 (100)	0. 5 (100)	0. 6 (100)	0. 7 (100)
PPS	0. 6 (60)	0. 6 (60)	0. 6 (50)	0. 6 (50)	0. 6 (50)	0. 6 (60)	1. 0 (100)

10

剪断接着力の () 内は凝集破壊率(面積%)を示す。

【 0 0 9 2 】

【表 2】

剪断接着力 ／MPa	比較例		
	1	2	3
アルミニウム	0. 5 (40)	0. 4 (40)	0. 6 (50)
PBT	0. 4 (70)	0. 5 (80)	0. 5 (90)
PPS	0. 2 (0)	0. 6 (50)	0. 6 (50)

20

剪断接着力の () 内は凝集破壊率(面積%)を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 J 163/00 (2006.01) C 0 9 J 163/00
C 0 9 J 183/08 (2006.01) C 0 9 J 183/08

(72)発明者 塩野 巳喜男
群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 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 吉 澤 英一

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 8 1 6 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 0 2 1 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 9 1 1 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 5 6 5 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 0 9 1 8 9 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 4 8 4 1 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 J 1 7 1 / 0 0
C 0 9 J 1 1 / 0 2
C 0 9 J 1 1 / 0 6
C 0 9 J 1 6 3 / 0 0
C 0 9 J 1 8 3 / 0 5
C 0 9 J 1 8 3 / 0 6
C 0 9 J 1 8 3 / 0 8