

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5568314号  
(P5568314)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int. Cl. F 1  
**C09J 183/08 (2006.01)** C09J 183/08  
**C08G 77/14 (2006.01)** C08G 77/14  
**C08G 77/26 (2006.01)** C08G 77/26  
**C08G 77/24 (2006.01)** C08G 77/24

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2009-554279 (P2009-554279)  
 (86) (22) 出願日 平成21年2月12日(2009.2.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/052272  
 (87) 国際公開番号 W02009/104505  
 (87) 国際公開日 平成21年8月27日(2009.8.27)  
 審査請求日 平成23年11月9日(2011.11.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2008-37425 (P2008-37425)  
 (32) 優先日 平成20年2月19日(2008.2.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000102980  
 リンテック株式会社  
 東京都板橋区本町23番23号  
 (74) 代理人 100108419  
 弁理士 大石 治仁  
 (72) 発明者 櫻尾 幹広  
 東京都板橋区本町23-23 リンテック  
 株式会社内  
 (72) 発明者 玉田 高  
 東京都板橋区本町23-23 リンテック  
 株式会社内  
 審査官 松原 宜史

最終頁に続く

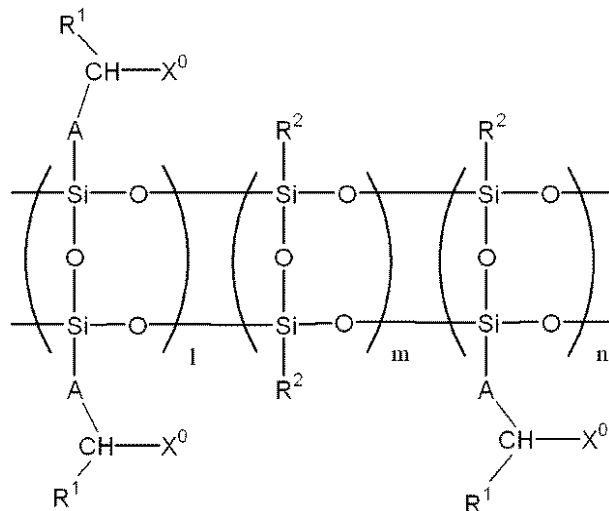
(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン化合物を主成分とする接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に、式(1)

【化1】



(I)

10

〔式中、Aは炭素数1～10のアルキレン基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、X<sup>0</sup>は、ハロゲン原子、式：OGで表される基(式中、Gは、式：

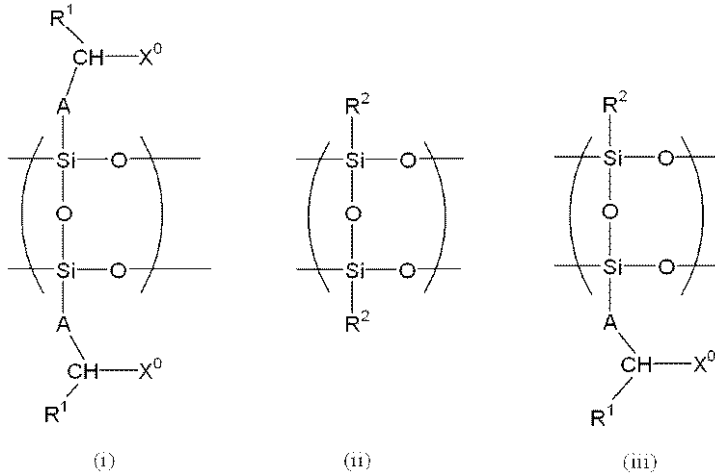
20

- C(=O)R<sup>5</sup> (R<sup>5</sup>は、炭素数1～6のアルキル基；又は、アルキル基、ハロゲン原子及びアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)で表される基を表す。)、またはシアノ基を表す。

R<sup>2</sup>は、アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、または、炭素数1～20のアルキル基を表し、

1、m、nはそれぞれ独立して、0又は任意の自然数を表す。ただし、1およびnがともに0である場合を除く。また、A同士、X<sup>0</sup>同士、R<sup>1</sup>同士およびR<sup>2</sup>同士は、互いに同一であっても相異なってもよく、1、mおよびnがそれぞれ2以上のとき、下記(i)、(ii)および(iii)

【化2】



10

20

で表される繰り返し単位同士は、互いに同一であっても、相異なってもよい。]

で表される繰り返し単位を有するラダー型構造を有し、かつ、触媒の存在下、式： $X^0 - CH(R^1) - A - Si(OR^3)_p(X^1)_{3-p}$  (式中、X<sup>0</sup>、R<sup>1</sup>およびAは前記と同じ意味を表し、R<sup>3</sup>は炭素数1～6のアルキル基を表し、X<sup>1</sup>はハロゲン原子を表し、pは0～3のいずれかの整数を表す。)で表されるシラン化合物(1)と、式： $R^2 Si(OR^4)_q(X^2)_{3-q}$  (式中、R<sup>2</sup>は前記と同じ意味を表し、R<sup>4</sup>は炭素数1～6のアルキル基を表し、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を表し、qは0～3のいずれかの整数を表す。)で表されるシラン化合物(2)を、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)のモル比で、[シラン化合物(1)]:[シラン化合物(2)]=10:90～100:0の割合で反応させて得られたものであるポリシルセスキオキサン化合物を、接着剤全体に対し70重量%以上含有する接着剤。

30

【請求項2】

触媒の存在下、式： $X^0 - CH(R^1) - A - Si(OR^3)_p(X^1)_{3-p}$  {式中、Aは炭素数1～10のアルキレン基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、X<sup>0</sup>は、ハロゲン原子、式： $OG$ で表される基〔式中、Gは、式： $-C(=O)R^5$  (R<sup>5</sup>は、炭素数1～6のアルキル基；又は、アルキル基、ハロゲン原子及びアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)で表される基を表す。)、またはシアノ基を表す。R<sup>3</sup>は炭素数1～6のアルキル基を表し、X<sup>1</sup>はハロゲン原子を表し、pは0～3のいずれかの整数を表す。}で表されるシラン化合物(1)と、式： $R^2 Si(OR^4)_q(X^2)_{3-q}$  (式中、R<sup>2</sup>は、アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子からなる群から選ばれる置換基を有していてもよいフェニル基、または、炭素数1～20のアルキル基を表す。R<sup>4</sup>は炭素数1～6のアルキル基を表し、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を表し、qは0～3のいずれかの整数を表す。)で表されるシラン化合物(2)を、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)のモル比で、[シラン化合物(1)]:[シラン化合物(2)]=5:95～100:0の割合で反応させて得られたポリオルガノシロキサン化合物を、接着剤全体に対し70重量%以上含有する接着剤。

40

50

## 【請求項 3】

前記 X<sup>0</sup> が塩素原子、アセトキシ基、またはシアノ基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の接着剤。

## 【請求項 4】

硬化剤を含まないことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着剤。

## 【請求項 5】

酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、希釈剤、シランカップリング剤、酸無水物、芳香族アミンおよびフェノール樹脂から選ばれる他の成分を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着剤。

## 【請求項 6】

接着する材料が、ガラス、セラミックス、金属および合成樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の接着剤。

10

## 【請求項 7】

前記金属が、銅、アルミニウム、金、白金およびこれらの金属の合金からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項 6 に記載の接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、金属や合成樹脂等を強固に接着する、ある種のポリオルガノシロキサン化合物を主成分とする接着剤に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、絶縁性基材の表面に導体回路が形成されたプリント配線板が、電子部品や半導体素子に広く用いられている。近年においては、電子機器の小型化、高機能化の要求に伴い、プリント配線板に対しては、導体回路のさらなる微細化、高密度化が要望されている。

## 【0003】

このような要望に応えるべく、高精細プリント配線板の製造方法として、セミアディティブ法と呼ばれる方法が提案されている。この方法は、合成樹脂製の絶縁基板の表面に無電解銅めっきを行い、無電解めっきにより形成された銅箔層をエッチング除去して回路パターンを形成するものであり、微細な回路パターンを精度良く形成することが可能であるとされる。

30

## 【0004】

しかしながら、セミアディティブ法においては、次のような問題があった。すなわち、絶縁基板と回路パターンとの間に無電解めっきによる銅箔層が存在するが、この層は本質的には絶縁基板に対する接着性を有さない。そのため、絶縁基板表面の凹凸が比較的大きい場合には、回路パターンと絶縁基板間の接着は銅箔層のアンカー効果により良好に保たれるものの、絶縁基板として表面平滑なものを用いた場合、接着性が不十分であり、形成された導体回路の基板に対する接着強度が十分ではなかった。

## 【0005】

そこで、導体回路の接着強度を向上させる目的で、絶縁基板の表面を粗面化する方法が提案されている（特許文献 1 等）。この方法は絶縁基板表面に微細な凹凸を形成するものであるともいえる。

40

しかしながら、この方法によりより精細な回路パターンを形成する場合には、高密度の極細回路線が、絶縁基板表面の凹凸の影響を受け、微細で高密度な導体回路を形成することが困難な場合があった。

## 【0006】

上述のように、近年においては、プリント配線板に形成する回路の微細化、高密度化が要望されており、平滑性を有する絶縁基板を用いる場合においても、接着性が低下しない回路形成技術が切望されている。

## 【0007】

50

本発明に関連して、ラダー型構造を有するポリオルガノシロキサン化合物は、硬度、耐熱性、耐候性等に優れた薄膜を形成する高分子として知られている（特許文献 2 ~ 5 等）。また、特許文献 6 には、水酸基を含有するポリオルガノシルセスキオキサン化合物、アルコール性水酸基を有するアクリル共重合体樹脂、及びポリイソシアナート化合物を含有する樹脂組成物は、金属、特にアルミニウムとの密着性に優れることが開示されている。

しかしながら、特許文献 2 ~ 6 には、ラダー型構造を有するポリオルガノシロキサン化合物が、金属や合成樹脂を強固に接着する接着剤となることは記載されていない。

【特許文献 1】特開 2003 - 49079 号公報

【特許文献 2】特開昭 58 - 59222 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 70321 号公報

【特許文献 4】特開平 8 - 92374 号公報

【特許文献 5】特開平 6 - 306173 号公報

【特許文献 6】特開平 10 - 87834 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、金属や合成樹脂等を強固に接着する、ある種のポリオルガノシロキサン化合物を主成分とする接着剤を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、3 - アセトキシプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、2 - シアノエチルトリメトキシシラン等の分子末端に特定の官能基を有するアルコキシシラン化合物を縮重合することによりポリオルガノシロキサン化合物を合成した。そして、このものの硬化物は、金属や合成樹脂等を強固に接着することを見出し、本発明を完成するに至った。

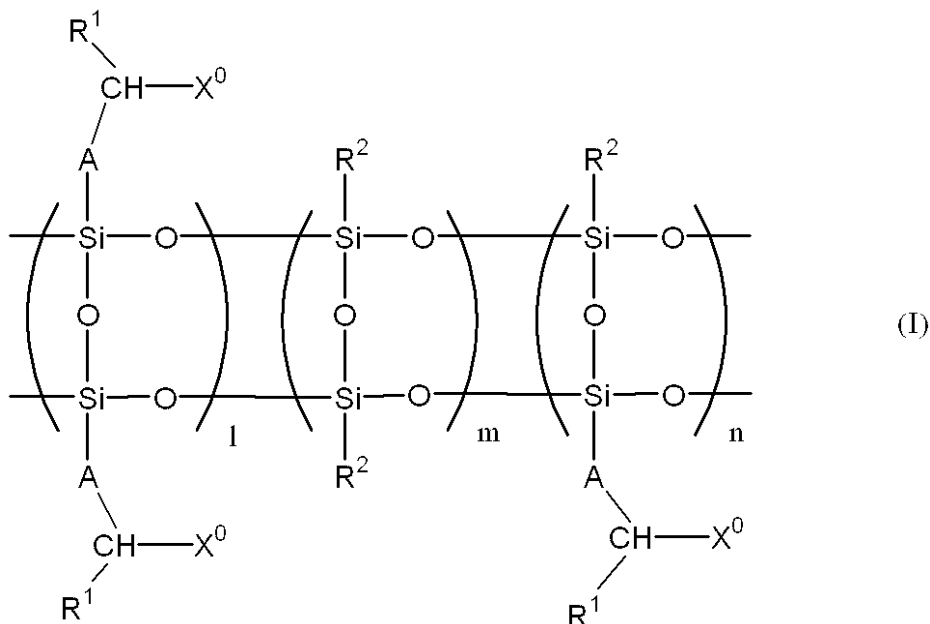
【0010】

かくして本発明によれば、下記(1) ~ (7)の接着剤が提供される。

(1) 分子内に、式(I)

【0011】

【化1】



【0012】

〔式中、Aは単結合または連結基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表し、X<sup>0</sup>は、ハロゲン原子、式：OGで表される基（式中、Gは水酸基の保護基を

10

20

30

40

50

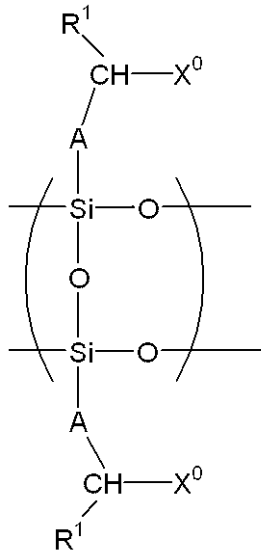
表す。)、またはシアノ基を表す。

$R^2$  は、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基(ハロゲン原子、前記式:  $OG$  で表される基、およびシアノ基を除く。)を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、または炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基を表し、

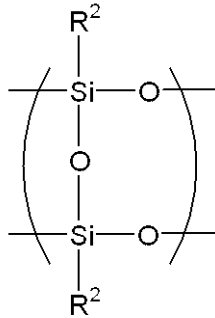
1、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立して、0 又は任意の自然数を表す。ただし、1 および  $n$  がともに 0 である場合を除く。また、 $A$  同士、 $X^0$  同士、 $R^1$  同士および  $R^2$  同士は、互いに同一であっても相異なってもよく、1、 $m$  および  $n$  がそれぞれ 2 以上のとき、下記 (i)、(ii) および (iii)

【0013】

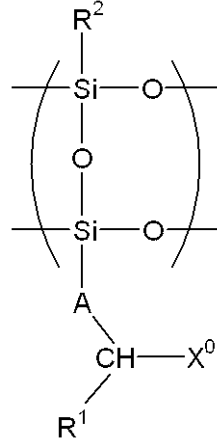
【化2】



(i)



(ii)



(iii)

【0014】

で表される繰り返し単位同士は、互いに同一であっても、相異なってもよい。]

で表される繰り返し単位を有する、ラダー型構造のポリオルガノシロキサン化合物を主成分とする接着剤。

【0015】

(2) 前記ポリオルガノシロキサン化合物が、触媒の存在下、式:  $X^0 - CH(R^1) - A - Si(OR^3)_p(X^1)_{3-p}$  (式中、 $X^0$ 、 $R^1$  及び  $A$  は前記と同じ意味を表し、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $X^1$  はハロゲン原子を表し、 $p$  は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表されるシラン化合物 (1) と、式:  $R^2 Si(OR^4)_q(X^2)_{3-q}$  (式中、 $R^2$  は前記と同じ意味を表し、 $R^4$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $X^2$  はハロゲン原子を表し、 $q$  は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表されるシラン化合物 (2) を、シラン化合物 (1) とシラン化合物 (2) のモル比で、[シラン化合物 (1)]: [シラン化合物 (2)] = 5 : 95 ~ 100 : 0 の割合で、反応させて得られたものである (1) に記載の接着剤。

【0016】

(3) 触媒の存在下、式:  $X^0 - CH(R^1) - A - Si(OR^3)_p(X^1)_{3-p}$  (式中、 $X^0$ 、 $R^1$  および  $A$  は前記と同じ意味を表し、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $X^1$  はハロゲン原子を表し、 $p$  は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表されるシラン化合物 (1) と、式:  $R^2 Si(OR^4)_q(X^2)_{3-q}$  (式中、 $R^2$  は前記と同じ意味を表し、 $R^4$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $X^2$  はハロゲン原子を表し、 $q$  は 0 ~ 3 のいずれかの整数を表す。) で表されるシラン化合物 (2) を、シラン化合物 (1) とシラン化合物 (2) のモル比で、[シラン化合物 (1)]: [シラン化合物 (2)] = 5 : 95 ~ 100 : 0 の割合で反応させて得られたポリオルガノシロキサン化合物を主成分とする接着剤。

10

20

30

40

50

(4) 前記Aが炭素数1~10のアルキレン基であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の接着剤。

(5) 前記X<sup>0</sup>が塩素原子、アセトキシ基、又はシアノ基であることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載の接着剤。

【0017】

(6) 接着する材料が、ガラス、セラミックス、金属及び合成樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種である(1)~(5)のいずれかに記載の接着剤。

(7) 前記金属が、銅、アルミニウム、金、白金及びこれらの金属の合金からなる群から選ばれる少なくとも一種である(6)に記載の接着剤。

【発明の効果】

10

【0018】

本発明の接着剤によれば、ガラス、セラミックス、金属及び合成樹脂等を強固に接着することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

1) 接着剤

本発明の接着剤は、(i)分子内に、前記式(I)で示される繰り返し単位を有する、ラダー型構造のポリオルガノシロキサン化合物(以下、「ポリオルガノシロキサン化合物(I)」ということがある。)、又は(ii)触媒の存在下、式： $X^0 - CH(R^1) - A - Si(OR^3)_p(X^1)_3 - p$ (式中、X<sup>0</sup>、R<sup>1</sup>およびAは前記と同じ意味を表し、R<sup>3</sup>は炭素数1~6のアルキル基を表し、X<sup>1</sup>はハロゲン原子を表し、pは0~3のいずれかの整数を表す。)で表されるシラン化合物(1)と、式： $R^2 Si(OR^4)_q(X^2)_3 - q$ (式中、R<sup>2</sup>は前記と同じ意味を表し、R<sup>4</sup>は炭素数1~6のアルキル基を表し、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を表し、qは0~3のいずれかの整数を表す。)で表されるシラン化合物(2)を、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)のモル比で、[シラン化合物(1)]:[シラン化合物(2)]=5:95~100:0の割合で反応させて得られたポリオルガノシロキサン化合物(以下、「ポリオルガノシロキサン化合物(Ia)」)ということがある。)を主成分とすることを特徴とする。

20

【0020】

30

本発明の接着剤において、「ポリオルガノシロキサン化合物(I)又はポリオルガノシロキサン化合物(Ia)を主成分とする」とは、接着剤に含まれる成分として、ポリオルガノシロキサン化合物(I)又はポリオルガノシロキサン化合物(Ia)の一種又は二種以上を含有し、本発明の目的を阻害しない範囲で、後述する他の添加成分を含有していてもよいという意味である。

本発明の成形材料中におけるポリオルガノシロキサン化合物(I)又はポリオルガノシロキサン化合物(Ia)の含有量は、接着剤全体に対して、通常、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。

【0021】

前記式(I)中、Aは単結合又は連結基を表す。

40

連結基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基、置換基を有していてもよいアルキレン基と置換基を有していてもよいアリーレン基との組み合わせ等が挙げられる。

【0022】

置換基を有していてもよいアルキレン基のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数1~10のアルキレン基；ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基等の不飽和結合を有する炭素数2~10のアルキレン基；等が挙げられる。

置換基を有していてもよいアリーレン基のアリーレン基としては、o-フェニレン基、

50

m - フェニレン基、p - フェニレン基、2, 6 - ナフチレン基等が挙げられる。

【0023】

前記アルキレン基の置換基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；等が挙げられる。

【0024】

前記アリーレン基の置換基としては、シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；等が挙げられる。

これらの置換基は、アルキレン基又はアリーレン基の任意の位置に結合してよく、同一若しくは相異なって複数個が結合していてもよい。

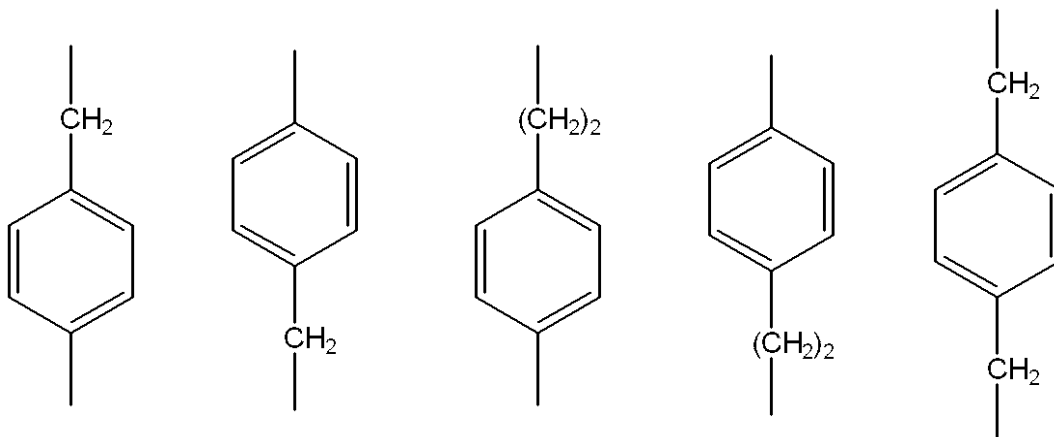
10

【0025】

置換基を有していてもよいアルキレン基と置換基を有していてもよいアリーレン基との組み合わせとしては、前記置換基を有していてもよいアルキレン基の少なくとも一種と、前記置換基を有していてもよいアリーレン基の少なくとも一種とが直列に結合した基が挙げられる。具体的には、下記式で表される基が挙げられる。

【0026】

【化3】



20

30

【0027】

これらの中でも、Aとしては、ガラス、セラミックス、金属及び合成樹脂に対して優れた接着性を有する接着剤が得られることから、炭素数1~6のアルキレン基が好ましく、エチレン基が特に好ましい。

【0028】

R<sup>1</sup>は、水素原子；メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基；を表し、水素原子が好ましい。

【0029】

X<sup>0</sup>は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；式：OGで表される基；又はシアノ基を表す。

40

【0030】

Gは水酸基の保護基を表す。水酸基の保護基としては、特に制約はなく、水酸基の保護基として知られている公知の保護基が挙げられる。例えば、アシル系の保護基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、t - ブチルジフェニルシリル基等のシリル系の保護基；メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、1 - エトキシエチル基、テトラヒドロピラン - 2 - イル基、テトラヒドロフラン - 2 - イル基等のアセタール系の保護基；tert - ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル系の保護基；メチル基、エチル基、t - ブチル基、オクチル基、アリル基、トリフェニルメチル基、ベンジル基、p - メトキシベンジル基、フルオレニル基、トリチル基、ベ

50

ンズヒドリル基等のエーテル系の保護基；等が挙げられる。これらの中でも、Gとしては、アシル系の保護基が好ましい。

【0031】

アシル系の保護基は、具体的には、式： $-C(=O)R^5$ で表される基である。式中、 $R^5$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の炭素数1~6のアルキル基；又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。

【0032】

$R^5$ の置換基を有していてもよいフェニル基の置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；が挙げられる。

10

【0033】

これらの中でも、 $X^0$ としては、入手容易性、並びに、ガラス、セラミックス、金属及び合成樹脂に対して優れた接着性を有する接着剤が得られることから、塩素原子、式： $O-G$ で表される基（式中、Gはアシル系の保護基を表す。）、又はシアノ基が好ましく、塩素原子、アセトキシ基又はシアノ基が特に好ましい。

【0034】

$R^2$ は、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基（ハロゲン原子、前記式： $O-G$ で表される基、及びシアノ基を除く。）を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、又は炭素数2~20のアルケニル基を表す。

20

【0035】

$R^2$ の置換基を有していてもよいフェニル基の置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

【0036】

$R^2$ の置換基を有していてもよいフェニル基の具体例としては、フェニル基、2-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-メトキシフェニル基等が挙げられる。

30

【0037】

$R^2$ の置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基の炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられる。

【0038】

$R^2$ の炭素数1~20のアルキル基の置換基としては、グリジジル基、グリシドキシ基、エポキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、カルボキシル基、アセチルアセトニル基；アミノ基、アミノエチルアミノ基、フェニルアミノ基等の置換基を有していてもよいアミノ基；等が挙げられる。

40

炭素数2~20のアルケニル基としては、ビニル基、*i*-プロペニル基、アリル基等が挙げられる。

【0039】

1、*m*、*n*は、それぞれ独立して0又は任意の自然数を表す。ただし、1及び*n*がともに0である場合は除かれる。本発明の目的を達成するために、用いる化合物には、式： $X^0-CH(R^1)-A-$ （式中、 $X^0$ 、 $R^1$ 、Aは前記と同じ意味を表す。）で表される基が必須だからである。

50

## 【0040】

また、A同士、 $X^0$ 同士、 $R^1$ 同士および $R^2$ 同士は、互いに同一であっても相異なっているとしてもよく、 $l$ 、 $m$ および $n$ がそれぞれ2以上のとき、前記(i)、(ii)および(iii)で表される繰り返し単位同士は、互いに同一であっても、相異なっているとしてもよい。

## 【0041】

ポリオルガノシロキサン化合物(I)の繰り返し単位のうち、(i)で表される繰り返し単位又は(iii)で表される繰り返し単位は必須である。

## 【0042】

ポリオルガノシロキサン化合物(I)は、(i)又は(iii)で表される繰り返し単位の一つのみからなるホモポリマー、(i)及び/又は(iii)で表される繰り返し単位の二種以上からなる共重合体、(i)及び/又は(iii)で表される繰り返し単位の少なくとも一種、並びに(ii)で表される繰り返し単位からなる共重合体等のいずれであってもよい。なお、前記(iii)で表される繰り返し単位は、上下180°回転した形で結合しているとしてもよい。

10

## 【0043】

また、ポリオルガノシロキサン化合物(I)が共重合体である場合、該共重合体は、ランダム(共)重合体、部分ブロック(共)重合体、完全ブロック(共)重合体等、どのような(共)重縮合物であってもよい。

## 【0044】

ポリオルガノシロキサン化合物(I)の製造方法は、特に制限されないが、所定量の触媒の存在下、式： $X^0 - CH(R^1) - A - Si(OR^3)_p(X^1)_{3-p}$ で表されるシラン化合物(1)と、式： $R^2 Si(OR^4)_q(X^2)_{3-q}$ で表されるシラン化合物(2)を、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)のモル比で、[シラン化合物(1)]:[シラン化合物(2)]=5:95~100:0の割合で反応させる方法が好ましい。

20

## 【0045】

また、ポリオルガノシロキサン化合物(Ia)は、所定量の触媒の存在下、式： $N - C - CH(R^1) - A - Si(OR^3)_p(X^1)_{3-p}$ (式中、 $R^1$ およびAは前記と同じ意味を表し、 $R^3$ は炭素数1~6のアルキル基を表し、 $X^1$ はハロゲン原子を表し、 $p$ は0~3のいずれかの整数を表す。)で表されるシラン化合物(1)と、式： $R^2 Si(OR^4)_q(X^2)_{3-q}$ (式中、 $R^2$ は前記と同じ意味を表し、 $R^4$ は炭素数1~6のアルキル基を表し、 $X^2$ はハロゲン原子を表し、 $q$ は0~3のいずれかの整数を表す。)で表されるシラン化合物(2)を、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)のモル比で、[シラン化合物(1)]:[シラン化合物(2)]=5:95~100:0の割合で反応させて得られるものである。

30

## 【0046】

前記式(1)における $X^0$ 、A、 $R^1$ 、及び式(2)における $R^2$ は、前記と同じ意味を表す。

## 【0047】

前記式(1)中、 $R^3$ は、前記 $R^1$ で例示した炭素数1~6のアルキル基と同様の炭素数1~6のアルキル基を表す。なかでも、経済性、収率よく目的物が得られる等の観点から、メチル基、エチル基が好ましい。

40

## 【0048】

$X^1$ は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表す。

$p$ は0~3のいずれかの整数を表す。 $p$ が2以上のとき、複数の式： $OR^3$ で表される基同士は同一であっても相異なっているとしてもよく、 $(3-p)$ が2以上のとき、複数の $X^1$ 同士は同一であっても相異なっているとしてもよい。

## 【0049】

シラン化合物(1)の具体例としては、クロロメチルトリメトキシシラン、プロモメチルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリプロポキシシラン、2-プロモエチルトリ

50

プトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリプロボキシシラン、3 - クロロプロピルトリプトキシシラン、3 - ブロモプロピルトリメトキシシラン、3 - ブロモプロピルトリエトキシシラン、3 - ブロモプロピルトリプロボキシシラン、3 - ブロモプロピルトリプトキシシラン、3 - フルオロプロピルトリメトキシシラン、3 - フルオロプロピルトリエトキシシラン、3 - フルオロプロピルトリプロボキシシラン、3 - フルオロプロピルトリプトキシシラン、3 - アイオドプロピルトリメトキシシラン、2 - クロロエチルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、4 - クロロブチルトリプロボキシシラン、5 - クロロペンチルトリプロボキシシラン、2 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロ - 3 - アセチルプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロ - 3 - メトキシカルボニルプロピルトリメトキシシラン、o - (2 - クロロエチル)フェニルトリプロボキシシラン、m - (2 - クロロエチル)フェニルトリメトキシシラン、p - (2 - クロロエチル)フェニルトリエトキシシラン、p - (2 - フルオロエチル)フェニルトリメトキシシラン等の、 $X^0$  がハロゲン原子であるトリアルコキシシラン化合物類；

10

## 【0050】

クロロメチルトリクロロシラン、プロモメチルプロモジメトキシシラン、2 - クロロエチルジクロロメトキシシラン、2 - ブロモエチルジクロロエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリクロロシラン、3 - クロロプロピルトリプロモシラン、3 - クロロプロピルジクロロメトキシシラン、3 - クロロプロピルジクロロエトキシシラン、3 - クロロプロピルクロロジメトキシシラン、3 - クロロプロピルクロロジエトキシシラン、3 - ブロモプロピルジクロロエトキシシラン、3 - ブロモプロピルトリプロモシラン、3 - ブロモプロピルトリクロロシラン、3 - ブロモプロピルクロロジメトキシシラン、3 - フルオロプロピルトリクロロシラン、3 - フルオロプロピルクロロジメトキシシラン、3 - フルオロプロピルジクロロメトキシシラン、3 - フルオロプロピルクロロジエトキシシラン、3 - アイオドプロピルトリクロロシラン、4 - クロロブチルクロロジエトキシシラン、3 - クロロ - n - ブチルクロロジエトキシシラン、3 - クロロ - 3 - アセチルプロピルジクロロエトキシシラン、3 - クロロ - 3 - メトキシカルボニルプロピルトリプロモシラン等の、 $X^0$  がハロゲン原子であるハロゲノシラン化合物類；

20

## 【0051】

3 - アセトキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アセトキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アセトキシプロピルトリプロボキシシラン、3 - アセトキシプロピルトリプトキシシラン、3 - プロピオニルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - プロピオニルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - ベンゾイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ベンゾイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - ベンゾイルオキシプロピルトリプロボキシシラン、3 - ベンゾイルオキシプロピルトリプトキシシラン、2 - トリメチルシリルオキシエチルトリメトキシシラン、3 - トリエチルシリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (2 - テトラヒドロピラニルオキシ)プロピルトリプロボキシシラン、3 - (2 - テトラヒドロフラニルオキシ)プロピルトリプトキシシラン、3 - メトキシメチルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メトキシエトキシメチルオキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (1 - エトキシエチルオキシ)プロピルトリプロボキシシラン、3 - (t - プトキシカルボニルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3 - t - プトキシプロピルトリメトキシシラン、3 - ベンジロキシプロピルトリエトキシシラン等の、 $X^0$  が前記式：OGで表される基であるトリアルコキシシラン化合物類；

30

40

## 【0052】

3 - アセトキシプロピルトリクロロシラン、3 - アセトキシプロピルトリプロモシラン、3 - アセトキシプロピルジクロロメトキシシラン、3 - アセトキシプロピルジクロロエトキシシラン、3 - アセトキシプロピルクロロジメトキシシラン、3 - アセトキシプロピルクロロジエトキシシラン、3 - ベンゾイルオキシプロピルトリクロロシラン、3 - トリメチルシリルオキシプロピルクロロジメトキシシラン、3 - トリエチルシリルオキシプロ

50

ピルジクロロメトキシシラン、3 - (2 - テトラヒドロピラニルオキシ) プロピルクロロジエトキシシラン、3 - (2 - テトラヒドロフラニルオキシ) プロピルジクロロエトキシシラン、3 - メトキシメチルオキシプロピルトリプロモシラン、3 - メトキシエトキシメチルオキシプロピルトリクロロシラン、3 - (1 - エトキシエチルオキシ) プロピルクロロジメトキシシラン、3 - t - ブトキシカルボニルオキシプロピルジクロロメトキシシラン、3 - t - ブトキシプロピルクロロジエトキシシラン、3 - トリフェニルメトキシプロピルジクロロエトキシシラン、3 - ベンジロキシプロピルトリプロモシラン等の、 $X^0$  が前記式：OGで表される基であるハロゲンシラン化合物類；

【0053】

シアノメチルトリメトキシシラン、シアノメチルトリエトキシシラン、1 - シアノエチルトリメトキシシラン、2 - シアノエチルトリメトキシシラン、2 - シアノエチルトリエトキシシラン、2 - シアノエチルトリプロボキシシラン、3 - シアノプロピルトリメトキシシラン、3 - シアノプロピルトリエトキシシラン、3 - シアノプロピルトリプロボキシシラン、3 - シアノプロピルトリブトキシシラン、4 - シアノブチルトリメトキシシラン、5 - シアノペンチルトリメトキシシラン、2 - シアノプロピルトリメトキシシラン、2 - (シアノメトキシ) エチルトリメトキシシラン、2 - (2 - シアノエトキシ) エチルトリメトキシシラン、o - (シアノメチル) フェニルトリプロボキシシラン、m - (シアノメチル) フェニルトリメトキシシラン、p - (シアノメチル) フェニルトリエトキシシラン、p - (2 - シアノエチル) フェニルトリメトキシシラン等の、 $X^0$  がシアノ基であるトリアルコキシシラン化合物類；

【0054】

シアノメチルトリクロロシラン、シアノメチルプロモジメトキシシラン、2 - シアノエチルジクロロメトキシシラン、2 - シアノエチルジクロロエトキシシラン、3 - シアノプロピルトリクロロシラン、3 - シアノプロピルトリプロモシラン、3 - シアノプロピルジクロロメトキシシラン、3 - シアノプロピルジクロロエトキシシラン、3 - シアノプロピルクロロジメトキシシラン、3 - シアノプロピルクロロジエトキシシラン、4 - シアノブチルクロロジエトキシシラン、3 - シアノ - n - ブチルクロロジエトキシシラン、2 - (2 - シアノエトキシ) エチルトリクロロシラン、2 - (2 - シアノエトキシ) エチルプロモジエトキシシラン、2 - (2 - シアノエトキシ) エチルジクロロプロボキシシラン、o - (2 - シアノエチル) フェニルトリクロロシラン、m - (2 - シアノエチル) フェニルメトキシジプロモシラン、p - (2 - シアノエチル) フェニルジメトキシクロロシラン、p - (2 - シアノエチル) フェニルトリプロモシラン等の、 $X^0$  がシアノ基であるハロゲンシラン化合物類；等が挙げられる。

【0055】

シラン化合物(1)は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0056】

これらの中でも、シラン化合物(1)としては、ガラス、セラミックス、金属及び合成樹脂に対して、より優れた接着性を有する接着剤が得られることから、3 - クロロプロピル基、3 - アセトキシプロピル基、2 - シアノエチル基、又は3 - シアノプロピル基を有するシラン化合物が好ましく、3 - クロロプロピル基、3 - アセトキシプロピル基、又は2 - シアノエチル基を有するトリアルコキシシラン化合物がより好ましい。

【0057】

前記式(2)中、 $R^4$ は、前記 $R^3$ と同様の炭素数1~6のアルキル基を表し、 $X^2$ は、前記 $X^1$ と同様のハロゲン原子を表す。

【0058】

qは0~3のいずれかの整数を表す。qが2以上のとき、複数の式： $OR^4$ で表される基同士は同一であっても相異なってもよく、(3 - q)が2以上のとき、複数の $X^2$ 同士は同一であっても相異なってもよい。

【0059】

10

20

30

40

50

シラン化合物(2)の具体例としては、フェニルトリメトキシシラン、4-メトキシフェニルトリメトキシシラン、2-クロロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、2-メトキシフェニルトリエトキシシラン、フェニルジメトキシエトキシシラン、フェニルジエトキシメトキシシラン、

フェニルトリクロロシラン、フェニルクロロジメトキシシラン、フェニルジクロロメトキシシラン、フェニルトリプロモシラン、フェニルクロロメトキシエトキシシラン、4-メトキシフェニルトリクロロシラン、2-クロロフェニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、2-エトキシフェニルトリクロロシラン；等の置換基を有していてもよいフェニルシラン化合物類；

【0060】

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、n-ペンチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、i-オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、メチルジメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、

メチルトリクロロシラン、メチルクロロジメトキシシラン、メチルジクロロメトキシシラン、メチルジクロロメトキシシラン、メチルトリプロモシラン、メチルクロロジエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルクロロジメトキシシラン、エチルジクロロメトキシシラン、エチルトリプロモシラン、n-プロピルトリクロロシラン、n-プロピルクロロジメトキシシラン、n-プロピルジクロロメトキシシラン等のアルキルシラン化合物類；

【0061】

グリシジルトリメトキシシラン、グリシジルトリエトキシシラン、グリシジルトリプロボキシシラン、グリシジルトリプロトキシシラン、グリシジルトリクロロシラン、グリシジルクロロジメトキシシラン、グリシジルジクロロメトキシシラン、グリシジルクロロジエトキシシラン、グリシジルジクロロエトキシシラン、グリシジルトリプロモシラン、

【0062】

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリプロボキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリプロトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリクロロシラン、3-グリシドキシプロピルクロロジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジクロロメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルクロロジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジクロロエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリプロモシラン、

【0063】

2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロボキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロトキシシラン、

【0064】

3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリプロボキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリプロトキシシラン、

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリプロボキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリプロトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルクロロジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジクロロメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルクロロジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジクロロエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリプロモシラン、

【0065】

3-[(2-アミノエチル)アミノ]プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピ

10

20

30

40

50

ルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-カルボキシプロピルトリメトキシシラン、

【0066】

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、3-メルカプトプロピルトリブトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリクロロシラン、3-メルカプトプロピルクロロジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジクロロメトキシシラン、3-メルカプトプロピルクロロジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジクロロエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリプロモシラン等の、置換基を有するアルキルシラン化合物類；

【0067】

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、アリルトリメトキシシラン等のアルケニルシラン化合物類；等が挙げられる。

シラン化合物(2)は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0068】

シラン化合物(1)とシラン化合物(2)の使用割合は、モル比で、[シラン化合物(1)]:[シラン化合物(2)]=5:95~100:0の範囲で任意に設定することができるが、好ましくは20:80~70:30、さらに好ましくは25:75~60:40である。このような範囲で、シラン化合物(1)、シラン化合物(2)を用いることで、

【0069】

シラン化合物(1)とシラン化合物(2)の反応に用いる触媒は、酸触媒及び塩基触媒のいずれであってもよい。

酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸等の無機酸；メタンスルホン酸、トリフルロロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸；が挙げられる。

【0070】

塩基触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、アニリン、ピコリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、イミダゾール等の有機塩基；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の有機塩水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムt-ブトキシド等の金属アルコラート；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩；等が挙げられる。

【0071】

触媒の使用量は、シラン化合物(1)又はシラン化合物(1)及びシラン化合物(2)(以下、単に「シラン化合物」ということがある。)の総モル量に対して、通常、0.1mol%~10mol%、好ましくは1mol%~5mol%の範囲である。

【0072】

シラン化合物(1)とシラン化合物(2)とを反応させる方法としては、特に制約はなく、例えば、シラン化合物(1)とシラン化合物(2)の溶媒溶液に、触媒を添加し、所定温度で攪拌する方法が挙げられる。

【0073】

用いる溶媒は、用いるシラン化合物の種類等に応じて、適宜選択することができる。例えば、水；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチ

10

20

30

40

50

ル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、*s*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類；等が挙げられる。これらの溶媒は一種単独で、あるいは二種以上を混合して用いることができる。

【0074】

これらの中でも、水、芳香族炭化水素類、及びこれらの混合溶媒が好ましく、水とトルエンの混合溶媒が特に好ましい。水とトルエンを用いる場合、水とトルエンの比率（容積比）は、好ましくは1：9～9：1、より好ましくは7：3～3：7である。

10

【0075】

溶媒の使用量は、溶媒1リットルあたり、シラン化合物の総モル量が、通常0.1mol～10mol、好ましくは0.5mol～10molとなる量である。

【0076】

シラン化合物を反応させるときの温度は、通常0 から用いる溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは20 ～100 の範囲である。反応温度があまりに低いと縮合反応の進行が不十分となる場合がある。一方、反応温度が高くなりすぎるとゲル化抑制が困難となる。反応は、通常30分から20時間で完結する。

【0077】

反応終了後は、酸触媒を用いた場合は、反応溶液に炭酸水素ナトリウム等のアルカリ水溶液を添加することにより、塩基触媒を用いた場合は、反応溶液に塩酸等の酸を添加することにより中和を行い、その際に生じる塩をろ別又は水洗等により除去し、目的とするポリオルガノシロキサン化合物（I）及びポリオルガノシロキサン化合物（Ia）（以下、これらをまとめて、「ポリオルガノシロキサン化合物（I）等」ということがある。）を得ることができる。

20

【0078】

得られるポリオルガノシロキサン化合物（I）等がラダー型構造を有しているか否かは、例えば、反応生成物の赤外線吸収スペクトル測定やX線回折測定を行うことによって確認することができる。

【0079】

得られるポリオルガノシロキサン化合物（I）等の重量平均分子量（Mw）は、通常1,000～30,000、好ましくは1,500～10,000の範囲である。数平均分子量は、例えば、SEC（サイズ・エクスクルージョン・クロマトグラフィー）によるポリスチレン換算により求めることができる。

30

【0080】

また、ポリオルガノシロキサン化合物（I）等の分子量分布（Mw/Mn）は、特に制限されないが、通常1.0～3.0、好ましくは1.1～2.0の範囲である。

【0081】

本発明の接着剤は、ポリオルガノシロキサン化合物（I）等の一種又は二種以上を含有することを特徴とする。本発明の接着剤は、ポリオルガノシロキサン化合物（I）等のみからなるものでもよいし、本発明の目的を阻害しない範囲で、ポリオルガノシロキサン化合物（I）等に他の成分を含有させた組成物であってもよい。

40

【0082】

また、本発明の接着剤は、ラダー型構造を有するポリオルガノシロキサン化合物（I）等を主成分とするものであるが、本発明の目的を阻害しない範囲で、ランダム型構造又は籠型構造のポリオルガノシロキサン化合物を含有していてもよい。

【0083】

本発明の接着剤中におけるポリオルガノシロキサン化合物（I）等の含有量は、接着剤全体に対して、通常60重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。

50

## 【 0 0 8 4 】

他の成分としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、希釈剤、シランカップリング剤、硬化剤等が挙げられる。

## 【 0 0 8 5 】

酸化防止剤は、加熱時の酸化劣化を防止するために添加される。

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、硫黄系、リン系酸化防止剤等が挙げられる。

## 【 0 0 8 6 】

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - エチルフェノール、ステアリル - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート等のモノフェノール類；2, 2' - メチレンビス ( 4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、2, 2' - メチレンビス ( 4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール )、4, 4' - チオビス ( 3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、4, 4' - ブチリデンビス ( 3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )、3, 9 - ビス [ 1, 1 - ジメチル - 2 - { ( 3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) プロピオニルオキシ } エチル ] 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [ 5, 5 ] ウンデカン等のビスフェノール類；1, 1, 3 - トリス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル ) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゼン、テトラキス - [ メチレン - 3 - ( 3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ] メタン、ビス [ 3, 3' - ビス - ( 4' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチルフェニル ) ブチリックアシッド ] グリコールエステル、1, 3, 5 - トリス ( 3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル ) - S - トリアジン - 2, 4, 6 - ( 1 H, 3 H, 5 H ) トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類；が挙げられる。

## 【 0 0 8 7 】

硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル - 3, 3' - チオジプロピオネート等が挙げられる。

## 【 0 0 8 8 】

リン系酸化防止剤としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニル i - デシルホスファイト、フェニルジ i - デシルホスファイト、トリス ( ノニルフェニル ) ホスファイト、ジ i - デシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス ( 2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス ( オクタデシル ) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス ( 2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス ( 2, 4 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル ) ホスファイト、ビス [ 2 - t - ブチル - 6 - メチル - 4 - { 2 - ( オクタデシルオキシカルボニル ) エチル } フェニル ] ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類；9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、10 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、10 - デシロキシ - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類；が挙げられる。

## 【 0 0 8 9 】

これら酸化防止剤は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。酸化防止剤の使用量は、ポリオルガノシロキサン化合物 100 重量部に対して好ましくは 0.01 ~ 10 重量部である。

## 【 0 0 9 0 】

紫外線吸収剤は、接着剤の耐候性を向上させる目的で添加される。

紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリシレート、p - t - ブチルフェニルサリ

10

20

30

40

50

シレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸類；2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-{(2'-ヒドロキシ-3',3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル}ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類；ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[{3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル}メチル]ブチルマロネート等のヒンダードアミン類；等が挙げられる。

10

## 【0091】

これらの紫外線吸収剤は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。紫外線吸収剤の使用量は、ポリオルガノシロキサン化合物100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部である。

20

## 【0092】

光安定剤は、接着剤の耐光性を向上させる目的で添加される。

光安定剤としては、例えば、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)イミノ}]等のヒンダードアミン類が挙げられる。

## 【0093】

これらの光安定剤は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。光安定剤の使用量は、シルセスキオキサン化合物100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部である。

30

## 【0094】

希釈剤は、接着剤の粘度を調整するため添加される。

希釈剤としては、例えば、グリセリンジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、アルキレンジグリシジルエーテル、ポリグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、メチル化ビニルシクロヘキセンジオキサイド等が挙げられる。これらの希釈剤は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ使用することができる。

40

## 【0095】

シランカップリング剤は、接着剤と被着体の密着性を更に向上させるために添加される。

シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

50

## 【0096】

硬化剤としては、例えば、酸無水物、芳香族アミン、フェノール樹脂等が挙げられる。

酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ノルボルナン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリカルボン酸、シクロヘキサン - 1, 3, 4 - トリカルボン酸 - 3, 4 - 無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水ドデシルコハク酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。

## 【0097】

芳香族アミンとしては、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2 - エチルイミダゾール - 4 - ジチオカルボン酸、2 - メチルイミダゾール - 4 - カルボン酸、1 - (2 - アミノエチル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4, 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2 - エチル - 4 - チオカルバモイルイミダゾール等のイミダゾール類；ピラゾール、3 - アミノ - 4 - シアノ - ピラゾール等のピラゾール類；1, 2, 4 - トリアゾール、2 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、1, 2 - ジアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、1 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール等のトリアゾール類；2 - アミノトリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - (6 - (2 - (2 - メチル - 1 - イミダゾリル)エチル)トリアジン) 2, 4, 6 - トリメルカプト - s - トリアジン - トリソディウムソルト等のトリアジン類；等が挙げられる。

## 【0098】

本発明の接着剤は、硬化剤を含んでいてもよいが、硬化剤を用いなくても円滑に硬化が進行する。硬化剤を使用すると劣化の原因となる可能性があるため、より長期にわたって優れた接着性を維持させる上では、硬化剤を含まないのが好ましい。

## 【0099】

本発明の接着剤は、例えば、ポリオルガノシロキサン化合物 (I) 等に、所望により前記他の成分の一種又は二種以上を配合して混合することにより製造することができる。

## 【0100】

本発明の接着剤が接着の対象とする材料としては、特に限定されないが、ソーダライムガラス、耐熱性硬質ガラス等のガラス類；シリコンウエハ等のセラミックス；鉄、銅、アルミニウム、金、銀、白金、クロム、チタン及びこれらの金属の合金、ステンレス (SUS302、SUS304、SUS304L、SUS309等) 等の金属類；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂、ノルボルナン系樹脂、シクロオレフィン樹脂、ガラスエポキシ樹脂等の有機・無機複合樹脂；等が好ましい。

## 【0101】

本発明の接着剤を用いることにより、接着の対象とする材料同士、具体的には、前記ガラス同士、セラミックス同士、金属同士、合成樹脂同士、ガラスとセラミックス、ガラスと金属、ガラスと合成樹脂、セラミックスと金属、セラミックスと合成樹脂、金属と合成樹脂等を強固に接着させることができる。

## 【0102】

すなわち、本発明の接着剤を接着の対象とする材料の一方又は両方の接着面に塗布・乾燥した後、接着剤を硬化させて、接着の対象とする材料同士を強固に接着させることができる。

## 【 0 1 0 3 】

接着剤を硬化するには、必要により加圧下で、所定温度（ 1 0 0 ~ 2 0 0 ）に加熱すればよい。

## 【 0 1 0 4 】

本発明の接着剤によれば、絶縁基板として表面平滑なものを用いて、その表面に金属からなる導体回路を形成した場合であっても、形成された導体回路は、基板に対して十分な接着強度を得ることができる。

## 【 0 1 0 5 】

また、本発明の接着剤は、透明性にも優れるため、特に光学用接着剤として好適に用いることができる。例えば、発光ダイオード等の半導体素子を、リードフレーム、セラミックケース、基板等に固着させる際の接着剤として有用である。

10

## 【実施例】

## 【 0 1 0 6 】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

ただし、本発明は以下の実施例によって何ら制限されるものではない。

## 【 0 1 0 7 】

なお、下記実施例においては、シラン化合物として、以下のものを使用した。

## ( 1 ) シラン化合物 ( 1 )

1 A : 3 - クロロプロピルトリメトキシシラン ( 東京化成工業社製 )

1 B : 3 - アセトキシプロピルトリメトキシシラン ( アヅマックス社製 )

1 C : 2 - シアノエチルトリメトキシシラン ( アヅマックス社製 )

20

## ( 2 ) シラン化合物 ( 2 )

2 A : フェニルトリメトキシシラン ( 東京化成工業社製 )

## 【 0 1 0 8 】

( 実施例 1 ~ 8 )

以下に示す製造方法 A 又は製造方法 B により、下記第 1 表に示すように、接着剤 1 ~ 8 を製造した。

## 【 0 1 0 9 】

製造方法 A :

攪拌子を入れた 2 0 0 m l のナス型フラスコに、第 1 表に示す、シラン化合物 ( 1 )、シラン化合物 ( 2 )、溶媒としてトルエン 2 0 m l、及び蒸留水 1 0 m l を仕込んだ後、全容を室温で攪拌しながら、触媒としてリン酸 ( 関東化学社製 ) 0 . 1 0 g ( 1 m m o l ) を加え、同温度で 1 6 時間さらに攪拌を継続した。その後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和した。これに酢酸エチル 1 0 0 m l を加え有機物を分取した。

30

## 【 0 1 1 0 】

有機物を蒸留水で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、硫酸マグネシウムをろ別後、ろ液を多量の n - ヘキサン中に滴下して沈殿させ、沈殿物をデカンテーションにより分離した。得られた沈殿物をテトラヒドロフラン ( T H F ) に溶解して回収し、エバポレーターで T H F を減圧留去し、真空乾燥することにより、ポリオルガノシロキサン化合物を得た。このものを接着剤とした。

40

## 【 0 1 1 1 】

製造方法 B :

攪拌子を入れた 2 0 0 m l のナス型フラスコに、第 1 表に示す、シラン化合物 ( 1 )、シラン化合物 ( 2 )、トルエン 2 0 m l、蒸留水 1 0 m l を仕込んだ後、全容を室温で攪拌しながら、触媒としてリン酸 ( 関東化学社製 ) 0 . 1 0 g ( 1 m m o l ) を加え、同温度で 1 6 時間さらに攪拌を継続した。その後、反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和し、静置した後、トルエン及び水をデカンテーションにより除去した。

## 【 0 1 1 2 】

残留物を蒸留水にて 2 回洗浄した後、2 - ブタノン 1 0 0 m l を加えて溶解させ、得ら

50

れた溶液に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、硫酸マグネシウムをろ別後、ろ液を多量の n - ヘキサン中に滴下し、再沈殿させ、沈殿物をろ取した。得られた沈殿物を THF に溶解して回収し、エバポレーターで THF を減圧下に留去し、真空乾燥することにより、ポリオルガノシロキサン化合物を得た。このものを接着剤とした。

## 【 0 1 1 3 】

実施例 1 ~ 8 における、製造方法、用いたシラン化合物 ( 1 ) の種類及び使用量、用いたシラン化合物 ( 2 ) の種類及び使用量、並びに得られた第 1 表には、併せて、得られたポリオルガノシロキサン化合物の重量平均分子量 ( Mw ) を第 1 表に示す。

## 【 0 1 1 4 】

## 【表 1】

第 1 表

	製造方法	シラン化合物(1) (使用量(mmol))	シラン化合物(2) (使用量(mmol))	接着剤	Mw
実施例1	A	1A (20)	2A (20)	1	3700
実施例2	A	1A (10)	2A (30)	2	3100
実施例3	B	1B (20)	2A (20)	3	2300
実施例4	B	1B (10)	2A (30)	4	2500
実施例5	A	1C (20)	2A (20)	5	3200
実施例6	A	1C (10)	2A (30)	6	2900
実施例7	A	1A+1B (10+10)	2A (20)	7	3100
実施例8	A	1B+1C (10+10)	2A (20)	8	3300

## 【 0 1 1 5 】

また、実施例 1 ~ 8 で得られたポリオルガノシロキサン化合物の IR スペクトルデータ〔フーリエ変換赤外線分光光度計 ( FT - IR、パーキンエルマー社製、スペクトラムワンにより測定 ) を第 2 表に示す。

## 【 0 1 1 6 】

10

20

30

【表 2】

第 2 表

	Si-Ph		Si-O		-CN	-CO	-Cl
	cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>		cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
実施例 1	741.52	700.34	1132.97	1042.57	/	/	648.17
実施例 2	742.21	700.53	1133.21	1041.87	/	/	648.59
実施例 3	741.67	699.83	1131.98	1042.01	/	1737.45	/
実施例 4	742.24	700.42	1132.56	1042.47	/	1737.21	/
実施例 5	741.89	700.36	1132.86	1042.57	2252.57	/	/
実施例 6	742.28	699.86	1131.51	1041.96	2253.02	/	/
実施例 7	742.31	700.37	1132.76	1042.47	/	1736.84	647.97
実施例 8	741.73	699.78	1132.53	1041.51	2253.12	1736.93	/

【0117】

(比較例 1)

20ml のガラス製サンプル管に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート(アルドリッチ社製) 2g、2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン(東京化成工業社製) 1g、4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物(東京化成工業社製) 3g、及びトリフェニルホスフィン(関東化学社製) 0.03g を添加し、全容を十分に混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。このものを接着剤 9 とした。

【0118】

(接着力試験)

各種被着体の上に、直径 3mm の穴をあけた厚さ 1mm のシリコーンゴムシートを固定した。この穴に、実施例 1~8 及び比較例 1 で得られた接着剤 1~9 をそれぞれ流し込んで、140℃ で 6 時間加熱処理して硬化した。その後、シリコーンゴム製シートを剥離し、被着体と接着剤とのせん断接着力を、ボンドテスター(シリーズ 4000、デジ社製)により測定した。その結果を第 3 表に示す。

【0119】

【表 3】

第 3 表

	接着剤	接着強度 (N/3mmφ)						被着体依存性
		ガラス	シリコンウエハ	銀メッキ銅板	金メッキ銅板	ポリイミド	SUS304	
実施例 1	1	13	16	15	13	15	17	なし
実施例 2	2	28	27	26	27	25	26	なし
実施例 3	3	20	21	24	24	22	21	なし
実施例 4	4	41	38	39	38	37	40	なし
実施例 5	5	18	16	18	17	15	17	なし
実施例 6	6	35	36	34	34	33	37	なし
実施例 7	7	21	23	20	21	19	22	なし
実施例 8	8	36	35	33	33	32	35	なし
比較例 1	9	108	55	0	9	21	38	あり

【0120】

第 3 表より、実施例 1~8 の接着剤は、各種接着対象材料(被着体)に強度な接着力を

有ることがわかった（被着体依存性なし）。一方、比較例 1 の接着剤 9 は被着体依存性が認められた。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-248236(JP,A)  
特開2002-265609(JP,A)  
特開2003-238923(JP,A)  
特開平04-178411(JP,A)  
特開平09-278901(JP,A)  
国際公開第2005/080459(WO,A1)  
国際公開第2006/033148(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10