

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/016568 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **C08L 101/10, C08K 5/55, C09J 11/04, 201/10**
- (21) 国際出願番号: **PCT/JP2005/014550**
- (22) 国際出願日: **2005年8月9日 (09.08.2005)**
- (25) 国際出願の言語: **日本語**
- (26) 国際公開の言語: **日本語**
- (30) 優先権データ:
特願2004-234755 2004年8月11日 (11.08.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): **コニシ株式会社 (KONISHI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町一丁目6番10号 Osaka (JP).**
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): **佐藤 慎一 (SATO, Shinichi). 平田 忠儀 (HIRATA, Tadayoshi). 五十嵐 裕孝 (IGARASHI, Hiroyoshi).**
- (74) 代理人: **三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).**
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): **ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**
- 添付公開書類:
— **国際調査報告書**
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2006/016568 A1

(54) Title: **REACTIVE HOT-MELT RESIN COMPOSITION AND REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE**

(54) 発明の名称: **反応性ホットメルト樹脂組成物及び反応性ホットメルト接着剤**

(57) Abstract: A reactive hot-melt resin composition which contains a resin having a silicon-containing characteristic group and rapidly cures; and an adhesive. The reactive hot-melt resin composition comprises a curable resin having a hydrolyzable silyl group in the molecule and at least one boron compound selected from the group consisting of boron halides and boron halide complexes. The adhesive is a reactive hot-melt adhesive comprising the resin composition.

(57) 要約: 含珪素特性基を有する樹脂を用いた速硬化性の反応性ホットメルト樹脂組成物及び接着剤を提供する。反応性ホットメルト樹脂組成物は、加水分解性シリル基を分子内に有する硬化性樹脂と、ハロゲン化ホウ素及びハロゲン化ホウ素錯体からなる群より選ばれる少なくとも一種のホウ素化合物とを含有する。この樹脂組成物により反応性ホットメルト接着剤を構成する。

明 細 書

反応性ホットメルト樹脂組成物及び反応性ホットメルト接着剤

技術分野

- [0001] 本発明は、反応性ホットメルト樹脂組成物及びこれを用いた反応性ホットメルト接着剤に関し、特に、含珪素特性基を有する硬化性樹脂を用いて調製され、加熱溶融して被着材に塗布・貼り合わせ、その後室温で急速に硬化する反応性ホットメルト接着剤に関する。

背景技術

- [0002] 接着・接合形成に用いられる硬化性樹脂には様々なものがあり、その硬化形態も樹脂の分子構成によって異なり、熱硬化するものや、触媒、雰囲気中の湿分等との接触によって反応・硬化するものなどの種々のものから、用途に応じて適した硬化形態のものが使い分けられる。
- [0003] ホットメルト接着剤は、室温で固体状の熱可塑性樹脂を加熱溶融して接着面に塗布した後に冷却固化させることによって被着材を接着する。これに対し、反応性ホットメルト接着剤は、上記ホットメルト接着剤と同様の冷却固化による接着（一次接着）の後、さらに接着剤層を構成する樹脂中で硬化触媒が作用して架橋等の反応が進行しながら硬化し、被着体をさらに強固に接着し、同時に接着剤層の耐熱性も向上させる（二次接着）。従って、反応性ホットメルト接着剤では、溶融・塗布・貼り合わせの段階（一次接着段階）には樹脂の硬化反応は進行せず、二次接着段階すなわち被着面上に塗布された樹脂において硬化を進行させるために、熱供給がなく温度が降下した（典型的には常温に近い）状態で硬化触媒が作用する必要がある。
- [0004] 従来の反応性ホットメルト接着剤では、硬化性樹脂として、末端イソシアネート基を有する樹脂が汎用的に採用されているが、接着強さが分単位で立ち上がり急速に発現するような硬化速度が速いものは無い。
- [0005] また、汎用ではないが、含珪素特性基を有する樹脂の耐熱性、耐候性、電気絶縁性等の特性に着目し、加水分解性シリル基等の含珪素特性基を有する樹脂を用いた反応性ホットメルト接着剤が市販されている。この反応性ホットメルト接着剤は、硬

化触媒としてジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート等の有機錫化合物が用いており、例えば、下記特許文献1には、硬化性樹脂としてシリル化ウレタン樹脂を用い、硬化触媒として有機錫化合物を配合するものが記載されている。しかし、このような含珪素特性基を有する樹脂を用いた反応性ホットメルト接着剤も、反応速度が極めて遅く、硬化に1日以上を要する。

[0006] 含珪素特性基を有する樹脂の硬化触媒として、上記の有機錫化合物以外には、有機酸及びアミン化合物がよく知られている。しかし、これらの硬化触媒を用いた場合も、硬化速度の点で不十分であるため、反応性ホットメルト接着剤としての汎用化には至っていない。

[0007] 他方、塗料の分野では、加水分解性シリル基を有する樹脂を用いた湿気硬化性粉体塗料が下記特許文献2によって提案されている。この塗料は、粉体塗料を被塗布物に塗布した後、加熱により溶融平滑化させるのと同時に空気中の水分により硬化させて塗膜を形成するもので、熱潜在性触媒として、プロトン酸又はルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、スルホン酸エステル、リン酸エステル、アミンイミド化合物又はオニウム化合物が用いられる。溶融平滑化した塗料から硬化塗膜が得られる時間は、常温、常湿において約1週間であることが記載されている。

特許文献1:特開2003-055555号公報

特許文献2:特開平11-1635号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 含珪素特性基を有する樹脂を用いた反応性ホットメルト接着剤は、耐熱性、耐候性、電気絶縁性等に優れるため、構造材用の接着剤やシール材等として非常に有利であるが、上述したように硬化に要する時間が長く、作業の時間短縮、効率化等の点から、含珪素特性基を有する樹脂を用いた硬化の速い反応性ホットメルト接着剤が望まれている。

[0009] 含珪素特性基を有する硬化性樹脂を用いた従来の反応性ホットメルト接着剤において硬化を速める方法として、硬化触媒である有機錫化合物の配合割合の増加が考えられるが、有機錫化合物を多量に配合すると、重金属である有機錫の含有量が

多いことによって危険性、有害性が高くなり、又、廃棄物となった場合に環境に与える負荷も大きくなるという問題がある。また、ポリウレタンやポリエステル等の分子内に加水分解性基を含有するプラスチックの接着に用いた場合、多量の有機錫化合物によってプラスチックが劣化する場合がある。

[0010] また、前述したように、有機酸やアミン化合物は、含珪素特性基を有する硬化性樹脂の硬化触媒として用いても速硬化性の接着剤を得られないので、これらは助触媒として使用されているのが実情である。

[0011] 従って、本発明は、含珪素特性基を有する樹脂を用いた速硬化性の反応性ホットメルト樹脂組成物を提供することを目的とする。

[0012] 又、上記反応性ホットメルト樹脂組成物を用いて、速硬化性の反応性ホットメルト接着剤、反応性ホットメルトシーリング材、反応性ホットメルトコーティング材等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

[0013] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様によれば、反応性ホットメルト樹脂組成物は、加水分解性シリル基を分子内に有する硬化性樹脂と、ハロゲン化ホウ素及びハロゲン化ホウ素錯体からなる群より選ばれる少なくとも一種のホウ素化合物とを含有することを要旨とする。

[0014] 本発明の一態様によれば、反応性ホットメルト接着剤は、上記反応性ホットメルト樹脂組成物を含有することを要旨とする。

発明の効果

[0015] ハロゲン化ホウ素又はその錯体を硬化触媒として配合することにより、含珪素特性基を有する樹脂を含有する速硬化性の反応性ホットメルト樹脂組成物が提供される。これを用いた接着剤、シーリング材、コーティング材等は、含珪素特性基を有する樹脂の特性を発揮し、加熱溶融後に常温付近において急速に硬化して安定化するため、作業効率が向上し、産業上極めて有意義である。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明の反応性ホットメルト樹脂組成物は、含珪素特性基を分子内に有する硬化性樹脂(A)と、硬化触媒(B)とを含有し、硬化触媒(B)としてハロゲン化ホウ素及び

ハロゲン化ホウ素錯体からなる群より選ばれるホウ素化合物を用いる。硬化性樹脂の含珪素特性基は、加水分解性シリル基又はシラノール基であり、硬化触媒は、シリル基の加水分解及びシラノール基の脱水・架橋反応の触媒として作用する。硬化触媒が上記ホウ素化合物であることにより、塗布後の樹脂の硬化が極めて速く、接着初期において極めて早く樹脂が安定化して接合状態が維持可能となるので、組立て、貼付け等の作業効率が格段に改善される。

[0017] 硬化触媒(B)として上記ホウ素化合物を用いた時に硬化性樹脂(A)が著しく速く硬化することは、様々な化合物を用いた試行錯誤から見出された事実であり、その理由は定かではないが、硬化性樹脂組成物中において硬化触媒(B)が含珪素特性基近傍に局在し易いことが1つの要因と考えられる。有機錫化合物のような有機金属化合物は、有機基の存在により有機性を有し、ポリマー主鎖との親和性により樹脂組成物中で比較的均一に存在するが、このような有機金属化合物に比べて上記ホウ素化合物は無機性が高いので、上記ホウ素化合物の場合は、樹脂組成物中でも相対的に無機性が高い珪素原子との親和性が高くなり、含珪素特性基の周囲に局在化する傾向が生じ、効率的に含珪素特性基に作用すると考えられる。このことは、有機錫化合物を用いた場合より上記ホウ素化合物を用いた場合の方が、触媒の使用効果が顕著になる最小使用量が明らかに少ないことによっても示唆される。

[0018] 以下、本発明における反応性ホットメルト樹脂組成物を構成する各要素について詳細に説明する。

[0019] 本発明における硬化性樹脂(A)に含まれる含珪素特性基は、加水分解性シリル基であり、具体的には、一般式： $-\text{SiR}^1\text{X}^1\text{X}^2$ 、又は、一般式： $-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、各々、加水分解性基を示し、同一でも異なってもよく、 R^1 は、炭素数1～6個の置換若しくは非置換の有機基を示す)で表される2官能性又は3官能性の含珪素特性基である。加水分解性基は、具体的には、ハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基である。中でも、加水分解性基がアルコキシル基である含珪素特性基が、高反応性及び低臭性などの点から好ましい。又、2官能性の含珪素特性基よりも3官能性の含珪素特性基の方が、硬化触媒(B)との反応性

が高いので、3官能性含珪素特性基を有する樹脂を用いた方が硬化速度が速い。2官能性含珪素特性基は、3官能性含珪素特性基が共存すると、2官能性含珪素特性基単独の場合より反応性が向上するので、分子内に含まれる含珪素特性基の一部が2官能性であり他の部分が3官能性である硬化性樹脂(A)は、好ましい形態の1つであり、2官能性含珪素基を有する樹脂と3官能性含珪素特性基を有する樹脂とを混合して用いてもよい。

[0020] 上記含珪素特性基を有する硬化性樹脂(A)が、更に、ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、第2級アミノ基及び第3級アミノ基等のような極性要素を分子内に有すると、硬化触媒(B)による硬化の速度はより速くなる傾向があるので、上記結合及び基から選ばれる少なくとも一種の極性要素を有する硬化性樹脂であると好ましい。このような極性要素が硬化速度の向上に有効な理由は定かではないが、これらの結合又は基、とりわけ孤立電子対を有する窒素原子又は酸素原子との電子的配位等との関連によって含珪素特性基の反応が活性化されるためと推測される。上記極性要素の中でも、特に置換尿素結合が有効である。極性要素の導入による硬化速度の向上は、含珪素特性基が3官能性の場合の方が2官能性の場合より大きい。

[0021] 極性要素を有していない硬化性樹脂(A)は、その主鎖骨格によって、オキシアルキレン重合体、飽和炭化水素系重合体、ビニル重合体等に分類することができ、このような重合体から適宜選択して用いることができる。

[0022] 主鎖骨格がオキシアルキレン重合体である硬化性樹脂(A)としては、例えば、特公昭45-36319号、同46-12154号、同49-32673号、特開昭50-156599号、同51-73561号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号の各公報等に提案されている樹脂(一般に、変成シリコーンと呼ばれる樹脂)が挙げられる。

[0023] 上記オキシアルキレン重合体タイプの硬化性樹脂(A)を製造する方法としては、アルケニル基を有するポリオキシアルキレンのアルケニル基に、分子内に上記含珪素特性基を有する水素化シリコン化合物を付加反応させる方法、あるいは、アルケニル基を有するポリオキシアルキレンに、分子内にメルカプト基と上記含珪素特性基とを有するメルカプトシラン化合物を反応させて、アルケニル基にメルカプト基をラジカル

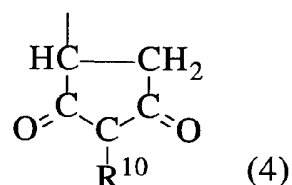
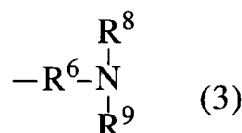
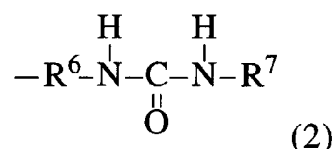
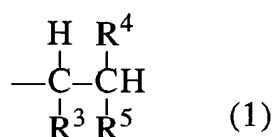
付加する方法がよく知られている。

- [0024] あるいは、上記オキシアルキレン重合体タイプの硬化性樹脂(A)として、市販のオキシアルキレン重合体から適したものを選択して用いてもよく、使用可能な樹脂製品として、例えば、鐘淵化学工業社製製品(商品名:S203、S303、S810、SAT010、SAT030、SAT070、SAT200、SAT350、SAT400、MA903、MA904、MAX923、S911、S943、EST200、EST250、ESX280、SAX720、SAX725、SAX770、MA430、MA440、MA440A、MA447、MAX610)、旭硝子社製製品(商品名:ES-S2410、ES-S2420、ES-S3430、ES-S3630、ES-GX3440ST)等が挙げられる。
- [0025] 主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体である硬化性樹脂(A)としては、例えば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特許公報第2512468号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号等に記載される反応性シリル基含有飽和炭化水素重合体が挙げられる。また、飽和炭化水素重合体タイプの硬化性樹脂(A)として、市販の飽和炭化水素重合体から適したものを選択して用いてもよく、例えば、鐘淵化学工業社製製品(商品名:エピオンシリーズ)、デグサジャパン社製製品(商品名:VESTOPLAST206、VESTOPLAST EP204、VESTOPLAST EP2303、VESTOPLAST EP2403、VESTOPLAST EP2606、VESTOPLAST EP2412、VESTOPLAST EP2315)、クラリアントジャパン社製(商品名:PP SI 1362)等が挙げられる。
- [0026] 主鎖骨格がビニル重合体である硬化性樹脂(A)としては、例えば、特開平9-272715号、特開平9-272714号、特開平11-080249等、特開平11-080250等、特開平11-005815等、特開平11-116617等、特開平11-116606等、特開平11-080571等、特開平11-080570等、特開平11-130931等、特開平11-100433等、特開平11-116763等、特開2003-82192等、特開2003-119339号、特開2003-171416号、特開2003-246861号、特開2003-327852号、特開2003-327620号、特開2004-002835号等に記載の反応性シリル基含有ビニル重合体が挙げられる。
- [0027] 前記極性要素を分子内に有する硬化性樹脂(A)は、公知の方法を利用して製造

することができ、複数の原料を化学反応させる際に生成する連結基として上記極性要素を導入しても良いし、既に上記極性要素を有する化合物を反応させて硬化性樹脂を製造してもよい。また、両方法を利用して極性要素を複数種含む硬化性樹脂(A)を調製してもよい。含珪素特性基の導入も、公知の方法を利用することができ、例えば、末端がアルケニル化された重合体にヒドロシラン化合物の付加またはメルカプトシラン化合物のラジカル付加を行う方法、含珪素特性基を有する共重合性モノマーを用いて重合と共に含珪素特性基を導入する方法、アルケニル基を有するビニル重合体を合成してヒドロシリル化によって含珪素特性基を導入する方法、アミノシラン化合物を用いてウレタンプレポリマーに含珪素特性基を導入する方法等が挙げられる。

- [0028] 極性要素を有する硬化性樹脂(A)の中で、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であって置換尿素結合($-\text{NR}^2-\text{CO}-\text{NH}-$ 、但し、 R^2 は有機基)を有する硬化性樹脂(以下、シリル化ウレタン樹脂と称する)は、接着性、接着強度及び伸びに優れた硬化物を生じ、好適な反応性ホットメルト接着剤となる。有機基 R^2 は、下記式(1)～(4)で表される基、フェニル基及び炭素数1～20の置換もしくは非置換の有機基のうちの何れかが好ましい。

[化1]

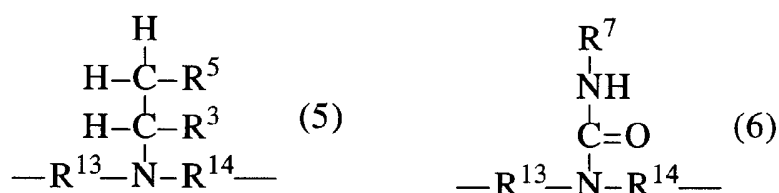


- [0029] (但し、式(1)～(4)中、 R^3 は水素原子または $-\text{COOR}^{10}$ を表し、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 R^5 は $-\text{COOR}^{11}$ 又はニトリル基であり、 R^6 は炭素数1～20の置換

もしくは非置換の2価の有機基であり、 R^7 は分子量500以下の有機基であり珪素原子を含んでもよく、 R^8 及び R^9 は上記式(1)又は式： $-\text{CO}-\text{NH}-R^7$ で表される有機基(但し、 R^7 は上記と同規定)、 R^{10} はフェニル基、シクロヘキシル基又は炭素数1～20の置換又は非置換の1価の有機基であり、 R^{11} 及び R^{12} は分子量500以下の有機基である。)

シリル化ウレタン樹脂は、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であって分子内に水酸基、第1級アミノ基及び第2級アミノ基の何れかを1個以上有する化合物aと、ポリイソシアネート化合物bとを反応させてウレタンプレポリマーを生成し、このウレタンプレポリマーと式： $\text{HR}^2\text{N}-\text{Y}-\text{SiR}^1\text{X}^1\text{X}^2$ 又は $\text{HR}^2\text{N}-\text{Y}-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ で表される化合物c(但し、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 X^3 は前述と同規定の基であり、Yは、炭素数1～20の置換もしくは非置換の2価の有機基又は下記式(5)又は(6)で表される基を示す。)とを反応させることによって調製することができる。調製方法については、特許第3313360号公報の記載を参照すればよい。

[化2]



[0030] (但し、式(5)及び(6)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 は前述と同規定の基であり、 R^{13} 及び R^{14} は、各々、炭素数1～10の置換もしくは非置換の2価の有機基である。)

ホットメルト塗布が可能な物性を有するために、硬化性樹脂(A)の数平均分子量は、1000～50000程度であることが好ましい。

[0031] この他、本願出願人の先願である国際出願番号PCT/JP2004/010549の明細書に含珪素特性基を有する硬化性樹脂として記載される化合物を、本願における硬化性樹脂(A)として適宜用いることができる。但し、上記国際出願に記載する樹脂は常温で液状であるので、主鎖骨格の分子量を大きくして固形状のものをを用いるか、あるいは、本願で後述する粘着付与樹脂(C)及び／又は熱可塑性成分(D)を加えて

ホットメルトとして扱える性状を示す常温で固体の組成物が得られる処方を用いる等の工夫を施す必要がある。

[0032] 本発明では、雰囲気中の湿分による加水分解性シリル基の加水分解及びこれに続く縮合架橋反応を進行させるための硬化触媒(B)として、ホウ素化合物、具体的にはハロゲン化ホウ素又はその錯体を用い、一種または二種以上のホウ素化合物を組み合わせ用いてもよい。ハロゲン化ホウ素としては、例えば、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素等が挙げられ、その錯体としては、上記ハロゲン化ホウ素のアミン錯体(アンモニア錯体を含む)、アルコール錯体、エーテル錯体、カルボン酸錯体などが挙げられる。アミン錯体を構成するアミン化合物は、1個又は複数の第一級、二級又は三級アミノ基を有する化合物であり、複素環状第二級又は三級アミン化合物やアミノシラン化合物も使用でき、例えば、アンモニア、モノエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピペリジン、アニリン、モルホリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グアニジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、N-メチル-3, 3'-イミノビス(プロピルアミン)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、ペンタエチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 9-ジアミノノナン、ATU(3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン)、CTUGUANAMIN、ドデカン酸ジヒドラジド、ヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、m-トルイレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、メラミン、1, 3-ジフェニルグアニジン、ジ-o-トリルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、N-(3-アミノプロピル)-1, 3-プロパンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、サンテクノケミカル社製ジェファーミン、ピペラジン、シス-2, 6-ジメチルピペラジン、シス-2, 5-ジメチルピペラジン、2-メチルピペラジン、N, N'-ジ-t-ブチルエチレンジアミン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、1, 3

ージ (4-ピペリジル) - プロパン、4-アミノプロピルアニリン、ホモピペラジン、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、メチルアミノプロピルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノエチルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、3-アミノピロリジン、1- α -トリルビグアニド、2-アミノメチルピペラジン、N-アミノプロピルアニリン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、式： $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_{n-2}\text{H}_4\text{NH})_n\text{H}$ で表される化合物 ($n \geq 5$ 、商品名：ポリエイト、東ソー社製)、N-アルキルモルホリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、ピリジン、N-アルキルピペリジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ(ジプロピレンオキシ)]アミノプロピルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリエトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。アルコール錯体を構成するアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、 n -ブタノール等の1級アルコール、及び、イソプロパノール、2-ブタノール等の2級アルコール、フェノール等の芳香族アルコールなどが挙げられる。エーテル錯体を構成するエーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、 n -ジブチルエーテル等々の鎖状エーテルやテトラヒドロフランなどの環状エーテルなどが挙げられる。カルボン酸錯体を構成するカルボン酸化合物としては、酢酸、EDTA、クエン酸等の脂肪族カルボン酸、アミノポリカ

ルボン酸、ヒドロキシ酸などが挙げられる。但し、ハロゲン化ホウ素及び錯体を構成する要素は、これらに限定されるものではない。上記ハロゲン化ホウ素及びその錯体の中では、取り扱いが容易であるなどの点で、三フッ化ホウ素の錯体が好ましく、特に三フッ化ホウ素のアミン錯体が有効である。

[0033] 上記硬化触媒(B)の配合割合は、上記硬化性樹脂(A) 100質量部に対し、0.001～5質量部が好ましく、特に0.01～3質量部が最適である。二種以上の化合物を併用する場合は、その合計量が上記範囲であることが好ましい。上記ハロゲン化ホウ素及びその錯体は、有機金属化合物の場合に比べて少ない使用量でその使用効果が顕著になり、少量であっても有効性が高い。

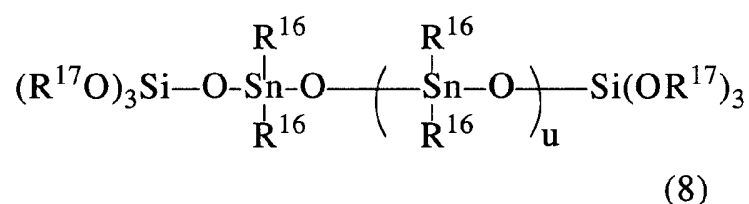
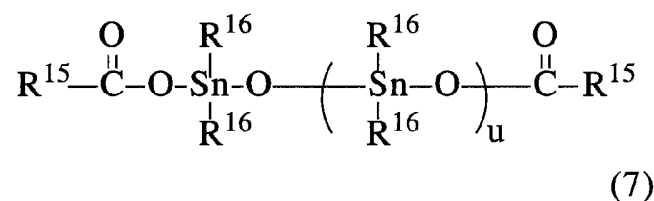
[0034] 本発明の反応性ホットメルト樹脂組成物は、上記硬化性樹脂(A)及び硬化触媒(B)に加えて、必要に応じて、粘着付与樹脂(C)、熱可塑性成分(D)、第2硬化触媒(E)、反応性希釈剤(F)などを配合してもよい。粘着付与樹脂(C)、熱可塑性成分(D)及び反応性希釈剤(F)は、硬化性樹脂(A)と相溶性を有するものが用いられ、第2硬化触媒(E)は、含珪素特性基を有する樹脂を用いた従来のホットメルト接着剤に硬化触媒として用いられている有機金属化合物等が使用できる。

[0035] 粘着付与樹脂(C)は、加熱溶融した硬化性樹脂(A)の粘着性を高め、被着体に塗布した際の初期接着性が向上するので、速硬化性と相まって接合が急速に安定化する。従って、組立、接合等の作業時間の短縮に貢献する。粘着付与樹脂(C)は、硬化性樹脂(A)と相溶すれば、特に限定することなく通常使用されるものを使用することができ、常温で固体であるか液体であるかは問われない。具体例としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂(例えば、カシューオイル変性フェノール樹脂、ロジンフェノール樹脂、重合ロジン、重合ロジンエステル、トール油変性フェノール樹脂等)、テルペンフェノール樹脂、キシレンフェノール樹脂、シクロペンタジエーンフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、DCPD樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、石油樹脂(例えば、C5炭化水素樹脂、C9炭化水素樹脂、C5・C9炭化水素共重合樹脂等)、水添石油樹脂、テルペン系樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

- [0036] 粘着付与樹脂(C)の配合割合は、硬化性樹脂(A)100質量部に対して、5～1000質量部が好ましく、特に硬化性樹脂(A)100重量部に対して20～200質量部の割合が好適である。
- [0037] 熱可塑性成分(D)としては、上記硬化性樹脂(A)に対する相溶性を有する熱可塑性の樹脂又はエラストマーが用いられ、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-(メタ)アクリレート共重合樹脂、プロピレン系共重合樹脂、アクリル系共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン-イソプレン-スチレン共重合樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合樹脂、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合樹脂、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合樹脂、エチレン-プロピレン共重合樹脂、ブチルゴム、イソブチレンゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、ワックス(PEワックス、PPワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロピッシュワックス)等が挙げられる。これらのうちの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用可能である。この他にも、スチレンを主体とする重合体ブロックとブタジエンやイソプレン等の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとのブロック共重合体及びその水素添加物のようなスチレン系エラストマーや、エチレンと α -オレフィンとの共重合又はこの後に更にジエン化合物との共重合を重ねて得られるエチレン- α -オレフィン共重合体ゴム等の熱可塑性エラストマーが使用可能である。熱可塑性成分(D)としてPE(ポリエチレン)ワックスを用いると、硬化物のポリエチレンに対する接着強さが大幅に向上するので、ポリエチレンの接着を要する用途に好適な樹脂組成物が得られる。
- [0038] 熱可塑性成分(D)の配合割合は、上記硬化性樹脂(A)100質量部に対して、3～1000重量部であることが好ましく、特に硬化性樹脂(A)100質量部に対して5～200質量部の範囲が好適である。
- [0039] 第2硬化触媒(E)は、上記硬化触媒(B)と併用することができる硬化触媒であり、有機錫化合物及びその他の有機金属化合物、アミン類等の塩基、カルボン酸及び有機リン酸化合物等の酸が含まれる。又、空気中の水分(湿気)も触媒として作用する。
- [0040] 有機錫化合物としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレー

ト、ジブチル錫ジマレート、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、ジオクチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジメトキシド、ジオクチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジオクチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテート、ジオクチル錫ジバーサテート、ジブチル錫オキシドとフタル酸ジエステルとの反応生成物、ステアリン酸錫等の錫化合物が挙げられる。上記有機錫化合物の中で、ジオクチル錫化合物は、硬化性樹脂の硬化速度の点で好ましい。又、ジオクチル錫化合物は、一般的に使用されているジブチル錫化合物より安全性が高いことが知られており、危険性・有害性の問題が少ない。ジオクチル錫化合物には、上述で例示する錫化合物に含まれる化合物以外に、次に述べる式(7)、(8)で表される化合物において R^{16} がオクチル基であるものも包含され、 $u=0\sim5$ の整数である化合物が特に有用である。

[化3]



[0041] (式中、 R^{15} 及び R^{16} は、各々、炭素数1～12個の置換若しくは非置換の炭化水素基であって同じでも異なっても良く、 R^{17} は、炭素数1～4のアルキル基であり、 u は1以上の整数をそれぞれ示す。)

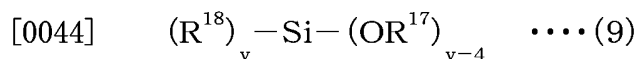
式(7)は、第2硬化触媒(E)として使用可能な有機錫化合物であるポリ(ジアルキルスタノキサン)ジカルボキシレートを表している。 R^{15} 及び R^{16} で表される炭化水素基と

しては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ラウリル等の直鎖状若しくは分枝直鎖状アルキル基、置換若しくは非置換のフェニル基等が挙げられる。uは1以上の整数であれば良いが、好ましくは1~3の整数である。

- [0042] 上記式(7)で表されるポリ(ジアルキルスタノキサン)ジカルボキシレートの具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(アセトキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(ブチリルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(オクタノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(ラウロイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ビス(アセトキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ビス(ブチリルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ビス(オクタノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ビス(ラウロイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラオクチル-1, 3-ビス(アセトキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラオクチル-1, 3-ビス(ブチリルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラオクチル-1, 3-ビス(オクタノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラオクチル-1, 3-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトラオクチル-1, 3-ビス(ラウロイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトララウリル-1, 3-ビス(アセトキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトララウリル-1, 3-ビス(ブチリルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトララウリル-1, 3-ビス(オクタノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトララウリル-1, 3-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)ジスタノキサン、1, 1, 3, 3-テトララウリル-1, 3-ビス(ラウロイルオキシ)ジスタノキサン等のテトラアルキルジスタノキサンジカルボキシレート; 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(アセトキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(ブチリルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(オクタノイルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-

ヘキサメチル-1, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(ラウロイルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサブチル-1, 5-ビス(アセトキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサブチル-1, 5-ビス(ブチリルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサブチル-1, 5-ビス(オクタノイルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサブチル-1, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサブチル-1, 5-ビス(ラウロイルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサラウリル-1, 5-ビス(アセトキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサラウリル-1, 5-ビス(ブチリルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサラウリル-1, 5-ビス(オクタノイルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサラウリル-1, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)トリスタノキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサラウリル-1, 5-ビス(ラウロイルオキシ)トリスタノキサン等のヘキサアルキルトリスタノキサンジカルボキシレートなどが挙げられる。

[0043] 更に、上記式(7)で表されるポリ(ジアルキルスタノキサン)ジカルボキシレートが下記式(9)で表されるシリケート化合物と反応した反応生成物であるポリ(ジアルキルスタノキサン)ジシリケート化合物も第2硬化触媒(E)として使用可能である。



(式(9)中、 R^{17} 及び R^{18} は炭素数1～4個のアルキル基を、 v は0～3個の整数をそれぞれ示し、 R^{17} 及び R^{18} は同じでも異なっても良く、 R^{17} 及び R^{18} は、各々、複数ある場合にはそれらは同じでも異なっても良い。)

上記式(9)のアルキル基、 R^{17} 及び R^{18} の各々は、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチルである。使用可能な式(9)のシリケート化合物の具体例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、トリエトキシブチルシラン等のトリアルコキシモノアルキルシラン；ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジプロピルシラン、ジエトキシジイソプロピルシラン、ジエトキシジブチルシラン等

のジアルコキシジアルキルシラン;エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、エトキシトリプロピルシラン、エトキシトリスプロピルシラン、エトキシトリブチルシラン等のモノアルコキシトリアルキルシランなどが挙げられる。また、これらのアルコキシシランの加水分解物も、同様に使用することができる。

[0045] 上記式(7)のポリ(ジアルキルスタノキサン)ジカルボキシレートと上記式(9)のシリケート化合物又はその加水分解物との反応物は、これらを100～130℃で1～3時間程度加熱し、生成するカルボン酸エステルを減圧留去することによって進行する。この際、カルボキシル基1当量に対してアルコキシ基が1当量以上となるような割合で両者を反応させて、カルボキシル基を完全に反応・消失させるのが好ましい。カルボキシル基が残っていると、触媒活性が低下する。この反応は溶媒の存在下又は不存在下で行うことができるが、通常溶媒の不存在下で行うのが好ましい。上記式(8)で表される化合物は、上記反応生成物であるポリ(ジアルキルスタノキサン)ジシリケート化合物の一例である。

[0046] 上記有機錫化合物は市販品として入手可能であり、それらを用いてもよい。市販品として、日東化成社製製品(商品名:T-100、U-100、U-130、U-15、U-20、U-200、U-220、U-230、U-28、U-300、U-303、U-317、U-340、U-400、U-50、U-500、U-550、U-700、U-700ES、U-8、U-800、U-810、U-830、U-ES、U-280、U-350、U-360、U-840、U-850、U-860、U-870)、三共有機合成社製製品(商品名:SCAT-1、SCAT-1W、SCAT-4A、SCAT-7、SCAT-8、SCAT-8B、SCAT-24、SCAT-25、SCAT-27、SCAT-31A、SCAT-32A、SCAT-46A、SCAT-51、SCAT-52A、No. 918、STANN BL、STANN SNT-1F)、住化バイエルウレタン社製製品(商品名:デスマラピッドPA、デスマラピッドSO)等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0047] 有機錫化合物以外の第2硬化触媒(E)として使用可能な有機金属化合物としては、上記有機錫化合物の錫がビスマスに置き換わったビスマス化合物;テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類;オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸リチウム、

ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩;アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体;日東化成社製製品(商品名:U-600、U-660)等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0048] 第2硬化触媒(E)として使用可能なアミン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ(ジプロピレンオキシ)]アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等のアミノシラン化合物;エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチルペンタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、グアニジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、オレイルアミン等の脂肪族アミン類;メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ピペリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、

ビス(4-アミノ-メチルシクロヘキシル)メタン、ポリシクロヘキシルポリアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7 (DBU)等の脂環式アミン類;メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類;m-キシリレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の脂肪芳香族アミン類;3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン(ATU)、モルホリン、N-メチルモルホリン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のエーテル結合を有するアミン類;ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のヒドロキシル基含有アミン類;ダイマー酸にジエチレントリアミンやジエチレンテトラミン等のポリアミンを反応させて得られるポリアミド;ダイマー酸以外のポリカルボン酸を使ったポリアミドのポリアミドアミン類;2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類;ジシアンジアミド、ポリオキシプロピレン系ジアミン、ポリオキシプロピレン系トリアミン等のポリオキシプロピレン系アミン類;上記アミン類にエポキシ化合物を反応させて得られるエポキシ変性アミン、上記アミン類にホルマリン、フェノール類を反応させて得られるマンニッヒ変性アミン、マイケル付加変性アミン、ケチミンといった変性アミン類;2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの2-エチルヘキサノ酸塩等のアミン塩;テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩、三共エアロプロダクツ社製のDABCO(登録商標)シリーズ、DABCO BLシリーズ;1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2]オクタン等の複数個の窒素原子を含む直鎖又は環状の第三級アミン塩; γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類;住化バイエルウレタン社製製品(商品名:デスマラピッドDB、デスマラピッドPP、デスマラピッドPV、デスマラピッド10/9、デスマラピッドLA)等が挙げられるが、これらに限定されない。

- [0049] 第2硬化触媒(E)として使用可能な有機磷酸化合物としては、磷酸モノメチル、磷酸ジメチル、磷酸トリメチル、磷酸モノエチル、磷酸ジエチル、磷酸トリエチル、磷酸ジ-n-ブチル、磷酸モノ-n-ブチル、磷酸トリ-n-ブチル、磷酸トリフェニル等が

挙げられるが、これらに限定されない。

- [0050] 上記第2硬化触媒(E)は、単独で用いても、二種以上併用してもよい。また、上記第2硬化触媒(E)の配合割合は、硬化性樹脂(A)100質量部に対して、0.01～10重量部の割合が好ましく、特に100質量部に対して0.02～5重量部の割合が好適である。
- [0051] 反応性希釈剤(F)は、反応型ホットメルト樹脂組成物のオープンタイムの延長・調節を目的として好適に用いられ、具体的には、反応性基として前述の加水分解性シリル基(2又は3官能性)を有し、硬化性樹脂(A)に対して相溶性を有する常温で液体の化合物が使用される。反応性基がない希釈剤を用いると、オープンタイムの延長は可能であっても硬化後の樹脂組成物の耐熱性が低下する。上述のような硬化性樹脂(A)に対して相溶性を有する化合物としてはアクリル化合物等が挙げられ、特に、分子量が1000～5000のものが好ましく、二種以上の化合物の組み合わせや重合組成物を用いても良い(重合物の場合の分子量は重量平均による)。反応性希釈剤(F)の実用的な例として、ガラス転移温度 T_g が 0°C 以下、好ましくは -20°C 以下であり加水分解性シリル基を有するアクリル系重合物が挙げられる。反応性希釈剤(F)を用いる場合、その配合割合は、上記硬化性樹脂(A)100質量部に対して3～30質量部が好ましく、5～20質量部が最適であり、耐熱性や接着特性等を低下させることなく好適にオープンタイムを10～90秒程度延長することができ、配合割合によってオープンタイムを調節できる。複数種の化合物を用いる場合は、その合計量によって配合割合を規定する。
- [0052] 市販品として入手可能な反応性希釈剤(F)として、液状のシリル基含有アクリル系オリゴマーである東亜合成社製の反応性可塑剤XPRシリーズ製品(商品名:XPR-15、XPR-22等)、綜研化学社製製品(商品名:アクトフローAS-300、アクトフローAS-301、アクトフローASM-4001)、鐘淵化学工業社製製品(商品名:SA100S)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0053] 上述の成分を用いて調製される本発明の反応性ホットメルト樹脂組成物は、常温での速硬化性に優れ、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤、目止め剤(例えば、コンクリートのひび割れ補修において注入剤が洩れないようにひび割れを覆うための

もの)、注型材、被覆材などの多様な用途に好適に使用可能であり、特に自動車部品や建築・建設用構造部材等の接着において有用である。これらの用途に用いる場合、各用途において求められる性能に応じて、シランカップリング剤、充填材、各種添加剤等が適宜配合できる。特に、シランカップリング剤及び充填材がしばしば配合される。各種添加剤としては、脱水剤、可塑剤、老化防止剤又は紫外線吸収剤、顔料、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。

- [0054] シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン化合物及びイソチオシアネートシラン化合物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチル-アミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ(ジプロピレンオキシ)]

アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等のアミノシラン化合物； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプトシラン化合物； β -(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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシラン； γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のアクリルシラン化合物； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のメタクリルシラン化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン化合物；ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルファン、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)テトラスルファン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、ビス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-メチルジエトキシシリルプロピル)ジスルフィド等のスルフィド基を有するシラン化合物；1,3,5-N-トリ(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートシラン、1,3,5-N-トリ(3-メチルジメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートシラン、1,3,5-N-トリ(3-トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレートシラン、1,3,5-N-トリ(3-メチルジエトキシシリルプロピル)イソシアヌレートシラン等のイソシアヌレートシラン化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0055] 上記シランカップリング剤は、単独で用いても二種以上併用してもよいが、アミノ基

を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。上記シランカップリング剤の配合割合は、上記硬化性樹脂(A) 100質量部に対し、0.1～20質量部の割合が好ましく、特に樹脂100質量部に対して1～10質量部の割合が好適である。

- [0056] 充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、各種処理炭酸カルシウム、フュームドシリカ、クレー、タルク、各種バルーン等が挙げられる。
- [0057] 老化防止剤又は紫外線吸収剤は、各種樹脂の劣化防止に広く用いられているものから適宜選択して使用することができ、分子内に第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基又はメルカプト基を有する化合物が含まれる。その具体例としては、トリアセトンジアミン、ポリ[(6-モルホリノー-トリアジン-2,4-ジイル){2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]]、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、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジハイドロキノリン)、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジハイドロキノリン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-1,3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、混合N,N'-ジアリル-p-フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2,4-ジオン、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-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]]、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ジフェニルグアニジン、ジ-ortho-トリルグアニジン、N-シクロヘキシルベンゾチアジール-スルフェナミド、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオ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-メトキシベンゾフェノン三水和物、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-5-硫

酸三水和物、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロ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-オク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-(2' -ヒドロキシ-5' -*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、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-3', 5' -ジ-*t*-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' -*t*-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-*t*-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2' -ヒドロキシ-3', 5' -*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)-2H-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、2-(2' -ヒドロキシ-3', 5' -ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、*n*-ヘキサデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、*n*-ヘキサデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2', 4' -ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌル酸、エチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロ

ピオネート]、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、*n*-オクタデシル-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、トリエチレングリコール・ビス[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、イソオクチル-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、1, 6-ヘキサンジオール・ビス[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]、2, 2-チオ-ジエチレンビス[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]、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-ブチリデン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-ブチリデン-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)、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-メチル-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-*t*-ブチルフェノール)、6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4-*t*-オクチル-6'-*t*-ブチル-4'-メチル-2, 2'-メチレンビスフェノール、スチレン化フェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルシクロヘキシル)フェノール、2-[4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)フェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メンチル-6-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミジルメチル)フェノール、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]フェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノ、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジハイドロキノ)、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジハイドロキノ、2, 5-ジ-*t*-アミルハイドロキノ、4, 4'-ブチリデン-ビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、2, 2'-メチレン-ビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、1-[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、S-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-エチル-*n*-ヘキシル-チオグリコレート、4, 4'-チオビス(6

ー t -ブチル- m -クレゾール)、 p -ベンゾキノンジオキシム、1, 6-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-ヘキサン、1, 4-ビス(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-ブタン、サリチリ酸フェニル、4- t -ブチルフェニルサリシレート、1, 1, 3-トリス(2-メチル- t -ブチル-4-ヒドロキシ-5- t -ブチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、3, 9-ビス[2-{3-(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}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、2- t -ブチル-6-(3'- t -ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、メチル-3-[3- t -ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコールとの縮合物、3, 4-ジヒドロ-2, 5, 7, 8-テトラメチル-2-(4, 8, 12-トリメチルトリデシル)-2H-ベンゾピラン-6-オール及びこれを含有するグリセリン/低密度ポリエチレン混合物又はステアリン酸混合物、ビス(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル)カルシウムとポリエチレンワックスとの混合物、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]- o -クレゾール、 N, N' -ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル、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、2-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2- n -ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 3-ビス[{3-(3, 5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル}]プロピオノヒドラジド、2, 4-ビス(n -オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ- t -ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、三共ライフテック社製製品(商品名:サノールLS-765, サノールLS-292, サノールLS-944, サノールLS-440, サノールLS-770, サノールLS-744)、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製製品(商品名:チヌビン123, チヌビン292, チヌビン144)などが挙げられるが、これらに

限定されない。

- [0058] また、上記老化防止剤又は紫外線吸収剤の中の、分子内にイソシアネート基と反応性を有する官能基(例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基及びメルカプト基)を有する化合物と、前記化合物(CC)との反応により合成される化合物も、老化防止剤及び紫外線吸収剤として使用可能である。このような化合物を用いると、老化防止及び紫外線吸収の効果を増大させることができる。
- [0059] 上記老化防止剤又は紫外線吸収剤は、1種又は2種以上を選択して用いることができる。老化防止剤又は紫外線吸収剤の配合割合は、硬化性樹脂(A)100質量部に対し、0.001～10重量部の割合が好適であるが、好ましくは0.01～5質量部であり、0.1～2質量部が最適である。
- [0060] 脱水剤としては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、塩化カルシウム、オルト珪酸エステル、ビニルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；メチルシリケート、エチルシリケート等のシリケート化合物；活性炭、ゼオライト等が挙げられるが、これらに限定されない。
- [0061] 可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。
- [0062] 硬化性樹脂(A)、硬化触媒(B)、及び、必要に応じて配合される上記任意添加成分を、湿分を遮断した環境下で加熱し溶融混合することによって、本発明の反応性ホットメルト樹脂組成物が得られ、反応性ホットメルト接着剤として好適に使用される。反応性ホットメルト樹脂組成物は、加熱溶融した硬化性樹脂(A)が硬化触媒(B)の存在下で雰囲気中の湿分と接触することにより、含珪素特性基の加水分解及び縮合、架橋反応が開始され、常温でも急速に硬化する。常温での硬化に要する時間は概して数分～数十分であり、従来の反応性ホットメルト接着剤のように長時間の養生を必要としない。

実施例 1

- [0063] 下記に従って樹脂組成物(1)～(8)を調製し、軟化温度を測定することによって、樹脂組成物の速硬化性を評価した。

[0064] <樹脂組成物(1)>

反応容器にシラン変性アモルファスーポリー α -オレフィン樹脂(トリメトキシシリル基含有、商品名:VESTOPLAST206、デグサジャパン社製)500gを投入し、減圧下において、150℃に加熱して樹脂の脱水を30分間行った。樹脂に三フッ化ホウ素ピペリジン錯体0.5gを加えて150℃の温度で30分攪拌混合して、樹脂組成物(1)を得た。

[0065] <樹脂組成物(2)>

三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を加えなかったこと以外は樹脂組成物(1)と同様の操作を行って、樹脂組成物(2)を得た。

[0066] <樹脂組成物(3)>

三フッ化ホウ素ピペリジン錯体に代えて FeCl_3 0.5gを用いたこと以外は樹脂組成物(1)と同様の操作を行って、樹脂組成物(3)を得た。

[0067] <樹脂組成物(4)>

三フッ化ホウ素ピペリジン錯体に代えて AlCl_3 0.5gを用いたこと以外は樹脂組成物(1)と同様の操作を行って、樹脂組成物(4)を得た。

[0068] <樹脂組成物(5)>

三フッ化ホウ素ピペリジン錯体に代えて ZnCl_2 0.5gを用いたこと以外は樹脂組成物(1)と同様の操作を行って、樹脂組成物(5)を得た。

[0069] <樹脂組成物(6)>

三フッ化ホウ素ピペリジン錯体に代えて ZrCl_4 0.5gを用いたこと以外は樹脂組成物(1)と同様の操作を行って、樹脂組成物(6)を得た。

[0070] <樹脂組成物(7)>

三フッ化ホウ素ピペリジン錯体に代えてジブチル錫触媒(商品名:No.918、三共有機合成社製)0.5gを用いたこと以外は樹脂組成物(1)と同様の操作を行って、樹脂組成物(7)を得た。

[0071] <樹脂組成物(8)>

三フッ化ホウ素ピペリジン錯体に代えて SbF_6^- 系芳香族スルホニウム塩(商品名:サンエイドSI-145、三新化学工業社製)0.5gを用いたこと以外は樹脂組成物(1)

と同様の操作を行って、樹脂組成物(8)を得た。

[0072] (軟化温度の測定)

150℃で調製した上記樹脂組成物(1)～(8)の各々について、1対の帆布を貼り合わせて所定時間経過した後の軟化温度を測定した。詳細には、23℃、相対湿度50%の雰囲気中で、2.5cm幅の帆布に熔融状態の樹脂組成物を塗布して直ちにもう一方の帆布を貼り合わせ(貼り合わせ面積:2.5×2.5cm²)、5分又は3時間放置した。この後、JIS K 6833に準じて、一方の帆布を固定して他方の帆布に500gfの重りを取り付けて温度を徐々に上昇させ、重りが落下した温度を樹脂組成物の軟化温度とした。尚、測定は3回行ってその平均値をとった。測定結果を表1に示す。表中、「－」は、樹脂組成物が十分に固化していないことを示す。

[0073] 表1から明らかなように、硬化触媒として三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を用いた樹脂組成物(1)は、塗布後5分で硬化しているのに対し、ハロゲン化金属や有機錫などの他の硬化触媒を用いた樹脂組成物では硬化に長時間を必要とする。尚、硬化後の樹脂組成物の軟化温度が60℃に達するか否かは、耐熱性が実用的に十分であるかを判断する上で重要な点であるが、上記樹脂組成物(1)～(8)の中で硬化物の軟化温度が60℃を超えるものは樹脂組成物(1)のみであり、この軟化温度は従来には見られない非常に高い温度である。

[表1]

(表1) 樹脂組成物の軟化温度	
測定時間	軟化温度 (℃)
	樹脂組成物
	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)
5分後	87 — — — — — 54
3時間後	87 46 46 46 56 51 53 54

実施例 2

[0074] 下記に従って、樹脂組成物(9)～(12)を調製し、帆布の貼合わせ後3時間における各樹脂組成物の軟化温度を測定することによって、樹脂組成物の接着強さの発現の速さを評価した。

[0075] (合成例1)

γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM903、信越化学工業社製)1モルに対し、2-エチルヘキシルアクリレート(商品名:KBM903、信越化学工業社製)を1モルの割合で混合し、50℃で3日反応させて生成物(S-1)を得た。

[0076] 反応容器にポリオレフィンポリオール(商品名:ポリテールHA、三菱化学社製)500g、及び、イソホロンジイソシアネート(商品名:デイスモジュールI、住化バイエルウレタン社製)106gを投入し、窒素気流中で90℃に加熱して6時間反応させ、ウレタンプレポリマー(S-2)を得た。これに前述で得た生成物(S-1)のうちの175gを加え、80℃で1時間反応させて生成物(S-3)を得た。

[0077] (合成例2)

反応容器にポリオレフィンポリオール(商品名:GI-1000、日本曹達社製)500g、及び、イソホロンジイソシアネート(商品名:デイスモジュールI、住化バイエルウレタン社製)222gを投入し、窒素気流中で90℃に加熱して6時間反応させてウレタンプレポリマー(S-4)を得た。これにN-エチル- α -アミノイソブチルトリメトキシシラン(商品名:A-link15、日本ユニカー社製)227gを加えて、80℃で1時間反応させて生成物(S-5)を得た。

[0078] (合成例3)

N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン(商品名:KBM602、信越化学工業社製)1モルに対し、ラウリルアクリレート(商品名:KBM602、信越化学工業社製)を1モルの割合で混合し、50℃で10日反応させて生成物(S-6)を得た。

[0079] N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名:KBM603、信越化学工業社製)1モルにマレイン酸ジメチル(商品名:KBM603、信越化学工業社製)を1モル加えて70℃で5時間反応させた後、さらにメチルアクリレート(商品名:KBM603、信越化学工業社製)を1モル混合して50℃で10日反応させて生成物(S-7)を得た。

[0080] ポリオレフィンポリオール(商品名:ポリテールHA、三菱化学社製)500g、及び、イソホロンジイソシアネート(商品名:デイスモジュールI、住化バイエルウレタン社製)106gを反応容器に投入し、窒素気流中で90℃に加熱して6時間反応させ、ウレタンプレポリマー(S-8)を得た。このウレタンプレポリマー(S-8)に、前述で得た生成物(S-6)のうちの128g及び生成物(S-7)のうちの119gを加え、80℃で1時間反応さ

せて生成物(S-9)を得た。

[0081] <樹脂組成物(9)>

反応容器に、SBS樹脂(商品名:タフブレンA、旭化成社製)135g、SIS樹脂(商品名:クイントック3421、日本ゼオン社製)135g、及び、脂環族飽和炭化水素樹脂(商品名:アルコンM115、荒川化学社製)530gを投入し、減圧下において150℃に加熱し30分間脱水を行った。その後、窒素雰囲気中で、合成例(1)で得た生成物(S-3)200g、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体1.0g、及び、フェノール系安定剤(商品名:イルガノックス1010、チバガイギ社製)5gを加えて150℃で30分攪拌し、樹脂組成物(9)を得た。

[0082] <樹脂組成物(10)>

生成物(S-3)に代えて、合成例(2)で得た生成物(S-5)を用いたこと以外は樹脂組成物(9)と同様の操作を行って、樹脂組成物(10)を得た。

[0083] <樹脂組成物(11)>

生成物(S-2)に代えて、合成例(3)で得た生成物(S-9)を用いたこと以外は樹脂組成物(9)と同様の操作を行って、樹脂組成物(11)を得た。

[0084] <樹脂組成物(12)>

三フッ化ホウ素ピペリジン錯体に代えて、ジブチル錫系触媒(商品名:No.918、三共有機合成社製)1.0gを用いたこと以外は樹脂組成物(9)と同様の操作を行って、樹脂組成物(12)を得た。

(軟化温度の測定)

150℃で調製した上記樹脂組成物(9)～(12)の各々について、実施例1と同様の条件で1対の帆布を貼り合わせて3時間経過した後の軟化温度を測定した。結果を表2に示す。

[0085] 表2に示すように、硬化触媒として三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を用いた樹脂組成物(9)～(11)は、貼付け後3時間における樹脂組成物の軟化温度がほぼ同じで67℃前後であるが、ジブチル錫触媒を用いた樹脂組成物(12)の軟化温度は明らかに低い。これは、3時間後における樹脂組成物(12)が硬化途中であることを示し、樹脂組成物(9)～(11)よりも硬化が遅いことが理解される。尚、樹脂組成物(9)～(11)

は何れも、貼合わせ後5分において表2とほぼ同じ軟化温度を示した。

- [0086] 樹脂組成物(9)～(11)と樹脂組成物(12)との軟化温度の差は10℃前後であるが、この差は実用上の耐熱性の面で極めて重要な意味を有する。例えば、住宅造作部材のラッピング接着物の品質管理においては、60℃におけるクリープ試験で合否判定を行っており、硬化物の軟化温度が60℃を超えるか否かは、品質管理試験において耐熱クリープ強さを発揮するために無視できない要素である。この点で、軟化温度が60℃以上となるような耐熱性を3時間程度の硬化時間で硬化物に発現させる硬化触媒は従来見出されておらず、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体は、硬化物の耐熱性が高い速硬化性樹脂組成物を実現できる極めて有効な硬化触媒である。

[表2]

(表2) 3時間後の軟化温度				
測定時間	軟化温度 (℃)			
	樹脂組成物			
	(9)	(10)	(11)	(12)
3時間後	67	68	66	56

実施例 3

- [0087] 以下の樹脂組成物(13)を調製し、下記の操作に従って、所定の引っ張りに耐える接着力を発現するに必要な圧着時間を決定し、実施例1における樹脂組成物(1)の場合と比較した。

- [0088] <樹脂組成物(13)>

反応容器にシラン変性アモルファスーポリー α -オレフィン樹脂(トリメキシシリル基含有、商品名:VESTOPLAST206、デグサジャパン社製)500g及び脂環族飽和炭化水素樹脂(商品名:アルコンM115、荒川化学社製)500gを投入し、減圧下において、150℃に加熱して樹脂の脱水を30分間行った。樹脂に三フッ化ホウ素ピペリジン錯体0.5gを加えて150℃の温度で30分攪拌混合して、樹脂組成物(13)を得た。

- [0089] (圧着時間の決定)

圧縮装置及び引っ張り装置を備えた1対の対向するボードを有する測定装置を用いて以下の操作を行った。

- [0090] 測定装置のボードの対向する表面の各々に、被着体としてC段ボール(紙の種類: K180ライナー)を取り付け、23℃、相対湿度50%の雰囲気中に据え付けた。
- [0091] 前述において調製された樹脂組成物を180℃に加熱して、測定装置の一方の被着体に約3g/mの割合で線状に塗布して2秒間据え置いた後に他方の被着体を重ねて、圧縮装置を用いて8.82N(約0.9kgf)の荷重で10秒間被着体同士を圧着した後、引っ張り装置を用いて被着面に垂直な4.90N(約0.5kgf)の引っ張り力を被着体に加えた。20秒以内に被着体が剥がれたら、圧着時間を5秒増加して再度圧着と引っ張りとを行い、20秒間の引っ張りに耐えるまで圧着と引っ張りとを繰り返して、20秒間の引っ張りに耐える接着力を発現するに必要な圧着時間を求めた。結果を表3に示す。
- [0092] 樹脂組成物(13)は、樹脂組成物(1)の組成に脂環族飽和炭化水素樹脂を追加したものであり、表3において樹脂組成物(13)の圧着時間が短縮されることから、追加した樹脂によって初期接着力が発現し易くなることが理解される。

[表3]

(表 3)		
	樹脂組成物 (1)	樹脂組成物 (13)
圧着時間	2.5 秒	1.5 秒

実施例 4

- [0093] 以下の樹脂組成物(14)、(15)を調製し、実施例1と同様の操作により24時間後の軟化温度を測定した。結果を表4に示す。

- [0094] <樹脂組成物(14)>

反応容器に、SEBS樹脂(商品名:クレイトンG1657、シェル社製)100g、シラン変性アモルファスーポリー α -オレフィン樹脂(トリメキシシリル基含有、商品名:VEST OPLAST206、デグサジャパン社製)500g、及び、脂環族飽和炭化水素樹脂(商品名:アルコンM115、荒川化学社製)400gを投入し、減圧下において150℃に加熱して30分間樹脂の脱水を行った。その後、窒素雰囲気中で、フェノール系安定剤(商品名:イルガノックス1010、チバガイギ社製)5g及び三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体1.0gを投入し、150℃で30分攪拌し、樹脂組成物(14)を得た。

[0095] <樹脂組成物(15)>

加熱脱水前にPPワックス(商品名:ビスコース660P、三洋化成工業社製)100gを加えた以外は樹脂組成物(14)と同様の操作を行って、樹脂組成物(15)を得た。

[0096] (樹脂組成物の軟化温度)

表4によれば、PPワックスの添加によって樹脂組成物の軟化温度を高めることができることが解る。

[表4]

(表4) 軟化温度(℃)		
測定時間	軟化温度(℃)	
	樹脂組成物(14)	樹脂組成物(15)
24時間後	84	98

実施例5

[0097] 三フッ化ホウ素ピペリジン錯体0.5gの代わりに、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.3gを用いたこと以外は実施例1の樹脂組成物(1)の調製と同様の操作を行って、樹脂組成物(16)を得た。

[0098] また、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体0.5gの代わりに、三フッ化ホウ素メタノール錯体メタノール溶液(三フッ化ホウ素絶乾重量:14~15%)0.5gを用いたこと以外は実施例1の樹脂組成物(1)の調製と同様の操作を行って、樹脂組成物(17)を得た。

[0099] 上記樹脂組成物(16)及び(17)について、硬化時間3時間における硬化物の軟化温度を、実施例1と同様の測定方法によって調べた。この結果を表5に示す。

[0100] 表5によると、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体及び三フッ化ホウ素メタノール錯体も、含珪素特性基を有する樹脂の硬化剤として極めて有効であり、短い硬化時間で軟化温度の高い硬化物を生じることが明らかである。

[表5]

(表5) 軟化温度(℃)		
測定時間	軟化温度(℃)	
	樹脂組成物(16)	樹脂組成物(17)
3時間後	79	81

実施例6

[0101] 以下の樹脂組成物(18)～(21)を調製し、各樹脂組成物を用いてポリエチレンと帆布とを接着した時の剥離接着強さを下記の操作に従って測定した。

[0102] <樹脂組成物(18)>

反応容器に、SEBS樹脂(商品名:クレイトンG1657、シェル社製)100g、シラン変性アモルファスーポリー α -オレフィン樹脂(トリメトキシシリル基含有、商品名:VESTOPLAST206、デグサジャパン社製)500g、部分水添石油樹脂(商品名:アイマーブS-100、出光興産社製)400g、及び、PP(ポリプロピレン)ワックス(商品名:ビスコース660P、三洋化成工業社製)100gを投入し、減圧下において150℃に加熱して30分間樹脂の脱水を行った。その後、窒素雰囲気中で、フェノール系安定剤(商品名:イルガノックス1010、チバガイギ社製)5g及び三フッ化ホウ素ピペリジン錯体1.0gを投入し、150℃で30分攪拌し、樹脂組成物(18)を得た。

[0103] <樹脂組成物(19)>

PPワックスの代わりにPE(ポリエチレン)ワックス(商品名:三井ハイワックス210P、三井化学社製)100gを用いたこと以外は樹脂組成物(18)の場合と同様の操作を繰り返して、樹脂組成物(19)を得た。

[0104] <樹脂組成物(20)>

PPワックスの代わりにPEワックス(商品名:三井ハイワックス210P、三井化学社製)200gを用いたこと以外は樹脂組成物(18)の場合と同様の操作を繰り返して、樹脂組成物(20)を得た。

[0105] <樹脂組成物(21)>

加熱脱水前に、更にPEワックス(商品名:三井ハイワックス210P、三井化学社製)100gを加えたこと以外は樹脂組成物(18)と同様の操作を行って、樹脂組成物(21)を得た。

[0106] (剥離接着強さの測定)

ポリエチレン製平板(厚さ3mm、幅25mm、長さ100mm)の一面全体に、各硬化性樹脂組成物1gを均一に塗布し、貼り合わせ部分の幅が25mm、長さが80mmとなるように帆布(幅25mm、長さ200mm)を直ちに貼り合わせて試験体とした。各試験体を、温度23℃、相対湿度50±5%で7日間養生した後に、180度剥離接着強さ(

N/25mm)をJIS K 6854に準じて測定した。結果を表6に示す。

- [0107] 表6によれば、樹脂組成物にポリエチレンワックスを配合すると、ポリエチレン製の被着体を接着した時の剥離接着強さが飛躍的に向上することが明らかである。

[表6]

	(表 6)			
	樹脂組成物			
	(18)	(19)	(20)	(21)
剥離接着強さ (N/25mm at 23℃)	35	122	107	97

実施例 7

- [0108] <樹脂組成物(22)>

加熱脱水前にシリル基含有アクリル系反応性希釈剤(商品名:XPR-22、東亜合成社製)100gを加えた以外は、実施例4の樹脂組成物(15)と同様の操作を行って、樹脂組成物(22)を得た。

- [0109] <樹脂組成物(23)>

加熱脱水前にプロセスオイル(商品名:シェルフレックス371、ジャパンケムテック社製)100gを加えた以外は、実施例4の樹脂組成物(15)と同様の操作を行って、樹脂組成物(23)を得た。

- [0110] (軟化温度の測定)

150℃で調製した樹脂組成物(15)、(22)及び(23)の各々について、帆布を貼り合わせた後の経過時間を24時間に変更した以外は実施例1と同様にして軟化温度を測定した。その結果を表7に示す。

- [0111] (オープンタイムの測定)

樹脂組成物(15)、(22)及び(23)の各々について、樹脂組成物を180℃に加熱して、温度23℃、相対湿度50%(±10%)の雰囲気中でライナー紙上にビード塗布(直径約3mm)し、5秒間の放置時間が経過した後にもう1枚のライナー紙を貼り合わせて1kgの重りを用いて5秒間圧縮し、その後1日間養生し、接着したライナー紙の剥離を行って、ライナー紙が材破するか否かを確認した。ライナー紙の材破を確認した場合は、放置時間を5秒増加して上記と同じ接着操作を行い、接着後のライナー紙

が材破せずに樹脂組成物とライナー紙との接着剥離が見られるまで放置時間の増加及び接着操作を繰り返し、ライナー紙の材破が確認された放置時間の最大値をオープンタイムとした。結果を表7に示す。

[0112] ホットメルト型接着剤は、接着剤塗布後の放置時間がオープンタイムに達する前に貼り合わせても良好な接着が得られる点が通常の接着剤とは異なる。従って、上述のように良好な接着が得られる放置時間の最大値がホットメルト型接着剤におけるオープンタイムとなる。

[0113] 表7によれば、樹脂組成物(15)及び(22)を比較すると、反応性希釈剤を配合することによって、樹脂組成物の軟化温度を低下させることなくオープンタイムを延長することができることが解る。これに対し、反応性基のない希釈剤を用いた樹脂組成物(23)では、軟化温度が大幅に低下し、耐熱性が失われる。

[表7]

	樹脂組成物		
	(15)	(22)	(23)
軟化温度(24時間)	98℃	94℃	66℃
オープンタイム	55秒	110秒	120秒

産業上の利用可能性

[0114] 含珪素特性基を有する樹脂の耐熱性、耐光性、電気絶縁性を活かし、従来に比べて速硬化性に優れた反応性ホットメルト接着剤が提供でき、接着剤、シーリング材、コーティング材等の分野における有用性が高い。

請求の範囲

- [1] 加水分解性シリル基を分子内に有する硬化性樹脂と、ハロゲン化ホウ素及びハロゲン化ホウ素錯体からなる群より選ばれる少なくとも一種のホウ素化合物とを含有することを特徴とする反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [2] 前記ホウ素化合物を、前記硬化性樹脂100質量部に対して0.001質量部～5質量部の割合で含有する請求項1記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [3] 更に、前記硬化性樹脂に対して相溶性を有する粘着付与樹脂を含有する請求項1又は2に記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [4] 前記粘着付与樹脂を、前記硬化性樹脂100質量部に対して5質量部～1000質量部の割合で含有する請求項3に記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [5] 更に、前記硬化性樹脂に対して相溶性を有する熱可塑性樹脂を含有する請求項1～4の何れかに記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [6] 前記熱可塑性樹脂を、前記硬化性樹脂100質量部に対して5質量部～1000質量部の割合で含有する請求項5に記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [7] 更に、前記硬化性樹脂に対して相溶性を有し加水分解性シリル基を有する常温で液体の反応性希釈剤を含有する請求項1～6の何れかに記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [8] 前記反応性希釈剤を、前記硬化性樹脂100質量部に対して3～30質量部の割合で含有する請求項7記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [9] 前記熱可塑性樹脂がポリエチレンワックスである請求項5～8の何れかに記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [10] 前記ハロゲン化ホウ素錯体は、アミン化合物、アルコール化合物及びエーテル化合物からなる群より選択される化合物と前記ハロゲン化ホウ素との錯体であり、前記ハロゲン化ホウ素は、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素及び三ヨウ化ホウ素の何れかである請求項1～9の何れかに記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [11] 前記ホウ素化合物は、三フッ化ホウ素又は三フッ化ホウ素錯体である請求項1～10の何れかに記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。

- [12] 前記加水分解性シリル基は、式: $-\text{SiR}^1\text{X}^1\text{X}^2$ 、又は、式: $-\text{SiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ (式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、各々、ハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシル基、アシルオキシル基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシル基、メルカプト基及びアルケニルオキシル基からなる群より選択される加水分解性基を示し、同一でも異なっているとしてもよく、 R^1 は、炭素数1～6個の置換若しくは非置換の有機基を示す) で表される含珪素特性基である請求項1～11の何れかに記載の反応性ホットメルト樹脂組成物。
- [13] 請求項1～12の何れかに記載の反応性ホットメルト樹脂組成物を含有する反応性ホットメルト接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L101/10, C08K5/55, C09J11/04, 201/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L23/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09J11/04, 201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2004-292622 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2004-75847 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2003-113240 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Full text (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2005 (29.08.05)Date of mailing of the international search report
13 September, 2005 (13.09.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L101/10, C08K5/55, C09J11/04, 201/10		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L23/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09J11/04, 201/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2004-292622 A (積水化学工業株式会社) 2004. 10. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2004-75847 A (旭硝子株式会社) 2004. 03. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-113240 A (株式会社日本触媒) 2003. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-13
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29. 08. 2005	国際調査報告の発送日 13. 09. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 辰己 雅夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 2941