

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/056766 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/36 (2006.01) C08K 5/523 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/074003
- (22) 国際出願日: 2016 年 8 月 17 日(17.08.2016)
- (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 2015-192360 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
特願 2015-192361 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 金井 梓(Kanai Azusa); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 廣瀬 成相(Hirose Masaharu); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 藤本 泰範(Fujimoto Yasunori); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 繁中 望(Shigenaka Nozomi); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 野田 敏樹(Noda

Toshiki); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).

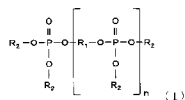
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

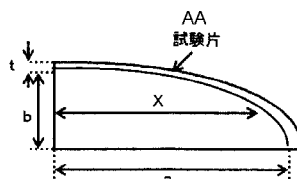
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYURETHANE RESIN FORMING COMPOSITION AND POLYURETHANE RESIN

(54) 発明の名称: ポリウレタン樹脂形成性組成物およびポリウレタン樹脂



[図1]



AA... TEST PIECE

(57) Abstract: To provide a polyurethane resin forming composition which has excellent flame retardancy and workability and provides a resin case that is not susceptible to chemical stress cracking. The present invention relates to a polyurethane resin forming composition which is a polyurethane resin composition (X) containing a hydroxyl group-containing compound (A), an isocyanate group-containing compound (B) and a phosphorus-containing compound (C), and wherein the hydroxyl group-containing compound contains a castor oil-based polyol (A1) and the phosphorus-containing compound (C) contains a compound (C1) represented by general formula (1).

(57) 要約: 難燃性、作業性に優れ、かつ樹脂ケースにケミカルストレスクラックが生じにくいポリウレタン樹脂形成性組成物を提供することである。水酸基含有化合物(A)、イソシアネート基含有化合物(B)および含リン化合物(C)を含有するポリウレタン樹脂組成物(X)であって、前記水酸基含有化合物が、ひまし油系ポリオール(A1)を含有し、前記含リン化合物(C)が、下記一般式(1)で表される化合物(C1)を含有する、ポリウレタン樹脂形成性組成物に関する。

明 細 書

発明の名称：

ポリウレタン樹脂形成性組成物およびポリウレタン樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂形成性組成物およびポリウレタン樹脂に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子回路基板や電子部品は、外部からの汚染を防ぐためにポリウレタン樹脂等を用いて封止することが行われている。本発明者らは、難燃性、耐加水分解性に優れ環境上問題となる虞も少ない、特定のポリウレタン樹脂、ノンハロゲンリン系難燃剤および加水分解防止剤を含むポリウレタン樹脂組成物について開示してきた（特許文献１）。

[0003] 一方、封止材の周辺部品には樹脂ケースが使用される場合がある。この場合に、電子基板等の筐体(きょうたい)やケース材に対して、ケミカルストレスクラックが発生しないことが求められるが、これまでに開示されていたポリウレタン樹脂組成物ではケミカルストレスクラックの生じにくさが、十分でない場合があった。ケミカルストレスクラックとは、樹脂ケースの引張強度以下の引張応力で発生する、典型的な脆性破壊をいい、成形品において、引張応力発生箇所（荷重がかかっている箇所）に薬品が付着・接触した場合等に、時間経過を伴って薬品と応力との相乗作用にて割れ(クレーズ、クラック)が起る現象である。特許文献１のポリウレタン樹脂組成物のケミカルストレスクラック性は、必ずしも良好ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００３－１６５９０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、本発明は、前記問題点に鑑みて為されたものであり、難燃性、作業性に優れ、かつ樹脂ケースにケミカルストレスクラックが生じにくいポリウレタン樹脂形成性組成物、を提供することを課題とする。

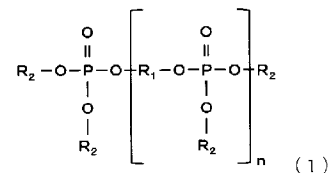
課題を解決するための手段

[0006] 本発明の発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリウレタン樹脂形成性組成物として特定の構造の水酸基含有化合物、イソシアネート基含有化合物および特定の構造の含リン化合物を用いることにより、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明は下記に掲げるに発明に関する。

(1) 水酸基含有化合物 (A)、イソシアネート基含有化合物 (B) および含リン化合物 (C) を含有するポリウレタン樹脂組成物 (X) であって、前記水酸基含有化合物が、ひまし油系ポリオール (A1) を含有し、前記含リン化合物 (C) が、下記一般式 (1)

[化1]



(式中、R1は炭素数6～30の芳香環を有する炭化水素基、R2は同一または異なる炭素数6～15のアリール基、nは1～3である。)で表される化合物 (C1) を含有する、ポリウレタン樹脂形成性組成物、

(2) 前記水酸基含有化合物 (A) と前記含リン化合物 (C) の質量比が (A) : (C) = 0.5～5.0 : 1である (1) 記載のポリウレタン樹脂形成性組成物、

(3) さらにイオン性化合物捕捉剤 (D) を含有するポリウレタン樹脂組成物 (X) を

含有する (1) 記載のポリウレタン樹脂形成性組成物、

(4) 前記イオン性化合物捕捉剤 (D) が、アルカリ土類金属水酸化物、酸化物、炭酸塩およびポリカルボジイミドからなる群より選ばれる1種以上

である（３）記載のポリウレタン樹脂形成性組成物。

（５） 前記含リン化合物（Ｃ）とアルカリ土類金属水酸化物、酸化物及び炭酸塩からなる群より選ばれる１種以上（Ｄ１）の質量比が（Ｃ）：（Ｄ１）＝３０～２３０：１である（３）または（４）記載のポリウレタン樹脂形成性組成物。

（６） 前記含リン化合物（Ｃ）とポリカルボジイミド（Ｄ２）の質量比が（Ｃ）：（Ｄ２）＝１５～１１５：１である（３）または（４）記載のポリウレタン樹脂形成性組成物。

（７） 電気電子部品用であることを特徴とする（１）～（６）記載のポリウレタン樹脂形成性組成物、

（８） （１）～（７）記載のポリウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られるポリウレタン樹脂。

発明の効果

[0008] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られるポリウレタン樹脂は、難燃性、作業性に優れ、かつ樹脂ケースにケミカルストレスクラックが生じにくい。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]ケミカルストレスクラック性評価に用いる１／４楕円治具の横断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物は、水酸基含有化合物（Ａ）、イソシアネート基含有化合物（Ｂ）および含リン化合物（Ｃ）を含有する。

[0011] 本発明に用いる水酸基含有化合物は、ひまし油系ポリオール（Ａ１）を含有する。ひまし油系ポリオール（Ａ１）を含有することにより、作業性、耐湿熱性が優れる。

[0012] ひまし油系ポリオール（Ａ１）としては、ひまし油、ひまし油脂肪酸、及びこれらに水素付加した水添ひまし油や水添ひまし油脂肪酸を用いて製造されたポリオールを使用することができる。このようなポリオールとしては、

特に限定されないが、例えば、ひまし油、ひまし油とその他の天然油脂とのエステル交換物、ひまし油と多価アルコールとの反応物、ひまし油脂肪酸と多価アルコールとのエステル化反応物及びこれらにアルキレンオキサイドを付加重合したポリオールなどが挙げられる。これらは一種又は二種以上を使用することができる。

[0013] ひまし油系ポリオール（A1）の25℃における粘度は、800 mPa・s以下であることが好ましく、700 mPa・s以下であることがより好ましい。仕込み量から算出される平均水酸基数は、1.0～3.0であることが好ましく、1.0～2.7であることがより好ましい。これらの範囲であれば、ポリウレタン樹脂形成性組成物の製造時の混合粘度が好適なものとなり、作業性が良好なものとなる。

[0014] ひまし油系ポリオール（A1）の配合量は、ポリウレタン樹脂形成性組成物に対して20～70質量%であることが好ましく、40～60質量%であることがより好ましい。ひまし油系ポリオール（A1）の配合量が上記範囲より少ないと、耐湿熱性が低下する傾向があり、上記範囲より多いとポリウレタン樹脂形成性組成物の製造時の混合粘度が高くなり、作業性が低下する傾向がある。

[0015] なお、本発明に用いるポリオール成分には、本発明の効果を損なわない程度に、ひまし油系ポリオール（A1）以外のポリオールを配合することができる。このようなポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリブタジエンポリオールの水素化物およびポリイソプレンポリオールの水素化物などが挙げられる。これらの中でも、耐湿熱性の観点からポリブタジエンポリオール（A2）が好ましい。これらは一種又は二種以上を使用することができる。

[0016] ひまし油系ポリオール（A1）は、イソシアネート基含有化合物（B）と反応させて得られる水酸基末端ウレタンプレポリマーであってもよい。

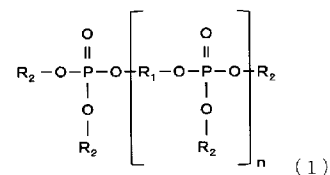
- [0017] 本発明に用いるイソシアネート基含有化合物（B）は、分子中にイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環族ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物および芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用することができる。
- [0018] 脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネートなどが挙げられる。
- [0019] 脂環族ポリイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンなどが挙げられる。
- [0020] 芳香族ポリイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネートなどが挙げられる。
- [0021] 芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 α , α , α , α -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0022] ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基含有化合物と水酸基含有化合物とを反応させてなるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー変性体、カルボジイミド変性体、イソシアヌレート変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体等の変性体を使用することもできる。これらは一種又は二種以上を使用することができる。

[0023] ポリイソシアネート化合物としては、反応性、粘度および作業性の観点から、MDI、TDI、HDI、およびこれらの前記変性体が好ましい。

[0024] 本発明に用いる含リン化合物（C）は、前記含リン化合物（C）が、下記一般式（1）で表される化合物である。

[化1]



[0025] 一般式（1）中、R1は炭素数6～30の芳香環を有する炭化水素基であり、難燃性、作業性およびケミカルストレスクラック抑制の観点から好ましくは炭素数6～25であり、より好ましくは、炭素数6～15であり、芳香環および／またはビスフェノール構造がさらに好ましい。

[0026] 一般式（1）中、R2は同一または異なる炭素数6～15のアリール基であり、難燃性、作業性およびケミカルストレスクラック抑制の観点から好ましくは炭素数6～10であり、より好ましくは、炭素数6～8であり、フェニルおよび／またはキシレニルがさらに好ましい。

[0027] 一般式（1）中、nは1～3であり、作業性の観点から好ましくは1～2であり、より好ましくは、1である。

[0028] 含リン化合物（C）としては、少なくとも化合物（C1）を含有するものであれば、他の含リン化合物（C2）を併用してもよい。（C1）と（C2）を併用することにより、難燃性が向上することから、好ましい態様の一つである。難燃性が向上する理由については明らかではないが、（C2）が存在することにより、（C1）とポリウレタン樹脂形成性組成物中の他の成分

との相溶性が向上することが理由であることが推察される。

[0029] 本発明に用いる他の含リン化合物（C 2）は、化合物（C 1）を除く含リン化合物であれば、特に限定されないが、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ2, 6-キシレニルホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェートなどのリン酸エステルが挙げられる。

[0030] 含リン化合物（C）として、化合物（C 1）と化合物（C 2）を併用する場合の、（C）中の（C 1）の含有量は、15質量%以上が好ましく、25質量%以上がより好ましく、35質量%以上がさらに好ましい。これらの範囲であれば、難燃性、ケミカルストレスクラック、耐湿熱性の観点から好ましい。

[0031] 含リン化合物（C）の配合量は、ポリウレタン樹脂形成性組成物に対して10～60質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。含リン化合物（C）の配合量がこれらの範囲であれば、難燃性、作業性およびケミカルストレスクラック抑制の観点から好ましい。

[0032] 本発明においては、イオン性化合物捕捉剤（D）をさらに含有することも、好ましい態様である。さらにイオン性化合物捕捉剤（D）を含有することは、耐湿熱性の観点から、好ましい。イオン性化合物捕捉剤（D）としては、耐湿熱性の観点から、アルカリ土類金属水酸化物、酸化物、炭酸塩およびポリカルボジイミドからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。ポリカルボジイミドとしては、多価イソシアネート化合物から選択される少なくとも一種を用いた（共）重合体が挙げられる。より好ましくは水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カルボジイミド等量100～500であるポリカルボジイミドであり、さらに好ましくは水酸化カルシウム、カルボジイミド等量200～400である。これらは一種又は二種以上を使用する

ことができる。ここでカルボジイミド等量とは1当量のカルボジイミド基を含有する重合体のグラム数を表す。

[0033] イオン性化合物捕捉剤(D)の配合量は、アルカリ土類金属水酸化物、酸化物及び炭酸塩からなる群より選ばれる1種以上(D1)では、ポリウレタン樹脂形成性組成物に対して0.1～1.0質量%であることが好ましく、0.05～0.5質量%であることがより好ましい。ポリカルボジイミド(D2)では、ポリウレタン樹脂形成性組成物に対して0.05～2質量%であることが好ましく、0.1～1.0質量%であることがより好ましい。イオン性化合物捕捉剤(D)の配合量がこれらの範囲であれば、耐湿熱性の観点から好ましい。

[0034] ポリウレタン樹脂形成性組成物中の前記水酸基含有化合物(A)と前記含リン化合物(C)の質量比は(A):(C)=0.5～5.0:1であることが好ましく、0.7～4.7:1であることがより好ましく、1.0～4.4:1であることがさらに好ましい。これらの範囲であれば、難燃性、ケミカルストレスクラック性、粘度および作業性が両立できる。なお、化合物(C)として、化合物(C1)を含有することなく、化合物(C2)のみを含有する場合は、本願の化合物(C)としての要件を満たさないことから、これらの範囲内に含まれることはない。

[0035] ポリウレタン樹脂形成性組成物中の前記含リン化合物(C)とアルカリ土類金属水酸化物、酸化物及び炭酸塩からなる群より選ばれる1種以上(D1)の質量比は(C):(D1)=30～230:1であることが好ましく、40～200:1であることがより好ましく、45～170:1であることがさらに好ましい。これらの範囲であれば、難燃性、耐湿熱性、粘度および作業性が両立できる。なお、化合物(C)として、化合物(C1)を含有することなく、化合物(C2)のみを含有する場合は、本願の化合物(C)としての要件を満たさないことから、これらの範囲内に含まれることはない。

[0036] ポリウレタン樹脂形成性組成物中の前記含リン化合物(C)とポリカルボジイミド(D2)の質量比は(C):(D2)=15～115:1であるこ

とが好ましく、20～100：1であることがより好ましく、25～85：1であることがさらに好ましい。これらの範囲であれば、難燃性、耐湿熱性、粘度および作業性が両立できる。なお、化合物（C）として、化合物（C1）を含有することなく、化合物（C2）のみを含有する場合は、本願の化合物（C）としての要件を満たさないことから、これらの範囲内に含まれることはない。

[0037] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物を用いて、ポリウレタン樹脂を得る方法としては、特に限定されないが、ワンショット、2液反応いずれも用いることができるが、2液反応が好ましい。2液反応の場合、水酸基含有化合物を含有する硬化剤と、イソシアネート基含有化合物を含有する主剤を混合、硬化することでポリウレタン樹脂を得る。含リン化合物およびイオン性化合物捕捉剤については、主剤および硬化剤いずれに含有させても好適に使用できるが、作業性等の観点から、イオン性化合物捕捉剤は硬化剤、含リン化合物は主剤中に含有させることが好ましい。混合に際しては、均一混合できる混合装置であれば特に限定されない。

[0038] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物は、イソシアネート基と水酸基とのモル比（NCO／OH）が、0.5～1.5であることが好ましく、0.6～1.3であることがより好ましい。イソシアネート基と水酸基のモル比がこの範囲外であれば、硬化不良が生じる場合がある。また、この範囲より小さいと得られる樹脂の耐湿熱性が低くなる場合もある。

[0039] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物には、含リン化合物を除く可塑剤を実施的に含有しないことが好ましく、特にフタル酸エステルまたはトリメリット酸エステルからなる可塑剤を実施的に含有しないことがより好ましい。ここで、実質的に含有しないとは、可塑剤またはフタル酸エステルまたはトリメリット酸エステルからなる可塑剤のポリウレタン樹脂組成物（X）中の含有量が0.01質量%以下のものをいう。経時的なブリードアウトにより、樹脂ケースにケミカルストレスクラックが生じ易くなるからである。

[0040] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物には、難燃性、作業性、ケミカル

ストレスクラック抑制の観点から、水、トリクロロモノモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、メチレンクロライド、トリクロロエタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (H C F C-1 4 1 b)、クロロジフルオロメタン (H C F C-2 2)、1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン (H F C-1 3 4 a)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (H F C-2 4 5 f a)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (H F C-3 6 5 m f c)、ノルマルペンタン、シクロペンタンおよびヘキサン等の発泡剤を実質的に含有しないことが好ましい。ここで、実質的に含有しないとは、ポリウレタン樹脂形成性組成物中に0.3質量%以下であることをいう。

[0041] また、本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物には、触媒、酸化防止剤、吸湿剤、防黴剤、シランカップリング剤など、必要に応じて各種の添加剤を添加することができる。シランカップリング剤としては、例えばアルコキシシラン類、ビニル基含有シランカップリング剤、エポキシ基含有シランカップリング剤、メタクリル基含有シランカップリング剤、アクリル基含有シランカップリング剤などが挙げられる。

[0042] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物の混合粘度は、3000以下 (m P a · s) が好ましく、2500以下 (m P a · s) がより好ましい。なお、混合粘度は実施例記載の方法で測定される。

[0043] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られるポリウレタン樹脂の耐湿熱性は、85℃×85%RH×600時間後において、硬度 t y p e A 5以上を保持することが好ましく、硬度 t y p e A 10以上を保持することがさらに好ましい。これらの範囲であると樹脂形状保持の点で良好である。

[0044] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られるポリウレタン樹脂の難燃性は、UL 94規格において、V-1レベルの難燃性を有することが好ましく、V-0レベルの難燃性を有することがさらに好ましい。

[0045] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られるポリウレタン樹脂のケミカルストレスクラック性は、 $25^{\circ}\text{C} \times 60\% \text{RH} \times 48$ 時間後での臨界ひずみにおいて、 0.5% 以上であることが好ましく、 0.7% 以上であることがさらに好ましい。これらの範囲であると基板の筐体およびケース材にクラックが入らない点で良好である。

実施例

[0046] 以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物について詳細に説明する。なお、本明細書中に於ける「部」、「%」は、特に明示した場合を除き、「質量部」、「質量%」をそれぞれ表している。

[0047] 実施例及び比較例において使用する原料を以下に示す。

(ひまし油系ポリオール (A1))

A1-1: ひまし油

(商品名: ひまし油マルトクA、伊藤製油社製)

A1-2: ひまし油脂肪酸-多価アルコールエステル

(商品名: URIC Y-403、伊藤製油社製)

(ポリブタジエンポリオール (A2))

A2-1: 平均水酸基価 46.6 mg KOH/g のポリブタジエンポリオール

(商品名: Poly bd R-45HT、出光興産社製)

(イソシアネート基含有化合物 (B))

B1: ポリメリックMDI

(商品名: フォームライト500B、BASFイノアックポリウレタン社製)

B2: カルボジイミド変性MDI

(商品名: ルプラネートMM-103、BASFイノアックポリウレタン社製)

B3: TDI

(商品名：コロネートT-80、東ソー社製)

B4：イソシアヌレート変性HDI

(商品名：デュラネートTLA-100、旭化成ケミカルズ社製)

(含リン化合物(C))

C1-1：ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)

(商品名：アデカスタブFP600、ADEKA社製)

C1-2：1,3-フェニレンビス(2,6-ジメチルフェニル=ホスフェート)

(商品名：PX-200、大八化学工業社製)

C1-3：レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)

(商品名：アデカスタブPFR、ADEKA社製)

C1-4：ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)

(商品名：CR-741、大八化学工業社製)

C2-1：クレジルジ2,6-キシレニルホスフェート

(商品名：PX-110、大八化学工業社製)

C2-2：トリキシレニルホスフェート

(商品名：TXP、大八化学工業社製)

(イオン性化合物捕捉剤(D))

D1-1：水酸化カルシウム

(商品名：水酸化カルシウム 特級、ナカライテスク社製)

D1-2：水酸化マグネシウム

(商品名：水酸化マグネシウム、和光純薬工業社製)

D1-3：酸化カルシウム

(商品名：酸化カルシウムEP、ナカライテスク社製)

D1-4：炭酸カルシウム

(商品名：炭酸カルシウム、和光純薬工業社製)

D2-1：カルボジイミド基含有ポリマー(カルボジイミド等量：385)

(商品名：カルボジライトVO2L2、日清紡ケミカルズ社製)

D 2 - 2 : カルボジイミド基含有ポリマー（カルボジイミド等量 : 360）

（商品名 : スタバクゾール P、ラインケミージャパン（株））

[0048] <実施例 1 ~ 12、13 ~ 29 及び比較例 1 ~ 2、3 ~ 5>

表 1 ~ 表 3 に示す配合により、各実施例及び各比較例のポリウレタン樹脂形成性組成物の主剤および硬化剤を調製した。調製した硬化剤および主剤を、混合比 100 / 70（重量比。NCO / OH = 0.8）で合計量 100 g となる量を 25℃にて混合機（商品名 : あわとり練太郎、シンキー社製）を用いて 2000 rpm で 1 分間混合することにより、各実施例のポリウレタン樹脂形成性組成物を得た。

[0049] [表1]

単位 : 質量部														
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2
<硬化剤>														
A1-1	100	100	100	100		61	100	100	100	100	100	100	100	
A1-2					100									
A2-1						39								100
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<主剤>														
B1	46	46	46	46	46	46				65	38	46	46	46
B2							46							
B3								46						
B4									46					
C1-1	54				54	54	54	54	54	35	62	27		54
C1-2		54												
C1-3			54											
C1-4				54										
C2-1												27		
C2-2													54	
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤 : 主剤 (質量比)	100:70	100:70	100:70	100:70	100:70	100:50.2	100:70	100:54	100:95	100:70	100:70	100:70	100:70	100:20.2
A : C (質量比)	2.6:1	2.6:1	2.6:1	2.6:1	2.6:1	3.6:1	2.6:1	3.4:1	1.9:1	4.1:1	2.3:1	2.6:1	2.6:1	9.2:1
<評価結果>														
混合粘度 (mPa・s)	450	450	400	550	300	1650	500	450	1250	450	600	350	350	7950
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
ケミカルストレスクラック性評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0050]

[表2]

単位：質量部										
	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
<硬化剤>										
A1-1	99.5	99.5	99.5	99.5		60.5	99.5	99.5	99.5	99.5
A1-2					99.5					
A2-1						39				
D1-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
D1-2										
D1-3										
D1-4										
D2-1										
D2-2										
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<主剤>										
B1	46	46	46	46	46	46				65
B2							46			
B3								46		
B4									46	
C1-1	54				54	54	54	54	54	35
C1-2		54								
C1-3			54							
C1-4				54						
C2-1										
C2-2										
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤：主剤（質量比）	100:70	100:70	100:70	100:70	100:70	100:50.2	100:70	100:54	100:95	100:70
C：D（質量比）	76:1	76:1	76:1	76:1	76:1	54:1	76:1	58:1	102:1	49:1
<評価結果>										
混合粘度（mPa・s）	450	450	400	550	300	1650	500	450	1250	450
耐湿熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ケミカルストレスクラック性評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0051] [表3]

単位：質量部										
	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	比較例3	比較例4	比較例5
<硬化剤>										
A1-1	99.5	99.5	99.5	99.5	99	99	99.5	99.5	100	
A1-2										
A2-1										99.5
D1-1	0.3						0.5	0.5		0.5
D1-2		0.5								
D1-3			0.5							
D1-4				0.5						
D2-1					1					
D2-2						1				
計	99.8	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<主剤>										
B1	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46
B2										
B3										
B4										
C1-1	54	54	54	54	54	54	27			54
C1-2										
C1-3									54	
C1-4										
C2-1							27			
C2-2								54		
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤：主剤（質量比）	100:70	100:70	100:70	100:70	100:70	100:70	100:70	100:70	100:70	100:20.2
C：D（質量比）	126:1	76:1	76:1	76:1	38:1	38:1	76:1	76:1	-	22:1
<評価結果>										
混合粘度（mPa・s）	450	450	450	450	500	500	350	350	450	7950
耐湿熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
ケミカルストレスクラック性評価	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

[0052] <評価方法>

(混合粘度)

得られたポリウレタン樹脂形成性組成物を25℃に調整し、混合開始から

3 分後の粘度を B M 型粘度計により測定した。

[0053] (耐湿熱性)

1. 試験片の作成

上記ポリウレタン形成性樹脂組成物を 5 c m × 5 c m、厚み 1 c m の金型に流し込み、8 0 ° C で 1 6 時間養生した後、これを脱型することにより、耐湿熱性評価用の試験片を作成した。

2. 耐湿熱性の評価

試験片を 8 5 ° C × 8 5 % R H × 6 0 0 時間処理後、硬度 (タイプ A) を J I S K 6 2 5 3 で測定し、下記の通り評価した。

○ : 硬度 t y p e A 1 0 以上

× : 硬度 t y p e A 1 0 未満

[0054] (難燃性)

難燃性は、U L 規格の U L 9 4 (プラスチック材料の難燃性) に従って測定し、下記の通り評価した。

○ : U L 9 4 規格において、V - 1 または V - 0

× : U L 9 4 規格において、V - 2

[0055] (ケミカルストレスクラック性評価)

A B S 試験片 (商品名 : コウベポリシート A B S、新神戸電機社製) を長軸 1 0 0 m m、短軸 4 0 m m の図 1 に示す 1 / 4 楕円治具に取り付け、実施例の樹脂シートを試験片表面に貼り付けしたあと、2 5 ° C × 6 0 % R H の環境下に 4 8 時間放置し、亀裂が発生する位置 X を測定し、式 1 を用いて臨界ひずみ値を求めた。当該臨界ひずみ値に基づき、ケミカルストレスクラック性を下記のようにランク分けして評価した。

[数1]

$$\varepsilon = \frac{b \cdot t}{2a^2} \left[1 - \frac{X^2(a^2 - b^2)}{a^4} \right]^{-\frac{3}{2}} \times 100$$

ε : 臨界ひずみ値

a : 楕円長軸 1 0 0 m m

b : 楕円短軸 40 mm

X : 亀裂発生点 試験片の長軸に対する固定端から亀裂発生点までの距離 mm

t : 試験片厚み 2.0 mm

<評価>

○ (十分に実用可能) : 臨界ひずみ値 (ε) 0.7%以上

× (実用不可) : 臨界ひずみ値 (ε) 0.7%未満

[0056] <評価結果>

実施例1～12から分かるように、本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物は、混合粘度が使用可能な範囲であり、また、難燃性、作業性に優れ、かつ樹脂ケースにケミカルストレスクラックが生じにくいことが分かる。一方、比較例1のように含リン化合物(C)が、前記一般式(1)で表される化合物(C1)を含有しない場合、ケミカルストレスクラックが生じやすい。比較例2のようにヒマシ油系ポリオール(A1)を含有しない系では、混合粘度が高く作業性に劣り、難燃性にも劣ることが分かる。

[0057] 実施例13～29から分かるように、本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物は、混合粘度が使用可能な範囲であり、また、難燃性、耐湿熱性、作業性に優れ、かつ樹脂ケースにケミカルストレスクラックが生じにくいことが分かる。一方、比較例3のように含リン化合物(C)が、前記一般式(1)で表される化合物(C1)を含有しない場合、ケミカルストレスクラックが生じやすい。比較例4のようにイオン性化合物捕捉剤(D)を含有しない系では、耐湿熱性が劣ることが分かる。比較例5のようにヒマシ油系ポリオール(A1)を含有しない系では、混合粘度が高く作業性に劣り、難燃性にも劣ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られるポリウレタン樹脂は、電気電子部品に好適に使用することができる。さらに耐湿熱性を有する態様においては、発熱を伴う電気電子部品に好適に使用することができる。

る。このような電気電子部品としては、トランスコイル、チョークコイルおよびリアクトルコイルなどの変圧器や機器制御基板が挙げられる。本発明のポリウレタン樹脂を使用した電気電子部品は、電気洗濯機、便座、湯沸し器、浄水器、風呂、食器洗浄機、太陽光パネル、電動工具、自動車、バイクなどに使用できる。また、本発明のポリウレタン樹脂形成性組成物を用いれば、硬化して得られるポリウレタン樹脂は樹脂ケースにケミカルストレスクラックが生じにくいため、特に、樹脂ケース材が使用される電気電子部品分野に好適に使用できる。

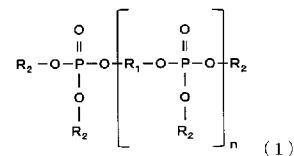
請求の範囲

[請求項1] 水酸基含有化合物（A）、イソシアネート基含有化合物（B）および含リン化合物（C）を含有するポリウレタン樹脂組成物（X）であって、

前記水酸基含有化合物が、ひまし油系ポリオール（A1）を含有し、

前記含リン化合物（C）が、下記一般式（1）

[化1]



（式中、R1は炭素数6～30の芳香環を有する炭化水素基、R2は同一または異なる炭素数6～15のアリール基、nは1～3である。）で表される化合物（C1）を含有する、ポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項2] 前記水酸基含有化合物（A）と前記含リン化合物（C）の質量比が（A）：（C）＝0.5～5.0：1である請求項1記載のポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項3] さらにイオン性化合物捕捉剤（D）を含有するポリウレタン樹脂組成物（X）を含有する請求項1記載のポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項4] 前記イオン性化合物捕捉剤（D）が、アルカリ土類金属水酸化物、酸化物、炭酸塩およびポリカルボジイミドからなる群より選ばれる1種以上である請求項3記載のポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項5] 前記含リン化合物（C）とアルカリ土類金属水酸化物、酸化物及び炭酸塩からなる群より選ばれる1種以上（D1）の質量比が（C）：（D1）＝30～230：1である請求項3または4記載のポリウレ

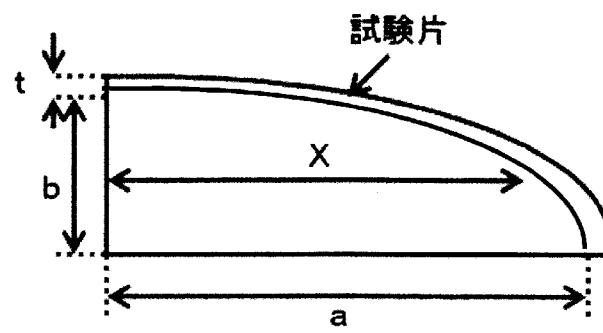
タン樹脂形成性組成物。

[請求項6] 前記含リン化合物 (C) とポリカルボジイミド (D 2) の質量比が (C) : (D 2) = 1 5 ~ 1 1 5 : 1 である請求項 3 または 4 記載のポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項7] 電気電子部品用であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 記載のポリウレタン樹脂形成性組成物。

[請求項8] 請求項 1 ~ 7 記載のポリウレタン樹脂形成性組成物を硬化して得られるポリウレタン樹脂。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/36(2006.01)i, C08K3/10(2006.01)i, C08K5/523(2006.01)i

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)

C08G18/36, C08K3/10, C08K5/523

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2006-307092 A (NHK Spring Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), claim 1; paragraphs [0022], [0026], [0030], [0036], [0043], [0045], [0046], [0094] (Family: none)	1-8
Y	JP 2-228315 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 September 1990 (11.09.1990), claims; page 2, upper left column, lines 14 to 19; table 1 (Family: none)	1-8
Y	JP 7-206962 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 August 1995 (08.08.1995), claim 1; paragraphs [0004], [0075] (Family: none)	1-8

☒ 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
05 September 2016 (05.09.16)

Date of mailing of the international search report
13 September 2016 (13.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/074003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-201800 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims 1, 2; paragraph [0035] & WO 2012/132912 A1	1-8
Y	JP 2003-155321 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 May 2003 (27.05.2003), claim 1; paragraphs [0005], [0022] to [0024] (Family: none)	3-6
Y	WO 2015/104918 A1 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 16 July 2015 (16.07.2015), claims 1 to 3; paragraphs [0011], [0047] & TW 201527423 A	3-6
Y	JP 2003-221425 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 05 August 2003 (05.08.2003), claims 1, 3; paragraphs [0038] to [0043] (Family: none)	3-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/36(2006.01)i, C08K3/10(2006.01)i, C08K5/523(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08G18/36, C08K3/10, C08K5/523

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 請求項の番号
Y	JP 2006-307092 A（日本発条株式会社）2006.11.09, [請求項1], 段落[0022], [0026], [0030], [0036], [0043], [0045], [0046], [0094] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2-228315 A（日立化成工業株式会社）1990.09.11, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第14-19行, 第1表 (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

の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

0 5 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

小森 勇

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 7 7 0

C (続き) . 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 請求項の番号
Y	JP 7-206962 A (旭硝子株式会社) 1995. 08. 08, [請求項 1], 段落[0004], [0075] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2012-201800 A (第一工業製薬株式会社) 2012. 10. 22, [請求項 1], [請求項 2], 段落[0035] & WO 2012/132912 A1	1-8
Y	JP 2003-155321 A (東洋インキ製造株式会社) 2003. 05. 27, [請求項 1], 段落[0005], [0022]-[0024] (ファミリーなし)	3-6
Y	WO 2015/104918 A1 (第一工業製薬株式会社) 2015. 07. 16, [請求項 1]-[請求項 3], 段落[0011], [0047] & TW 201527423 A	3-6
Y	JP 2003-221425 A (三洋化成工業株式会社) 2003. 08. 05, [請求項 1], [請求項 3], 段落[0038]-[0043] (ファミリーなし)	3-6