

(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
2015年7月16日(16.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/104918 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/62 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/081679
- (22) 国際出願日: 2014年12月1日(01.12.2014)
- (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 2014-002848 2014年1月10日(10.01.2014) 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55番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 廣瀬 成相(Hirose Masaharu); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 金井 梓(Kanai Azusa); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 野田 俊樹(Noda Toshiki); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 森 文範(Mori

Takenori); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町55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55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.

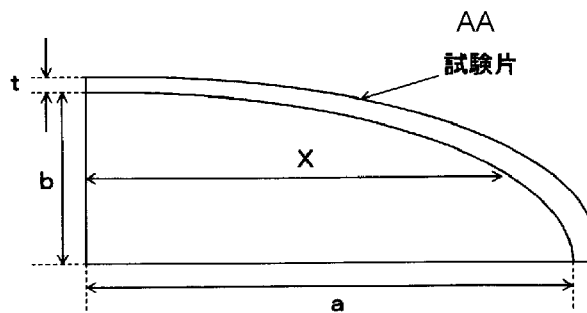
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: POLYURETHANE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリウレタン樹脂組成物

[図1]



AA Test piece

(57) Abstract: Provided is a polyurethane resin composition having excellent moist-heat resistance, flame retardance, electrical insulation properties, and workability and being unlikely to have chemical stress cracks occurring in a resin case. The polyurethane resin composition contains a hydroxyl group-containing compound, an isocyanate group-containing compound, and a metal hydroxide. The hydroxyl group-containing compound contains a polybutadiene polyol and a castor oil-based polyol. The polyurethane resin composition contains 55-80 parts by mass metal hydroxide to 100 parts by mass polyurethane resin composition. The mass ratio ((B):(C)) between castor oil-based polyol (B) and metal hydroxide (C) is 1:5-1:10.

(57) 要約: 耐湿熱性、難燃性、電気絶縁性、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組成物を提供することである。水酸基含有化合物、イソシアネート基含有化合物および金属水酸化物を含有するポリウレタン樹脂組成物であって、水酸基含有化合物が、ポリブタジエンポリオールおよびひまし油系ポリオールを含有し、金属水酸化物が、ポリウレタン樹脂組成物100質量部に対して、55質量部～80質量部含有し、ひまし油系ポリオール(B)および前記金属水酸化物(C)の質量比が(B):(C)=1:5～1:10であるポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

WO 2015/104918 A1

WO 2015/104918 A1



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))

明 細 書

発明の名称：ポリウレタン樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂組成物に関する。

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（特許文献１）。近年、電子部品などの長寿命化に伴って、長期にわたって湿熱下で使用されることから、優れた耐湿熱性を有することも求められている。

[0003] このような点に鑑み、本発明者らは、変圧器のケース内部のような密閉かつ高温環境下でも熱的耐久性に優れるポリブタジエンポリオール、ひまし油系ポリオールおよびポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体を含有する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２）。

[0004] 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。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００８－２３１３４８号公報

特許文献２：特開２０１１－１４２６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記問題点に鑑みて為されたものであり、耐湿熱性、難燃性、電気絶縁性、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

- [0007] 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、ポリウレタン樹脂組成物として特定の構造のポリオールおよびイソシアネート基含有化合物、特定量の金属水酸化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。
- [0008] 即ち、本発明のポリウレタン樹脂組成物は、水酸基含有化合物、イソシアネート基含有化合物および金属水酸化物（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、ポリブタジエンポリオール（A）およびひまし油系ポリオール（B）を含有し、前記金属水酸化物（C）が、水酸化アルミニウムおよび／または水酸化マグネシウムであって、ポリウレタン樹脂組成物（X）100質量部に対して、55質量部～80質量部含有し、前記ひまし油系ポリオール（B）および前記金属水酸化物（C）の質量比が（B）：（C）＝1：5～1：10である。
- [0009] 本発明のポリウレタン樹脂組成物は、前記イソシアネート基含有化合物が、ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体（D）を含有することを特徴とする。
- [0010] 本発明のポリウレタン樹脂組成物は、電気電子部品用であることを特徴とする。

発明の効果

- [0011] 本発明のポリウレタン樹脂組成物を用いることにより、耐湿熱性、難燃性、電気絶縁性、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を得ることかできる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]耐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

[0013] 本発明のポリウレタン樹脂組成物は、水酸基含有化合物、イソシアネート基含有化合物および金属水酸化物（C）を含有する。

[0014] 本発明に用いる水酸基含有化合物は、ポリブタジエンポリオール（A）およびひまし油系ポリオール（B）を含有する。前記ポリブタジエンポリオール（A）と前記ひまし油系ポリオール（B）の2種類のポリオール化合物を含有していることから、ポリウレタン樹脂組成物の混合時の相溶性が優れる。

[0015] 本発明に用いるポリブタジエンポリオール（A）としてはポリウレタン樹脂に使用される従来公知のものを使用することができ、平均水酸基価が20～120mg KOH/gであることが好ましい。

[0016] ポリブタジエンポリオール（A）の配合量は、ポリウレタン樹脂組成物に対して3～25質量%であることが好ましく、5～20質量%であることがより好ましい。ポリブタジエンポリオール（A）の配合量が上記範囲より少ないと、耐湿熱性、電気絶縁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。

[0017] ひまし油系ポリオール（B）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、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。

[0018] ひまし油系ポリオール（B）の25℃における粘度は、800mPa・s以下であることが好ましく、700mPa・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。

[0019] ひまし油系ポリオール（B）の配合量は、ポリウレタン樹脂組成物に対して3～25質量%であることが好ましく、5～20質量%であることがより好ましい。ひまし油系ポリオール（B）の配合量が上記範囲より少ないと、ポリウレタン樹脂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り、上記範囲より多いと耐湿熱性が低下する傾向がある。

[0020] ポリブタジエンポリオール（A）とひまし油系ポリオール（B）は、ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体（D）および／または他のポリイソシアネート化合物（E）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。

[0021] 前記ポリブタジエンポリオール（A）と前記ひまし油系ポリオール（B）の混合割合は、10／90～90／10（質量比）であることが好ましい。上記範囲内とすることにより、ポリウレタン樹脂組成物の混合時の相溶性がより良好となる。

[0022] 金属水酸化物（C）は、水酸化アルミニウムおよび／または水酸化マグネシウムである。

[0023] 金属水酸化物（C）の配合量は、ポリウレタン樹脂組成物（X）100質量部に対して、55～80質量部であり、63～78質量部であることがさらに好ましい。金属水酸化物（C）の配合量が上記範囲より少ないと、難燃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。

[0024] 前記ひまし油系ポリオール（B）および前記金属水酸化物（C）の質量比は（B）：（C）＝1：5～1：10である。上記範囲よりひまし油系ポリオール（B）が多いと耐湿熱性が低下する傾向があり、ひまし油系ポリオール（B）が少ないとポリウレタン樹脂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。

[0025] 本発明に用いるイソシアネート基含有化合物は、ポリイソシアネート化合物の変性体を含有することが好ましく、イソシアヌレート変性体（D）および／またはポリイソシアネート化合物とポリオール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を含有することがさらに好ましい。イソシアネート基含有化合物がポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体（D）を含有することにより、ポリウレタン樹脂の熱的耐久性が優れたものとなる。その理由は明らかではないが、ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体の加水分解抑制効果によるものと推察できる。また、イソシアネート基含有化合物には、他のポリイソシアネート化合物（E）を含めることが出来る。他のイソシアネート化合物としては、イソシアヌレート変性体以外であれば特に限定されることなく、ビウレット変性体、アダクト変性体、二官能変性体、単量体等が挙げられる。

[0026] ポリイソシアネート化合物としては、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。

[0027] 脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、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、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。

[0028] 脂環族ポリイソシアネート化合物としては、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。

[0029] 芳香族ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、

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。

[0030] 芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、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、 $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -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。

[0031] ポリイソシアネート化合物としては、反応性、耐久性、粘度および作業性の観点から、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が好ましく、脂肪族ポリイソシアネート化合物がより好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネートが最も好ましい。

[0032] また、上記ポリイソシアネート化合物には、ポリイソシアネート化合物と、ポリブタジエンポリオール (A) 及び／又はひまし油系ポリオール (B) 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も使用することができる。

[0033] 本発明のポリウレタン樹脂は、イソシアネート基と水酸基とのモル比 (NCO/OH) が、0.6~1.5であることが好ましく、0.7~1.3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より小さいと硬化不良が生じる場合や得られる樹脂の耐熱性が低くなる場合があり、この範囲より大きいと硬化不良が起こる場合があるからである。

[0034] 本発明のポリウレタン樹脂組成物には、可塑剤を実質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質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。

[0035] 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、ポリブタジエンポリオール（A）およびひまし油系ポリオール（B）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、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、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。

[0036] また、本発明のポリウレタン樹脂組成物には、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。

[0037] 本発明の耐湿熱性は、 $85^{\circ}\text{C} \times 85\% \text{RH} \times 3000$ 時間後において、硬度 $\text{type A}5$ 以上を保持することが好ましく、硬度 $\text{type A}10$ 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。

[0038] 本発明の難燃性は、UL94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。

[0039] 本発明の電気絶縁性は、 $85^{\circ}\text{C} \times 85\% \text{RH} \times 3000$ 時間後において、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 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電気絶縁性の点で良好である。

[0040] 本発明の耐ケミカルストレスクラック性は、 $85^{\circ}\text{C} \times 85\% \text{RH} \times 48$ 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

[0041] 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組成物および本発明のポリウレタン樹脂用原料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。

[0042] 実施例及び比較例において使用する原料を以下に示す。

(ポリブタジエンポリオール (A))

A 1 : 平均水酸基価 103 mg KOH/g のポリブタジエンポリオール

(商品名 : Poly bd R-15HT、出光興産社製)

A 2 : 平均水酸基価 47 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)

(ひまし油系ポリオール (B))

B 1 : 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)

B 2 : ひまし油

(商品名 : ひまし油、伊藤製油社製)

B 3 : ひまし油脂肪酸-多価アルコールエステル (官能基数 1 価)

(商品名 : URIC H-31、伊藤製油社製)

B 4 : ひまし油脂肪酸-多価アルコールエステル

(商品名 : URIC Y-406、伊藤製油社製)

B 5 : ひまし油脂肪酸-多価アルコールエステル (官能基数 1 価)

(商品名 : HS1-160、豊国製油社製)

(金属水酸化物 (C))

C 1 : 水酸化アルミニウム

(商品名 : 水酸化アルミ C-305、住友化学社製)

C 2 : 水酸化マグネシウム

(タテホ化学工業社製)

(ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体 (D))

D 1 : ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体

(商品名：デュラネートTLA-100、旭化成ケミカルズ社製)

(他のポリイソシアネート化合物 (E))

E1：ヘキサメチレンジイソシアネートの2官能型変性体

(商品名：デュラネートD201、旭化成ケミカルズ社製)

E2：ヘキサメチレンジイソシアネートの2官能型変性体

(商品名：デュラネートA-201H、旭化成ケミカルズ社製)

(可塑剤)

ジイソノニルフタレート

(商品名：サンソサイザーDINP、新日本理化社製)

<実施例1～13及び比較例1～5>

表1および表2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組成物を調製した。調製に際しては、表1に示す成分のうち、ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体(D)および他のポリイソシアネート化合物(E)を除く成分を混合機(商品名：あわとり練太郎、シンキー社製)を用いて2000rpmで3分間混合した後、25℃に調整した。続いて、この混合物に25℃に調整したポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体(D)および他のポリイソシアネート化合物(E)を加え、同上の混合機を用いて2000rpmで60秒間混合することにより、各実施例のポリウレタン樹脂組成物を得た。

[0043] <評価方法>

(混合粘度)

得られたポリウレタン樹脂組成物を25℃に調整し、混合開始から5分後の粘度をBH型粘度計を用いて測定した。

(耐湿熱性)

1. 試験片の作成

上記ポリウレタン樹脂組成物を5cm×5cm、厚み1cmの金型に流し込み、80℃で16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 $85^{\circ}\text{C} \times 85\% \text{RH} \times 3000$ 時間処理後、硬度（タイプ A）を JIS K 6253 で測定し、体積固有抵抗値を、東亜電波工業社製 SE-10E を用い、 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $65 \pm 5\% \text{RH}$ で 500V の測定電圧を印加し、60 秒後の数値を測定した。下記の通り評価した。

○：硬度 type A 10 以上かつ体積固有抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上

×：硬度または体積固有抵抗値が上記を満たさない。

（難燃性）

難燃性は、UL 規格の UL 94（プラスチック材料の難燃性）に従って測定した。

（体積固有抵抗値）

東亜電波工業社製 SE-10E を用い、 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $65 \pm 5\% \text{RH}$ で、試験片を 500

V の測定電圧を印加し、60 秒後の数値を測定する。

（耐ケミカルストレスクラック性）

ABS 試験片 1（商品名：コウベポリシート ABS、新神戸電機社製）を長軸 100mm 、短軸 40mm 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（シートの製法）を試験片表面に貼り付けしたあと、 $85^{\circ}\text{C} \times 85\% \text{RH}$ の環境下に 48 時間放置し、亀裂が発生する位置 X を測定し、数 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、耐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 100mm

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 m

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) 1.0 %以上

△ (実用可能) : 臨界ひずみ値 (ε) 0.5 %以上、1.0 %未満

× (実用不可) : 臨界ひずみ値 (ε) 0.5 %未満

[0044] [表1]

ポリオール成分	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
ポリブタジエンポリオール(A1)	15	10	17.5		15	15	15	15	15
ポリブタジエンポリオール(A2)				15					
ひまし油系ポリオール(B1)	10	15	7.5	10					10
ひまし油系ポリオール(B2)					10				
ひまし油系ポリオール(B3)						10			
ひまし油系ポリオール(B4)							10		
ひまし油系ポリオール(B5)								10	
金属水酸化物(C1)	75	75	75	75	75	75	75	75	75
金属水酸化物(C2)									
可塑剤									
イソシアネート成分									
イソシアヌレート変性体(D)	50	50	50	50	50	50	50	50	100
イソシアネート変性体(E1)	50	50	50	50	50	50	50	50	
イソシアネート変性体(E2)									
B:C (質量比)	1:7.5	1:5.0	1:10.0	1:7.5	1:7.5	1:7.5	1:7.5	1:7.5	1:7.5
配合比(質量比)									
(ポリオール成分/イソシアネート成分)	100/12	100/13	100/11.5	100/8.8	100/12	100/12	100/12.2	100/12	100/10
混合粘度(mPa·s/25°C)	13,000	7,000	17,000	18,000	15,000	10,000	14,000	9,000	11,000
耐湿熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐燃性(UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-1	V-0
体積固有抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)	10の12乗	10の12乗	10の12乗	10の12乗	10の12乗	10の12乗	10の12乗	10の12乗	10の12乗
耐ケミカルストレスクラック性	○	○	○	○	○	△	○	△	○

[0045] [表2]

ポリオール成分	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリブタジエンポリオール(A1)	15	15	19.2	12	36	6	15	5	25
ポリブタジエンポリオール(A2)									
ひまし油系ポリオール(B1)	10	10	12.8	8	24	4		20	
ひまし油系ポリオール(B2)									
ひまし油系ポリオール(B3)									
ひまし油系ポリオール(B4)									
ひまし油系ポリオール(B5)									
金属水酸化物(C1)	75		68	80	40	90	75	75	75
金属水酸化物(C2)		75							
可塑剤							10		
イソシアネート成分									
イソシアヌレート変性体(D)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
イソシアネート変性体(E1)		50	50	50	50	50	50	50	50
イソシアネート変性体(E2)	50								
B:C (質量比)	1:7.5	1:7.5	1:5.3	1:10.0	1:1.7	1:22.5	-	1:3.8	-
配合比(質量比)									
(ポリオール成分/イソシアネート成分)	100/11.5	100/12	100/15.3	100/9.6	100/29	100/4.8	100/5.9	100/14.2	100/9.8
混合粘度(mPa·s/25°C)	10,000	14,000	8,000	18,000	4,000	-	10,000	7,000	40,000
耐湿熱性	○	○	○	○	○	-	○	×	○
耐燃性(UL94)	V-0	V-0	V-1	V-0	V-2	-	V-0	V-1	V-0
体積固有抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)	10の12乗	10の12乗	10の13乗	10の12乗	10の13乗	-	10の12乗	10の12乗	10の12乗
耐ケミカルストレスクラック性	○	○	○	○	△	-	×	△	○

[0046] なお、比較例2は、粘度が著しく高く、均質なウレタン樹脂を得ることが出来なかった。

[0047] <評価結果>

実施例 1 ～ 1 3 から分かるように、本発明のポリウレタン樹脂組成物は、混合粘度が使用可能な範囲であり、また、作業性、耐湿熱性、難燃性、電気絶縁性に優れ、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 のようにポリウレタン樹脂組成物 (X) 中の金属水酸化物 (C) が少ない系では難燃性および耐ケミカルストレスクラック性、比較例 2 のようにポリウレタン樹脂組成物 (X) 中の金属水酸化物 (C) が多い系では作業性が劣る。比較例 3 のように、ひまし油系ポリオール (B) に変えてフタル酸エステル系可塑剤を用いた系では、耐ケミカルストレスクラック性が著しく劣る。比較例 4 のように、ひまし油系ポリオール (B) および前記金属水酸化物 (C) の質量比の金属水酸化物 (C) の割合が低い系では耐湿熱性が劣り、比較例 5 のように、ひまし油系ポリオール (B) および前記金属水酸化物 (C) の質量比の金属水酸化物 (C) の割合が高い系では作業性が劣ることがわかる。

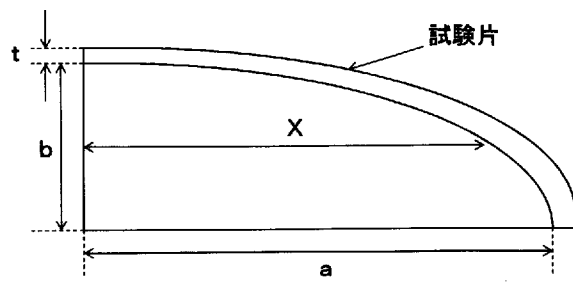
産業上の利用可能性

[0048] 本発明のポリウレタン樹脂組成物から得られるポリウレタン樹脂は、耐湿熱性を有していることから、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。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組成物を用いれば、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、イソシアネート基含有化合物および金属水酸化物（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、ポリブタジエンポリオール（A）およびひまし油系ポリオール（B）を含有し、
- 前記金属水酸化物（C）が、水酸化アルミニウムおよび／または水酸化マグネシウムであって、ポリウレタン樹脂組成物（X）100質量部に対して、55質量部～80質量部含有し、
- 前記ひまし油系ポリオール（B）および前記金属水酸化物（C）の質量比が（B）：（C）＝1：5～1：10であるポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記イソシアネート基含有化合物が、ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体（D）を含有する請求項1に記載のポリウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] 電気電子部品用であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリウレタン樹脂組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/62(2006.01)i, C08G18/09(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L75/04(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)

C08G18/62, C08G18/09, C08K3/22, C08L75/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X	JP 2011-1426 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0007], [0016], [0029], [0032], [0053] to [0055] (Family: none)	1-3
A	JP 58-93717 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 03 June 1983 (03.06.1983), claims; page 4; table 1 (Family: none)	1-3

☒ 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
11 December 2014 (11.12.14)

Date of mailing of the international search report
22 December 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/081679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/054659 A1 (Sanyu Rec Co., Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims 1 to 6; paragraphs [0013], [0080], [0081] & US 2014/0248497 A1 & EP 2767983 A1 & CN 103858180 A & TW 201326304 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/62(2006.01)i, C08G18/09(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L75/04(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. C08G18/62, C08G18/09, C08K3/22, C08L75/04

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X	JP 2011-1426 A（第一工業製薬株式会社）2011.01.06, 【請求項1】-【請求項3】、段落【0007】、【0016】、【0029】、【0032】、 【0053】-【0055】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 58-93717 A（日本ゼオン株式会社）1983.06.03, 特許請求の範囲, 第4頁, 第1表 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

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

1 1 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 4

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

4 J

4 7 7 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	WO 2013/054659 A1 (サンユレック株式会社) 2013. 04. 18, [請求項 1]-[請求項 6], 段落[0013], [0080], [0081] & US 2014/0248497 A1 & EP 2767983 A1 & CN 103858180 A & TW 201326304 A	1-3