

(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
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/128149 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/00 (2006.01) C08K 5/541 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C09K 3/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043962

(22) 国際出願日: 2023年12月8日(08.12.2023)

(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 2022-199240 2022年12月14日(14.12.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社スリーボンド(**THREEBOND CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小笠原 樹 (**OGASAWARA, Tatsuki**); 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3 株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP). 西澤 琢仁 (**NISHIZAWA, Takuto**); 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3 株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP). 田中 理之 (**TANAKA, Masayuki**); 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3 株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: I B C 一番町弁理士法人 (**IBC**); 〒1020082 東京都千代田区一番町10番地2 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** CURABLE RESIN COMPOSITION, SEALING AGENT CONTAINING SAME, AND CURED PRODUCT OF SAID CURABLE RESIN COMPOSITION OR SEALING AGENT

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、これを含むシール剤、およびこれらの硬化物

(57) **Abstract:** The present invention provides a means for achieving a cured product which has high adhesion to at least one kind of metal and high resistance to coolants. Provided is a curable resin composition which contains components (A)-(C). Component (A): a polymer which has a main chain that is a polymerized product of a monomer including a (meth)acrylic monomer, and which has a hydrolyzable silyl group in each molecule Component (B): an organic zinc catalyst Component (C): a silane coupling agent having an epoxy group

(57) 要約: 少なくとも1種の金属に対する高い接着性およびクーラントに対する高い耐性を有する硬化物を得ることができる手段が提供される。(A)~(C)成分を含む硬化性樹脂組成物。(A)成分: 主鎖が(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマー (B)成分: 有機亜鉛触媒 (C)成分: エポキシ基を有するシラン系カップリング剤

WO 2024/128149 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、これを含むシール剤、およびこれらの硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、不凍液（クーラント）に対して高い耐性を有する硬化物を得ることができる硬化性樹脂組成物、これを含むシール剤、およびこれらの硬化物に関する。

背景技術

[0002] 特開2008-274119号公報には不凍液（クーラント）に対して耐性を有する光硬化性の組成物が記載されている。しかしながら、光硬化性の組成物では、充填剤や色粉が含まれると組成物内部まで光エネルギーが到達せず内部が未硬化になる場合がある。また、特開2008-274119号公報には被着体に対する接着性についての記載が無く、被着体からの剥離が生じればシール剤としての機能が失われる。

発明の概要

[0003] 従来は、少なくとも1種の金属に対する高い接着性およびクーラントに対する高い耐性を有する硬化物が得られる硬化性樹脂組成物を実現することが困難であった。

[0004] 本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、クーラントに対して高い耐性を有する硬化物を得ることができる、硬化性樹脂組成物に関する手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0005] 本発明の要旨を次に説明する。本発明は、例えば、下記の実施形態を含む。

[0006] 本発明の第一の実施形態は、（A）～（C）成分を含む硬化性樹脂組成物である。

[0007] （A）成分：主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマー

(B) 成分：有機亜鉛触媒

(C) 成分：エポキシ基を有するシラン系カップリング剤。

[0008] 本発明の第二の実施形態は、前記(A)成分の加水分解性シリル基が、ジアルコキシシリル基である第一の実施形態に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0009] 本発明の第三の実施形態は、さらに、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤を含む第一の実施形態または第二の実施形態に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0010] 本発明の第四の実施形態は、前記(A)成分100質量部に対して、前記(C)成分を1～20質量部含み、前記エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤を5～25質量部含む第三の実施形態に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0011] 本発明の第五の実施形態は、さらに、充填剤を含む第一の実施形態～第四の実施形態のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物である。

[0012] 本発明の第六の実施形態は、前記(A)成分100質量部に対して、前記充填剤を50～150質量部含む第五の実施形態に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0013] 本発明の第七の実施形態は、さらに、可塑剤を含む第一の実施形態～第六の実施形態のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物である。

[0014] 本発明の第八の実施形態は、前記(A)成分100質量部に対して、前記可塑剤を1～30質量部含む第七の実施形態に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0015] 本発明の第九の実施形態は、第一の実施形態～第八の実施形態のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含むシール剤である。

[0016] 本発明の第十の実施形態は、第一の実施形態～第八の実施形態のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物または第九の実施形態に記載のシール剤を硬化してなる硬化物である。

[0017] ただし、本発明は第一の実施形態～第十の実施形態のみに限定されない。

上記では本発明の実施形態を例示したが、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲によって解釈されるべきであることは明らかである。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の詳細を次に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されず、特許請求の範囲内で種々改変することができる。また、本明細書に記載される実施の形態は、任意に組み合わせることにより、他の実施の形態とすることができる。

[0019] なお、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、数値（XおよびY）を下限値および上限値として含む意味で使用し、「X以上Y以下」を意味する。本明細書において、特記しない限り、操作および物性等の測定は、室温（20℃以上25℃以下）／相対湿度40％RH以上50％RH以下の条件で行う。本明細書において、「Aおよび／またはB」は、A、Bの各々およびこれらの組み合わせを含むことを意味する。本明細書において、（メタ）アクリルとの語は、アクリルおよびメタクリルの両方を意味する。本明細書において、（メタ）アクリロイルとの語は、アクリロイルとメタクリロイルの両方を意味する。

[0020] 本発明の一態様は、（A）～（C）成分を含む硬化性樹脂組成物に関する。

[0021] （A）成分：主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマー

（B）成分：有機亜鉛触媒

（C）成分：エポキシ基を有するシラン系カップリング剤。

[0022] 本態様によれば、少なくとも1種の金属に対する高い接着性およびクーラントに対する高い耐性を有する硬化物が得られる硬化性樹脂組成物が提供されうる。

[0023] （A）成分は、主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマーである。（A）成分は、好ましくは、主鎖が主成分が（メタ）アクリルモノマーである単量体の

重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマーであり、より好ましくは、主鎖が（メタ）アクリルモノマーのみの重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマーである。すなわち、（A）成分は、（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体からなる部分構造を主骨格とし、加水分解性シリル基を1分子中に1つ以上有する重合体であり、好ましくは、単量体の主成分が（メタ）アクリルモノマーである（メタ）アクリル系重合体を主骨格とし、加水分解性シリル基を1分子中に1つ以上有する重合体（すなわち、主成分が（メタ）アクリルモノマーである単量体の重合体からなる部分構造を主骨格とし、加水分解性シリル基を1分子中に1つ以上有する重合体）であり、より好ましくは、（メタ）アクリルモノマーのみの重合体からなる部分構造を主骨格とし、加水分解性シリル基を1分子中に1つ以上有する重合体である。（A）成分は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0024] 反応性を考慮すると、（A）成分は、加水分解性シリル基を分子内に2つ以上有することが好ましい。すなわち、（A）成分は、加水分解性シリル基を1分子中に2つ以上有することが好ましい。（A）成分の分子内の加水分解性シリル基の数は、特に制限されない。（A）成分は、加水分解性シリル基を分子内に1つまたは2つ有することが好ましく、加水分解性シリル基を分子内に2つ有することが特に好ましい。組成物の硬化性および硬化物の柔軟性の観点から、（A）成分は、主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に2つの加水分解性シリル基を有する、ポリマーであることが好ましい。同様の観点から、（A）成分は、主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に1つの加水分解性シリル基を有する、ポリマーと、主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に2つの加水分解性シリル基を有する、ポリマーとの組み合わせであることも好ましい。（A）成分は加水分解性シリル基を有し、加水分解性シリル基は分子の側鎖および／または末端のいずれに存在していても構わないが、ゴム弾性および柔軟性の点からは、少なくとも主

鎖の末端に存在することが好ましく、主鎖の両末端に存在することが好ましい。なお、後述するように、(A)成分では、主鎖と、加水分解性シリル基とは、連結基を介して結合していてもよい。

[0025] 加水分解性シリル基は、縮合反応を起こしてシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。加水分解性シリル基とは、ケイ素原子に結合した1～3つの加水分解性基を有する官能基である。加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシロキシ基、アミノ基、アミノオキシ基、オキシム基、アミド基等が挙げられる。加水分解性シリル基としては、例えば、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基等が挙げられる。本明細書において、アルコキシシリル基とは、ケイ素原子に結合する加水分解性基がアルコキシ基である加水分解性シリル基を表し、アルケニルオキシシリル基とは、ケイ素原子に結合する加水分解性基がアルケニルオキシ基である加水分解性シリル基を表し、アシロキシシリル基とは、ケイ素原子に結合する加水分解性基がアシロキシ基である加水分解性シリル基を表し、アミノシリル基とは、ケイ素原子に結合する加水分解性基がアミノ基である加水分解性シリル基を表し、アミノオキシシリル基とは、ケイ素原子に結合する加水分解性基がアミノオキシ基である加水分解性シリル基を表し、オキシムシリル基とは、ケイ素原子に結合する加水分解性基がオキシム基である加水分解性シリル基を表し、アミドシリル基とは、ケイ素原子に結合する加水分解性基がアミド基である加水分解性シリル基を表す。なかでも、取扱いが容易であるという理由から、アルコキシシリル基が好ましい。加水分解性シリル基は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。加水分解性シリル基は、上記で例示した加水分解性シリル基からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも、取扱いが容易であるという理由から、加水分解性シリル基は、アルコキシシリル基であることが好ましい。

[0026] アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基としては、特に

限定されないが、好ましくは炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基、より好ましくは炭素数1～8の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基などが挙げられる。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、上記で例示した官能基からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも、アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、メトキシ基であることが特に好ましい。また、アルコキシシリル基のケイ素原子には、アルコキシ基以外の基が結合していてもよい。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、特に制限されないが、例えば、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリーラルキル基等が挙げられる。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基のうち、アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキル基が好ましく、炭素数1～8の直鎖または分岐鎖のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。ただし、アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルキル基はこれらに限定されない。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基は、上記で例示した官能基からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも、アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基は、好ましくは炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～8の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基であり、特に好ましくはメチル基である。このようなアルコキシシリル基としては、特に制限されないが、例えば、ジアルコキシシリル基（

例えば、アルキルジアルコキシシリル基など)、トリアルコキシシリル基等が挙げられ、より具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、メチルジメトキシシリル基(別名:ジメトキシメチルシリル基)、メチルジエトキシシリル基(別名:ジエトキシメチルシリル基)などが挙げられる。これらの中でも、ジアルコキシシリル基が好ましく、アルキルジアルコキシシリル基がより好ましく、ジメトキシメチルシリル基が特に好ましい。アルコキシシリル基は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。アルコキシシリル基は、上記で例示した官能基からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。反応性を考慮すると、(A)成分の加水分解性シリル基はジアルコキシシリル基であることが好ましく、アルキルジアルコキシシリル基であることがより好ましく、ジメトキシメチルシリル基であることが特に好ましい。

[0027] 一実施形態において、(A)成分は、分子内にジアルコキシシリル基を2つ有することが好ましく、分子内にアルキルジアルコキシシリル基を2つ有することがより好ましく、分子内にジメトキシメチルシリル基を2つ有することがさらに好ましい。

[0028] (A)成分において、主鎖(主骨格)と、加水分解性シリル基とは、直接結合していてもよく、連結基を介して結合していてもよい。(A)成分は、主鎖と、加水分解性シリル基との間に、これらと結合する連結基をさらに有していてもよく、加水分解性シリル基との間に、これらと結合する連結基を有しなくてもよい。連結基は、特に制限されないが、例えば、2価の基などが挙げられる。2価の連結基としては、特に制限されないが、例えば、アルキレン基、ヘテロアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、エーテル基、-S-基、-NR-基、カルボニル基、スルホニル基;これらの基からなる群から2種以上の基を選択し、これらの選択された基をそれぞれ1個以上組み合わせてなる基;などが挙げられる。ここで、Rは、水素原子または炭素原子数1~10の炭化水素基である。

[0029] (A)成分の主骨格(主鎖)である(メタ)アクリルモノマーを含む単量

体の重合体を構成する（メタ）アクリルモノマーとしては、特に限定されず、各種の（メタ）アクリルモノマーを用いることができる。本明細書において、（メタ）アクリルモノマーとは、アクリル基（アクリロイル基）（ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ ）またはメタクリル基（メタクリロイル基）（ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-$ ）を有するモノマーの総称である。（メタ）アクリルモノマーは、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-t-ブチル、（メタ）アクリル酸-n-ペンチル、（メタ）アクリル酸-n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-n-ヘプチル、（メタ）アクリル酸-n-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等が挙げら

れるが、これらに限定されない。(メタ)アクリルモノマーを選択して重合させることができるが、(メタ)アクリロイル基以外の部分に炭化水素基を有する(メタ)アクリルモノマーを選択することが好ましい。(メタ)アクリルモノマーは、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

(メタ)アクリルモノマーは、上記で例示した(メタ)アクリルモノマーからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、(メタ)アクリロイル基以外の部分に炭化水素基を有する(メタ)アクリルモノマーを含むことがより好ましい。なかでも、(メタ)アクリルモノマーは、(メタ)アクリロイル基以外の部分に炭化水素基を有する(メタ)アクリルモノマーであることが特に好ましい。

[0030] 主骨格(主鎖)の(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体において、(メタ)アクリルモノマー由来の構成単位の存在割合は、(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体を構成する構成単位の総モル量に対して、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましく、100モル%であることが特に好ましい(上限100モル%)。「主成分が(メタ)アクリルモノマーである単量体の重合体」では、(メタ)アクリルモノマー由来の構成単位の存在割合は、重合体を構成する構成単位の総モル量に対して、50モル%以上となる。

[0031] 主骨格(主鎖)の(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体を構成するための単量体は、(メタ)アクリルモノマーと共重合可能な他の単量体をさらに含んでもよい。すなわち、主骨格(主鎖)の(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体は、(メタ)アクリルモノマーと共重合可能な他の単量体由来の構成単体をさらに含んでもよい。(メタ)アクリルモノマーと共重合可能な他の単量体としては、特に制限されないが、例えば、アミド基を含有する単量体、アミノ基を含有する単量体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどが挙げられる。アミド基

を含有する単量体としては、特に制限されないが、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。アミノ基を含有する単量体としては、特に制限されないが、例えば、アミノエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

[0032] (A)成分として使用されるポリマーの数平均分子量(M_n)は、特に制限されないが、好ましくは500以上であり、より好ましくは3000以上である。また、(A)成分として使用されるポリマーの数平均分子量(M_n)は、特に制限されないが、好ましくは10万以下であり、より好ましくは5万以下である。数平均分子量が500以上であると組成物の硬化物が有する弾性が発現されやすく、数平均分子量が10万以下であると粘性が適切で組成物を塗出する際の糸引きを抑制することができる。(A)成分として使用されるポリマーの数平均分子量(M_n)は、特に制限されないが、好ましくは500以上10万以下であり、より好ましくは3000以上5万以下である。(A)成分として使用されるポリマーの数平均分子量は、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により測定することができる。

[0033] (A)成分として使用されるポリマーの粘度は、硬化性樹脂組成物の粘度に影響があるため、塗布性を考慮すると23~25℃において100~1000 Pa·sであることが好ましい。すなわち、(A)成分として使用されるポリマーの粘度は、23℃以上25℃以下において100 Pa·s以上1000 Pa·s以下であることが好ましい。(A)成分として使用されるポリマーの粘度は、例えば、23℃において100 Pa·s以上1000 Pa·s以下であることが好ましく、23℃において200 Pa·s以上600 Pa·s以下であることがより好ましく、23℃において250 Pa·s以上500 Pa·s以下であることがさらに好ましい。(A)成分として使用されるポリマーの粘度は、JIS Z8803:2011 粘度測定方法に従い、E型粘度計により測定することができる。

[0034] (A)成分は種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定さ

れないが、モノマーの汎用性および反応制御の容易性の点からラジカル重合法が好ましい。ラジカル重合の中でも制御ラジカル重合が好ましく、リビングラジカル重合がより好ましく、原子移動ラジカル重合が特に好ましい。また、主鎖である（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体に対して、加水分解性シリル基を導入する方法は、既に公知な方法を使用することができ、例えば、特開平09-272714号公報（米国特許第5986014号明細書）や特開平11-043512号公報などに記載の方法を使用することができる。

[0035] (A) 成分は、市販品および／または合成品を使用してもよい。(A) 成分の具体例としては、株式会社カネカ製のXMAPシリーズ SA110S、SA100S、SA120S、OR110Sなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0036] (B) 成分は、有機亜鉛触媒である。(B) 成分は、加水分解性シリル基を縮合反応させることができれば良い。(B) 成分は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。一実施形態において、硬化性樹脂組成物は、(B) 成分と共に触媒を活性化させる成分をさらに含んでも良い。

[0037] 有機亜鉛触媒は、特に制限されない。有機亜鉛触媒としては、例えば、有機亜鉛錯体などが挙げられる。有機亜鉛錯体の具体例としては、アクリル酸亜鉛、酢酸亜鉛、クエン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、アジピン酸亜鉛、カルバミン酸亜鉛、亜鉛フタロシアニン、亜鉛チオラート、ステアリン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、デカン酸亜鉛、酪酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、イソ酪酸亜鉛、安息香酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体、1-メチルイミダゾールビス(2-ヘキサノエート)亜鉛錯体などが挙げられるが、これらに限定されない。(B) 成分は、上記で例示した有機亜鉛錯体からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0038] (B) 成分は、市販品および／または合成品を使用してもよい。(B) 成分の商品（市販品）としては、King Industries社製のK-

KATシリーズとして、670、XK-648、XK-635、XK-614、XK-661などが挙げられるが、(B)成分はこれらに限定されない。

[0039] (B)成分の添加量は、特に制限されない。(A)成分100質量部に対して(B)成分は0.01~10質量部(0.01質量部以上10質量部以下)添加することが好ましい。(A)成分100質量部に対して(B)成分は0.01質量部以上7質量部以下添加することがより好ましく、(A)成分100質量部に対して(B)成分は0.05質量部以上7質量部以下添加することがさらに好ましく、(A)成分100質量部に対して(B)成分は0.1質量部以上7質量部以下添加することが特に好ましい。(B)成分の含有量は、特に制限されないが、好ましくは(A)成分100質量部に対して0.01質量部以上10質量部以下であり、より好ましくは(A)成分100質量部に対して0.01質量部以上7質量部以下であり、さらに好ましくは(A)成分100質量部に対して0.05質量部以上7質量部以下であり、特に好ましくは(A)成分100質量部に対して0.1質量部以上7質量部以下である。(B)成分の量が(A)成分100質量部に対して0.01質量部以上であると硬化性が向上し、(B)成分の量が(A)成分100質量部に対して10質量部以下であれば保存安定性が維持される。2種以上の(A)成分を組み合わせて用いる場合は、上記の(A)成分の量は2種以上の(A)成分の合計量を表す。2種以上の(B)成分を組み合わせて用いる場合は、上記の(B)成分の量は2種以上の(B)成分の合計量を表す。

[0040] (C)成分は、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤である。ただし、(C)成分は上記の(A)成分を除く。すなわち、(C)成分は、主鎖が(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマーを除く。シラン系カップリング剤(本明細書において、「シランカップリング剤」とも称する。)は、加水分解性シリル基を分子内に1つ有する化合物である。また、(C)成分は分子内に1つのエポキシ基を含むことが好ましい。(A)成分に対して、(B)成分およ

び（C）成分を添加することで、硬化前の硬化性樹脂組成物の保存安定性を維持しながら、硬化性樹脂組成物の硬化物におけるクーラントに対する耐性を向上することができる。（C）成分は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0041] （C）成分が有する加水分解性シリル基の説明は、上記の（A）成分が有する加水分解性シリル基の説明と同様である。（C）成分が有する加水分解性シリル基は、特に制限されないが、アルコキシシリル基が好ましい。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基としては、特に限定されないが、好ましくは炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基、より好ましくは炭素数1～8の直鎖または分岐鎖のアルコキシ基などが挙げられる。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、上記で例示した官能基からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも、アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、メトキシ基またはエトキシ基であることが好ましく、メトキシ基であることが特に好ましい。アルコキシシリル基のケイ素原子には、アルコキシ基以外の基が結合していてもよい。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、例えば、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基等が挙げられる。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基のうち、アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖または分岐鎖のアルキル基が好ましく、炭素数1～8の直鎖または分岐鎖のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。ただし、アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルキル基はこれらに限定されない。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基は、1種単独であってもよいし、2種以

上を併用してもよい。アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基は、上記で例示した官能基からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも、アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基は、好ましくは炭素数1~20の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~8の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基であり、特に好ましくはメチル基である。アルコキシシリル基としては、特に制限されないが、例えば、例えば、ジアルコキシシリル基（例えば、アルキルジアルコキシシリル基など）、トリアルコキシシリル基等が挙げられ、より具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、メチルジメトキシシリル基（別名：ジメトキシメチルシリル基）、メチルジエトキシシリル基（別名：ジエトキシメチルシリル基）などが挙げられる。反応性を考慮すると、アルコキシシリル基は、上記で例示した基からなる群より選択される基であることが好ましく、トリアルコキシシリル基（例えば、トリメトキシシリル基など）またはジアルコキシシリル基であることが好ましく、トリアルコキシシリル基またはアルキルジアルコキシシリル基（例えば、メチルジエトキシシリル基など）であることがより好ましく、トリアルコキシシリル基であることがさらに好ましく、トリメトキシシリル基であることが特に好ましい。

[0042] (C) 成分の具体例としては、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、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、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メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されない。(C)成分は、上記で例示した化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。なかでも、(C)成分は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよび3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることがより好ましく、3-グリシ

ドキシプロピルトリメトキシシランであることがさらに好ましい。

[0043] (C) 成分は、市販品および／または合成品を使用してもよい。(C) 成分の市販品としては、例えば、信越化学工業株式会社製のKBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0044] (C) 成分の添加量は、特に制限されない。(A) 成分100質量部に対して(C) 成分は1~20質量部(1質量部以上20質量部以下)添加することが好ましい。(A) 成分100質量部に対して(C) 成分は1質量部以上10質量部以下添加することがより好ましく、(A) 成分100質量部に対して(C) 成分は1質量部以上8質量部以下添加することがさらに好ましい。(A) 成分100質量部に対して(C) 成分は1~5質量部(1質量部以上5質量部以下)添加することがさらに好ましい。(A) 成分100質量部に対して(C) 成分は1質量部以上4質量部以下添加することがさらに好ましく、(A) 成分100質量部に対して(C) 成分は1質量部以上3質量部以下添加することが特に好ましい。(C) 成分の含有量は、特に制限されないが(A) 成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上20質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上10質量部以下であり、さらに好ましくは(C) 成分は1質量部以上8質量部以下であり、さらに好ましくは1質量部以上5質量部以下であり、さらに好ましくは1質量部以上4質量部以下であり、特に好ましくは1質量部以上3質量部以下である。(C) 成分の量が(A) 成分100質量部に対して1質量部以上であると、硬化物に強靭性が発現して引張剪断接着強さが向上する。(C) 成分の量が(A) 成分100質量部に対して20質量部以下であれば、硬度を低くすることができる。2種以上の(A) 成分を組み合わせる場合は、上記の(A) 成分の量は2種以上の(A) 成分の合計量を表す。2種以上の(C) 成分を組み合わせる場合は、上記の(C) 成分の量は2種以上の(C) 成分の合計量を表す。

[0045] (C) 成分と、(C) 成分以外のカップリング剤(すなわち、エポキシ基

を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤) とを併用することが好ましい。(C) 成分と、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを併用する場合には、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤の添加量は特に制限されない。(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で5質量部以上45質量部以下添加することが好ましい。(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で5~25質量部(5質量部以上25質量部以下) 添加することがより好ましい。例えば、(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で6質量部以上45質量部以下添加してもよい。例えば、(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で6質量部以上25質量部以下添加してもよい。(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で6質量部以上20質量部以下添加することがさらに好ましい。(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で6質量部以上16質量部以下添加することがさらに好ましい。(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で6質量部以上13質量部以下添加することがさらに好ましい。(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で6質量部以上10質量部以下添加することがさらに好ましい。(A) 成分100質量部に対して、(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤とを合計で6質量部以上9質量部以下添加することが特に好ましい。(C) 成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤との合計含有量は特に制限されない。(C) 成分

とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤との合計含有量は、(A)成分100質量部に対して、好ましくは5質量部以上45質量部以下であり、より好ましくは5質量部以上25質量部以下である。例えば、(C)成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤との合計含有量は、(A)成分100質量部に対して6質量部以上45質量部以下であってもよく、(A)成分100質量部に対して6質量部以上25質量部以下であってもよい。(C)成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤との合計含有量は、(A)成分100質量部に対して、さらに好ましくは6質量部以上20質量部以下であり、さらに好ましくは6質量部以上16質量部以下であり、さらに好ましくは6質量部以上13質量部以下であり、さらに好ましくは6質量部以上10質量部以下であり、特に好ましくは6質量部以上9質量部以下である。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、例えば、(A)成分100質量部に対して、(C)成分を1質量部以上20質量部以下含み、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤を5質量部以上25質量部以下含んでいてもよい。(C)成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤との合計量が(A)成分100質量部に対して5質量部以上であると、硬化物の強靱性がより発現して引張剪断接着強さが向上する。(C)成分とエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤との合計量が(A)成分100質量部に対して、45質量部以下、特に25質量部以下であると、保存安定性を良好に維持し、硬化物の硬度を低くすることができる。2種以上の(A)成分を組み合わせる場合は、上記の(A)成分の量は2種以上の(A)成分の合計量を表す。2種以上の(C)成分を組み合わせる場合は、上記の(C)成分の量は2種以上の(C)成分の合計量を表す。2種以上の、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤を組み合わせる場合は、上記のエポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤の量は2種以上の、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリ

ング剤の合計量を表す。

- [0046] 硬化性樹脂組成物の性状や硬化物の物性が損なわれない程度において、これらの特性を調整するために、必須成分である（A）～（C）成分以外の成分（以下、「追加成分」とも称する）がさらに添加されても良い。すなわち、一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、追加成分をさらに含有していてもよい。追加成分としては、特に制限されないが、例えば、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤（例えば、（C）成分以外のシラン系カップリング剤、すなわち、エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤など）、充填剤（例えば、無機充填剤、有機充填剤など）、酸化防止剤、老化防止剤、可塑剤、物性調整剤、色粉などが挙げられる。追加成分は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0047] 一実施形態に係る硬化性樹脂組成物には、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤がさらに添加されることが好ましく、（C）成分以外のシラン系カップリング剤（すなわち、エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤）がさらに添加されることがより好ましい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤をさらに含有することが好ましく、エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤をさらに含有することがより好ましい。ただし、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤およびエポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は、それぞれ、上記の（A）成分を除く。すなわち、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤およびエポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は、それぞれ、主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマーを除く。エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0048] 保存安定性を向上させるとの観点から、エポキシ基を有しないシラン系カ

カップリング剤は、分子内にアルキル基および／またはフェニル基を有し、分子内に加水分解性シリル基以外の反応性官能基を有しないことが好ましい。加水分解性シリル基以外の反応性官能基としては、例えば、エポキシ基、（メタ）アクリル基、アミノ基などが挙げられる。同様の観点から、エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は、分子内にアルキル基を有し、分子内に加水分解性シリル基以外の反応性官能基を有しないことがより好ましい。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は、分子内にアルキル基および／またはフェニル基を有し、分子内に加水分解性シリル基以外の反応性官能基を有しないシラン系カップリング剤を含有することが好ましい。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は、分子内にアルキル基および／またはフェニル基を有し、分子内に加水分解性シリル基以外の反応性官能基を有しないシラン系カップリング剤であることがより好ましく、分子内にアルキル基を有し、分子内に加水分解性シリル基以外の反応性官能基を有しないシラン系カップリング剤であることがさらに好ましい。

[0049] 分子内にアルキル基および／またはフェニル基を有し、分子内に加水分解性シリル基以外の反応性官能基を有しないシラン系カップリング剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されない。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤の具体例としては、これらに加えて、例えば、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されない。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は1種単独で用いても2種以上併用してもよい。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は、上記で例示した化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびジフェニルジメトキシシランからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、メチルトリメトキシシランおよびジフェニルジメ

トキシシランからなる群より選択される少なくとも1種であることがさらに好ましく、メチルトリメトキシシランであることが特に好ましい。

[0050] エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤は、市販品および／または合成品を使用してもよい。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤の市販品は、特に制限されない。エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤の市販品としては、例えば、信越化学工業株式会社製のKBM-13、KBM-202SSなどが挙げられる。

[0051] 一実施形態に係る硬化性樹脂組成物には、充填剤がさらに添加されることが好ましく、無機充填剤がさらに添加されることがより好ましい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、充填剤をさらに含有することが好ましく、無機充填剤をさらに含有することがより好ましい。その目的は、粘度調整や強靱性向上などである。充填剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。無機充填剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。充填剤は、無機充填剤であることが好ましい。

[0052] 無機充填剤としては、シリカ粉（例えば、ヒュームドシリカ粉）、炭酸カルシウム粉（例えば、重質炭酸カルシウム粉、軽質炭酸カルシウム粉）、アルミナ粉、タルク粉などが挙げられるが、これらに限定されない。これらの無機充填剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。無機充填剤は、上記で例示した無機充填剤からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。無機充填剤は、シリカ粉、炭酸カルシウム粉、アルミナ粉およびタルク粉からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、シリカ粉および炭酸カルシウム粉からなる群より選択される少なくとも1種であることがさらに好ましく、ヒュームドシリカ粉および炭酸カルシウム粉からなる群より選択される少なくとも1種であることがさらに好ましく、ヒュームドシリカ粉および炭酸カルシウム粉であることが特に好ましい。

[0053] 充填剤として使用する粉体は、粉体表面を処理してもよく、粉体表面を処理しなくてもよい。無機充填剤として使用する粉体は、粉体表面を処理して

もよく、粉体表面を処理しなくてもよい。表面処理された粉体を使用することで組成物に対する練り込みやすさが向上するため、表面処理された粉体を使用することがより好ましい。充填剤は、表面処理剤によって表面処理された粉体であることが好ましい。無機充填剤は、表面処理剤によって表面処理された粉体であることが好ましい。表面処理剤としては、特に制限されないが、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの脂肪酸；シラン系カップリング剤（シランカップリング剤）；シリコン化合物；チタン系カップリング剤；またはアルミニウム系カップリング剤；などが挙げられる。表面処理剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。表面処理剤は、上記で例示した表面処理剤からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。表面処理剤は、脂肪酸、シラン系カップリング剤、シリコン化合物、チタン系カップリング剤およびアルミニウム系カップリング剤からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、脂肪酸、シラン系カップリング剤およびシリコン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがさらに好ましく、脂肪酸またはジメチルシリコン（別名：ポリジメチルシロキサン、ジメチルポリシロキサン）であることが特に好ましい。

[0054] 充填剤の平均粒径は、特に制限されない。充填剤の平均粒径は $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。2種以上の充填剤を組み合わせる場合は、上記の充填剤の平均粒径は、各々の充填剤における平均粒径を表す。無機充填剤の平均粒径は、特に制限されない。ディスペンス塗布におけるノズル詰まりを考慮すると、無機充填剤の平均粒径は $0.001\sim 50\ \mu\text{m}$ （ $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下）であることが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。2種以上の無機充填剤を組み合わせる場合は、上記の無機充填剤の平均粒径は、各々の無機充填剤における平均粒径を表す。充填剤の平均粒径および無機充填剤の平均粒径の測定方法としては、電子顕微鏡による観察、動的光散乱法によるレーザー回折・

散乱式測定装置による測定などが挙げられる。ここで、平均粒径とは、 μm オーダーの場合はレーザー回折・散乱式測定装置で測定される50%平均粒径（メディアン径、D50）を指し、nmオーダーの場合は電子顕微鏡による観察により確認された粒子の粒子径の算術平均である平均粒子径を指す。充填剤は、レーザー回折・散乱式測定装置で測定される50%平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の炭酸カルシウム粉および電子顕微鏡による観察により確認された粒子の粒子径の算術平均である平均粒子径が 1nm 以上 100nm 以下のヒュームドシリカ粉であることが好ましく、充填剤は、レーザー回折・散乱式測定装置で測定される50%平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の炭酸カルシウム粉および電子顕微鏡による観察により確認された粒子の粒子径の算術平均である平均粒子径が 1nm 以上 100nm 以下のヒュームドシリカ粉であることがより好ましく、充填剤は、レーザー回折・散乱式測定装置で測定される50%平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の疎水性炭酸カルシウム粉および電子顕微鏡による観察により確認された粒子の粒子径の算術平均である平均粒子径が 1nm 以上 100nm 以下の疎水性ヒュームドシリカ粉であることがさらに好ましい。

[0055] 充填剤は、市販品および／または合成品を使用してもよい。

[0056] 充填剤の添加量は特に制限されない。(A)成分100質量部に対して、充填剤は50質量部以上150質量部以下添加されることが好ましい。(A)成分100質量部に対して、充填剤は80質量部以上150質量部以下添加されることがより好ましい。(A)成分100質量部に対して、充填剤は105質量部以上150質量部以下添加されることがさらに好ましい。(A)成分100質量部に対して、充填剤は105質量部以上120質量部以下添加されることがさらに好ましい。(A)成分100質量部に対して、充填剤は105質量部以上110質量部以下添加されることが特に好ましい。(A)成分100質量部に対して、充填剤は50質量部以上100質量部以下添加されてもよく、(A)成分100質量部に対して、充填剤は50質量部以上95質量部以下添加されてもよく、(A)成分100質量部に対して、

充填剤は50質量部以上90質量部以下添加されてもよい。充填剤の含有量は、特に制限されないが、(A)成分100質量部に対して、50質量部以上150質量部以下であることが好ましく、80質量部以上150質量部以下であることがより好ましく、105質量部以上150質量部以下であることがさらに好ましく、105質量部以上120質量部以下であることがさらに好ましく、105質量部以上110質量部以下であることが特に好ましい。充填剤の含有量は、(A)成分100質量部に対して、50質量部以上100質量部以下であってもよく、50質量部以上95質量部以下であってもよく、50質量部以上90質量部以下であってもよい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、(A)成分100質量部に対して、充填剤を50質量部以上150質量部以下含むことが好ましい。充填剤の量が(A)成分100質量部に対して50質量部以上であると、硬化物の機械的強度および／または伸び率が向上する傾向がある。充填剤の量が(A)成分100質量部に対して150質量部以下であると、保存安定性がより向上する。2種以上の(A)成分を組み合わせる場合は、上記の(A)成分の量は2種以上の(A)成分の合計量を表す。2種以上の充填剤を組み合わせる場合は、上記の充填剤の量は2種以上の充填剤の合計量を表す。

[0057] 無機充填剤の添加量は特に限定されない。(A)成分100質量部に対して、無機充填剤は50～150質量部(50質量部以上150質量部以下)添加されることが好ましい。(A)成分100質量部に対して、無機充填剤は80質量部以上150質量部以下添加されることがより好ましい。(A)成分100質量部に対して、無機充填剤は105質量部以上150質量部以下添加されることがさらに好ましい。(A)成分100質量部に対して、無機充填剤は105質量部以上120質量部以下添加されることがさらに好ましい。(A)成分100質量部に対して、無機充填剤は105質量部以上110質量部以下添加されることが特に好ましい。(A)成分100質量部に対して、無機充填剤は50質量部以上100質量部以下添加されてもよく、(A)成分100質量部に対して、無機充填剤は50質量部以上95質量部

以下添加されてもよく、(A)成分100質量部に対して、無機充填剤は50質量部以上90質量部以下添加されてもよい。無機充填剤の含有量は、特に制限されないが、(A)成分100質量部に対して、50質量部以上150質量部以下であることが好ましく、80質量部以上150質量部以下であることがより好ましく、105質量部以上150質量部以下であることがさらに好ましく、105質量部以上120質量部以下であることがさらに好ましく、105質量部以上110質量部以下であることが特に好ましい。無機充填剤の含有量は、(A)成分100質量部に対して、50質量部以上100質量部以下であってもよく、50質量部以上95質量部以下であってもよく、50質量部以上90質量部以下であってもよい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、(A)成分100質量部に対して、無機充填剤を50質量部以上150質量部以下含むことがより好ましい。無機充填剤の量が(A)成分100質量部に対して50質量部以上であると、硬化物の機械的強度および／または伸び率が向上する傾向がある。無機充填剤の量が(A)成分100質量部に対して150質量部以下であると、保存安定性がより向上する。2種以上の(A)成分を組み合わせる場合は、上記の(A)成分の量は2種以上の(A)成分の合計量を表す。2種以上の無機充填剤を組み合わせる場合は、上記の無機充填剤の量は2種以上の無機充填剤の合計量を表す。

[0058] 炭酸カルシウム粉としては、特に制限されない。炭酸カルシウム粉としては、例えば、組成物に対する練り込みやすさを向上する目的で、脂肪酸処理した炭酸カルシウム粉が挙げられる。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、脂肪酸処理された炭酸カルシウム粉（脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウム粉）を含むことが好ましい。無機充填剤は、脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウム粉を含むことが好ましい。炭酸カルシウム粉は、疎水性炭酸カルシウム粉であることが好ましい。無機充填剤は、好ましくは疎水性炭酸カルシウム粉を含む。疎水性炭酸カルシウム粉は、好ましくは脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウム粉が挙げられる。炭酸カルシウム粉の表面処理に用

いる脂肪酸としては、特に制限されないが、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などが挙げられる。炭酸カルシウム粉の具体的な商品（市販品）としては、丸尾カルシウム株式会社のカルファインシリーズ200M、白石カルシウム株式会社のソフトン1800、日東粉化学工業株式会社製のNCC#110などが挙げられるが、これらに限定されない。炭酸カルシウム粉は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0059] ヒュームドシリカ粉は、特に制限されない。ヒュームドシリカ粉としては、例えば、未処理の表面（未処理のヒュームドシリカ粉の表面）にシラノールが残留している親水性タイプ（親水性ヒュームドシリカ粉）、シラノール（ヒュームドシリカ粉の表面のシラノール）をSi含有化合物（例えば、ジメチルジクロロシラン、ジメチルシリコーン（別名：ポリジメチルシロキサン、ジメチルポリシロキサン）など）で処理して、シリカ表面（ヒュームドシリカ粉の表面）を疎水化した疎水性タイプ（疎水性ヒュームドシリカ粉）などが挙げられるが、これらに限定されない。ヒュームドシリカ粉は、好ましくは疎水性ヒュームドシリカ粉である。無機充填剤は、好ましくは疎水性ヒュームドシリカ粉を含む。疎水性ヒュームドシリカ粉は、好ましくはSi含有化合物で表面処理されたヒュームドシリカ粉であり、より好ましくはシリコーン化合物で表面処理されたヒュームドシリカ粉であり、さらに好ましくはジメチルシリコーンで表面処理されたヒュームドシリカ粉である。親水性タイプのヒュームドシリカ粉（親水性ヒュームドシリカ粉）の具体的な商品（市販品）としては、特に制限されないが、例えば、日本アエロジル株式会社製のアエロジル（英字表記：AEROSIL）シリーズ90、130、150、200、255、300、380等が挙げられる。疎水性タイプのヒュームドシリカ粉（疎水性ヒュームドシリカ粉）の具体的な商品（市販品）としては、特に制限されないが、日本アエロジル株式会社製のアエロジル（英字表記：AEROSIL）シリーズR972（ジメチルジクロロシラン処理）、R974（ジメチルジクロロシラン付加）、R104（オクタ

メチルシクロテトラシロキサン処理)、R106(オクタメチルシクロテトラシロキサン処理)、R202(ポリジメチルシロキサン処理)、RY200(ポリジメチルシロキサン処理)、R805(オクチルシラン処理)、R812(ヘキサメチルジシラザン処理)、R816(ヘキサデシルシラン処理)、R711(メタクリルシラン処理)などが挙げられる。その他の具体的な商品(市販品)としては、特に制限されないが、例えば、キャボット株式会社製のヒュームドシリカであるキャボシルシリーズなどが挙げられる。ヒュームドシリカ粉は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0060] 疎水性炭酸カルシウム粉と疎水性ヒュームドシリカ粉を組み合わせで使用することが好ましい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、疎水性炭酸カルシウム粉と疎水性ヒュームドシリカ粉とを含むことが好ましい。無機充填剤は、疎水性炭酸カルシウム粉と疎水性ヒュームドシリカ粉とを含むことが好ましい。この際、疎水性炭酸カルシウム粉は脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウム粉であり、疎水性ヒュームドシリカ粉はSi含有化合物で表面処理されたヒュームドシリカ粉であることが好ましい。疎水性炭酸カルシウム粉は脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウム粉であり、疎水性ヒュームドシリカ粉はシリコン化合物で表面処理されたヒュームドシリカ粉であることがより好ましい。疎水性炭酸カルシウムは脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウム粉であり、疎水性ヒュームドシリカ粉はジメチルシリコンで表面処理されたヒュームドシリカ粉であることがさらに好ましい。疎水性炭酸カルシウム粉と疎水性ヒュームドシリカ粉とを添加する質量比は、特に制限されない。疎水性炭酸カルシウム粉と疎水性ヒュームドシリカ粉とを添加する質量比としては、疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉=50：50～95：5が好ましく、疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉=50：50～90：10がより好ましく、疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉=75：25～90：10がさらに好ましく、疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉=80：20～90

：10がさらに好ましく、疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉＝80：20～85：15が特に好ましい。疎水性炭酸カルシウム粉と疎水性ヒュームドシリカ粉との含有量比は、特に制限されない。疎水性炭酸カルシウム粉と疎水性ヒュームドシリカ粉との含有量比は、好ましくは質量比で疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉＝50：50～95：5であり、より好ましくは質量比で疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉＝50：50～90：10であり、さらに好ましくは質量比で疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉＝75：25～90：10であり、さらに好ましくは質量比で疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉＝80：20～90：10であり、特に好ましくは質量比で疎水性炭酸カルシウム粉：疎水性ヒュームドシリカ粉＝80：20～85：15である。2種以上の疎水性炭酸カルシウム粉を組み合わせる場合は、上記の疎水性炭酸カルシウム粉の量は2種以上の疎水性炭酸カルシウム粉の合計量を表す。2種以上の疎水性ヒュームドシリカ粉を組み合わせる場合は、上記の疎水性ヒュームドシリカ粉の量は2種以上の疎水性ヒュームドシリカ粉の合計量を表す。

[0061] 一実施形態に係る硬化性樹脂組成物には、酸化防止剤がさらに添加されてもよい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、酸化防止剤をさらに含有してもよく、酸化防止剤を含有しなくてもよいが、酸化防止剤をさらに含有することが好ましい。その目的は外部環境による硬化物の劣化を防ぐことなどが挙げられる。酸化防止剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。酸化防止剤は、25℃で液状であることが好ましい。酸化防止剤は、例えば、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ニトロキシド系酸化防止剤などが挙げられるが、酸化防止剤の種類はこれらに限定されない。酸化防止剤としては、クーラントに対する耐性を考慮するとチオエーテル系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。酸化防止剤は、上記で例示した酸化防止剤からなる群より選択される少なくとも1種を含むこと

が好ましい。酸化防止剤は、好ましくはチオエーテル系酸化防止剤であり、より好ましくは25℃で液状のチオエーテル系酸化防止剤である。酸化防止剤は、市販品および／または合成品を使用してもよい。酸化防止剤の市販品は、特に制限されない。酸化防止剤の市販品としては、例えば、株式会社ADEKA製のアデカスタブ AO-26等が挙げられる。

[0062] 酸化防止剤の添加量は、特に限定されない。(A)成分100質量部に対して、酸化防止剤は0.1~5.0質量部(0.1質量部以上5.0質量部以下)添加されることが好ましい。(A)成分100質量部に対して、酸化防止剤は0.5質量部以上4.0質量部以下添加されることがより好ましい。(A)成分100質量部に対して、酸化防止剤は1.0質量部以上3.0質量部以下添加されることがさらに好ましい。酸化防止剤の含有量は、特に制限されないが、(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上5.0質量部以下であり、より好ましくは0.5質量部以上4.0質量部以下であり、さらに好ましくは1.0質量部以上3.0質量部以下である。2種以上の(A)成分を組み合わせる場合は、上記の(A)成分の量は2種以上の(A)成分の合計量を表す。2種以上の酸化防止剤を組み合わせる場合は、上記の酸化防止剤の量は2種以上の酸化防止剤の合計量を表す。酸化防止剤の25℃での粘度は、特に制限されないが、好ましくは100mPa・s以上10000mPa・s以下であり、より好ましくは100mPa・s以上7000mPa・s以下であり、さらに好ましくは100mPa・s以上5000mPa・s以下である。

[0063] 一実施形態に係る硬化性樹脂組成物には可塑剤をさらに添加してもよい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、可塑剤をさらに含有してもよく、可塑剤を含有しなくてもよいが、可塑剤をさらに含有することが好ましい。その目的は硬化物に柔軟性や可撓性を付与することなどが挙げられる。可塑剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。可塑剤は25℃で液状であってもよい。可塑剤は、25℃で液状の可塑剤を含むことが好ましい。可塑剤は、(A)成分と相溶すればよく、特に制限されない。可塑剤と

しては、具体的には、炭酸プロピレン、DOS（セバシン酸ジ2-エチルヘキシル）、DOP（フタル酸ジオクチル）、DINP（フタル酸ジイソノニル）、DIDP（フタル酸ジイソデシル）、DBP（フタル酸ジブチル）、DMS（セバシン酸ジメチル）、DOA（アジピン酸ジオクチル）、DINA（アジピン酸ジイソノニル）、TCP（リン酸トリクレシル）、（メタ）アクリル系重合体などが挙げられるが、可塑剤はこれらに限定されない。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。可塑剤は、上記で例示した化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含有することが好ましい。可塑剤は、炭酸プロピレン、DOS（セバシン酸ジ2-エチルヘキシル）、DOP（フタル酸ジオクチル）、DINP（フタル酸ジイソノニル）、DIDP（フタル酸ジイソデシル）、DBP（フタル酸ジブチル）、DMS（セバシン酸ジメチル）、DOA（アジピン酸ジオクチル）、DINA（アジピン酸ジイソノニル）、TCP（リン酸トリクレシル）および（メタ）アクリル系重合体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることがより好ましく、炭酸プロピレン、DOS（セバシン酸ジ2-エチルヘキシル）、DOP（フタル酸ジオクチル）、DINP（フタル酸ジイソノニル）、DIDP（フタル酸ジイソデシル）、DBP（フタル酸ジブチル）、DMS（セバシン酸ジメチル）、DOA（アジピン酸ジオクチル）、DINA（アジピン酸ジイソノニル）およびTCP（リン酸トリクレシル）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることがさらに好ましく、DMS（セバシン酸ジメチル）であることが特に好ましい。なお、可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体は上記の（A）成分を除く。すなわち、可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体は、主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマーを除く。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体としては、特に制限されないが、例えば、25℃で液状の（メタ）アクリル系重合体などが挙げられる。

[0064] 可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体を添加することで、柔軟性が向

上する場合がある。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体は、他の可塑剤と組み合わせて使用することが好ましい。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体は、極性を有する官能基および／または反応性官能基を含まない（本明細書において、「極性を有する官能基および／または反応性官能基を含まない」ことを「無官能基タイプ」とも称する。）ことが好ましい。極性を有する官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基などが挙げられるが、極性を有する官能基はこれらに限定されない。反応性官能基としては、例えば、エポキシ基、加水分解性シリル基などが挙げられるが、反応性官能基はこれらに限定されない。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体を構成するための単量体は、（メタ）アクリルモノマーを含む。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体は、（メタ）アクリルモノマー由来の構成単位を含む。（メタ）アクリル系重合体における、（メタ）アクリルモノマー由来の構成単位の存在割合は、（メタ）アクリル系重合体を構成する構成単位の総モル量に対して、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましく、100モル%であることが特に好ましい（上限100モル%）。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体は、（メタ）アクリルモノマーの単独重合体であることが特に好ましい。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体を構成するための単量体は、（メタ）アクリルモノマーと共重合可能な他の単量体をさらに含んでもよい。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体は、（メタ）アクリルモノマーと共重合可能な他の単量体由来の構成単位をさらに含んでもよい。（メタ）アクリルモノマーは、特に制限されない。（メタ）アクリルモノマーと共重合可能な他の単量体は、特に制限されない。（メタ）アクリルモノマーおよび（メタ）アクリルモノマーと共重合可能な他の単量体の例としては、それぞれ、上記（A）成分の説明で例示したものと同様のものが挙げられる。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1000以上1万以下である。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体の重量平均分子量（Mw）は、例え

ば、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）により測定することができる。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体の25℃の粘度は、特に制限されないが、好ましくは100～10000 mPa・sであり、より好ましくは100～5000 mPa・sである。可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体の25℃の粘度が100 mPa・s以上であれば硬化物から可塑剤がよりブリードアウトしにくくなり、可塑剤としての（メタ）アクリル系重合体の25℃の粘度が10000 mPa・s以下であれば可塑剤と他の成分との相溶性がより良好となる。

[0065] 可塑剤の含有量は特に限定されない。硬化物の硬度を低くするとの観点から、一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、（A）成分100質量部に対して、可塑剤を1～30質量部含むことが好ましい。可塑剤の含有量は、（A）成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上10質量部以下であり、さらに好ましくは1質量部以上5質量部以下であり、特に好ましくは2質量部以上5質量部以下である。可塑剤の添加量は特に限定されない。（A）成分100質量部に対して、可塑剤は1質量部以上30質量部以下添加されることが好ましい。

（A）成分100質量部に対して、可塑剤は1質量部以上10質量部以下添加されることがより好ましい。（A）成分100質量部に対して、可塑剤は1質量部以上5質量部以下添加されることがさらに好ましい。（A）成分100質量部に対して、可塑剤は2質量部以上5質量部以下添加されることが特に好ましい。2種以上の（A）成分を組み合わせる場合は、上記の（A）成分の量は2種以上の（A）成分の合計量を表す。2種以上の可塑剤を組み合わせる場合は、上記の可塑剤の量は2種以上の可塑剤の合計量を表す。

[0066] 可塑剤は、市販品および／または合成品を使用してもよい。可塑剤の市販品としては、例えば、豊国製油株式会社製のDMS、新日本理化株式会社製のサンソサイザーシリーズのDOS、DOA、DOP、DINP、DIDP、東亜合成株式会社製のアルフォン（英字表記：ARUFON）（登録商標

) シリーズのUP-1000、UP-1020、UP-1021、UP-1061、UP-1110、UP-1170などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0067] 一実施形態に係る硬化性樹脂組成物の粘度の変化率は、特に制限されない。下記方法(1)により測定および算出される粘度の変化率は、特に制限されないが、100%未満であることが好ましい。下記方法(1)により測定および算出される初期粘度は、特に制限されないが、400 Pa・s以下であることが好ましく、300 Pa・s以下であることがより好ましい。放置後粘度は、特に制限されないが、800 Pa・s未満であることが好ましく、600 Pa・s以下であることがより好ましく、600 Pa・s未満であることがさらに好ましい。下記方法(2)により測定および算出される粘度の変化率は、特に制限されないが、100%未満であることが好ましい。

[0068] 方法(1)：NETZSCH社製の卓上型キャピラリーレオメーター粘度計(RH2000)を用いて23℃で硬化性樹脂組成物の粘度を測定し、得られた値を「初期粘度(Pa・s)」とする。硬化性樹脂組成物をプラスチック製の容器に入れて、70℃雰囲気設定した熱風乾燥炉で5日間放置し、熱風乾燥炉から容器を取り出して23℃に2時間放置した後に、方法(1)における前記の「初期粘度(Pa・s)」の測定と同様の方法で、23℃で硬化性樹脂組成物の粘度を測定し、得られた値を「放置後粘度(Pa・s)」とする。そして、「変化率(%)」= (放置後粘度-初期粘度) / 初期粘度 × 100の計算式で計算を行い、粘度の変化率を算出する。なお、NETZSCH社製の卓上型キャピラリーレオメーター粘度計(RH2000)を用いた粘度測定の測定条件の詳細は実施例に記載する。

[0069] 方法(2)：東機産業株式会社製のTV-33型粘度計(EHD型)を用いて25℃で硬化性樹脂組成物の粘度を測定し、得られた値を「初期粘度(Pa・s)」とする。硬化性樹脂組成物をプラスチック製の容器に入れて、70℃雰囲気設定した熱風乾燥炉で5日間放置し、熱風乾燥炉から容器を取り出して25℃に1時間放置した後に、方法(2)における前記の「初期

粘度 (Pa・s)」の測定と同様の方法で25℃で硬化性樹脂組成物の粘度を測定し、得られた値を「放置後粘度 (Pa・s)」とする。そして、変化率 (%) = (放置後粘度 - 初期粘度) / 初期粘度 × 100 の計算式で計算を行い、粘度の変化率を算出する。なお、東機産業株式会社製のTV-33型粘度計 (EHD型) を用いた粘度測定の測定条件の詳細は実施例に記載する。

[0070] 一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、各成分が全て含まれる一液型でも、各成分を二つに分けて後で混合することで一液にする二液型でも使用できる。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物は、各成分を混合することで製造することができる。よって、本発明の他の一形態は、(A) ~ (C) 成分を混合することを含む、硬化性樹脂組成物の製造方法に関するとも言える。混合方法および混合条件は、それぞれ、特に制限されない。混合方法および混合条件は、それぞれ、特に制限されない。各成分を二つに分けて後で混合することで一液にする二液型である場合、各液剤を構成するための成分をそれぞれ混合することで、各液剤を製造すればよい。二液型の場合、(A) 成分を二つの液剤に分けて、一方には (B) 成分を添加し、もう一方には (C) 成分を添加することが好ましい。二液型の場合、上記の追加成分である充填剤、可塑剤および酸化防止剤は、二つの液剤に含まれていてもよく、一方の液剤のみに含まれていてもよい。これら以外の追加成分についても、二つの液剤に含まれていてもよく、一方の液剤のみに含まれていてもよい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物の硬化条件としては、硬化性樹脂組成物の組成によっても異なり、硬化性組成物を十分に硬化できれば特に制限されない。硬化方法は、例えば、一液型と二液型のいずれでも20~27℃×30~70%RHの雰囲気下での放置または30~100℃雰囲気下での放置であってもよく、硬化時間は、例えば、一液型と二液型のいずれでも10分~10日であってもよい。一実施形態に係る硬化性樹脂組成物の硬化条件としては、例えば、一液型と二液型のいずれでも、20℃以上27℃以下で30%RH以上70%RH以下の雰囲気下に3時間以上10日以下放置することが好ま

しく、20℃以上27℃以下で30%RH以上70%RH以下の雰囲気下に5時間以上10日以下放置することがより好ましく、20℃以上27℃以下で30%RH以上70%RH以下の雰囲気下に6日以上10日以下放置することがさらに好ましく、20℃以上27℃以下で30%RH以上70%RH以下の雰囲気下に7日以上10日以下放置することがさらに好ましく、20℃以上27℃以下で50%RH以上70%RH以下の雰囲気下に7日以上10日以下放置することが特に好ましい。よって、本発明の他の一態様は、上記の態様に係る硬化性樹脂組成物または後述する態様に係るシーラ剤を硬化してなる硬化物に関するとも言える。本発明の他の一態様は、上記の態様に係る硬化性樹脂組成物を硬化すること、上記の態様に係る製造方法によって硬化性樹脂組成物を製造し、得られた硬化性樹脂組成物を硬化すること、または後述する態様に係るシーラ剤を硬化することを含む、硬化物の製造方法に関するとも言える。これらの態様によれば、少なくとも1種の金属に対する高い接着性およびクーラントに対する高い耐性を有する硬化物が提供される。

[0071] 一実施形態において、硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の硬度は、特に制限されないが、A40以下であることが好ましく、A35以下であることがより好ましく、A30以下であることがさらに好ましく、A25以下であることが特に好ましい。硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の硬度は、以下のように測定できる。硬化性樹脂組成物を厚さ1mmの型に塗布し、23℃で50%RH雰囲気にて7日間放置して硬化物を作製し、得られたシート状の硬化物を6枚重ねて積層体を作製する。デュロメータ硬度試験機（JIS-A）を用いて、加圧10Nで得られた積層体に硬度計を押し当てて、硬度の最大値を「硬度（単位無し）」として測定する。硬化物の硬度の測定方法の詳細は、JIS K 6249：2003に準じる。

[0072] 一実施形態において、硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の引張強さは、特に制限されないが、1.0MPa以上であることが好ましく、1.2MPa以上であることがより好ましく、1.3MPa以上であることがさら

に好ましく、1.4 MPa以上であることが特に好ましい。一実施形態に係る硬化物の伸び率は、特に制限されないが、150%以上であることが好ましく、200%以上であることがより好ましく、240%以上であることがさらに好ましく、280%以上であることが特に好ましい。硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の引張強さおよび硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の伸び率は、以下のように測定できる。硬化性樹脂組成物を厚さ1 mmの型に塗布し、23℃で50%RH雰囲気にて7日間放置して硬化物を作製し、得られたシート状の硬化物からダンベル5号の形状のテストピースを切り出す。テストピースに基線間距離を25 mmとして、引張試験機により500 mm/minで引っ張り、ダンベルが破断するまでの基線間距離を測定する。 $(\text{破断時基線間距離} - \text{初期基線間距離}) / \text{初期基線間距離} \times 100$ の計算式で計算を行い、「伸び率(%)」を算出すると共に、ダンベルの最大強度から「引張強さ(MPa)」を計算する。測定方法の詳細は、JIS K 6249:2003に準じる。

[0073] 一実施形態において、硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物は、被着体に対する高い接着性を有することが好ましく、アルミニウム等の金属に対して高い接着性を有することが好ましい。一実施形態において、硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物は、少なくとも1種の金属を含む材料に対して高い接着性を有することが好ましく、アルミニウムまたはアルミニウム合金に対して高い接着性を有することがより好ましく、アルミニウムに対して高い接着性を有することがさらに好ましい。一実施形態において、硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物は、少なくとも1種の金属を含む材料からなる表面を有する被着体同士を接着するために使用されることが好ましく、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる表面を有する被着体同士を接着するために使用されることがより好ましく、アルミニウムからなる表面を有する被着体同士を接着するために使用されることがさらに好ましい。被着体同士は、硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物によって接着されうる。

[0074] 一実施形態において、硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の、少なく

とも1種の金属を含む材料に対する、初期の引張剪断接着強さは、特に制限されないが、0.7MPa以上であることが好ましく、0.9MPa以上であることがより好ましく、1.0MPa以上であることがさらに好ましく、1.1MPa以上であることが特に好ましい。少なくとも1種の金属を含む材料は、アルミニウムまたはアルミニウム合金であることが好ましく、アルミニウムであることがより好ましい。一実施形態において、硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物の、少なくとも1種の金属を含む材料に対する、浸漬後の引張剪断接着強さは、特に制限されないが、0.7MPa以上であることが好ましく、1.0MPa以上であることがより好ましく、1.1MPa以上であることがさらに好ましく、1.2MPa以上であることがさらに好ましく、1.3MPa以上であることが特に好ましい。少なくとも1種の金属を含む材料は、アルミニウムまたはアルミニウム合金であることが好ましく、アルミニウムであることがより好ましい。硬化物の初期の引張剪断接着強さおよび硬化物のクーラントへの浸漬後の引張剪断接着強さは、以下のように測定できる。金属製（好ましくはアルミニウムまたはアルミニウム合金製、より好ましくはアルミニウム製）の幅25mm×長さ100mm×厚さ1mmの部材を用意し、10mm×25mmの接着面積（クリアランス1mm）で硬化性樹脂組成物により2枚の当該部材を貼り合わせて固定して硬化前のテストピースを作製する。23℃で50%RH雰囲気にて7日間放置して硬化前のテストピース中の硬化性樹脂組成物を硬化させて、テストピースを作製する。引張試験機によりテストピースを50mm/minで引っ張り、得られた最大強度から「初期の引張剪断接着強さ（MPa）」を算出する。測定方法の詳細は、JIS K 6249：2003に準じる。トヨタ自動車株式会社のディーラーで取り扱われるトヨタ純正スーパーロングライフクーラント（別名：スーパーLLC）を50体積%含む水溶液にテストピースを浸漬した状態で、120℃で240時間放置する。その後、テストピースを取り出して浸漬液を拭き取り、23℃で2時間放置した後、「初期の引張剪断接着強さ（MPa）」の測定と同様の方法で引張剪断接着強さを測

定して、得られた最大強度から「浸漬後の引張剪断接着強さ（MPa）」を算出する。

[0075] 車載用途において、水冷式のラジエータで内部に循環されている冷却水にはLLC（登録商標）などの薬品が含まれる。冷却水は、不凍液、ラジエータ液、クーラントなどと呼ばれる。従来のシール剤では、冷却水によって硬化物が劣化することなどによりシール性が劣化して、硬化物が被着体から剥離することによる冷却水の漏洩が懸念される一方で、上記の態様に係る硬化性組成物を硬化してなる硬化物は、クーラントに対する耐性があり、冷却水をシールする用途に適している。これらのことから、本発明の他の一態様は、上記の態様に係る硬化性樹脂組成物を含むシール剤に関する。本発明の他の一態様は、上記の態様に係る製造方法によって硬化性樹脂組成物を製造することを含む、当該硬化性樹脂組成物を含むシール剤の製造方法に関する。これらの態様によれば、少なくとも1種の金属に対する高い接着性およびクーラントに対する高い耐性を有する硬化物が得られるシール剤が提供される。

[0076] 上記の本発明の各態様によれば、少なくとも1種の金属に対する高い接着性およびクーラントに対する高い耐性を有する硬化物を得ることができる手段が提供される。好ましい特定の実施形態によれば、良好な保存安定性を有する硬化性組成物を得ることができ、少なくとも1種の金属に対する高い接着性およびクーラントに対する高い耐性を有する硬化物を得ることができる手段が提供される。

[0077] 本発明の実施形態を詳細に説明したが、これは説明的かつ例示的なものであって限定的ではなく、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲によって解釈されるべきであることは明らかである。

実施例

[0078] 次に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。以下、硬化性樹脂組成物を単に「組成物」とも呼ぶ。

[0079] [実施例1～14、比較例1～9]

硬化性樹脂組成物を調製するために下記成分を準備した。

[0080] <(A)成分：主鎖が(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマー>

・主鎖が(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内にジメトキシメチルシリル基を2つ有する、ポリマー(XMAP SA110S、カネカ株式会社製、粘度が500Pa・s(23℃))、

・主鎖が(メタ)アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内にジメトキシメチルシリル基を2つ有する、ポリマー(XMAP SA100S、カネカ株式会社製、粘度が250Pa・s(23℃))。

[0081] <(B)成分：有機亜鉛触媒>

・亜鉛錯体(K-KAT 670 King Industries社製)。
。

[0082] <(B')成分：(B)成分以外の有機金属触媒>

・チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)(オルガチックSTC-750、マツモトファインケミカル株式会社製)。

[0083] <(C)成分：エポキシ基を有するシラン系カップリング剤>

・3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-403、信越化学工業株式会社製)、

・3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(KBE-402、信越化学工業株式会社製)。

[0084] <エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤>

・N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-603、信越化学工業株式会社製)、

・3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-903、信越化学工業株式会社製)、

・メチルトリメトキシシラン(KBM-13、信越化学工業株式会社製)、

・ジフェニルジメトキシシラン(KBM-202SS、信越化学工業株式

社製)。

[0085] <充填剤>

- ・疎水性炭酸カルシウム粉 (NCC # 110、日東粉化工業株式会社製、脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウム粉、平均粒径 $2.1 \mu\text{m}$ 、見掛比重 0.61g/ml 、DOP吸収量 $16 \text{ml}/100 \text{g}$)、
- ・ジメチルシリコーン (別名: ポリジメチルシロキサン、ジメチルポリシロキサン) で表面処理されたヒュームドシリカ粉 (AEROSIL RY200、日本アエロジル株式会社製、平均粒径 12nm)。

[0086] <可塑剤>

- ・無官能基タイプのアクリル系ポリマー (ARUFON UP1110、東亜合成株式会社製、粘度 $3500 \text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)、無官能基タイプの (メタ) アクリル系重合体、 25°C で液状)、
- ・セバシン酸ジメチル (DMS、豊国製油株式会社製)。

[0087] <酸化防止剤>

- ・チオエーテル系酸化防止剤 (アデカスタブ AO-26、株式会社 ADEKA 製、粘度 $5000 \text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)、 25°C で液状)。

[0088] 実施例 1 ~ 11 および比較例 1 の硬化性樹脂組成物の調製をそれぞれ行った。(A) 成分、(C) 成分、エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤、可塑剤および酸化防止剤を秤量して攪拌釜に投入し、真空脱泡しながら攪拌釜中の混合物を 1 時間攪拌した。その後、充填剤を秤量して攪拌釜に投入し、真空脱泡しながら攪拌釜中の混合物を 1 時間攪拌した。最後に、(B) 成分を秤量して攪拌釜に投入し、真空脱泡しながら攪拌釜中の混合物を 30 分攪拌した。詳細な調製量は表 1 に従った。表 1 において、数値は全て質量部で表記する。

[0089]

[表1]

(表 1)

成分	原料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
(A) 成分	SA110S	100	100	100	100	100	100
	SA100S						
(B) 成分	670	6.4	6.4	2.4	3.3	6.4	6.4
(B') 成分	TC-750						
(C) 成分	KBM-403	7.9		7.9	7.9	7.9	7.9
	KBE-402		7.9				
エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤	KBM-603						
	KBM-903						
	KBM-13	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
	KBM-202SS				2.4		
充填剤	NCC#110	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1
	RY200	14.3	14.3	11.9	14.3	14.3	
可塑剤	UP1110					21.2	
	DMS	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
酸化防止剤	AO-26	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
合計		228.8	228.8	222.4	228.1	250.0	214.5
成分	原料	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1
(A) 成分	SA110S	100	100				
	SA100S			100	100	100	100
(B) 成分	670	6.4	6.4	3.3	3.3	6.4	3.3
(B') 成分	TC-750						
(C) 成分	KBM-403	7.9	7.9	7.9	7.9	7.9	
	KBE-402						
エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤	KBM-603						
	KBM-903						7.9
	KBM-13	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
	KBM-202SS				2.4		
充填剤	NCC#110	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1	88.1
	RY200	4.8	9.5	14.3	14.3	14.3	14.3
可塑剤	UP1110					21.2	
	DMS	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
酸化防止剤	AO-26	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
合計		219.3	224.0	225.7	228.1	250.0	225.7

[0090] 実施例 1～11 および比較例 1 の硬化性樹脂組成物に対して、それぞれ、保存安定性確認を行った。その結果は表 2 に示す。

[0091] [保存安定性確認]

NETZSCH社製の卓上型キャピラリーレオメーター粘度計 (RH2000) で下記の測定条件に従って組成物の粘度を測定して、得られた値を「初期粘度 (Pa・s)」とした。組成物をプラスチック製の容器に入れて、70℃雰囲気 に設定した熱風乾燥炉で5日間放置した。その後、熱風乾燥炉から容器を取り出して23℃に2時間放置した後に、前記と同様の方法 (「初期粘度 (Pa・s)」の測定と同様の方法) で組成物の粘度を測定し、得

られた値を「放置後粘度 (Pa・s)」とした。「変化率 (%)」= (放置後粘度 - 初期粘度) / 初期粘度 × 100として計算した。このように算出される粘度の変化率は、特に制限されないが、保管時の性状変化により塗布性に影響が出ないためには、粘度の変化率は100%未満であることが好ましい。なお、初期粘度は、特に制限されないが、400 Pa・s以下であることが好ましく、300 Pa・s以下であることがより好ましい。また、放置後粘度は、特に制限されないが、800 Pa・s未満であることが好ましく、600 Pa・s以下であることがより好ましく、600 Pa・s未満であることがさらに好ましい。粘度が800 Pa・s以下であると、ディスペンサー等での塗布性がより良好となる。粘度が600 Pa・s以下であると、ディスペンサー等での塗布性がさらに良好となり、粘度が600 Pa・s未満であると、ディスペンサー等での塗布性が特に良好となる。表2において、初期粘度および放置後粘度の単位はそれぞれPa・sであり、変化率の単位は%である。

[0092] <測定条件>

キャピラリーダイ：φ2.0mm、L32mm、
 測定せん断速度：20 s⁻¹、
 測定温度：23℃。

[0093] [表2]

(表2)

試験項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
保存安定性	初期粘度	356	300	421	390	221	123
	放置後粘度	566	496	534	557	376	178
	変化率	58	65	54	56	70	45

試験項目		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1
保存安定性	初期粘度	186	252	242	294	148	279
	放置後粘度	273	409	417	320	261	699
	変化率	47	62	72	57	75	151

[0094] 実施例12～14および比較例2～9について調製を行った。(A)成分

、（C）成分、エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤、可塑剤および酸化防止剤を秤量して攪拌釜に投入し、真空脱泡しながら攪拌釜中の混合物を1時間攪拌した。その後、充填剤を秤量して攪拌釜に投入し、真空脱泡しながら攪拌釜中の混合物を1時間攪拌した。最後に、（B）成分（または（B'）成分）を秤量して攪拌釜に投入し、真空脱泡しながら攪拌釜中の混合物を30分攪拌した。詳細な調製量は表3に従った。表3において、数値は全て質量部で表記する。

[0095] [表3]

（表 3）

成分	原料	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A) 成分	SA110S	100.0	100.0	100.0		100.0	100.0
	SA100S				100.0		
(B) 成分	670	6.5	6.5	6.5	3.6	6.5	6.5
(B') 成分	TC-750						
(C) 成分	KBM-403	2.6	5.2	7.8			
	KBE-402						
エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤	KBM-603					1.3	7.8
	KBM-903				2.7		
	KBM-13	5.2	5.2	5.2	5.5	5.2	5.2
	KBM-202SS				2.3		
充填剤	NCC#110	89.1	89.1	89.1	106.1	89.1	89.1
	RY200	19.6	19.6	19.6	9.1	19.6	19.6
可塑剤	UP1110				18.2		
	DMS	4.3	4.3	2.2	4.5	2.2	2.2
酸化防止剤	AO-26	2.6	2.6	2.6	2.7	2.6	2.6
合計		230.0	232.6	233.0	254.7	226.5	233.0

成分	原料	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
(A) 成分	SA110S	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	SA100S					
(B) 成分	670					
(B') 成分	TC-750	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
(C) 成分	KBM-403	1.3	2.6	7.8		
	KBE-402					
エポキシ基を有しないシラン系カップリング剤	KBM-603				1.3	7.8
	KBM-903					
	KBM-13	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
	KBM-202SS					
充填剤	NCC#110	89.1	89.1	89.1	89.1	89.1
	RY200	19.6	19.6	19.6	19.6	19.6
可塑剤	UP1110					
	DMS	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
酸化防止剤	AO-26	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
合計		226.5	227.8	233.0	226.5	233.0

[0096] 実施例 1 および 1 2 ~ 1 4 ならびに比較例 2 ~ 9 に対して、硬度測定、引張強さ測定、伸び率測定、引張剪断接着強さ測定、保存安定性（簡易）確認

を行った。その結果は表4に示す。

[0097] [硬度測定]

組成物を厚さ1mmの型に塗布し、23℃で50%RH雰囲気にて7日間放置して硬化物を作製した。得られたシート状の硬化物を6枚重ねて積層体を作製し、デュロメーター硬さ試験機（JIS-A）を用いて、加圧10Nで当該積層体に硬度計を押し当てて、硬度の最大値を「硬度（単位無し）」として測定した。測定方法の詳細は、JIS K 6249：2003に準じた。硬度は、特に制限されないが、後述する引張剪断接着強さをより良好に維持することを考慮すると、硬度がA40以下であることが好ましい。

[0098] [引張強さ測定、伸び率測定]

組成物を厚さ1mmの型に塗布し、23℃で50%RH雰囲気にて7日間放置して硬化物を作製した。得られたシート状の硬化物からダンベル5号の形状のテストピースを切り出した。テストピースに基線間距離を25mmとして、引張試験機により500mm/minで引っ張り、ダンベルが破断するまでの基線間距離を測定した。（破断時基線間距離－初期基線間距離）／初期基線間距離×100の計算式で計算を行い、「伸び率（%）」を算出すると共に、ダンベルの最大強度から「引張強さ（MPa）」を計算した。測定方法の詳細は、JIS K 6249：2003に準じた。引張強さおよび伸び率は、それぞれ、特に制限されないが、硬化物の被着体に対する追従性を考慮すると、引張強さは1.0MPa以上であることが好ましく、伸び率は150%以上であることが好ましい。

[0099] [引張剪断接着強さ測定]

アルミニウム製の幅25mm×長さ100mm×厚さ1mmの部材を用意し、10mm×25mmの接着面積（クリアランス1mm）で組成物により2枚の当該部材を貼り合わせて固定して硬化前のテストピースを作製した。23℃で50%RH雰囲気にて7日間放置して硬化前のテストピース中の組成物を硬化させて、テストピースを作製した。引張試験機によりテストピースを50mm/minで引っ張り、得られた最大強度から「初期の引張剪断

接着強さ（初期接着強さ）（MP a）」を算出した。また、下記の評価基準に従い目視にて剥離状態（「初期剥離状態」）を確認した。測定方法の詳細は、JIS K 6249：2003に準じた。初期の引張剪断接着強さ（初期接着強さ）は、特に制限されないが、被着体からの剥離をより生じ難くすることを考慮すると、0.7 MP a以上であることが好ましい。

[0100] また、トヨタ自動車株式会社のディーラーで取り扱われるトヨタ純正スーパーロングライフクーラント（別名：スーパーLLC）を50体積%含む水溶液にテストピースを浸漬した状態で120℃で240時間放置した。その後、テストピースを取り出して浸漬液を拭き取り、23℃で2時間放置した後、前記と同様の方法（「初期接着強さ（MP a）」の測定と同様の方法）で引張剪断接着強さを測定して、得られた最大強度から「浸漬後の引張剪断接着強さ（浸漬後接着強さ）（MP a）」を算出した。また、下記の評価基準に従い目視にて「剥離状態」（「浸漬後剥離状態」）を確認した。浸漬後の剪断接着強さ（浸漬後接着強さ）は、特に制限されないが、0.7 MP a以上であることが好ましい。

[0101] そして、変化率＝（浸漬後接着強さ－初期接着強さ）／初期接着強さ×100の計算式で計算を行い、「変化率（%）」を算出した。このように算出される接着強さの変化率は、小さい方が好ましく、50%以下が良好な結果である。接着強さの変化率の例としては、好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下、さらに好ましくは25%未満、さらに好ましくは20%以下、特に好ましくは15%以下などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0102] 剥離状態が「○」であり、接着強さの変化率は50%以下であると、接着性が良好であり、浸漬液に対するシール性を良好に維持することができる。本評価において、初期剥離状態および浸漬後剥離状態が「○」であり、接着強さの変化率が50%以下であると、硬化物が被着体に対する高い接着性およびクーラントに対する高い耐性を示し、良好な結果であると判断した。

[0103] <剥離状態の評価基準>

○：剥離面の50%以上100%以下が凝集破壊である、

△：剥離面の0%超50%未満が凝集破壊である、

×：剥離面の全てが界面破壊である。

[0104] なお、○評価および△評価において、剥離面の凝集破壊した部分以外の部分は界面破壊であった。

[0105] 実施例2～11についても、上記と同様の方法で初期剥離状態および浸漬後剥離状態の確認、ならびに変化率の算出を行った。実施例2～11では、初期剥離状態および浸漬後剥離状態は共に「○」であり、変化率は50%以下であった。

[0106] [保存安定性（簡易）確認]

東機産業株式会社製のTV-33型粘度計（EHD型）を用いて下記の測定条件に従って組成物の粘度を測定し、得られた値を「初期粘度（Pa・s）」とした。また、組成物をプラスチック製の容器に入れて、70℃雰囲気を設定した熱風乾燥炉で5日間放置した。その後、熱風乾燥炉から容器を取り出して25℃に1時間放置した後に、前記と同様の方法（「初期粘度（Pa・s）」の測定と同様の方法）で組成物の粘度を測定し、得られた値を「放置後粘度（Pa・s）」とした。

[0107] <測定条件>

コーンローター：3°×R14、

回転速度：0.5～2.5rpm（粘度により回転速度を変える。）、

測定時間：3分、

測定温度：25℃。

[0108] そして、変化率（%）＝（放置後粘度－初期粘度）／初期粘度×100の計算式で計算を行い、以下の評価基準に従い、保存安定性を評価した。このように算出される粘度の変化率は、特に制限されないが、保管後のディスプレイ塗布時の特性が良好であるためには、粘度の変化率が「○」であることが好ましい。

[0109] <変化率（粘度の変化率）の評価基準>

○：100%未満、
 ×：100%以上。

[0110] 表4において、引張強さの単位はMPaであり、伸び率の単位は%であり、初期接着強さおよび浸漬後接着強さの単位はそれぞれMPaであり、変化率の単位は%である。

[0111] [表4]

(表4)

試験項目	実施例1	実施例12	実施例13	実施例14	比較例2	比較例3
硬度	A30	A25	A29	A33	A26	A30
引張強さ	1.2	1.4	1.4	1.4	1.0	1.7
伸び率	241	296	288	240	250	228
引張剪断接着強さ	初期 接着強さ	1.0	1.1	1.0	1.0	1.2
	初期 剥離状態	○	○	○	○	×
	浸漬後 接着強さ	1.2	1.3	1.3	1.2	1.4
	浸漬後 剥離状態	○	○	○	○	△
	変化率	20	14	24	25	40
保存安定性 (簡易)	○	○	○	○	×	×

試験項目	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
硬度	A36	A40	A40	A39	A41	A44
引張強さ	1.9	1.6	1.7	1.6	1.9	2.2
伸び率	204	248	244	212	232	200
引張剪断接着強さ	初期 接着強さ	1.1	1.3	1.3	1.2	0.9
	初期 剥離状態	×	○	×	×	○
	浸漬後 接着強さ	3.2	1.8	1.7	1.4	1.6
	浸漬後 剥離状態	△	△	△	△	△
	変化率	193	33	32	16	82
保存安定性 (簡易)	×	○	○	○	○	○

[0112] 表3および表4から、剥離状態を見ても、実施例に係る硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物は、比較例に係る硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物と比較して、クーラントに対する耐性が向上していることが確認された。

[0113] 実施例1および12~14に係る硬化性樹脂組成物では、(B)成分である有機亜鉛触媒および(C)成分である3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを使用した。実施例1および12~14に係る硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物と、比較例2~9に係る硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物とは、硬度、引張強さおよび伸び率は大きくは変わらなかった。しかしながら、引張剪断接着強さの評価結果、特に剥離状態および変化率の

評価結果から、実施例 1 および 12～14 に係る硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物は、(B) 成分に替えて有機チタン触媒を使用した比較例 5～9 に係る硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物、および (C) 成分を使用せず、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤を使用した比較例 2～4 に係る硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物とは異なり、クーラントに対する耐性および保存安定性の両方で良好な結果が得られたことが確認された。

[0114] 引張剪断接着強さの評価結果では、被着体としてアルミニウムを使用した。このことから、実施例に係る硬化性樹脂組成物では、一般的には接着し難い素材であっても本発明の効果が発現したことが確認された。

産業上の利用可能性

[0115] 本発明の一態様に係る硬化物はクーラントに対する高い耐性を示す。本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物はクーラントをシールする用途に適している。クーラントをシールする用途は、クーラントと接するシール剤にとって過酷な条件での使用に相当する。当該用途では、従来、シール剤の硬化物が被着体から剥離することやシール剤の硬化物が劣化することなどによって、シール性の劣化が生じやすいことが知られていた。そして、その結果、液（クーラント）の漏洩が生じ易いことが知られていた。しかしながら、本発明の一態様に係るシール剤は、その様な重要な部位にも安定して使用することができる。

[0116] 本出願は、2022年12月14日に出願された日本特許出願番号第2022-199240号に基づいており、その開示内容は参照され、全体として組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ~ (C) 成分を含む硬化性樹脂組成物。
(A) 成分：主鎖が（メタ）アクリルモノマーを含む単量体の重合体であり、分子内に加水分解性シリル基を有する、ポリマー
(B) 成分：有機亜鉛触媒
(C) 成分：エポキシ基を有するシラン系カップリング剤
- [請求項2] 前記（A）成分の加水分解性シリル基が、ジアルコキシシリル基である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] さらに、エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤を含む請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記（A）成分100質量部に対して、前記（C）成分を1~20質量部含み、前記エポキシ基を有するシラン系カップリング剤以外のカップリング剤を5~25質量部含む請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] さらに、充填剤を含む請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記（A）成分100質量部に対して、前記充填剤を50~150質量部含む請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] さらに、可塑剤を含む請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記（A）成分100質量部に対して、前記可塑剤を1~30質量部含む請求項7に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項1に記載の硬化性樹脂組成物を含むシール剤。
- [請求項10] 請求項1~8のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物または請求項9に記載のシール剤を硬化してなる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 33/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08K 5/541</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/10</i> (2006.01)i FI: C08L33/00; C08K5/541; C08K3/013; C09K3/10 Z		
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) C08L33/00; C08K3/013; C08K5/541; C09K3/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 2005-281528 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 13 October 2005 (2005-10-13) claims, paragraphs [0013]-[0014], [0021]-[0024], [0033]-[0037], [0045]-[0049], [0051], [0054]-[0058], [0064], [0067]-[0077]	1-8, 10
Y		9
Y	JP 2011-6535 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 13 January 2011 (2011-01-13) claims, paragraph [0103]	9
Y	JP 2008-274119 A (KANEKA CORP.) 13 November 2008 (2008-11-13) claims, paragraph [0335]	9
A	WO 2005/095535 A1 (THREE BOND CO., LTD.) 13 October 2005 (2005-10-13) entire text	1-10
A	WO 2022/215522 A1 (THREE BOND CO., LTD.) 13 October 2022 (2022-10-13) entire text	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 06 February 2024		Date of mailing of the international search report 20 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043962

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/126988 A1 (HENKEL IP & HOLDING GMBH) 24 June 2021 (2021-06-24) entire text	1-10
A	WO 2018/003688 A1 (CEMEDINE CO., LTD.) 04 January 2018 (2018-01-04) entire text	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/043962

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-281528	A	13 October 2005	(Family: none)	
JP	2011-6535	A	13 January 2011	(Family: none)	
JP	2008-274119	A	13 November 2008	(Family: none)	
WO	2005/095535	A1	13 October 2005	(Family: none)	
WO	2022/215522	A1	13 October 2022	CN	116997609 A
WO	2021/126988	A1	24 June 2021	US	2022/0315685 A1
				EP	4077429 A1
				JP	2023-507605 A
				CN	114144442 A
WO	2018/003688	A1	04 January 2018	US	2019/0225795 A1
				entire text	
				EP	3480238 A1
				CN	109415494 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 33/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/541(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: C08L33/00; C08K5/541; C08K3/013; C09K3/10 Z		
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）） C08L33/00; C08K3/013; C08K5/541; C09K3/10 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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 2005-281528 A (横浜ゴム株式会社) 13.10.2005 (2005 - 10 - 13) 特許請求の範囲, [0013]-[0014], [0021]-[0024], [0033]-[0037], [0045]-[0049], [0051], [0054]-[0058], [0064], [0067]-[0077]	1-8, 10
Y		9
Y	JP 2011-6535 A (横浜ゴム株式会社) 13.01.2011 (2011 - 01 - 13) 特許請求の範囲, [0103]	9
Y	JP 2008-274119 A (株式会社カネカ) 13.11.2008 (2008 - 11 - 13) 特許請求の範囲, [0335]	9
A	WO 2005/095535 A1 (株式会社スリーポンド) 13.10.2005 (2005 - 10 - 13) 全文	1-10
A	WO 2022/215522 A1 (株式会社スリーポンド) 13.10.2022 (2022 - 10 - 13) 全文	1-10
A	WO 2021/126988 A1 (HENKEL IP & HOLDING GMBH) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 全文	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 06.02.2024	国際調査報告の発送日 20.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 飛弾 浩一 4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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
A	WO 2018/003688 A1 (セメダイン株式会社) 04.01.2018 (2018 - 01 - 04) 全文	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/043962

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-281528 A	13.10.2005	(ファミリーなし)	
JP 2011-6535 A	13.01.2011	(ファミリーなし)	
JP 2008-274119 A	13.11.2008	(ファミリーなし)	
WO 2005/095535 A1	13.10.2005	(ファミリーなし)	
WO 2022/215522 A1	13.10.2022	CN 116997609 A	
WO 2021/126988 A1	24.06.2021	US 2022/0315685 A1	
		EP 4077429 A1	
		JP 2023-507605 A	
		CN 114144442 A	
WO 2018/003688 A1	04.01.2018	US 2019/0225795 A1	
		全文	
		EP 3480238 A1	
		CN 109415494 A	