

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/064931 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 71/02 (2006.01) C09J 171/02 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)

KN, KP, KR, KW, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/030929

(22) 国際出願日: 2021年8月24日(24.08.2021)

(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 2020-161322 2020年9月25日(25.09.2020) 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: 橋本 卓宏(**HASHIMOTO, Takahiro**); 〒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: 八田国際特許業務法人(**HATTA & ASSOCIATES**); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: MOISTURE CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 湿気硬化性樹脂組成物および硬化物

(57) Abstract: [Problem] To provide a moisture curable resin composition which does not use an organic tin catalyst, has excellent quick curability and thick film curability due to moisture, and also has excellent adhesive properties to aluminum. [Solution] A moisture curable resin composition includes the following components (A) to (C): component (A) which is a polyoxyalkylene having hydrolyzable silyl groups at both ends thereof, component (B) which is a zinc-based catalyst, and component (C) which is a compound having, in one molecule, one hydrolyzable silyl group, and at least one amino group, wherein component (B) is contained in a predetermined amount with respect to 100 parts by mass of component (A).

(57) 要約: 【課題】本発明は、有機錫触媒を使用することなく、湿気による速硬化性と厚膜硬化性に優れた、アルミニウムに対する接着性に優れた湿気硬化性樹脂組成物を提供する。【解決手段】下記(A)~(C)を含み、(B)成分は、(A)成分100質量部に対して、所定量で含まれる、湿気硬化性樹脂組成物: (A)成分: 両末端に加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン (B)成分: 亜鉛系触媒 (C)成分: 1分子中に、1個の加水分解性シリル基と、少なくとも1個のアミノ基と、を有する化合物。

WO 2022/064931 A1

明 細 書

発明の名称： 湿気硬化性樹脂組成物および硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、有機錫触媒を用いなくとも、硬化性に優れる湿気硬化性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、室温で硬化可能である湿気硬化性樹脂組成物が知られているが、汎用的に有機錫触媒が使用されている。しかし、近年、一部の有機錫触媒は、毒性が強く、人体への有害性が問題となっており、各国で使用を規制する動きが出てきている。そのため有機錫触媒の代替触媒が強く要望されている。例えば、特許文献1には、チタン触媒を用いた湿気硬化型樹脂組成物が開示され、特許文献2には、フッ化ホウ素塩を用いた湿気硬化型樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-147575号公報
特許文献2：特開2005-054174号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に開示された硬化性組成物は、湿気による厚膜硬化性やアルミニウム部材に対する接着性が劣るものであった。また、特許文献2に開示された硬化性樹脂組成物は、必須成分として含有するフッ化ホウ素塩が毒物・劇物に該当する化合物を多く含むものであり、一般消費者にも使用される可能性がある接着剤等の用途において適していなかった。

[0005] 本発明は、有機錫触媒を使用することなく、湿気による速硬化性と厚膜硬化性とに優れつつ、アルミニウムに対する接着性に優れる湿気硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明の要旨を次に説明する。本発明の実施態様は、本発明は上述した従来の問題点を克服するものである。
- [0007] [1] 下記 (A) ~ (C) を含み、(B) 成分は、(A) 成分 100 質量部に対して、0.5 ~ 25 質量部で含まれる、湿気硬化性樹脂組成物：
(A) 成分：両末端に加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン
(B) 成分：亜鉛系触媒
(C) 成分：1 分子中に、1 個の加水分解性シリル基と、少なくとも 1 個のアミノ基と、を有する化合物。
- [0008] [2] 前記 (A) 成分の前記加水分解性シリル基が、トリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基である、[1] に記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [0009] [3] 前記 (C) 成分が、1 分子中に、1 個の加水分解性シリル基と、少なくとも 2 個のアミノ基と、を有する化合物である、[1] または [2] に記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [0010] [4] (D) 成分として、充填剤をさらに含む、[1] ~ [3] のいずれかに記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [0011] [5] (E) 成分として、フェニル基、ビニル基およびアルキル基と 1 個の加水分解性シリル基とを有する化合物、ならびにテトラアルコキシシラン化合物の少なくとも一方をさらに含む、[1] ~ [4] のいずれかに記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [0012] [6] (F) 成分として、可塑剤をさらに含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [0013] [7]] 前記 (B) 成分の前記亜鉛系触媒が、亜鉛を中心金属とする錯体化合物である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [0014] [8] シール剤または接着剤として用いられる、[1] ~ [7] のいずれかに記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [0015] [9] アルミニウム材質用のシール剤または接着剤として用いられる、[

1] ~ [7] のいずれかに記載の湿気硬化性樹脂組成物。

[0016] [10] [1] ~ [7] のいずれかに記載の湿気硬化性樹脂組成物の硬化物。

発明の効果

[0017] 本発明は、湿気硬化性樹脂組成物は、有機錫触媒を使用することなく、湿気による速硬化性と厚膜硬化性とに優れつつ、アルミニウムに対する接着性に優れるものである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下本発明を詳細に説明する。なお、本明細書において、「X~Y」は、その前後に記載される数値（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。

[0019] < (A) 成分 >

本発明の (A) 成分は、両末端に加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン（ポリオキシアルキレングリコール）であり、湿気により架橋反応が開始されるポリオキシアルキレン（ポリオキシアルキレングリコール）である。他の有機重合体の中でも本発明の (A) 成分を選択し、本発明のその他の成分（(B) 成分および (C) 成分）と組み合わせることにより、湿気による厚膜硬化性、アルミニウムに対する接着性、硬化物の伸び率、引張り強さ、硬さが優れるとの効果を有する。なお、硬化物とは、本発明の湿気硬化性樹脂組成物の硬化物であり、本発明の湿気硬化性樹脂組成物を硬化させることで得られる。また、湿気による厚膜硬化性とは、湿気により硬化可能な樹脂組成物の膜厚を評価するものであり、後述の実施例の「深部硬化性測定」により評価できる。

[0020] (A) 成分は、ポリオキシアルキレン骨格を有し、その両末端には加水分解性シリル基を有する化合物である。(A) 成分におけるポリオキシアルキレンとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。これらのうち、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ

ールが好ましく、ポリプロピレングリコールがより好ましい。

[0021] (A) 成分における加水分解性シリル基とは、珪素原子に1～3個の加水分解性基が結合したシリル基であり、例えば、 $-Si(X)_3$ (ここで、Xは加水分解性基である) で表される。加水分解性基(X)としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基($-O-R$ ；Rは炭素数1～10のアルキル基)；アシルオキシ基($-OC(=O)R$ ；Rは炭素数1～10のアルキル基)；アルキルカルボニル基(ケトキシメート基)($-C(=O)R$ ；Rは炭素数1～10のアルキル基)；アミノ基($-NR^1R^2$ ； R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～10のアルキル基)；アミド基($-C(=O)-NR^1R^2$ ； R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～10のアルキル基)；酸アミド基($-C(=O)-NH(-C(=O)R^1)$ または $-C(=O)-N(-C(=O)R^1)(-C(=O)R^2)$ ； R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基)；アミノオキシ基($-O-NR^1R^2$ ； R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～10のアルキル基)；メルカプト基($-SH$)；アルケニルオキシ基($-O-R$ ；Rは、炭素数1～10のアルケニル基)などが好ましい例として挙げられる。上記R、 R^1 および R^2 がアルキル基の場合、好ましくは炭素数1～6のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。これら加水分解性基のうち、湿気による厚膜硬化性、アルミニウムに対する接着性が優れるとの観点からアルコキシ基が特に好ましい。

[0022] アルコキシ基が珪素原子に結合したアルコキシシリル基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基等のトリアルコキシシリル基；メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基等のジアルコキシシリル基；ジメチルメトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基等のモノアルコキシシリル基を挙げることができる。中でもジアルコキシシリル基、トリアルコキシ

シリル基が好ましく、湿気による厚膜硬化性、アルミニウムに対する接着性が優れるとの効果を有する。より好ましくは、中でもより好ましくはトリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基である。

[0023] (A) 成分に含まれるポリオキシアルキレンの数平均分子量は、特に制限されないが、好ましくは500~500,000であり、より好ましくは1000~100,000であり、さらに好ましくは2000~50,000である。ポリオキシアルキレンの数平均分子量が上記範囲であることにより本発明の効果がさらに発揮される。

[0024] (A) 成分は、取扱いの観点より23℃において液状であることが好ましい。(A) 成分の粘度(23℃)は、特に限定されないが、好ましくは0.5~500 Pa·sであり、より好ましくは1~200 Pa·sであり、さらに好ましくは、3~150 Pa·sであり、特に好ましくは5~100 Pa·sであり、最も好ましくは10~80 Pa·sの範囲である。上記の範囲内であることで、より一層、湿気による速硬化性、厚膜硬化性、アルミニウムに対する接着性が優れるとの効果を有する。なお、特に断りがない限り、粘度の測定は、コーンプレート型粘度計を用い、25℃での粘度をJIS K 6833に準拠して測定した。

[0025] (A) 成分は、公知の文献などの製造方法によって得られるものを使用できるほか、市販品を使用することができる。

[0026] (A) 成分の市販品としては、特に制限されないが、サイリルシリーズSATO10、SAX115、SATO30、SATO30、SAT200、SAT350、SAT400、SAX220、SAX510、SAX520、SAX530、SAX575、SAX580、SAX710、SAX720、SAX725、SAX770、S203、S303、S203H、S303H、S943S、S911S、MA440、MA447、MA451、MA903、MA903M、MA904、S943、MAX923、MAX951等(株式会社カネカ製)が挙げられる。

[0027] <(B) 成分>

本発明の（B）成分は、亜鉛系触媒であれば、特に制限されない。シラノール触媒の中でも本発明の（B）成分を選択し、本発明のその他成分（（A）成分および（C）成分）と組み合わせることにより、有機錫触媒を用いなくとも、湿気による速硬化性と厚膜硬化性とに優れつつ、アルミニウムに対する接着性に優れるという顕著な効果をもたらすことができる。（B）成分は例えば、亜鉛（2価）を中心金属とする錯体化合物が挙げられる。

[0028] （B）成分は配位子を含む場合、配位子としては、アミン化合物、カルボキシレート化合物、 β -ケトエステル化合物、 β -ジケトン化合物などが挙げられ、中でもアミン化合物、カルボキシレート化合物が好ましい。

[0029] アミン化合物としては、例えば、第一級アミン、第二級アミンおよび第三級アミンが挙げられる。

[0030] （B）成分としては、配位子としてアミン化合物を有する、亜鉛を中心金属とする錯体化合物であるのが好ましい。（B）成分がこのような構造であることにより、本発明の所期の効果が更に発揮される。

[0031] 第一級アミンとしては、例えばN-プロピルアミン、N-イソプロピルアミン、N-ブチルアミン、N-ベンジルアミン、N-ヘキシルアミン、N-シクロヘキシルアミン、N-n-オクチルアミン、N-（2-エチルヘキシル）アミン、N-（2-フェニルエチル）アミン、N-（3-メトキシプロピル）アミン、N-デシルアミン、N-ドデシルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。また、第二級アミンとしては、例えばN,N-ジプロピルアミン、N,N-ジイソプロピルアミン、N,N-ジブチルアミン、N,N-ジヘキシルアミン、N,N-ジシクロヘキシルアミン、N,N-ビス（2-メトキシエチル）アミン、N,N-ジオクチルアミン、N,N-ビス（2-エチルヘキシル）アミン、N,N-ジイソノニルアミン、N,N-ビス（トリデシル）アミン、モルホリン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミンおよびN,N'-ジイソプロピルエチレンジアミンなどが挙げられる。また、第三級アミンとしては、例えばイミダゾール、1-メチルイミダ

ゾール、1-ブチルイミダゾール、1、2-ジメチルイミダゾール、テトラメチルグアニジン、DBU、DBNなどが挙げられる。また、カルボキシレート化合物としては、例えば、酢酸、ギ酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ネオデカン酸等が挙げられる。また、 β -ケトエステル化合物としては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル等が挙げられる。また、 β -ジケトン化合物としては例えば、アセチルアセトン、ヘキサン-2,4-ジオン、ヘプタン-2,4-ジオン、ヘプタン-3,5-ジオン、オクタン-2,4-ジオン、ノナン-2,4-ジオン、5-メチル-ヘキサン-2,4-ジオン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0032] (B)成分の具体例としては、特に制限されないが、亜鉛(1-ブチルイミダゾール)₂(アセテート)₂、亜鉛(1-メチルイミダゾール)₂(アセテート)₂、亜鉛(イミダゾール)₂(アセテート)₂、亜鉛(1、2-ジメチルイミダゾール)₂(アセテート)₂、亜鉛(テトラメチルグアニジン)₂(アセテート)₂、亜鉛(DBN)₂(アセテート)₂、亜鉛(DBU)₂(アセテート)₂、亜鉛(1-ブチルイミダゾール)₂(アセテート)₂、亜鉛(1-メチルイミダゾール)₂(フォーマート)₂、亜鉛(イミダゾール)₂(ギ酸塩)₂、亜鉛(1、2-ジメチルイミダゾール)₂(ギ酸塩)₂、亜鉛(テトラメチルグアニジン)₂(ギ酸塩)₂、亜鉛(DBN)₂(ギ酸塩)₂、亜鉛(DBU)₂(ギ酸塩)₂、亜鉛(1-ブチルイミダゾール)₂(ネオデカン酸)₂、亜鉛(1-メチルイミダゾール)₂(ネオデカン酸)₂、亜鉛(イミダゾール)₂(ネオデカン酸)₂、亜鉛(1、2-ジメチルイミダゾール)₂(ネオデカン酸)₂、亜鉛(テトラメチルグアニジン)₂(ネオデカン酸)₂、亜鉛(DBN)₂(ネオデカン酸)₂、亜鉛(DBU)₂(ネオデカン酸)₂などが挙げられる。

[0033] (B)成分の市販品としては、特に制限されないが、例えば、K-KAT 670、K-KAT XK-648 (KING INDUSTRIES社製)、Borchikat 0244、Borchika 15、Borchika 22 (OMG Borchers GmbH社製)などが挙げられる。

[0034] (B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して、0.5~25質量部の範囲であり、より好ましくは0.6~20質量部であり、さらに好ましくは、0.7~10質量部であり、特に好ましくは0.8~8質量部であり、最も好ましくは0.9~5質量部である。また、一実施形態において、(B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して、1.5~10質量部の範囲でありうる。上記の範囲内であることで、湿気による速硬化性と厚膜硬化性との優れつつ、アルミニウムに対する接着性、硬化物の伸び率、引張り強さ、硬さが優れる。また、後述する(C)成分10質量部に対して、(B)成分は、特に制限されないが、好ましくは0.5~50質量部の範囲であり、より好ましくは1~30質量部の範囲であり、さらに好ましくは5~25質量部の範囲であり、特に好ましくは8~20質量部の範囲であり、最も好ましくは6~18質量部の範囲である。また、一実施形態においては、(B)成分は、(C)成分10質量部に対して、1~10質量部の範囲、3~9質量部の範囲でありうる。上記の範囲内であることで、より一層に、湿気による速硬化性と厚膜硬化性との優れる。

[0035] <(C)成分>

本発明の(C)成分は、1分子中に、1個の加水分解性シリル基と、少なくとも1個のアミノ基と、を有する化合物であれば、特に制限されない。(C)成分と本発明のその他の成分((A)成分および(B)成分)とを組み合わせることにより、湿気による厚膜硬化性が優れるという効果を有する。アミノ基とは、例えば、1級アミノ基(-NH₂)、2級アミノ基(-NHR) : Rは炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数1~10のアミノアルキル基または炭素数6~20のアリール基)、3級

アミノ基（ $-NRR'$ ：RおよびR'は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数1～10のアミノアルキル基または炭素数6～20のアリール基）が挙げられる。ここで、炭素数1～10のアミノアルキル基のアミノ基は、水素原子以外の基（置換基）を有していてもよく、置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数8～20のアリールアルケニル基である。これらの中でも、1分子中にアミノ基を複数有するものが好ましく、1分子中に1級アミノ基と2級アミノ基との両方を有する化合物が特に好ましい。加水分解性基とは、（A）成分における加水分解性基と同様のものが適用できる。（C）成分における加水分解性基として、好ましくは、ハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；アシルオキシ基；ケトキシメート基である。アルミニウムに対する接着性に優れるとの観点からアルコキシ基より好ましい。本発明の（C）成分は、1分子中に、1個の加水分解性シリル基と、少なくとも2個のアミノ基と、を有する化合物であるのが好ましい。

[0036] ここで、一実施形態において、（C）成分は、式（1）： $NR^1R^2R^3$ で表される。式（1）において、 R^1 は、 $-Si(R^4)_3$ または $-R^5-Si(R^4)_3$ で表される基（ここで、 R^4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基であり、 R^5 は、炭素数1～10のアルケニル基である）であり、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数1～10のアミノアルキル基または炭素数6～20のアリール基である。ここで、炭素数1～10のアミノアルキル基のアミノ基は、水素原子以外の基（置換基）を有していてもよく、置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数8～20のアリールアルケニル基である。

[0037] （C）成分としては、特に制限されないが、例えば、3-アミノプロピル

トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、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、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられ、中でも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、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランが湿気による速硬化性と厚膜硬化性が優れるとの観点から好ましい。また、(C)成分の市販品としては特に制限されないが、例えば、KBM-903、KBE-903、KBE-9103P、KBM-573、KBM-575、KBM-603、KBM-602(信越化学工業株式会社製)などが挙げられる。

[0038] (C)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.1~25質量部の範囲であり、より好ましくは0.3~20質量部であり、さらに好ましくは0.4~15質量部であり、特に好ましくは、0.5~10質量部であり、最も好ましくは1~5質量部である。上記の範囲内であることで、より一層、湿気による厚膜硬化性が優れる。

[0039] <(D)成分>

本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、(D)成分として充填剤をさらに含むことができる。(D)成分としては、特に制限されないが、例えば、タルク、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、ガラス、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、窒化アルミ、窒化ホウ素、カーボン、ダイヤモンド、金、銀、銅、ニッケルなどが挙げられる。また、(D)成分は、脂肪酸石けん等で表面処理したものであってもよい。また、これらは単独あるいは混合で使用してもよい。

[0040] 硬化性樹脂組成物に、硬化物の高モジュラス化を付与するためには、(D

)成分としては、タルク、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、ガラスが好ましく、特に好ましくは、炭酸カルシウムである。また、炭酸カルシウムは、脂肪酸石けん等で表面処理されたものであることが好ましく、さらに好ましくは、表面処理された炭酸カルシウムと表面処理されていない炭酸カルシウムとを併用することである。次に、湿気硬化性樹脂組成物に熱伝導性を付与する目的では、(D)成分としては、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、窒化アルミ、窒化ホウ素、カーボン、ダイヤモンド等の熱伝導性粉末が好ましく、湿気硬化性樹脂組成物に難燃性を付与する目的では、(D)成分としては、水酸化アルミニウムが好ましく、湿気硬化性樹脂組成物に導通性を付与する目的では、(D)成分としては、金、銀、銅、ニッケル等の導電性フィラーが好ましい。

[0041] (D)成分の平均粒径(50%平均粒径)は、アルミニウムに対する接着性が優れる湿気硬化性樹脂組成物得られるという観点から、0.001~90 μm が好ましく、0.005~50 μm がより好ましく、0.01~20 μm がさらに好ましく、0.01~10 μm が特に好ましく、0.03~5 μm が最も好ましい。なお本発明において平均粒径とは、例えば、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における累積50%での粒径(体積平均)である(D50ともいう)。

[0042] 一実施形態において、(D)成分として、表面処理された炭酸カルシウムと表面処理されていない炭酸カルシウムとを併用する場合、それぞれの炭酸カルシウムの平均粒径は異なることにより、アルミニウムに対する接着性をより優れたものとすることができる。例えば、表面処理された炭酸カルシウムの平均粒径は、0.001~10 μm が好ましく、0.005~5 μm がより好ましく、0.01~1 μm がさらに好ましく、0.01~0.5 μm が特に好ましく、0.01~0.3 μm が最も好ましい。例えば、表面処理されていない炭酸カルシウムの平均粒径は、0.01~90 μm が好ましく、0.05~50 μm がより好ましく、0.1~20 μm がさらに好ましく、0.5~10 μm が特に好ましく、0.7~5 μm が最も好ましい。

[0043] (D) 成分の配合量は、(A) 成分 100 質量部に対して、好ましくは 2 ~ 400 質量部の範囲であり、より好ましくは 10 ~ 300 質量部であり、さらに好ましくは 30 ~ 200 質量部であり、特に好ましくは 50 ~ 180 質量部であり、最も好ましくは 100 ~ 170 質量部である。上記の範囲内であることで、より一層、アルミニウムに対する接着性が優れる。(D) 成分を 2 種以上組み合わせて用いる場合は、上記配合量は合計した量である。

[0044] 一実施形態において、(D) 成分として、表面処理された炭酸カルシウムと表面処理されていない炭酸カルシウムとを併用する場合、表面処理された炭酸カルシウムと表面処理されていない炭酸カルシウムとの質量比（表面処理された炭酸カルシウム）：（表面処理されていない炭酸カルシウム）が、10 : 1 ~ 1 : 10 であるのが好ましく、5 : 1 ~ 1 : 5 であるのがより好ましく、3 : 1 ~ 1 : 3 であるのがさらに好ましい。上記質量比で表面処理された炭酸カルシウムと表面処理されていない炭酸カルシウムとを (D) 成分として併用することにより、アルミニウムに対する接着性をより優れたものとすることができる。

[0045] < (E) 成分 >

本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、(E) 成分として、(e 1) フェニル基、ビニル基およびアルキル基からなる群より選択される少なくとも 1 個の基と 1 個の加水分解性シリル基とを有する化合物、ならびに (e 2) テトラアルコキシシラン化合物の少なくとも一方を含むことができる。上記 (e 1) は、分子中に、フェニル基、ビニル基およびアルキル基からなる群より選択される少なくとも 1 個の基を有し、かつ、1 個の加水分解性シリル基を有する化合物である。(E) 成分を本発明のその他の成分と組み合わせることにより、アルミニウムに対する接着性が優れる。(E) 成分としては、上記のなかでも、少なくとも 1 個のアルキル基と 1 個の加水分解性シリル基とを有する化合物が湿気による速硬化性が良好であることから好ましい。

[0046] ここで、(e 1) におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキ

ル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基がさらに好ましい。アルキル基としては、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖アルキル基であるのが好ましい。(e1)における加水分解性シリル基は、上記(A)成分における加水分解性シリル基と同様のものが適用できる。(e2)テトラアルコキシシラン化合物におけるアルコキシ基は、炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～6のアルコキシ基がより好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基がさらに好ましい。アルキル基としては、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖アルキル基であるのが好ましい。

[0047] 少なくとも1個のフェニル基と1個の加水分解性シリル基とを有する化合物としては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどが挙げられる。少なくとも1個のビニル基と1個の加水分解性シリル基とを有する化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。少なくとも1個のアルキル基と1個の加水分解性シリル基とを有する化合物としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシランなどが挙げられる。テトラアルコキシシラン化合物としては、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケートなどが挙げられる。これらの(E)成分は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0048] (E)成分の添加量は、本発明の(A)成分100質量部に対して、0.05～30質量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～20質量部であり、さらに好ましくは2～15質量部であり、特に好ましくは3～10質量部であり、最も好ましくは5～10質量部の範囲である。上記の範囲内であることで、湿気硬化性樹脂組成物は、アルミニウムに対する接着性が優れる。また、(B)成分10質量部に対して、(E)成分は、5～100質量部であることが好ましく、10～80質量部であることがより好ましく、1

0～50質量部であることがさらに好ましく、10～40質量部であることが特に好ましく、12～30質量部であることが最も好ましい。上記の範囲内であることで、より一層に、湿気による速硬化性と厚膜硬化性に優れる。

[0049] < (F) 成分 >

さらに、本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、(F)成分として可塑剤をさらに含むことができる。(F)成分としては、フタル酸エステル系可塑剤と非フタル酸系可塑剤とに大別されるが、発がん性が低く、本発明の効果を維持できることから、非フタル酸エステル系可塑剤が好ましい。非フタル酸系可塑剤としては、特に制限されないが、例えば、(メタ)アクリル系モノマーを重合して得られる(メタ)アクリル系重合体系可塑剤；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール系可塑剤；セバシン酸、アジピン酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；プロセスオイル系可塑剤；アルキルスルホン酸フェニルエステル、アセチルクエン酸トリブチル等が挙げられる。

[0050] 非フタル酸系可塑剤の市販品としては、アジピン酸由来のポリエステル系可塑剤であるアデカサイザーPN-7160、PN-160、PN-9302；アルキルスルホン酸フェニルエステルであるランクセス(LANXESS)社製メザモール(登録商標)；アセチルクエン酸トリブチルであるアデカサイザーPN-6810；等が挙げられる。

[0051] また、(F)成分の添加量は、本発明の(A)成分100質量部に対して、5～300質量部の範囲が好ましく、より好ましくは10～150質量部であり、さらに好ましくは12～75質量部であり、特に好ましくは15～70質量部であり、最も好ましくは20～60質量部の範囲である。上記の範囲内であることで、より一層に、湿気による速硬化性と厚膜硬化性に優れつつ、アルミニウムに対する接着性が優れる。

[0052] 本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、酸

化防止剤、光安定剤、重金属不活性剤、粘着付与剤、消泡剤、染料、顔料、防錆剤、レベリング剤、分散剤、レオロジー調整剤及び界面活性剤等の添加剤を含むことができる。

[0053] 本発明に対し酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、例えば、 β -ナフトキノ、2-メトキシ-1,4-ナフトキノ、メチルヒドロキノ、ヒドロキノ、ヒドロキノモノメチルエーテル、モノ-tert-ブチルヒドロキノ、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノ、p-ベンゾキノ、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノ、2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノ等のキノ系化合物；フェノチアジン、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、カテコール、tert-ブチルカテコール、2-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ベンゼンプロパン酸、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ、C7-C9側鎖アルキ

ルエステル、2, 4-ジメチル-6-(1-メチルペンタデシル)フェノール、ジエチル〔〔3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕フォスフォネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリル)トリ-p-クレゾール、カルシウムジエチルビス〔〔3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕フォスフォネート、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス〔3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート〕、ヘキサメチレンビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス〔(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-キシリル)メチル〕-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、N-フェニルベンゼンアミンと2, 4, 6-トリメチルペンテンとの反応生成物、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、ピクリン酸、クエン酸等のフェノール類；トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス〔2-〔〔2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサフォスフェフィン-6-イル〕オキシ〕エチル〕アミン、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス〔2, 4-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル〕エチルエステル亜リン酸、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)〔1, 1-ビスフェニル〕-4, 4'-ジイルビスホスフォナイト、6-〔3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ〕-2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサフォスフェフィン等のリン系化合物；ジ

ラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ラクトン系化合物；ビタミンE系化合物等が挙げられる。これらのなかでもフェノール系化合物が好適である。

[0054] 本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、有機錫触媒を使用しなくとも、湿気による速硬化性と厚膜硬化性との優れつつ、アルミニウムに対する接着性に優れる。よって、本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、有機錫触媒または有機錫化合物を実質的に含有しないか、全く含有しない。「実質的に含有しない」とは、湿気硬化性樹脂組成物の全質量に対して、好ましくは0.001質量%以下、より好ましくは0.0001質量%以下であることを意味する。

[0055] <硬化方法および硬化物>

本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、湿気または二液混合により常温(23℃)環境下で硬化させることが可能である。本発明の湿気硬化性樹脂組成物の具体的な硬化条件としては、例えば、温度は5~70℃の範囲が好ましく、湿度は、5~100%RHの範囲が好ましい。また、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化することで得られる硬化物(すなわち、本発明の湿気硬化性樹脂組成物の硬化物)もまた本発明の一態様である。二液混合による硬化とは、使用の際に二つの液を混合することで硬化させることができることを意味する。

[0056] <用途>

本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、湿気による速硬化性と厚膜硬化性との優れつつ、アルミニウムに対する接着性に優れることから、接着剤、シール剤、シーラント剤、ポッティング剤、コーティング剤、熱伝導性樹脂、難燃性樹脂、導電性ペースト等の各種用途に好ましく用いられ、特に自動車部品、電気電子部品、建材などの用途に用いられる。

[0057] 自動車部品として、例えば、オイルパン、トランスミッション、オイルプレッシャースイッチ、エアフロメータ、カムポジションセンサ、水温センサ

、クランクポジションセンサ、吸気温センサ、車速センサ、車載用電子基板、ニッケル電池、Li電池、燃料電池などが挙げられ、本発明の接着剤、シール剤、ポッティング剤が好適に用いることができる。

[0058] また、本発明の湿気硬化性樹脂組成物に熱伝導性を付与した場合は、電子基板の放熱；携帯電話、パソコンなどの電子機器の放熱；LED等の照明の放熱；光ピックアップモジュールの放熱；カメラモジュールの放熱；センシングデバイス、の放熱；パワー半導体の放熱；HEV、FCV、EV用インバーターの放熱；HEV、FCV、EV用コンバーターの放熱；電池パック、HEV、FCV、EV用ECU部品の放熱などの各種用途で使用可能である。

[0059] 本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、アルミニウムに対する接着性に優れることから、アルミニウムが用いられる用途の接着剤あるいはシール剤として好適に用いられる。アルミニウムが用いられる用途としては、例えば、太陽電池に用いられるアルミ層を含むバックシート、放熱フィン、電池等のケースなどが挙げられる。

[0060] <シール方法>

本発明の湿気硬化性樹脂組成物を用いたシール手法としては、特に限定されないが、代表的には、FIPG（フォームインプレイスガasket）、CIPG（キュアードインプレイスガasket）、MIPG（モールドインプレイスガasket）、液体射出成形などが挙げられる。中でも、FIPGとして好適に用いることができる。

[0061] FIPGとは、被シール部品のフランジに本発明の湿気硬化性樹脂組成物を自動塗布装置などにより塗布し、もう一方のフランジと貼り合わせた状態で、湿気硬化性樹脂組成物を硬化させて、接着シールする手法である。より具体的には、少なくとも2つのフランジを有する被シール部品の当該少なくとも2つのフランジの間の少なくとも一部をシールする方法であって、前記少なくとも2つのフランジうち、少なくとも一方のフランジの表面に、上述した湿気硬化性樹脂組成物を塗布する工程、前記湿気硬化性樹脂組成物を塗

布した前記一方のフランジと他方のフランジとを前記湿気硬化性樹脂組成物を介して貼り合わせる工程、および、前記硬化性樹脂組成物を硬化させ、前記少なくとも2つのフランジの間の少なくとも一部をシールする工程、を含むことを特徴とするシール方法である。

[0062] C I P Gとは、被シール部品のフランジに本発明の湿気硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷塗布装置、自動塗布装置などによりビード塗布し、湿気硬化性樹脂組成物を硬化させてガスケットを形成する。そして、もう一方のフランジと貼り合わせて、圧縮シールする手法である。より具体的には、少なくとも2つのフランジを有する被シール部品の当該少なくとも2つのフランジの間の少なくとも一部をシールする方法であって、前記少なくとも2つのフランジのうち少なくとも一方のフランジに、上述した湿気硬化性樹脂組成物を塗布する工程、前記塗布した湿気硬化性樹脂組成物を硬化させ、前記湿気硬化性樹脂組成物の硬化物からなるガスケットを形成する工程、他方のフランジを前記ガスケット上に配置して、湿気硬化性樹脂組成物を塗布した前記一方のフランジと前記他方のフランジとを前記ガスケットを介して圧着し、前記少なくとも2つのフランジの間の少なくとも一部をシールする工程、を含むことを特徴とするシール方法である。

[0063] M I P Gとは、予め被シール部品のフランジに金型を圧接し、金型とフランジ間に生じたキャビティーに湿気硬化性樹脂組成物を注入し、硬化させガスケットを形成する。そして、もう一方のフランジと貼り合わせて、圧縮シールする手法である。また、ガスケット形成後、金型から取り出しやすくするために金型には、予めフッ素系、シリコン系などの離型剤を塗布しておくことが好ましい。より具体的には、少なくとも2つのフランジを有する被シール部品の当該少なくとも2つのフランジの間の少なくとも一部をシールする方法であって、前記少なくとも2つのフランジのうち少なくとも一方のフランジ上にガスケット形成用金型を配置する工程、前記ガスケット形成用金型と該金型を配置した前記一方のフランジとの間の空隙の少なくとも一部に上述した湿気硬化性樹脂組成物を注入する工程、前記湿気硬化性樹脂組成

物を硬化させ、前記湿気硬化性樹脂組成物の硬化物からなるガスケットを形成する工程、前記金型を前記一方のフランジから取り外す工程、他方のフランジを前記ガスケット上に配置して、前記一方のフランジと前記他方のフランジとを前記ガスケットを介して圧着し、前記少なくとも2つのフランジの間の少なくとも一部をシールする工程、を含むことを特徴とするシール方法である。

実施例

[0064] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細な説明をするが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0065] 実施例及び比較例において使用した試験法は下記の通りである。

[0066] <湿気硬化性樹脂組成物の調製>

・実施例 1

本発明の (A) 成分の (a 1) 成分として粘度 (23℃) が、50 Pa・s である両末端トリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン (株式会社カネカ製サイリル S A X 5 7 5) 100 質量部と、(B) 成分の (b 1) として亜鉛を中心金属とする錯体化合物 (K I N G I N D U S T R I E S 社製 K - K A T 6 7 0) 1.8 質量部と、(C) 成分の (c 1) として 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 (信越化学工業株式会社製 K B M - 6 0 3) 2.5 質量部と、(D) 成分の (d 1) として平均粒径 1.3 μm の無処理の炭酸カルシウム (備北粉化工業株式会社製ソフトン 1 8 0 0) 50 質量部と、(d 2) として平均粒径 0.05 μm の脂肪酸石けんで処理された炭酸カルシウム (丸尾カルシウム株式会社製カルファイン 5 0 0) 110 質量部と、(E) 成分として、メチルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製 K B M - 1 3) 7 質量部と、(F) 成分として、アルキルスルホン酸フェニルエステル (ランクセス株式会社製メザモール) 40 質量部と、を添加し、常温 (25℃) にてプラネタリーミキサーで 60 分混合し、湿気硬化性樹脂組成物である実施例 1 を得た。

[0067] ・実施例 2

実施例1において、(a1)成分の代わりに(a2)として粘度(23℃)が、25 Pa・sである両末端メチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン(株式会社カネカ製サイリルSAT200)に変更した以外は、実施例1と同様にして調製し、実施例2を得た。

[0068] ・実施例3

実施例1において、(b1)成分を1.8質量部から1.0質量部にした以外は、実施例1と同様にして調製し、実施例3を得た。

[0069] ・実施例4

実施例1において、(b1)成分を1.8質量部から3.6質量部にした以外は、実施例1と同様にして調製し、実施例4を得た。

[0070] ・実施例5

実施例1において、(c1)成分の代わりに(c'1)の3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製)に変更した以外は、実施例1と同様にして調製し、実施例5を得た。

[0071] ・比較例1

実施例1において、(a1)成分の代わりに(a'1)として粘度(23℃)が、230 Pa・sである両末端ジメトキシシリル基を有するアクリル重合体(株式会社カネカ製 XMAP SA100S)に変更した以外は、実施例1と同様にして調製し、比較例1を得た。

[0072] ・比較例2

実施例1において、(a1)成分の代わりに(a'2)として粘度(23℃)が、700 Pa・sである両末端ジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン(株式会社カネカ製 EPION EP100S)に変更した以外は、実施例1と同様にして調製し、比較例2を得た。

[0073] ・比較例3

実施例1において、(b1)成分を1.8質量部から0.1質量部にした以外は、実施例1と同様にして調製し、比較例3を得た。

[0074] ・比較例4

実施例1において、(b1)成分の代わりに(b'1)のチタンキレート系触媒(マツモトファインケミカル株式会社製 TC-750)に変更した以外は、実施例1と同様にして調製し、比較例4を得た。

[0075] ・比較例5

実施例1において、(c1)成分を除いた以外は、実施例1と同様にして調製し、比較例5を得た。

[0076] ・参考例1

実施例1において、(b1)成分の代わりに(b'2)のジブチルスズジメトキシドに変更した以外は、実施例1と同様にして調製し、参考例1を得た。

[0077] 表1の実施例、比較例における試験方法は下記の通りである。

[0078] <(1) タックフリータイム測定>

表1に示される湿気硬化性樹脂組成物を塗布し、23℃×50%RHの雰囲気下に放置し、木製の棒により湿気硬化性樹脂組成物の表面を触り、湿気硬化性樹脂組成物の糸ひきがなくなるまでの時間を「タックフリータイム(分)」とする。タックフリータイムは湿気硬化による速硬化性の観点から300分以内であることが好ましく、さらに好ましくは200分以内である。結果を表1に示す。

[0079] <(2) アルミニウムに対する引張せん断接着強さ測定>

・試験片の準備

幅25mm×長さ100mm×厚さ1mmのアルミニウム(A1050P)製テストピースに、表1の実施例、比較例の湿気硬化性樹脂組成物を塗布する。その後、別のアルミニウム(A1050P)製テストピースをオーバーラップ面が25mm×10mm×クリアランス1mmになるように貼り合わせて固定した。そして、23℃、50%RH環境下で7日間養生し、試験片とした。

[0080] ・引張せん断接着強さの測定

前記試験片を用いて25℃にて万能引張試験機(引っ張り速度50mm/

min.)にてせん断接着強さ(単位はMPa)をJIS K 6850:1999に従い測定した。せん断接着強さは最大強度時の値とする。結果を表1に示す。なお、表中の「測定不可」とは、所定養生時間経過後も1mmの厚さで硬化していなかったため、試験ができなかったことを意味する。

[0081] なお、本発明においてアルミニウムに対するせん断接着強さは1.80MPa以上が好ましいものとする。

[0082] (3) 深部硬化性測定

湿気硬化性樹脂組成物12.6mLをポリエチレン製容器(内径20mm、高さ40mm、壁面厚み5mm)にを充填した後、湿気硬化性樹脂組成物の表面をヘラにより平らにならした。次に、湿気硬化性樹脂組成物を、23℃、50%RH環境下で24時間養生させた。その後、湿気硬化性樹脂組成物表面から硬化部分のみを取り出し、硬化部分の厚み(mm)を膜厚計により測定した。なお、深部硬化性は2.2mm以上が好ましく、2.5mm以上がより好ましい。

[0083]

[表1]

	(1)タックフリータイム	(2)アルミニウムに対する引張せん断接着強さ	(3)深部硬化性
	分	MPa	mm
実施例1	55	3.00	2.6
実施例2	110	1.90	2.9
実施例3	100	2.40	3.0
実施例4	25	2.89	3.2
実施例5	80	3.31	2.2
比較例1	100	1.16	1.6
比較例2	95	測定不可	0.4
比較例3	360	0.66	2.4
比較例4	540	0.85	2.2
比較例5	50	1.68	2.8
参考例1	40	2.60	2.6

[0084] 表1の実施例1～5の結果より、本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、湿気による速硬化性と厚膜硬化性とに優れつつ、アルミニウムに対する接着性に優れることが確認できた。

[0085] 表1の比較例1は、本発明の(A)成分ではない(a'1)の両末端ジメトキシシリル基を有するアクリル重合体を用いた組成物であるが、厚膜硬化性とアルミニウムに対する接着性が劣ることが確認できた。また、比較例2は、本発明の(A)成分ではない(a'2)の両末端ジメトキシシリル基を有するポリイソブチレンを用いた組成物であるが、厚膜硬化性が著しく劣ることが確認できた。また、比較例3は、本発明の(B)成分の添加量が、規定範囲より少ない組成物であるが、湿気による速硬化性、アルミニウムに対する接着性が劣ることがわかった。また、比較例4は、本発明の(B)成

分の代わりに、チタンキレート系触媒を用いた組成物であるが、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による影響で、チタンキレート系触媒が失活したことに伴い、湿気による速硬化性および厚膜硬化性と、アルミニウムに対する接着性が、実施例1に比べて劣る結果であった。また、参考例1は、本発明の(B)成分の代わりに、有機錫触媒を用いた組成物であるが、湿気による速硬化性と厚膜硬化性、アルミニウムに対する接着性が良好であるものの、毒性が強く、有害性の点で問題がある。

[0086] さらに、(4)硬化物の伸び率、(5)硬化物の引っ張り強さ、(6)硬化物の硬さについて評価した。表2の実施例、比較例における試験方法は下記の通りである。

[0087] (4) 硬化物の伸び率の測定方法

各湿気硬化性樹脂組成物の厚さを2mmに設定して、23℃、50%RH環境下で7日間養生し、硬化物を作製する。3号ダンベルで打ち抜いてテストピースを作製し、20mm間隔の標線をテストピースに記入する。

[0088] 引っ張り強さの測定と同じ要領でチャックに固定して、引っ張り速度500mm/minで試験片の切断に至るまで引っ張る。測定時にテストピースが伸びて標線の間隔の広がるため、テストピースが切断されるまでノギスにより標線の間隔を計測する。初期の標線間隔を基準として、伸びた割合を「伸び率(%)」とする。下記の基準に基づき評価し、結果を表2に示す。また、伸び率は高伸張性の観点から300%以上が好ましく、350%以上がより好ましい。なお、表中の「測定不可」とは、所定養生時間経過後も2mmの厚さで硬化していなかったため、試験ができなかったことを意味する。

[0089] (5) 硬化物の引っ張り強さ測定

各湿気硬化性樹脂組成物の厚さを2mmに設定して、23℃、50%RH環境下で7日間養生し、硬化物を作製する。3号ダンベルで打ち抜いてテストピースを作製する。テストピースの長軸とチャックの中心が一直線になる様に、テストピースの両端をチャックに固定する。引っ張り速度500mm/minでテストピースを引っ張り、最大荷重を測定する。結果を表2に示す。当

該最大荷重時の強度を「引張強さ (MPa)」とする。詳細は J I S K 6 2 5 1 (2 0 1 0) に従う。また、引張強さは 1. 5 MPa 以上が好ましく、1. 6 MPa 以上がより好ましい。なお、表中の「測定不可」とは、所定養生時間経過後も 2 mm の厚さで硬化していなかったため、試験ができなかったことを意味する。

[0090] (6) 硬化物の硬さの測定

各湿気硬化性樹脂組成物の厚さを 2 mm に設定して、23℃、50%RH 環境下で 7 日間養生し、硬化物を作製する。A 型デュロメータ (硬度計) の加圧面を試験片 (シート状の硬化物を 3 枚重ねて、厚さ 6 mm に設定した状態のもの) に対して平行に保ちながら、10N の力で押しつけ、加圧面と試料とを密着させる。測定時に最大値を読み取り、最大値を「硬さ」とする。詳細は J I S K 6 2 5 3 (2 0 1 2) に従う。結果は表 2 に示す。また、硬さは A 1 5 以上が好ましく、A 2 0 以上がより好ましい。なお、表中の「測定不可」とは、所定養生時間経過後も 2 mm の厚さで硬化していなかったため、試験ができなかったことを意味する。

[0091]

[表2]

	(4)硬化物の伸び率	(5)硬化物の引張強さ	(6)硬化物の硬さ
	%	MPa	—
実施例1	420	2.2	A49
実施例2	605	2.0	A35
実施例3	390	1.7	A45
実施例4	425	2.1	A47
実施例5	500	2.3	A46
比較例1	270	1.3	A29
比較例2	測定不可	測定不可	測定不可
比較例3	210	0.4	A10
比較例4	415	1.0	A20
比較例5	630	1.8	A29
参考例1	A30	2.0	450

[0092] 表2の実施例1～5の結果より、本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、硬化物の伸び率、引張り強さ、硬さが優れることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明の本発明の湿気硬化性樹脂組成物は、有機錫触媒を使用することなく、湿気による速硬化性と厚膜硬化性に優れつつ、アルミニウムに対する接着性が優れるので、接着剤、シール剤、シーラント剤、ポッティング剤、コーティング剤、熱伝導性樹脂、難燃性樹脂、導電性ペースト等の各種用途に好適用いられる。したがって、広い分野に適用可能であることから産業上有用である。

[0094] 本出願は、2020年9月25日に出願された日本特許出願番号第2020-161322号に基づいており、その開示内容は、その全体が参照によ

り本明細書に組みこまれる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（A）～（C）成分を含み、
（B）成分は、（A）成分100質量部に対して、0.5～25質量部で含まれる、湿気硬化性樹脂組成物：
（A）成分：両末端に加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン
（B）成分：亜鉛系触媒
（C）成分：1分子中に、1個の加水分解性シリル基と、少なくとも1個のアミノ基と、を有する化合物。
- [請求項2] 前記（A）成分の前記加水分解性シリル基が、トリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基である、請求項1に記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（C）成分が、1分子中に、1個の加水分解性シリル基と、少なくとも2個のアミノ基と、を有する化合物である、請求項1または2に記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] （D）成分として、充填剤をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] （E）成分として、フェニル基、ビニル基およびアルキル基から選択される少なくとも1個の基と1個の加水分解性シリル基とを有する化合物、ならびにテトラアルコキシシラン化合物の少なくとも一方を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] （F）成分として、可塑剤をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記（B）成分の前記亜鉛系触媒が、亜鉛を中心金属とする錯体化合物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の湿気硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] シール剤または接着剤として用いられる、請求項1～7のいずれか1項に記載の湿気硬化性樹脂組成物。

[請求項9] アルミニウム材質用のシール剤または接着剤として用いられる、請求項1～7のいずれか1項に記載の湿気硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の湿気硬化性樹脂組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/030929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 71/02</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/5415</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/544</i> (2006.01)i; <i>C09J 171/02</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/10</i> (2006.01)i FI: C08L71/02; C08K5/5415; C08K5/544; C09J171/02; 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) C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C09D1/00-201/10; C09J1/00-201/10; 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-521787 A (SIKA TECHNOLOGY AG) 25 July 2016 (2016-07-25) claims, column of examples (including comparative examples), etc.	1-10
X	JP 2014-43519 A (CEMEDINE CO., LTD.) 13 March 2014 (2014-03-13) claims, paragraph [0139], examples column, etc.	1-10
X	JP 2010-280880 A (KONISHI CO., LTD.) 16 December 2010 (2010-12-16) claims, examples column, (for example, paragraph [0058], example 35, comparative example 35), etc.	1-10
P, X	WO 2021/119971 A1 (DOW SILICONES CORP.) 24 June 2021 (2021-06-24) claims, examples column etc.	1-10
A	JP 2009-508985 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 05 March 2009 (2009-03-05)	1-10
A	US 2016/0244606 A1 (KING INDUSTRIES, INC.) 25 August 2016 (2016-08-25)	1-10
<input 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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 October 2021		Date of mailing of the international search report 09 November 2021
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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2021/030929

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-521787	A	25 July 2016	US 2016/0152760 A1 claims, column of examples (including comparative examples), etc. WO 2014/198633 A1 EP 2813529 A1	
JP	2014-43519	A	13 March 2014	(Family: none)	
JP	2010-280880	A	16 December 2010	WO 2010/128602 A1	
WO	2021/119971	A1	24 June 2021	(Family: none)	
JP	2009-508985	A	05 March 2009	US 2007/0060732 A1 WO 2007/037915 A2	
US	2016/0244606	A1	25 August 2016	WO 2016/137881 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 71/02(2006.01)i; C08K 5/5415(2006.01)i; C08K 5/544(2006.01)i; C09J 171/02(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: C08L71/02; C08K5/5415; C08K5/544; C09J171/02; 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）） C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C09D1/00-201/10; C09J1/00-201/10; 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 2016-521787 A (シーカ・テクノロジー・アーゲー) 25.07.2016 (2016 - 07 - 25) 特許請求の範囲, 実施例欄(比較例も含む)等	1-10
X	JP 2014-43519 A (セメダイン株式会社) 13.03.2014 (2014 - 03 - 13) 特許請求の範囲, [0139], 実施例欄等	1-10
X	JP 2010-280880 A (コニシ株式会社) 16.12.2010 (2010 - 12 - 16) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[0058]及び[実施例35],[比較例35])等	1-10
P, X	WO 2021/119971 A1 (DOW SILICONES CORPORATION) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 特許請求の範囲, 実施例欄等	1-10
A	JP 2009-508985 A (モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク) 05.03.2009 (2009 - 03 - 05)	1-10
A	US 2016/0244606 A1 (KING INDUSTRIES) 25.08.2016 (2016 - 08 - 25)	1-10
<input 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 “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	国際調査報告の発送日	
29.10.2021	09.11.2021	
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） 前田 孝泰 4J 9456 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2021/030929

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-521787	A	25.07.2016	US	2016/0152760	A1	特許請求の範囲, 実施例欄 (比較例も含む)等
				WO	2014/198633	A1	
				EP	2813529	A1	
JP	2014-43519	A	13.03.2014	(ファミリーなし)			
JP	2010-280880	A	16.12.2010	WO	2010/128602	A1	
WO	2021/119971	A1	24.06.2021	(ファミリーなし)			
JP	2009-508985	A	05.03.2009	US	2007/0060732	A1	
				WO	2007/037915	A2	
US	2016/0244606	A1	25.08.2016	WO	2016/137881	A1	