

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5784210号
(P5784210)

(45) 発行日 平成27年9月24日 (2015. 9. 24)

(24) 登録日 平成27年7月31日 (2015. 7. 31)

(51) Int. Cl. F 1
CO8G 18/69 (2006.01) CO8G 18/69
CO8G 18/79 (2006.01) CO8G 18/79 A

請求項の数 4 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-236688 (P2014-236688)</p> <p>(22) 出願日 平成26年11月21日 (2014. 11. 21)</p> <p>審査請求日 平成27年1月5日 (2015. 1. 5)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 391003624 サンユレック株式会社 大阪府高槻市道鶴町3丁目5番1号</p> <p>(74) 代理人 110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 山崎 耕太 大阪府高槻市道鶴町3丁目5番1号 サン ユレック株式会社内</p> <p>(72) 発明者 森▲崎▼ 晃 大阪府高槻市道鶴町3丁目5番1号 サン ユレック株式会社内</p> <p>(72) 発明者 笹田 瑛 大阪府高槻市道鶴町3丁目5番1号 サン ユレック株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂、及び無機充填剤(D)を含有するポリウレタン樹脂組成物であって、

前記水酸基含有化合物が、ポリブタジエンポリオール(A)及びダイマー酸ポリオール(B)を含有し、

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(C)を含有し、かつ

ポリブタジエンポリオール(A)とダイマー酸ポリオール(B)との配合割合が、50 : 50 ~ 80 : 20 (質量比)である、ポリウレタン樹脂組成物。

10

【請求項 2】

電気電子部品用であることを特徴とする請求項1に記載のポリウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載のポリウレタン樹脂組成物からなる封止材。

【請求項 4】

請求項3に記載の封止材を用いて樹脂封止された電気電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリウレタン樹脂組成物に関する。具体的には、耐熱性、耐湿性及び硬化物

20

外観に優れたポリウレタン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン系樹脂は、可撓性、耐摩耗性、低温硬化性、電気特性等が良好であることから、従来より、電気絶縁封止材等に用いられている。

【0003】

このポリウレタン系樹脂によって、電気電子部品を湿気、粉塵等を含む雰囲気、振動、衝撃などから保護することができる。

【0004】

電気絶縁封止材の他にも、ポリウレタン系樹脂は、電気、電子、自動車、土木、建築等の様々な分野において、コーティング剤、接着剤等としても広く使用されている。

10

【0005】

この様なポリウレタン系樹脂を、上記した各種分野に用いる場合には、ポリオール成分の選択が重要であり、その研究が種々なされている。

【0006】

例えば、ポリオール成分として、ポリブタジエンポリオール、水添イソプレンポリオール、ヒマシ油等を含むポリオール成分（下記特許文献1～3参照）等の使用が報告されている。

【0007】

しかしながら、これらのポリオール成分を用いる場合であっても、耐熱性、耐湿性、硬化物外観等の特性を同時に満足することは困難である。

20

【0008】

特に、水添イソプレンポリオールは、高価で極めて高粘度であり、作業性が著しく劣るという欠点がある。ヒマシ油を配合することも行われているが、硬化物外観が悪く、耐水性が低下しやすい。更に、これらの成分をポリウレタン系樹脂に添加することで、本来の特性を低下させ、更に、硬化物が減量、収縮する等の問題も生じている。

【0009】

よって、耐熱性、耐湿性及び硬化物外観に優れたポリウレタン樹脂組成物の開発が求められている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2003-138130号公報

【特許文献2】特開昭63-57626号公報

【特許文献3】特開2007-131830号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、耐熱性、耐湿性及び硬化物外観に優れたポリウレタン樹脂組成物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等は、上記課題に鑑みて、鋭意研究を行った。その結果、水酸基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂、及び無機充填剤（D）を含有するポリウレタン樹脂組成物であって、前記水酸基含有化合物が、ポリブタジエンポリオール（A）及びダイマー酸ポリオール（B）を含有し、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（C）を含有するポリウレタン樹脂組成物とすれば、上記目的を達成できることを見出した。かかる知見に基づき更に研究を行うことにより、本発明を完成するに至った。

【0013】

50

即ち、本発明は、以下のポリウレタン樹脂組成物、封止材及び電気電子部品を提供する。

項 1 .

水酸基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂、及び無機充填剤 (D) を含有するポリウレタン樹脂組成物であって、

前記水酸基含有化合物が、ポリブタジエンポリオール (A) 及びダイマー酸ポリオール (B) を含有し、かつ

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 (C) を含有する、ポリウレタン樹脂組成物。

項 2 .

ポリブタジエンポリオール (A) とダイマー酸ポリオール (B) との配合割合が、10 : 90 ~ 90 : 10 (質量比) である、項 1 に記載するポリウレタン樹脂組成物。

項 3 .

ポリブタジエンポリオール (A) とダイマー酸ポリオール (B) との配合割合が、50 : 50 ~ 80 : 20 (質量比) である、項 1 又は 2 に記載するポリウレタン樹脂組成物。

項 4 .

電気電子部品用であることを特徴とする項 1 ~ 3 の何れか一項に記載のポリウレタン樹脂組成物。

項 5 .

項 1 ~ 4 の何れか一項に記載のポリウレタン樹脂組成物からなる封止材。

項 6 .

項 5 に記載の封止剤を用いて樹脂封止された電気電子部品。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、耐熱性、耐湿性及び硬化物外観に優れた組成物であり、例えば、各種の電気電子部品の絶縁処理に好適に用いることができる。また、本発明の封止材も、上記ポリウレタン樹脂組成物を含有するので、耐熱性、耐湿性及び硬化物外観に優れている。更に、本発明の電気電子部品は、上記封止材を用いて樹脂封止されているので、高い信頼性を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本発明のポリウレタン樹脂組成物、封止材及び電気電子部品について、以下詳細に説明する。本明細書中において、「含有」なる表現については、「含む」、「実質的にからなる」及び「のみからなる」という概念を含む。

【 0 0 1 6 】

1 . ポリウレタン樹脂組成物

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、水酸基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂、及び無機充填剤 (D) を含有するポリウレタン樹脂組成物であって、前記水酸基含有化合物は、ポリブタジエンポリオール (A) 及びダイマー酸ポリオール (B) を含有し、かつ前記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イソシアヌレート変性体 (C) を含有する。

【 0 0 1 7 】

1 - 1 . 水酸基含有化合物

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) 及びダイマー酸ポリオール (B) を含有する。

【 0 0 1 8 】

1 - 1 - 1 . ポリブタジエンポリオール (A)

本発明に用いるポリブタジエンポリオールとしては、分子中にポリブタジエン構造及び 2 つの水酸基を有するものであればよく、中でも、鎖状のポリブタジエン構造の両端にそれぞれ水酸基を有するものが好ましい。

10

20

30

40

50

【0019】

上記ポリブタジエンポリオールとしては、例えば、ポリ(1,4-ブタンジエン)ポリオール、ポリ(1,2-ブタジエン)ポリオール、ポリ(1,2-ノ1,4-ブタジエン)ポリオール等が挙げられる。該ポリ(1,2-ノ1,4-ブタジエン)ポリオールとしては、1,4結合を60~90モル%、及び1,2結合を10~40モル%有するポリブタジエンからなる繰り返し単位を有し、繰り返し数は10~14であり、両末端に水酸基を有するポリオールが挙げられる。すなわち、本発明で用いられるポリブタジエンポリオールは、1,3-ブタジエンがトランス1,4結合したポリブタジエン構造を有するものであってもよく、1,3-ブタジエンがシス1,4結合したポリブタジエン構造を有するものであってもよく、1,3-ブタジエンが1,2結合したポリブタジエン構造を有するものであってもよい。また、これら結合が混在したポリブタジエン構造を有するものであってもよい。

10

【0020】

本発明に用いるポリブタジエンポリオールは、水添ポリブタジエンポリオールであってもよく、該水添ポリブタジエンポリオールとしては、例えば、特開平2-298574号に開示されているものが挙げられる。なお、水添ポリブタジエンポリオールは前記のポリブタジエンポリオールの水素付加により得られる。

【0021】

上記ポリブタジエンポリオール(A)は、JIS K1557-1に従って求めた平均水酸基価が、20~250mg KOH/gであることが好ましく、50~120mg KOH/gであることがより好ましい。

20

【0022】

上記ポリブタジエンポリオール(A)の数平均分子量(Mn)は、500~5000が好ましく、1000~3500がより好ましい。

【0023】

なお、本明細書において、数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法(ポリスチレン換算)で測定することができる。GPC法による数平均分子量及び重量平均分子量は、具体的には、測定装置として昭和電工(株)社製Shodex GPC System 21を、カラムとして昭和電工(株)社製Shodex LF-804/KF-803/KF-804を、移動相としてNMPを用いて、カラム温度40にて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて算出することができる。

30

【0024】

本発明に用いるポリブタジエンポリオールは、具体的に、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、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、1,4結合の繰り返し単位を主に有するポリブタジエンジオール(例えば、Polybd(商標)R-15HT、Polybd(商標)R-45HT(いずれも出光興産株式会社製))、1,2結合の繰り返し単位を主に有するポリ(1,2-ブタジエン)グリコール(例えば、G-1000、G-2000、G-3000(いずれも日本曹達株式会社製))が挙げられる。

40

【0025】

水添ポリブタジエンジオールとしては、1,4結合の繰り返し単位を主に有する水素化ポリブタジエンジオール(例えば、ポリテルH、ポリテルHA(いずれも三菱化学株式会社製))、1,2結合の繰り返し単位を主に有する水素化ポリブタジエンジオール(例えばGI-1000、GI-2000、GI-3000(いずれも商品名:日本曹達株式会社製))が挙げられる。

【0026】

本発明に用いるポリブタジエンポリオールの中でも、R-15HT、及びR-45HTを用いることが好ましい。

【0027】

50

ポリブタジエンポリオール(A)の配合量は、特に制限はないが、中でもポリウレタン樹脂組成物100質量%に対して、1~40質量%であることが好ましく、1~30質量%であることがより好ましく、1~25質量%であることがさらに好ましい。

【0028】

上記ポリブタジエンポリオール(A)は、単独で用いてもよいし、又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0029】

1-1-2. ダイマー酸ポリオール(B)

本発明に用いるダイマー酸ポリオール(B)とは、下記(1)~(4)の反応生成物、又はこれらの混合物が挙げられる。

(1) ダイマー酸と、短鎖のジオール(2価アルコール)、トリオール(3価アルコール)又はポリオール(4価以上のアルコール)との反応生成物、

(2) ダイマー酸と、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレントリオール又は長鎖のポリオールとの反応生成物、

(3) ダイマー酸に、アジピン酸等の他のポリカルボン酸を混合したものに前記の短鎖のジオール、トリオール、又はポリオールを反応させた反応生成物、及び

(4) ダイマー酸とアルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等)との反応生成物

【0030】

上記のダイマー酸とは、二塩基性酸で、二つの一塩基性脂肪鎖(通常は炭素数18)が、炭素-炭素の共有結合により、二分子結合して得られる分子量が2倍の二塩基性酸をいう。その代表的な化合物としては、リノール酸、オレイン酸、エライジン酸、トール油脂脂肪酸等の不飽和脂肪酸の重合によって得られるダイマーである。一般に、上記炭素数18の不飽和脂肪酸を原料とすることから、主成分は炭素数36のジカルボン酸となる。なお、該ダイマー酸は、トリマー及び/又はモノマーを含んでいてもよい。

【0031】

上記の短鎖のジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチルオクタジオール、1,10-デカンジオール等の炭素数2~10のジオールが挙げられる。

【0032】

短鎖のトリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン(TMP)等の炭素数3~10のトリオールが挙げられる。

【0033】

短鎖のポリオールとしては、テトラメチロールメタン、ペンタエリスリトール等の炭素数3~10のポリオールが挙げられる。

【0034】

ポリアルキレングリコールとしては、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、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体等の炭素数10~500のポリアルキレングリコールが挙げられる。

【0035】

ポリアルキレントリオールとしては、ポリプロピレンオキシドトリオール、ポリエチレンオキシドトリオール、ポリプロピレンオキシド/ポリエチレンオキシドコポリマートリオール等の炭素数10~500のポリアルキレントリオールが挙げられる。

【0036】

長鎖のポリオールとしては、ポリプロピレングリコール等の炭素数11~500のポリ

10

20

30

40

50

オールが挙げられる。

【0037】

ダイマー酸ポリオールの重量平均分子量(Mw)は、通常、300~50000の範囲であり、好ましくは300~10000の範囲であり、より好ましくは300~3000の範囲である。

【0038】

ダイマー酸ポリオール(B)は、1分子当たりの平均官能基数が2~4(好ましくは2~3)であり、水酸基価は2~10000mg KOH/gであるのが好ましく、30~500mg KOH/gであることがより好ましく、30~300であることがさらに好ましい。

10

【0039】

ダイマー酸ポリオール(B)は市販品を使用することができ、例えば、クローダジャパン株式会社製のプリポール2033-LQ-(GD)(平均水酸基価:202~212mg KOH/g、平均官能基数:2)、日立化成ポリマー社製のTA22-558(水酸基価:70~75mg KOH/g、平均官能基数:3)、TA22-559(水酸基価:78~82mg KOH/g、平均官能基数:3)、花王社製のエディフォームE-404(水酸基価:120mg KOH/g、平均官能基数:3)等が挙げられる。

【0040】

ダイマー酸ポリオール(B)の配合量は、特に制限はないが、中でもポリウレタン樹脂組成物100質量%に対して、1~40質量%であることが好ましく、1~30質量%であることがより好ましく、1~25質量%であることがさらに好ましい。

20

【0041】

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、水酸基含有化合物として前記ポリブタジエンポリオール(A)と前記ダイマー酸ポリオール(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硬化物外観が優れるとともに、ポリウレタン樹脂の耐湿性が優れたものとなる。

【0042】

前記ポリブタジエンポリオール(A)と前記ダイマー酸ポリオール(B)の混合割合は、10:90~90:10(質量比)であることが好ましく、50:50~80:20(質量比)であることがより好ましい。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硬化物外観及びポリウレタン樹脂の耐熱性がより良好となる。

30

【0043】

上記ダイマー酸ポリオール(B)は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0044】

本発明に用いる水酸基含有化合物には、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)及びダイマー酸ポリオール(B)以外の水酸基含有化合物を配合することができる。このような水酸基含有化合物としては、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及びポリイソプレンポリオールの水素化物等が挙げられる。

40

【0045】

1-2. イソシアネート基含有化合物

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イソシアヌレート変性体(C)を含有する。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(C)を含有することにより、ポリウレタン樹脂組成物の耐熱性が優れたものとなる。

【0046】

この様なポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体(C)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

50

ト化合物、芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物等をイソシアヌレート変性した化合物などが挙げられる。

【0047】

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 - ジイソシアネート等が挙げられる。

【0048】

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)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0049】

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 - フェレンジイソシアネート、1, 4 - フェレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0050】

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、 C_6H_4 、 C_6H_2 、 C_6H_3 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0051】

上記ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体としては、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、又は芳香族ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体が好ましく、中でも、ヘキサメチレンジイソシアネート、又はジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体がより好ましい。

【0052】

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むイソシアネート基含有化合物の市販品としては、デュラネートTLA - 100(HDI系イソシアヌレート旭化成ケミカルズ社製)、コロネートHX(HDI系イソシアヌレート 日本ポリウレタン社製)等が挙げられる。

【0053】

上記イソシアネート基含有化合物は、単独で用いてもよいし、又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0054】

イソシアネート基含有化合物には、上記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他に、他のイソシアネート基含有化合物を含んでいてもよい。他のイソシアネート基含有化合物の例としては、上述の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、芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物等が挙げられ、また、これらのポリイソシアネート化合物、これらのアロファネート変性体等が挙げられる。

【0055】

本発明のポリウレタン樹脂組成物において、用いられるイソシアネート基含有化合物の配合量は、特に制限はないが、中でもポリウレタン樹脂組成物100質量%に対して、1~30質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましい。本発明のポリウレタン樹脂組成物は、上記イソシアネート基含有化合物と、上記水酸基含有化合物とのNCO/OH比は、0.6~2.0であることが好ましく、0.7~1.5であることがより好ましい。

【0056】

10

20

30

40

50

1 - 3 . 無機充填剤 (D)

さらに、本発明のポリウレタン樹脂組成物は、無機充填剤 (D) を含有する。

【 0 0 5 7 】

無機充填剤 (D) としては、例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、ゼオライト等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

これらの中でも、放熱性に優れることから、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム及び / 又は窒化ホウ素が好ましい。

【 0 0 5 9 】

上記無機充填剤 (D) は、単独で用いてもよいし、又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

10

【 0 0 6 0 】

無機充填剤の含有量は、特に制限はないが、中でもポリウレタン樹脂組成物 1 0 0 質量 % に対して、5 0 ~ 9 5 質量 % が好ましく、5 0 ~ 8 0 質量 % がより好ましい。

【 0 0 6 1 】

無機充填剤 (D) の形状は、球状、不定形状のいずれでもよい。

【 0 0 6 2 】

1 - 4 . 可塑剤 (E)

本発明のポリウレタン樹脂組成物には、さらに必要に応じて可塑剤 (E) を配合することができる。

20

【 0 0 6 3 】

この様な可塑剤 (E) としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジウンデシルフタレート等のフタル酸エステル；ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート等のアジピン酸エステル；メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、アセチル化リシノール酸トリグリセリド、アセチル化ポリリシノール酸トリグリセリド等のひまし油系エステル；トリオクチルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート等のトリメリット酸エステル；テトラオクチルピロメリテート、テトライソノニルピロメリテート等のピロメリット酸エステルなどが挙げられる。これらの中でも、ジイソノニルフタレートが好ましい。

【 0 0 6 4 】

30

可塑剤 (E) を使用する場合、その使用量は、特に制限はないが、中でもポリウレタン樹脂組成物 1 0 0 質量 % に対して 0 . 1 ~ 5 0 質量 % であることが好ましく、5 ~ 3 0 質量 % であることがより好ましい。

【 0 0 6 5 】

上記可塑剤 (E) は、単独で用いてもよいし、又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 6 6 】

1 - 5 . 重合触媒 (F)

本発明のポリウレタン樹脂組成物には、さらに必要に応じて重合触媒 (F) を配合することができる。

【 0 0 6 7 】

40

重合触媒 (F) としては、公知の重合触媒が使用でき、例えば、有機錫触媒、有機鉛触媒、有機ビスマス触媒等の金属触媒、アミン触媒などを例示できる。有機錫触媒としては、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート等が挙げられる。有機鉛触媒としては、オクチル酸鉛、オクテン酸鉛、ナフテン酸鉛等が挙げられる。有機ビスマス触媒としては、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス等が挙げられる。アミン触媒としては、ジエチレントリアミン、トリエチルアミン、N , N - ジメチルシクロヘキシルアミン、N , N , N , N - テトラメチルエチレンジアミン、N , N , N , N - ペンタメチルジエチレントリアミン、トリメチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、ビス (2 - ジメチルアミノエチル) エーテル等が挙げられる。また、上記触媒としては、有機金属化合物、金属錯体化合物

50

等を用いてもよい。

【0068】

重合触媒(F)を使用する場合、その使用量は、特に制限はないが、中でもポリウレタン樹脂組成物100質量%に対して0.00001~10質量%であることが好ましく、0.0001~5質量%であることがより好ましい。

【0069】

上記重合触媒(F)は、単独で用いてもよいし、又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0070】

1-6. その他の成分

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、さらに必要に応じて、粘着付与剤、硬化促進剤、着色剤、鎖延長剤、架橋剤、フィラー、顔料、充填剤、難燃剤、ウレタン化触媒、紫外線吸収剤、酸化防止剤、水分吸湿剤、消泡剤、防黴剤、シランカップリング剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0071】

これらの成分の使用量は、その使用目的に応じて、ポリウレタン樹脂組成物の所望の特性を阻害することのないように、通常の添加量と同定の範囲から適宜決めればよい。

【0072】

2. ポリウレタン樹脂組成物の製造方法

本発明のポリウレタン樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、ポリウレタン樹脂組成物を製造する方法として用いられる従来公知の方法により製造することができる。

【0073】

このような製造方法としては、例えば、水酸基含有化合物を含む成分を調製して第1成分とする工程(工程1)、イソシアネート基含有化合物を含む成分を調製して第2成分とする工程(工程2)、及びこれら第1成分と第2成分とを混合し、ポリウレタン樹脂組成物とする工程(工程3)を含む方法が挙げられる。

【0074】

上記第1成分が水酸基含有化合物を含有し、上記第2成分がイソシアネート基含有化合物を含有していれば、他の成分は、第1成分又は第2成分のどちらに含有されていてもよい。

【0075】

例えば、第1成分が水酸基含有化合物、及び無機充填剤を含有し、第2成分がイソシアネート基含有化合物、及び可塑剤を含有する構成が挙げられる。

【0076】

また、第1成分が水酸基含有化合物、無機充填剤、及び可塑剤を含有し、第2成分がイソシアネート基含有化合物及び重合触媒を含有する構成であってもよく、第1成分が水酸基含有化合物、及び酸化防止剤を含有し、第2成分がイソシアネート基含有化合物、及び無機充填剤を含有する構成であってもよく、第1成分が水酸基含有化合物、及び重合触媒を含有し、第2成分がイソシアネート基含有化合物、及び消泡剤を含有する構成であってもよい。

【0077】

ポリウレタン樹脂組成物は、硬化前の液状であってもよいし、硬化していてもよい。ポリウレタン樹脂組成物を硬化させる方法としては、上記第1成分及び第2成分を混合することにより、水酸基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とが反応し、ポリウレタン樹脂となることにより、ポリウレタン樹脂組成物を経時的に硬化させる方法が挙げられるが、加熱により硬化させてもよい。この場合、加熱温度は40~120程度が好ましく、加熱時間は、0.5時間~24時間程度が好ましい。

【0078】

3. 用途

10

20

30

40

50

本発明は、上記ポリウレタン樹脂組成物からなる封止材でもある。上記ポリウレタン樹脂組成物からなる封止材は、耐加水分解性及び難燃性に優れ、且つ、高温環境下で用いられた場合であっても難燃性の低下が抑制されているので、発熱を伴う電気電子部品等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、リアクトルコイル等の変圧器、機器制御基盤、各種センサー等が挙げられる。このような電気電子部品も、本発明の一つである。本発明の電気電子部品は、電気洗濯機、便座、湯沸し器、浄水器、風呂、食器洗浄機、電動工具、自動車、バイク等に用いることができる。

【実施例】

【0079】

以下、実施例及び比較例を示して、本発明のポリウレタン樹脂組成物について具体的に説明する。ただし、実施例はあくまで一例であって、本発明は、実施例に限定されない。

【0080】

実施例及び比較例において使用する原料を以下に示す。

【0081】

ポリブタジエンポリオール (A)

A1：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：R-15HT、出光興産株式会社製)

【0082】

ダイマー酸ポリオール (B)

B1：平均水酸基価 206 mg KOH / g のダイマー酸ポリオール
(商品名：プリポール 2033-LQ-(GD)、クロージャパン株式会社製)

【0083】

ひまし油系ポリオール (比較例 2 で使用)

比較成分：ひまし油

(商品名：ひまし油、伊藤製油株式会社製)

【0084】

ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体 (C)

C1：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、旭化成ケミカルズ株式会社製)

【0085】

無機充填剤 (D)

D1：水酸化アルミニウム (昭和電工製 H-32)
(商品名：水酸化アルミニウム、昭和電工株式会社製)

【0086】

可塑剤 (E)

E1：フタル酸ジイソノニル (DINP)
(商品名：DINP、株式会社ジェイプラス製)

【0087】

重合触媒 (F)

F1：ジオクチル錫ジラウレート
(商品名：ネオスタン U-810、日東化成株式会社製)

【0088】

ポリウレタン樹脂組成物の調製

< 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 >

表 1 に示す配合により、下記の手順で各種のポリウレタン樹脂組成物を調製した。

【0089】

まず、表 1 に示す配合量で、水酸基含有化合物、無機充填剤、及び可塑剤を加え、混合機 (シンキー社製、商品名：あわとり練太郎) を用いて、2000 rpm で 1 分間、23 で混合した後、室温に冷却し混合物 (第 1 成分) を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

続いて、上記の混合物（第1成分）に、23に調整した表1に示す配合量でイソシアネート基含有化合物及び重合触媒（ジオクチル錫ジラウレート）を含む第2成分を加え、同上の混合機を用いて2000rpmで1分間混合し、脱泡して各実施例及び比較例のポリウレタン樹脂組成物を得た。

【 0 0 9 1 】

なお、第1成分と第2成分の配合比率は、イソシアネート基含有化合物中のNCO基1当量に対して、水酸基含有化合物中の活性水素（OH）が1当量となるようにした。

【 0 0 9 2 】

【表1】

配合(質量%)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
材料	ポリブタジエン系ポリオール(A1)	9	8	5	1	10	5
	ダイマー酸ポリオール(B1)	1	2	5	9		
	ヒマシ油系ポリオール						5
	HDI変性イソシアヌレート(C1)	3.8	4.1	5.1	6.4	3.5	5.0
	無機充填剤(D1)	60	60	60	60	60	60
	可塑剤(E1)	25	25	25	25	25	25
	重合触媒(F1)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	INDEX(NCO/OH)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
特性	耐熱性	△	○	○	○	×	○
	耐湿性	○	○	○	△	○	×
	硬化物外観	△	○	○	○	×	○
	判定	△	○	○	△	×	×

10

20

【 0 0 9 3 】

試験片（テストピース）の作製

130×130×1.5mmの成型用型、又は内径30mm及び高さ10mmの成型用型に表1に記載の材料を含有する樹脂組成物を注入した。次いで、該樹脂組成物を、60で16時間加熱した後、室温で1日放置して硬化させた。得られた硬化物の耐熱性、耐湿性、及び硬化物外観の試験を以下に示す方法で行った。その結果を表1に示す。

【 0 0 9 4 】

（耐熱性）

内径30mm及び高さ10mmの試験片を、恒温器（ESPEC製 PH(H)-101）に入れ、120で100時間加熱し、耐熱性試験を行った。試験前の硬度と試験後の硬度をJISK6253に従い、アスカ-A型硬度計（高分子計器株式会社製）を用いて測定し、硬度上昇率を測定した。

30

【 0 0 9 5 】

[硬度上昇率] = { [(試験後硬度) - (試験前硬度)] ÷ (試験前硬度) } × 100
算出された硬度低下率を基に、下記評価基準に従って耐熱性を評価した。

：硬度上昇率が、10%未満である

×：硬度上昇率が、10%以上である

【 0 0 9 6 】

（耐湿性）

内径30mm及び高さ10mmの試験片に対して、121、100%RH、2気圧/100時間の条件でプレッシャークーカ試験（PCT試験）を行った。試験前の硬度と試験後の硬度をJISK6253に従い、アスカ-A型硬度計（高分子計器株式会社製）を用いて測定し、硬度低下率を測定した。

40

【 0 0 9 7 】

[硬度低下率] = { [(試験前硬度) - (試験後硬度)] ÷ (試験前硬度) } × 100
算出された硬度低下率を基に、下記評価基準に従って耐湿性を評価した。

：硬度低下率が10%未満である

：硬度低下率が10～30%である

50

×：硬度低下率が30%を超える

【0098】

(硬化物外観)

硬化後のポリウレタン樹脂組成物である130×130×1.5mmの試験片の表面状態を目視で確認し、下記の評価基準に従って硬化物外観を確認した。

：表面に液滴及び曇りが見られない

：液滴はほとんど確認されないが、若干の曇りが生じている

×：表面から液滴が生じている(ブリードアウト発生)

【0099】

<判定結果>

実施例1～4の結果から、本発明のポリウレタン樹脂組成物は、耐熱性、耐湿性、及び硬化物外観の全てを同時に満足することが分かった。

【0100】

一方、比較例1の結果から、水酸基含有化合物としてポリブタジエンポリオール(A)のみ用いた場合には、ポリウレタン樹脂組成物の硬化物外観が悪く、また、得られるポリウレタン樹脂硬化物の耐熱性が劣ることが分かった。

【0101】

また、比較例2の結果から、ダイマー酸ポリオールの代わりに、ひまし油を用いた場合には、得られるポリウレタン樹脂硬化物の耐湿性が劣ることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0102】

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硬化物は、優れた耐熱性、耐湿性及び硬化物外観を有するため、電気製品、電子部品等の分野で利用が可能である。

【要約】

【課題】耐熱性、耐湿性及び硬化物外観に優れたポリウレタン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】水酸基含有化合物とイソシアネート基含有化合物とを反応させてなるポリウレタン樹脂、及び無機充填剤(D)を含有するポリウレタン樹脂組成物であって、前記水酸基含有化合物が、ポリブタジエンポリオール(A)及びダイマー酸ポリオール(B)を含有し、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(C)を含有するポリウレタン樹脂組成物。

【選択図】なし

10

20

30

フロントページの続き

審査官 山村 周平

- (56)参考文献 特開2013-018856(JP,A)
特開2011-001426(JP,A)
国際公開第2013/054659(WO,A1)
特開平05-039344(JP,A)
特許第5550161(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87