

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4685470号  
(P4685470)

(45) 発行日 平成23年5月18日(2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日(2011.2.18)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 101/10 (2006.01)** CO8L 101/10  
**CO8K 3/38 (2006.01)** CO8K 3/38

請求項の数 5 (全 11 頁)

|           |                               |           |   |
|-----------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2005-36719 (P2005-36719)    | (73) 特許権者 | 000105648<br>コニシ株式会社                          |
| (22) 出願日  | 平成17年1月18日(2005.1.18)         |           | 大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号                          |
| (65) 公開番号 | 特開2006-199906 (P2006-199906A) | (72) 発明者  | 野村 幸弘<br>埼玉県さいたま市桜区西堀5-3-35<br>コニシ株式会社 浦和研究所内 |
| (43) 公開日  | 平成18年8月3日(2006.8.3)           | (72) 発明者  | 乾 純<br>埼玉県さいたま市桜区西堀5-3-35<br>コニシ株式会社 浦和研究所内   |
| 審査請求日     | 平成20年1月16日(2008.1.16)         | (72) 発明者  | 佐藤 慎一<br>埼玉県さいたま市桜区西堀5-3-35<br>コニシ株式会社 浦和研究所内 |
|           |                               | 審査官       | 前田 孝泰   |

最終頁に続く

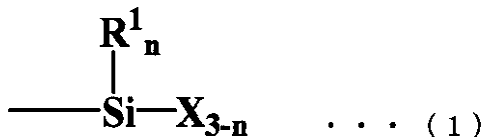
(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に下記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有する常温で液状の硬化性樹脂(A)と、ルイス酸とルイス塩基との錯体である一種以上の化合物との混合時及び/又は混合後において、40以上の加熱工程を設けることを特徴とする硬化性樹脂組成物の製造方法。

【化1】



但し、Xはメトキシ基を、R<sup>1</sup>は炭素数1~20個のアルキル基を、nは1を、それぞれ示す。

【請求項2】

上記ルイス酸が、ハロゲン化ホウ素である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

上記ルイス酸が、三フッ化ホウ素である請求項2に記載の硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

上記ルイス塩基が、アミン、アルコール、エーテル、チオール、スルフィド、カルボン酸及び水から選ばれる化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】

上記ルイス塩基が、アミン化合物である請求項 4 に記載の硬化性樹脂組成物の製造方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変成シリコーン樹脂並びにルイス酸とルイス塩基との錯体である一種以上の化合物を含有する湿気硬化型接着剤組成物の製造方法に関する。より詳しくは、湿気と加水分解性シリル基との反応を極めて高く触媒するルイス酸とルイス塩基との錯体である一種以上の化合物を含有する硬化速度が極めて速い湿気硬化性樹脂組成物の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、分子内に加水分解性シリル基を有する硬化性樹脂の硬化触媒として、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機錫化合物が汎用されている。特に、硬化性樹脂として特許文献 1 などに記載のシリル化ウレタン系樹脂を用いた場合には、有機錫化合物を配合することにより硬化速度の比較的速い硬化性樹脂組成物を得ることができる。また、特許文献 2 及び 3 などに記載の特定の有機錫化合物系硬化触媒を用いると、さらに硬化速度の速い硬化性樹脂組成物を得ることができる。

20

【0003】

しかしながら、従来から公知である、いわゆる変成シリコーン樹脂は、反応性基がメチルジメトキシシリル基であるため、このような有機錫化合物を多量に配合しても、高まる硬化速度には限界がある。さらに、硬化触媒として有機錫化合物を多量に配合しても、思ふような硬化速度は得られず、多量に配合しすぎると希釈効果あるいは可塑効果などにより硬化速度がむしろ遅くなる現象が起こってしまう。また、重金属である錫化合物の含有量が増えると、危険性・有害性が高くなったりするという別の問題が起こる。

【0004】

30

さらに、有機錫化合物等を多量に配合した硬化性樹脂組成物を、例えばポリウレタン系あるいはポリエステル系等の分子内に加水分解性基を含有するプラスチックに対する接着剤あるいはシーリング材等に用いる場合、硬化性組成物中の有機錫化合物がそれらプラスチックを劣化させてしまうことがあった。

【0005】

また、変成シリコーン樹脂の硬化触媒としては、有機錫化合物の外にも、重金属を含有しないものとして、有機酸及びアミン化合物も知られている。しかしながら、これらを用いても、速い硬化速度は得られない。このため、これらの化合物は有機錫化合物と併用する助触媒として使用されているのが実情である。

【0006】

40

また、塩化アルミニウム等の金属ハロゲン化物、あるいは、三塩化ホウ素等のハロゲン化ホウ素化合物などのルイス酸化合物は、加熱硬化性のエポキシ樹脂の硬化触媒として著名であるが（例えば特許文献 4 及び 5 など）、これを変成シリコーンあるいはシリル化ウレタン樹脂等の分子内に加水分解性シリル基を有する硬化性樹脂の硬化触媒として使用した例は未だ報告されていなかった。

【0007】

そこで、本発明者らが鋭意研究した結果、ルイス酸及び/又はその誘導体が、分子内に加水分解性シリル基等を有する硬化性樹脂に対する極めて有用な硬化触媒として働くことを見出し、速硬化かつ貯蔵安定性に優れる硬化性樹脂組成物を発明するに至った（特許文献 6）。しかしながら、該発明においては、硬化性樹脂の分子内に特定の結合あるいは特

50

定の加水分解性シリル基が含有されている場合にしか速硬化性が付与されず、その効果は十分ではなかった。すなわち、現在最も広範的に使用されている分子内にメチルジメトキシシリル基を有する変成シリコン樹脂にルイス酸及び/又はその誘導体を使用しても、速硬化性が付与できないのみならず、実用的な硬化速度すらも得られなかった（特許文献6 - 比較例1）。

【特許文献1】特許第3030020号公報

【特許文献2】特開2001-139820号公報

【特許文献3】特開2001-172515号公報

【特許文献4】特開平2-251274号公報

【特許文献5】特開平2-228376号公報

【特許文献6】特願2004-208672号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するべくさらに研究を続け、変成シリコン樹脂においても、ルイス酸とルイス塩基との錯体を使用して、実用的な硬化速度のみならず、速硬化性をも付与することができることを見出し、本発明に至ったものである。さらには、本発明により、変成シリコン樹脂からなる硬化性樹脂組成物において、重金属化合物を含まない触媒を用い、なおかつ、硬化速度が極めて速い硬化性樹脂組成物を提供することが可能となる。

【課題を解決するための手段】

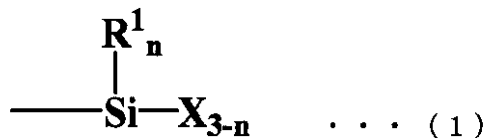
【0009】

上記の目的を達成するために、本発明は次の第1～5の発明から構成される。

【0010】

すなわち、第1の発明は、分子内に下記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有する常温で液状の硬化性樹脂(A)、ルイス酸とルイス塩基との錯体である一種以上の化合物との混合時及び/又は混合後において、40以上の加熱工程を設けることを特徴とする硬化性樹脂組成物の製造方法である。

【化2】



【0011】

但し、Xはメトキシ基を、R<sup>1</sup>は炭素数1～20個のアルキル基を、nは1を、それぞれ示す。

【0015】

第2の発明は、上記ルイス酸が、ハロゲン化ホウ素である発明1の硬化性樹脂組成物の製造方法である。

【0016】

第3の発明は、上記ルイス酸が、三フッ化ホウ素である発明2の硬化性樹脂組成物の製造方法である。

第4の発明は、上記ルイス塩基が、アミン、アルコール、エーテル、チオール、スルフィド、カルボン酸及び水から選ばれる化合物である発明1～3のいずれかの硬化性樹脂組成物の製造方法である。

第5の発明は、上記ルイス塩基が、アミン化合物である発明4の硬化性樹脂組成物の製造方法である。

【発明の効果】

【0018】

第1の発明に係る硬化性樹脂組成物の製造方法は、上記硬化性樹脂(A)とルイス酸と

10

20

30

40

50

ルイス塩基との錯体である化合物との混合時及び/又は混合後において、40 以上の加熱工程を設けることによって、さらに硬化速度を極めて速くすることができる。硬化速度が極めて速くなる理由としては、ルイス酸とルイス塩基との錯体である化合物が、硬化性樹脂(A)とともに40 以上の環境にさらされることによって、硬化性樹脂(A)中の加水分解性シリル基との相互作用がより強化されて、加水分解性メトキシ基の脱離能が高まり、その結果として、シリル基同士のカップリング反応が促進されるということが推察される。

【0019】

一般的に、加水分解性シリル基のアルコキシ基としては、炭素数1~6のアルコキシ基が用いられるが、本発明における方法で製造した場合、それらの全てにおいて相対的に硬化を速めることができる。これらの中では、炭素数1のメトキシ基の反応性が高く、本発明における製造方法の効果が最も顕著である。

10

【0020】

第2の発明に係る硬化性樹脂組成物の製造方法は、上記ルイス酸が、ハロゲン化ホウ素であることを特徴とする。ハロゲン化ホウ素系化合物は、ルイス酸とルイス塩基との錯体のなかでも硬化速度が極めて速い。

【0021】

第3の発明に係る硬化性樹脂の製造方法は、上記ルイス酸が、三フッ化ホウ素であることを特徴とする。三フッ化ホウ素系化合物は、ハロゲン化ホウ素系化合物のなかでも特に入手しやすく、その触媒能も優れている。

20

第4の発明に係る硬化性樹脂の製造方法は、上記ルイス塩基が、アミン、アルコール、エーテル、チオール、スルフィド、カルボン酸及び水から選ばれる化合物である硬化性樹脂組成物の製造方法である。

第5の発明に係る硬化性樹脂の製造方法は、上記ルイス塩基が、アミン化合物であることを特徴とする。三フッ化ホウ素のアミン錯体は、安定性と触媒活性を兼ね備えているので特に好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

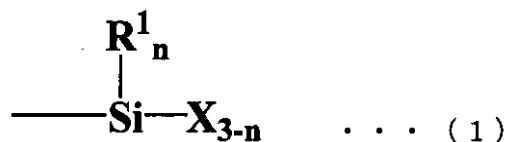
【0022】

1. 硬化性樹脂(A)について

本発明に好適に用いられる硬化性樹脂(A)は、分子内に下記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を含む硬化性樹脂である。

30

【化3】



【0023】

上記一般式(1)において、Xはメトキシ基を、R<sup>1</sup>は炭素数1~20個のアルキル基を、nは1を、それぞれ示す。

40

【0024】

本発明に好適に用いられる硬化性樹脂(A)としては、特公昭45-36319号、同46-12154号、同49-32673号、特開昭50-156599号、同51-73561号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号の各公報等に提案されている一般に変成シリコン樹脂と呼ばれる硬化性樹脂が含まれるが、特に限定されるものではなく、従来公知のポリマーが使用できる。

【0025】

また、硬化性樹脂(A)の主鎖骨格は特に限定されず、要求される性能・用途等に応じて適宜選択し得る。主鎖骨格について、一例を挙げれば、ポリオキシアルキレン、飽和炭

50

化水素系重合体、ビニル重合体（例えば、（メタ）アクリル酸エステルモノマー共重合体）、ポリチオール、ポリエステル、オルガノポリシロキサン及びポリカーボネート等がある。これらのうち、好ましくは、ポリオキシアルキレン、飽和炭化水素系重合体及びビニル重合体であり、さらに好ましくは、ポリオキシアルキレン及びビニル重合体である。

【0026】

また、これら主鎖骨格への加水分解性シリル基の導入方法としては、ヒドロシラン化合物を用いたヒドロシリル化反応や、メルカプトシラン化合物を用いたラジカル付加反応によるものが知られている。さらに、これら硬化性樹脂（A）及び/又は他の硬化性化合物の存在下で、（メタ）アクリル酸モノマー、（メタ）アクリル酸エステルモノマー等を共重合せしめてもよい。

【0027】

硬化性樹脂（A）の分子量は特に限定されないが、数平均分子量が500～500,000が好ましく、1,000～100,000がより好ましく、2,000～20,000が特に好ましい。

【0028】

硬化性樹脂（A）は市販されており、本発明ではそれらを用いることができる。市販品としては例えば、カネカ社製商品名；S203、S303、SAT200、SAT070、MA440、MA447、エピオンシリーズ、SAシリーズ、ORシリーズ等、旭硝子社製商品名；ES-S2410、ES-S2420、ES-S3430、ES-S3460等が挙げられる。

【0029】

#### 2. ルイス酸及びその誘導体から選ばれる一種以上の化合物について

本発明の組成物の一成分であるルイス酸及びその誘導体から選ばれる一種以上の化合物は、硬化性樹脂（A）の硬化触媒として有用であり、極めて短時間裡に硬化性樹脂（A）を硬化させる。

【0030】

ルイス酸及びその誘導体から選ばれる一種以上の化合物のうち、ルイス酸としては、塩化チタン、塩化すず、塩化ジルコニウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化銅、塩化アンチモン等の金属ハロゲン化物、及び、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素等のハロゲン化ホウ素化合物、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル、スカンジウムトリフラート、イットリウムトリフラート、ジunkturトリフラート等の金属トリフラート化合物等が挙げられる。上記硬化性樹脂（A）に及ぼす効果は、上記ルイス酸の酸性の強さによって影響されるものと考えられる。

【0031】

ルイス酸の誘導体としては、上記ルイス酸とルイス塩基との錯体、例えば、上記ルイス酸のアミン錯体、アルコール錯体、エーテル錯体等、チオール錯体、スルフィド錯体、カルボン酸錯体、水錯体等が例示される。

【0032】

アミン錯体に用いるアミン化合物としては、アンモニア、モノエチルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、アニリン、モルホリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グアニジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、N-メチル-3,3-イミノビス（プロピルアミン）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、ペンタエチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,9-ジアミノノナン、ATU（3,9-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン）、CTUGUANAMIN、ドデカン酸ジヒドラジド、ヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジアニシジン、4,4-ジアミノ-3,3-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、3,3-ジメチル-4,4-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、m-トルイ

10

20

30

40

50

レンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、メラミン、1,3-ジフェニルグアニジン、ジ-*o*-トリルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、N-(3-アミノプロピル)-1,3-プロパンジアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、サンテクノケミカル社製ジェファーミン等の複数の第一級アミノ基を有する化合物、ピペラジン、シス-2,6-ジメチルピペラジン、シス-2,5-ジメチルピペラジン、2-メチルピペラジン、N,N-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、1,3-ジ-(4-ピペリジル)-プロパン、4-アミノプロピルアニリン、ホモピペラジン、N,N-ジフェニルチオ尿素、N,N-ジエチルチオ尿素、N-メチル-1,3-プロパンジアミン等の複数の第二級アミノ基を有する化合物、更に、メチルアミノプロピルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノエチルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、3-アミノピロリジン、1-*o*-トリルピグアニド、2-アミノメチルピペラジン、N-アミノプロピルアニリン、エチルアミンエチルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、式  $H_2N(C_2H_4NH)_nH$  ( $n \geq 5$ ) で表わされる化合物(商品名: ポリエイト、東ソー社製)、N-アルキルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ピリジン、N-アルキルピペリジン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン等の複環状第三級アミン化合物等の他、  
 -アミノプロピルトリエトキシシラン、  
 -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、N-(  
 (アミノエチル)-  
 -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(  
 (アミノエチル)-  
 -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ(ジプロピレンオキシ)]アミノプロピルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリエトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-  
 -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-1,1-アミノウンデシルトリエトキシシラン等のアミノシラン化合物が挙げられる。

10

20

30

## 【0033】

アルコール錯体に用いるアルコール類としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール等の一次アルコール、イソプロパノール、2-ブタノール等の二次アルコール等が例示される。エーテル錯体に用いるエーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ*n*-ブチルエーテル等が例示される。

## 【0034】

上記ルイス酸の中では、塩化チタン(IV)、塩化ズル(IV)、塩化ジルコニウム(IV)、塩化アルミニウム(III)、スカンジウムトリフラート、イットリウムトリフラート、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル、三塩化ホウ素、三フッ化ホウ素が好ましい。これらのうちでも、塩化ジルコニウム(IV)、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル、ハロゲン化ホウ素が好ましく、特にハロゲン化ホウ素のうちでも、触媒活性や入手のしやすさの点から三フッ化ホウ素が特に好ましい。また、上記ルイス酸の錯体としては、ハロゲン化ホウ素の錯体が好ましく、それらのなかでも特に三フッ化ホウ素の錯体が、取り扱いが容易であるなどの点で、好ましい。

40

## 【0035】

また、三フッ化ホウ素の錯体の中でも、安定性と触媒活性を兼ね備えたアミン錯体が特に好ましい。ルイス酸やその誘導体は、上記の化合物を成分とする市販品を用いることができ、市販品としては、エアプロダクツ・ジャパン社製、商品名: アンカー1040, 1115, 1170, 1222, BAK1171等が挙げられる。

50

## 【0036】

ルイス酸とルイス塩基との錯体である化合物は、単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。また、ルイス酸とルイス塩基との錯体である化合物の配合割合は、好ましくは硬化性樹脂(A)100重量部あたり0.001~10重量部であり、特に好ましくは0.01~5重量部である。

## 【0037】

本発明に係る硬化性樹脂組成物の製造方法は、硬化性樹脂(A)とルイス酸とルイス塩基との錯体である化合物と混合時及び/又は混合後において、40以上の加熱工程を設けることが好ましい。40以上の熱をかけることにより、本発明にかかる硬化性樹脂組成物の硬化速度がさらに向上する。

10

## 【0038】

本発明の効果をj得るために必要な加熱工程の温度と時間は、温度が低いと長時間の加熱時間が必要であるが、温度が高いと加熱時間は短くてよい。例えば、温度を80に設定した場合、加熱時間は1時間~数時間が必要であるが、温度を100に設定した場合、加熱時間は30分~1時間程度で十分となる。逆に、温度を40に設定した場合も硬化は速くなるが、1日~数日の加熱時間が必要となる。さらに温度を下げ、30に設定した場合も硬化は速くなるが、数日から数週間が必要となり、あまり現実的ではない。

## 【0039】

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂(A)及びルイス酸とルイス塩基との錯体である化合物を必須成分として含有するものであるが、それらの成分以外に、さらに、他の硬化触媒、シランカップリング剤、充填材、各種添加剤などを要求される性能に応じて配合することができる。

20

## 【0040】

本発明に係る硬化性樹脂組成物に配合できる上記硬化触媒としては、公知の触媒化合物を、本発明の効果を損なわない範囲内で使用できる。具体例としては、有機錫化合物、有機ビスマス化合物、有機チタン化合物等の有機金属化合物、アミン化合物等の塩基性化合物、リン酸系化合物等の酸性化合物等が挙げられる。

## 【0041】

本発明に係る硬化性樹脂組成物に配合できる上記シランカップリング剤としては、公知のシランカップリング剤が使用できる。具体的には、アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物、メルカプトシラン化合物、(メタ)アクリルシラン化合物、イソシアネートシラン化合物、ビニルシラン化合物等が挙げられる。

30

## 【0042】

上記シランカップリング剤は、単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよいが、少なくともアミノシラン化合物を用いることが好ましい。上記シランカップリング剤の配合割合は、好ましくは硬化性樹脂(A)100重量部あたり0.1~20重量部であり、特に好ましくは1~10重量部である。

## 【0043】

本発明に係る硬化性樹脂組成物に配合できる上記充填剤としては、公知の充填材が使用できる。具体的には、炭酸カルシウム系充填剤、各種処理炭酸カルシウム系充填剤、炭酸マグネシウム系充填剤、有機高分子系充填剤、クレー系充填剤、タルク系充填剤、シリカ系充填剤、フェームドシリカ系充填剤、ガラスバルーン、プラスチックバルーン等の各種バルーン系充填剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物系充填剤、フィブリル化繊維系充填剤等が挙げられる。

40

## 【0044】

上記シリカ系充填材としては、親水性シリカ系粉体、疎水性シリカ系粉体、熔融石英ガラス系粉体等が挙げられるが、これらの中では、特に、疎水性シリカ系粉体が好ましい。上記充填材は、単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。また、上記充填材は、粒径が10nm~500µmのものが好適であるが、好ましくは100nm~200µm、特に好ましくは1.0~100µmのものである。さらに、上記充填材の配合割合は、

50

硬化性樹脂（A）100重量部あたり、1～500重量部を含有するのが好適であるが、好ましくは1～300重量部、特に好ましくは1～200重量部である。

【0045】

本発明に係る硬化性樹脂組成物に配合できる上記各種添加剤としては、本発明の効果を損なわない範囲内で、粘着性付与剤（タッキファイアー）、揺変剤、脱水剤、希釈剤、可塑剤、難燃剤、オリゴマー、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、桐油等の乾性油等の公知の原料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば、電気電子用、建材用、家庭用、各種工事用等で用いられる接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤、目止め剤（例えば、コンクリートのひび割れ補修において注入剤が漏れないようにひび割れを覆う目止め剤）、注型剤、被覆剤等に有効に用いることができる。

10

【実施例】

【0047】

実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0048】

（実施例1）

S303（カネカ社製商品名；変成シリコーン樹脂）を500g及び三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体を5g反応容器に入れた後、反応容器内に窒素を充填した。その後、100で30分間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

20

【0049】

（実施例2）

S303（カネカ社製商品名；変成シリコーン樹脂）を500g及び三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を5g反応容器に入れた後、反応容器内に窒素を充填した。その後、100で30分間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

30

【0050】

（実施例3）

S303（カネカ社製商品名；変成シリコーン樹脂）を500g及び三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を5g反応容器に入れた後、真空ポンプで100mmHg以下まで減圧しながら100で30分間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

【0051】

（参考例1）

S303（カネカ社製商品名；変成シリコーン樹脂）を500g反応容器に入れた後、真空ポンプで減圧しながら100で30分間攪拌した。室温まで冷却した後、反応容器内に窒素を充填した。ここに、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を5g添加し、さらに室温で30分混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

40

【0052】

（皮張り時間の測定）

実施例1～3及び参考例1で得られた硬化性樹脂組成物をそれぞれ23で1日間静置した後、皮張り時間を測定した。それぞれの皮張り時間を表1に示した。皮張り時間は、硬化性樹脂組成物を、23及び相対湿度50%の雰囲気下に放置し、指触により表面に張った硬化皮膜が指に転着しなくなるまでの時間として求めた。

【0053】



【表 1】

|       | 実施例 1 | 実施例 2     | 実施例 3 | 参考例 1  |
|-------|-------|-----------|-------|--------|
| 皮張り時間 | 3 分   | 2 分 3 0 秒 | 3 分   | 5 時間以上 |

## 【 0 0 5 4 】

表 1 の結果から、本発明に係る硬化性樹脂組成物は 1 0 0 の加熱工程を設けることによって、硬化速度が促進されていることが分かる。

## 【 0 0 5 5 】

(実施例 4)

S 2 0 3 (カネカ社製商品名 ; 変成シリコーン樹脂) を 5 0 0 g 及び三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体を 5 g 反応容器に入れた後、反応容器内に窒素を充填した。その後、8 0 で 5 時間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

## 【 0 0 5 6 】

(実施例 5)

S 2 0 3 (カネカ社製商品名 ; 変成シリコーン樹脂) を 5 0 0 g 及び三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体を 5 g 反応容器に入れた後、真空ポンプで 1 0 0 mm H g 以下まで減圧しながら 8 0 で 1 0 分間混練りした。真空ポンプからの弁を閉じ、1 0 0 mm H g 以下に保ったまま 8 0 で 5 時間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

## 【 0 0 5 7 】

(参考例 2)

S 2 0 3 (カネカ社製商品名 ; 変成シリコーン樹脂) を 5 0 0 g 及び三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体を 5 g 反応容器に入れた後、反応容器内に窒素を充填した。その後、室温で 5 時間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

## 【 0 0 5 8 】

(皮張り時間の測定)

実施例 4、5 及び参考例 2 で得られた硬化性樹脂組成物をそれぞれ 2 3 で 1 日間静置した後、実施例 1 と同様の方法で皮張り時間を測定した。それぞれの皮張り時間を表 2 に示した。

## 【 0 0 5 9 】

【表 2】

|       | 実施例 4 | 実施例 5     | 参考例 2  |
|-------|-------|-----------|--------|
| 皮張り時間 | 3 分   | 3 分 1 5 秒 | 5 時間以上 |

## 【 0 0 6 0 】

表 2 の結果から、本発明に係る硬化性樹脂組成物は 8 0 の加熱工程を設けることによって、硬化速度が促進されていることが分かる。

## 【 0 0 6 1 】

(実施例 6)

S 3 0 3 (カネカ社製商品名 ; 変成シリコーン樹脂) を 5 0 0 g、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を 5 g 及びトルエンを 2 5 g 反応容器に入れた後、反応容器内に窒素を充填した。その後、室温で 3 0 分間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

## 【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

(実施例 7)

S 3 0 3 (カネカ社製商品名 ; 変成シリコン樹脂) を 5 0 0 g、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を 5 g 及びトルエンを 2 5 g 反応容器に入れた後、真空ポンプで 1 0 0 mm H g 以下まで減圧しながら室温で 1 0 分間混練りした。真空ポンプからの弁を閉じ、1 0 0 mm H g 以下に保ったまま室温で 3 0 分間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

【 0 0 6 3 】

(参考例 3)

S 3 0 3 (カネカ社製商品名 ; 変成シリコン樹脂) を 5 0 0 g 反応容器に入れた後、反応容器内に窒素を充填した。ここに、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体を 5 g 及びトルエンを 2 5 g 混合した触媒溶液を添加し、さらに室温で 3 0 分間混練りすることで、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を密閉容器に充填した。

【 0 0 6 4 】

(皮張り時間の測定)

実施例 6、7 で得られた硬化性樹脂組成物をそれぞれ 5 0 で 3 日間静置した後、実施例 1 と同様の方法で皮張り時間を測定した。また、参考例 3 で得られた硬化性樹脂組成物の皮張り時間を実施例 1 と同様の方法で測定した。それぞれの皮張り時間を表 3 に示した。

【 0 0 6 5 】

【表 3】

|       | 実施例 6     | 実施例 7 | 参考例 3  |
|-------|-----------|-------|--------|
| 皮張り時間 | 3 分 3 0 秒 | 4 分   | 5 時間以上 |

【 0 0 6 6 】

表 3 の結果から、本発明に係る硬化性樹脂組成物は 5 0 の加熱工程を設けることによって、硬化速度が促進されていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 7 】

本発明に係る製造方法により得られる硬化性樹脂組成物は、例えば、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤、目止め剤、注型材、被覆材などの用途に好適に利用でき、さらには硬化触媒として重金属を含まないことから、産業上非常に有用である。

## フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2004/108774(WO, A1)  
国際公開第2004/074330(WO, A1)  
特開2006-052296(JP, A)  
特開2005-054174(JP, A)  
特開2001-262065(JP, A)  
国際公開第2005/007751(WO, A1)  
特開2006-199725(JP, A)  
特開2006-199721(JP, A)  
特開2006-199730(JP, A)  
特開2006-199905(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

|      |               |
|------|---------------|
| C08L | 1/00 - 101/16 |
| C09D | 1/00 - 201/10 |
| C09J | 1/00 - 201/10 |
| C09K | 3/10          |
| C08J | 3/20 - 3/22   |