

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6477473号
(P6477473)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int. Cl.	F 1
CO8L 33/14 (2006.01)	CO8L 33/14
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04
CO8L 83/02 (2006.01)	CO8L 83/02
CO8K 5/5415 (2006.01)	CO8K 5/5415
CO8K 5/544 (2006.01)	CO8K 5/544

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-529482 (P2015-529482)	(73) 特許権者	000132404 株式会社スリーボンド 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3
(86) (22) 出願日	平成26年7月7日(2014.7.7)	(74) 代理人	110000671 八田国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/068082	(72) 発明者	渡辺 陽介 神奈川県相模原市緑区大山町1番1号 スリーボンドファインケミカル株式会社内
(87) 国際公開番号	W02015/016010	(72) 発明者	貞永 広樹 神奈川県相模原市緑区大山町1番1号 スリーボンドファインケミカル株式会社内
(87) 国際公開日	平成27年2月5日(2015.2.5)	(72) 発明者	小山 昭広 神奈川県相模原市緑区大山町1番1号 スリーボンドファインケミカル株式会社内
審査請求日	平成29年6月15日(2017.6.15)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-158801 (P2013-158801)		
(32) 優先日	平成25年7月31日(2013.7.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿気硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

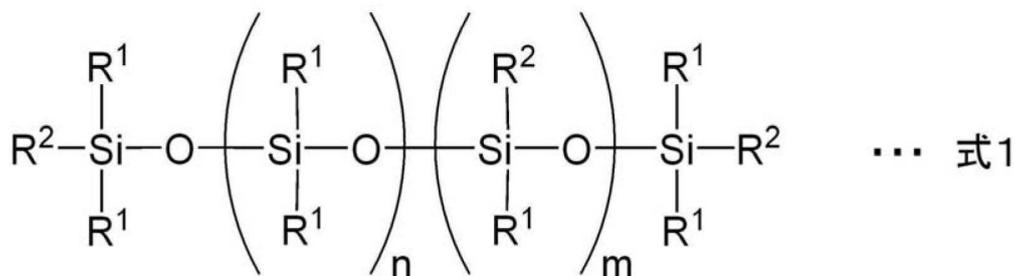
【請求項1】

(A) ~ (D) 成分を含み、(A) 成分100質量部に対して(C) 成分を0.5 ~ 5.0 質量部含む湿気硬化性組成物。

(A) 成分：主鎖が(メタ)アクリルモノマーの重合体であり分子内に加水分解性シリル基を有するオリゴマー

(B) 成分：下記的一般式1のポリジアルキルシロキサン

【化1】

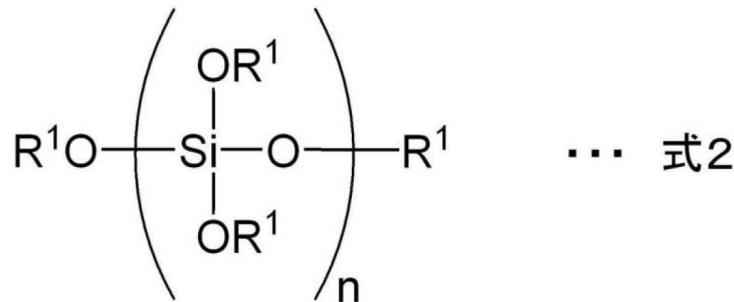


(nは1以上の整数、mは0以上の整数であり、R¹はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基のいずれかを示し、R²はそれぞれ独立してR¹またはエポキシ基を

有する有機基を示す。)

(C)成分：下記の一般式2のシリケート

【化2】



10

(nは1～10の整数で、R¹はそれぞれ独立してメチル基、エチル基およびプロピル基のいずれかを示す。)

(D)成分：硬化触媒

【請求項2】

(E)成分として、アミノ基を有するシラン系カップリング剤をさらに含む請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項3】

20

前記(A)成分が、主鎖の両末端に加水分解性シリル基を1ずつ有するオリゴマーである請求項1または2に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項4】

前記(D)成分が、有機錫触媒である請求項1～3のいずれかに記載の湿気硬化性組成物。

【請求項5】

前記(D)成分が、有機チタン触媒である請求項1～3のいずれかに記載の湿気硬化性組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の湿気硬化性組成物からなる接着剤。

30

【請求項7】

請求項1～5のいずれかに記載の湿気硬化性組成物からなるシール剤。

【請求項8】

請求項1～5のいずれかに記載の湿気硬化性組成物からなるポッティング剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性および耐油性に優れた湿気硬化性組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

40

空気中の湿気で化学反応を起こすことにより重合するシリコン組成物は公知であり、シール材、接着剤、コーティング材、ポッティング材に使用されている。シリコン組成物は、加水分解性官能基を有するケイ素原子を含むことにより、空気中の湿気によりシロキサン結合を形成する。このため接着剤を塗布した後、空気中に曝すことにより硬化するため、加熱や光照射などのエネルギーが不要であり、環境面、コスト面などからも有利である。

【0003】

一方、加水分解性官能基を含有するケイ素を末端に持つビニル系重合体などのいわゆる変成シリコンもまた湿気硬化性樹脂として利用されている。

【0004】

50

このように、架橋性シリル基（加水分解性基）を少なくとも1個有するビニル系重合体が知られており、ビニル系重合体としては、特に（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルが用いられることも知られている。そして、特開2001-011321号公報に開示された技術によれば、ビニル系共重合体に、末端に架橋性シリル基を有するジメチルポリシロキサンを添加することで硬化物の表面タックを低減させることができる。これは、ビニル系重合体だけでは硬化物が軟質であることに起因し、その対策として架橋性ポリジメチルシロキサンを添加することで表面の硬化性を向上させる効果が得られていると考えられる。そして、上記特開2001-011321号公報には、硬化物の表面における硬化状態を向上させることは記載されているが、硬化物の物性については一切記載が無く、耐熱性があることが記載されているのみである。したがって、特開2001-011321号公報には、種々の物理特性（たとえば、硬度、引張強さ等）の耐久性については言及されていないが、たとえば、車載用途などの実用上の観点からは、種々の物理的

10

【0005】

ここで、脱アルコール型の湿気硬化性組成物に公知の問題として、架橋性シリル基から発生したアルコールなどが内部に停滞し、高温（150 雰囲気など）に曝される耐久試験の時に発泡を起こすことが知られている。特に、ポッティング（樹脂盛）等で組成物を流し込んだ場合に、残留したアルコールにより耐久試験後に発泡する傾向が見られる。このように、硬化物が発泡すると亀裂や破断に繋がり、耐油性やシール性が大幅に失われる可能性があるという問題点があった。

20

【発明の概要】

【0006】

上述のように、従来技術によれば、湿気硬化性組成物の耐久試験において、硬化物内部の発泡を抑制すると共に、湿気硬化性組成物により得られる硬化物の物理特性を安定的に維持することが困難であった。より具体的には、硬化物の硬度、引張強さ、伸び率、引張剪断接着力等の物理特性が、経時的に低下してしまうという問題点があった。したがって、従来技術による湿気硬化性組成物は、たとえば、車載用途等といった、耐熱性のみならず、耐油性もまた必要とされる過酷な環境下における耐久性が十分でなかった。

【0007】

そこで、本発明の目的は、得られる硬化物内部における発泡を抑制し、硬化物の物理特性の経時劣化を抑制することが可能な湿気硬化性組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記湿気硬化性組成物を用いることにより、経時劣化が抑制された接着剤、シール材およびポッティング剤を提供することにある。

30

【0008】

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、湿気硬化性組成物に関する本発明を完成するに至った。

【0009】

本発明の要旨を次に説明する。本発明の一実施態様は、（A）～（D）成分を含み、（A）成分100質量部に対して（C）成分を0.5～5.0質量部含む湿気硬化性組成物である。

40

【0010】

（A）成分：主鎖が（メタ）アクリルモノマーの重合体であり分子内に加水分解性シリル基を有するオリゴマー

（B）成分：一般式1のポリジメチルシロキサン

（C）成分：シリケート

（D）成分：硬化触媒。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明に係る湿気硬化性組成物は、湿気硬化性組成物の耐久試験である耐熱・耐油試験において、硬化物内部の発泡を抑制すると共に、硬化物の物理特性を安定的に維持するこ

50

とを可能にする。

【0012】

本発明の詳細を次に説明する。本発明で使用することができる(A)成分としては、主鎖が(メタ)アクリルモノマーの重合体であり分子内に加水分解性シリル基を有するオリゴマーである。ここで、加水分解性シリル基とはケイ素にアルコキシ基が付加した官能基の総称である。(A)成分には加水分解性シリル基を有し、分子の側鎖及び/又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、主鎖の両末端に存在することが好ましい。このとき、主鎖の末端の両方において、それぞれの末端で一つ以上の加水分解性シリル基が置換されていてもよいが、それぞれの末端に一の加水分解性シリル基を有していると好ましい。すなわち、本発明の他の実施態様は、前記(A)成分が、主鎖の両末端に加水分解性シリル基を1ずつ有するオリゴマーである湿気硬化性組成物を提供する。

10

【0013】

上記加水分解性シリル基としては、上記の通り、ケイ素にアルコキシ基が付加した官能基であるが、炭素原子数1~20のアルコキシ基が付加していると好ましく、炭素原子数1~10のアルコキシ基が付加しているとより好ましく、炭素原子数1~5のアルコキシ基が付加していると特に好ましい。

【0014】

加水分解性シリル基の具体例としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリスプロポキシシリル基、トリn-プロポキシシリル基等が挙げられるが、これら

20

【0015】

また、本明細書中、「オリゴマー」とは、2~1500個の(メタ)アクリルモノマーが重合したものを指す。

【0016】

(A)成分の主鎖を構成する(メタ)アクリルモノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。(メタ)アクリルモノマーとは、アクリル基またはメタクリル基を有するモノマーの総称である。例示するならば、(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)アクリル酸エステル、(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、(メタ)アクリル酸(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、これらに限定されるものではない。本発明においては、前記(メタ)アクリルモノマーより選択して重合させることができるが、好ましくは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。

30

40

50

【0017】

(A)成分の数平均分子量(Mn)の下限は500であると好ましく、より好ましくは3000であり、上限は10万であると好ましく、より好ましくは5万である。すなわち、本明細書中、「オリゴマー」とは、数平均分子量が上記範囲内にあるものを含む。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を発現しやすくなる傾向があり、10万以下であると粘性を適度に保つことができ、粘性が高くなりすぎることに起因する、組成物を塗出する際の糸引きを抑制することができる。なお、本明細書中、「数平均分子量(Mn)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いた測定により算出された値を採用するものとする。このとき、溶媒としてテトラヒドロフラン、標準物質としてポリスチレンを用いるものとする。

10

【0018】

(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)アクリルモノマーの重合体に対して、(メタ)アクリル基の導入法は既に公知な方法であり、特開平09-272714(米国特許出願公開第2002/0177670号明細書)や特開平11-043512などに記載されている。

【0019】

本発明における(B)成分は、下記一般式1のポリジアルキルシロキサンである。当該ポリジアルキルシロキサンは、無変性ポリジアルキルシロキサンおよび/またはエポキシ変性ポリジアルキルシロキサンを含む。ここで、エポキシ変性ポリジアルキルシロキサンは、ポリシロキサンの側鎖にエポキシ基を含む有機基を導入したもの(側鎖型)、ポリシロキサンの両末端にエポキシ基を含む有機基を導入したもの(両末端型)、ポリシロキサンの片末端にエポキシ基を含む有機基を導入したもの(片末端型)、ポリシロキサンの側鎖と両末端にエポキシ基を含む有機基を導入したもの(側鎖両末端型)、ポリシロキサンの側鎖と片末端にエポキシ基を含む有機基を導入したもの(側鎖片末端型)を含む。

20

【0020】

無変性ポリジアルキルシロキサンにおいては動粘度(25)が10~10000 mm²/sであることが好ましく、50~1000 mm²/sであるとより好ましい。

30

【0021】

エポキシ変性ポリジアルキルシロキサンにおいては、動粘度(25)が5~2000 mm²/sであると好ましく、10~1800 mm²/sであるとより好ましい。

【0022】

なお、上記動粘度は、組成物とする前の(すなわち、その他の構成成分と混合する前の段階の)ポリジアルキルシロキサンの測定値を指すものである。動粘度の測定は、たとえば、柴田科学(株)製ウペローデ型粘度計を使用して行なうことができる。

【0023】

エポキシ変性ポリジアルキルシロキサンにおいては、官能基当量が100~10000 g/molであると好ましく、200~1000 g/molであるとより好ましく、300~600 g/molであると特に好ましい。動粘度の下限値以上の動粘度の方が、硬化時において硬化物からブリードアウトし難く、動粘度の上限値以下である組成物においては、(A)成分と(B)成分が分離しにくい。

40

【0024】

本発明において使用することができる(B)成分としてのポリジアルキルシロキサンは、好ましくは、ポリジメチルシロキサン(ケイ素原子上に2つのメチル基が置換したシロキサン)である。そして、ポリジメチルシロキサンは、無変性ポリジメチルシロキサン(ストレートシリコンオイル)および/またはエポキシ変性ポリジメチルシロキサンであると好ましい。種類や分子量が異なる複数の(B)成分を混合して使用することもできる。

50

【0025】

無変性ポリジメチルシロキサンにおいては動粘度(25℃)が10~10000 mm²/sであることが好ましく、50~1000 mm²/sであるとより好ましい。また、エポキシ変性ポリジメチルシロキサンにおいては、動粘度(25℃)が5~2000 mm²/sであると好ましく、10~1800 mm²/sであるとより好ましい。なお、上記動粘度は、組成物とする前の(すなわち、その他の構成成分と混合する前の段階の)ポリジメチルシロキサンの測定値を指すものである。動粘度の測定は、たとえば、柴田科学(株)製ウベローデ型粘度計を使用して行なうことができる。さらに、エポキシ変性ポリジメチルシロキサンにおいては、官能基当量が100~10000 g/molであると好ましく、200~1000 g/molであるとより好ましく、300~600 g/molであると特に好ましい。動粘度の下限値以上の動粘度の方が、硬化時において硬化物からブリードアウトし難く、動粘度の上限値以下である組成物においては、(A)成分と(B)成分が分離しにくい。

10

【0026】

ここで、ポリジアルキルシロキサンの重量平均分子量(M_w)は、動粘度(25℃)に応じて決定することができる値である。よって、本発明において用いられるポリジアルキルシロキサンの重量平均分子量(M_w)は、上記の動粘度(25℃)の好ましい範囲に応じて決定される値であると好ましい。

【0027】

すなわち、無変性ポリジアルキルシロキサンは、動粘度(25℃)が10~10000 mm²/sに対応する重量平均分子量を有するものが好ましく、50~1000 mm²/sに対応する重量平均分子量を有するものであるとより好ましい。

20

【0028】

また、エポキシ変性ポリジアルキルシロキサンは、動粘度(25℃)が5~2000 mm²/sに対応する重量平均分子量を有するものが好ましく、10~1800 mm²/sに対応する重量平均分子量を有するものであるとより好ましい。

【0029】

なお、本明細書中、ポリジアルキルシロキサンの重量平均分子量と動粘度(25℃)との関係は、以下の式(A. K o l o r l o vの式)によって表されるものとする。

【0030】

【数1】

$$[\eta] = 2.15 \times 10^{-4} M_w^{0.65} \quad M_w: \text{重量平均分子量}, [\eta]: \text{動粘度}(25^\circ\text{C})$$

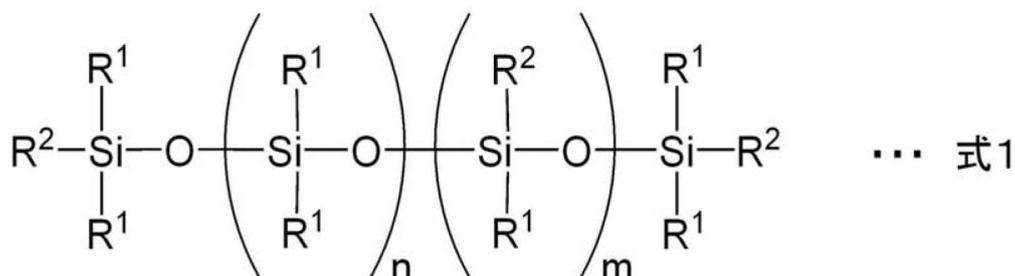
30

【0031】

また、官能基当量が100 g/mol以上であると耐久性試験後の変化率を低くすることができ、10000 g/molであると、得られる湿気硬化性組成物が、全体として相溶性を維持することができるため、好ましい。なお、本明細書中、「官能基当量」とは、官能基1モルあたりの化合物の物質質量のことであり、g/molで表され、核磁気共鳴分光法(NMR)にて測定されたピークにおいて、想定される構造より、官能基のピーク(面積)とシリコーンのピーク(面積)の比より求められる。

【0032】

【化1】



40

【0033】

50

nは1以上の整数、mは0以上の整数であり、R¹はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基のいずれかを示し、R²はそれぞれ独立してR¹またはエポキシ基を有する有機基を示す。なお、本明細書中、「エポキシ基を有する有機基」は、グリシジル基等の置換基を含む。また、「有機基」とは、炭素原子を含むものであれば特に限定されないが、たとえば、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルケニル基、炭素原子数2~20のアルキニル基、炭素原子数3~20のシクロアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基等の一価の置換基が挙げられる。

【0034】

上記式1において、nおよびmの上限は、式1のポリジアルキルシロキサンの重量平均分子量に対応する値とすることができる。ここで、重量平均分子量は、上記動粘度(25)に相関するため、nおよびmの値は、動粘度(25)に応じて決定することができる。

10

【0035】

詳細には、式1のポリジアルキルシロキサンが無変性ポリジアルキルシロキサンである場合、mは0であり、nは、動粘度(25)の値により決定される。このとき、nは、動粘度(25)が10~10000 mm²/sであるものに対応する数であると好ましく、50~10000 mm²/sであるものに対応する数であるとより好ましい。

【0036】

また、式1のポリジアルキルシロキサンがエポキシ変性ポリジアルキルシロキサンである場合(上記式1において、少なくとも一つのR²がエポキシ基を有する有機基である場合)、nおよびmの和(n+m)は動粘度(25)の値により決定され、また、mの値は官能基当量の値により決定される。このとき、nおよびmの和は、動粘度(25)が5~2000 mm²/sであるものに対応する数であると好ましく、10~1800 mm²/sであるものに対応する数であるとより好ましい。さらに、mの値は、官能基当量が100~10000 g/molであるものに対応する数であると好ましく、200~1000 g/molであるものに対応する数であるとより好ましく、300~600 g/molであるものに対応する数であると特に好ましい。

20

【0037】

また、R¹としてはメチル基が好ましい。R²としてはメチル基、またはエポキシ基を有する有機基であると好ましい。また、R¹およびR²のいずれかはメチル基であると好ましい。

30

【0038】

無変性ポリジメチルシロキサンの具体例としては、信越化学工業株式会社製のKF-96シリーズ、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合弁会社製のTSF451シリーズが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記化合物は、単独であっても、または2種以上を混合して用いてもよい。

【0039】

エポキシ変性ポリジメチルシロキサンの具体例としては、側鎖型では信越化学工業株式会社製のKF-101、KF-1001、X-22-343が挙げられ、両末端型では信越化学工業株式会社製のKF-105、X-22-163シリーズが挙げられ、片末端型ではX-22-173DXが挙げられ、側鎖両末端型では、信越化学工業株式会社製のX-22-9002が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記化合物は、単独であっても、または2種以上を混合して用いてもよい。

40

【0040】

(B)成分として、組成物の各種物性を向上させるという点ではエポキシ変性ポリジアルキルシロキサンが好ましく、特に、エポキシ変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。一方、コストを抑えるという点では、無変性ポリジアルキルシロキサンが好ましく、特に、無変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。

【0041】

(A)成分100質量部に対して、(B)成分は5~40質量部添加されることが好ま

50

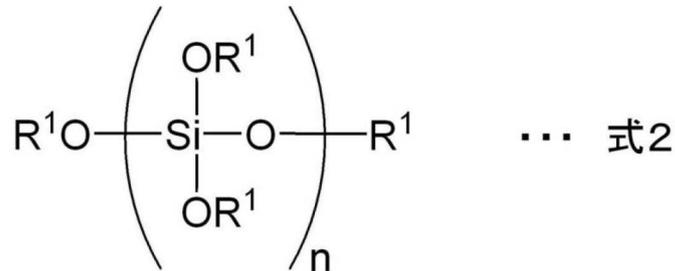
しい。さらに好ましくは、10～30質量部であり、特に好ましくは15～25質量部である。(B)成分が5質量部以上であると耐久性試験後の変化率が少なく、40質量部以下であると硬化物において(B)成分がブリードアウトしない。

【0042】

本発明で使用することができる(C)成分としては、シリケート(ポリシリケート)である。具体的には、一般式2の様に表される化合物であると好ましい。すなわち、本発明の他の実施態様は、前記(C)成分が、一般式2からなる湿気硬化性組成物を提供する。

【0043】

【化2】



10

【0044】

nは1～10の整数で、R¹はそれぞれ独立してメチル基、エチル基およびプロピル基のいずれかを示す。

20

【0045】

また、相溶性を考慮すると、上記式2において、nは1～8であると好ましく、1～5であるとより好ましい。また、R¹としてはエチル基が好ましい。

【0046】

上記式2によって示されるポリシリケートは、テトラアルコキシシランを出発物質とするアルコキシシランオリゴマーであるアルキルシリケートの縮合物である。その製造方法は、特に制限されない。ポリシリケートの具体例としては、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ポリシリケートは、単独で使用してもよいし、または2種以上を混合して使用してもよい。

【0047】

(A)成分100質量部に対して、(C)成分は0.5～5.0質量部含まれる。0.5質量部未満であると耐久試験後に硬化物が発泡しやすく、一方、5.0質量部よりも多いと深部硬化性が不良となる。さらに、各種物性の変化率を小さくするという観点からは、(C)成分は、(A)成分100質量部に対して、0.5～4.0質量部含まれると好ましく、0.5質量部～3.0質量部含まれると好ましく、0.5質量部～2.0質量部含まれると特に好ましい。

30

【0048】

本発明で使用することができる(D)成分としては、組成物を硬化させる触媒である。硬化触媒は、(A)成分同士、(A)成分と後述する(E)成分、(E)成分同士の脱アルコール縮合を促進させる作用があれば良く、特に有機金属触媒であることが好ましい。硬化触媒の具体例としては、有機錫触媒、有機チタン触媒、有機ジルコニウム触媒等が挙げられるが、使用可能な触媒種の多様性、反応性、コストの観点から、有機チタン触媒または有機錫触媒であると好ましい。さらに、硬化性の観点から有機錫触媒が最も好ましい。すなわち、本発明の他の実施態様は、前記(D)成分が、有機錫触媒である湿気硬化性組成物を提供する。また、本発明の他の実施態様は、前記(D)成分が、有機チタン触媒である湿気硬化性組成物を提供する。

40

【0049】

錫触媒の具体例としては、2価の有機錫触媒としてオクチル酸錫、ナフテン酸錫等が挙げられ、4価の有機錫化合物としてジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジステアレート、ジオ

50

クチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジバーサテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステル等が挙げられ、キレート錫化合物としてジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)等の錫系キレート化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。有機チタン触媒の具体例としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラオクチルチタネート、チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテート、ポリヒドロキシチタンステアレート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。有機ジルコニウム触媒の具体例としては、テトラノルマルプロポキシジルコニウム、テトラノルマルプトキシジルコニウム、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムモノプトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジプトキシビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリプトキシステアレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記硬化触媒は、単独であっても、または2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0050】

(A)成分100質量部に対して、(D)成分が0.1~10質量部添加されることが好ましい。さらに好ましくは、1~8質量部であり、特に好ましくは、1~5質量部である。(D)成分が0.1質量部以上であると安定した湿気硬化性が得られ、10質量部以下であると保存安定性が保たれる。

20

【0051】

本発明に係る湿気硬化性組成物は、上記(A)~(D)成分以外に、さらに他の成分(E)成分)として、下記化合物を含んでいると好ましい。

【0052】

本発明で使用することができる(E)成分は、アミノ基(-NH₂)を有するシラン系カップリング剤であると好ましい。すなわち、本発明の他の実施態様は、(E)成分として、アミノ基を有するシラン系カップリング剤をさらに含む湿気硬化性組成物を提供する。

【0053】

(E)成分は、単独の成分を使用してもよいし、複数の成分を混合して使用することもできる。(E)成分の具体例としては、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、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-アミノプロピルトリエトキシシラン、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などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。原料としては、信越化学工業株式会社製のKBM-602、KBM-603、KBE-603、KBM-903、KBE-903などが挙げられる。

30

【0054】

(E)成分以外のカップリング剤と混合して使用することもでき、たとえば、アルキル基、フェニル基、エポキシ基、スチリル基、ビニル基または(メタ)アクリル基と加水分解性シラン基を併せ持つシラン系カップリング剤が挙げられ、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、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピ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。具体的な商品としては、信越化学工業株式会社製のKBM-13、KBM-103、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-802、KBM-803、KBE-9007などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0055】

50

(A)成分100質量部に対して、(E)成分は0.1~10質量部添加されることが好ましい。(E)成分が0.1質量部以上であると密着性が安定し、(E)成分が10質量部以下であると保存安定性が向上する。(E)成分以外のシランカップリング剤においても(A)成分100質量部に対して0.1~10質量部添加されることが好ましい。

【0056】

本発明では粘度を調整する目的で、ヒュームドシリカを添加することができる。未処理の表面にはシラノールが残留している親水性タイプ、前記シラノールをジメチルジクロロシランなどで処理してシリカ表面を疎水化した疎水性タイプなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。親水性タイプの具体的な商品としては、日本アエロジル株式会社製のアエロジル90、130、150、200、255、300、380等が挙げられ、疎水性タイプの具体的な商品としては、日本アエロジル株式会社製のアエロジル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)、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。その他に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。

10

【0057】

(A)成分100質量部に対して、ヒュームドシリカは0.1~10質量部添加されることが好ましい。ヒュームドシリカが0.1質量部以上であると流れ性を抑制することができる(流動しにくくすることができる)点で好ましく、ヒュームドシリカが10質量部以下であるとチクソ性(攪拌時は低粘度である一方、攪拌を停止すると高粘度に変化する性質)が付与されて塗布時の取り扱いが良好になる点で好ましい。

20

【0058】

また、目的に応じて酸化防止剤を添加してもよく、具体的には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これらに限定されるものではない。

【0059】

本発明の性状や硬化物の物性が損なわれない程度にその特性を調整するために、(メタ)アクリル重合体粒子やポリスチレン粒子などの有機充填剤、酸化ケイ素や炭酸カルシウムなどの無機充填剤、物性調整剤、溶剤、光安定剤等の添加剤を配合してもよい。

30

【0060】

本発明に係る湿気硬化性組成物は、優れた耐久性を有しているため、工業用、家庭用などの電子機器に用いられる電子デバイス部品の接着剤としても使用することができる。すなわち、本発明の他の実施態様は、上記湿気硬化性組成物からなる接着剤を提供する。

【0061】

また、本発明の湿気硬化性組成物は、特に車載用途など、耐熱性と耐オイル性が求められる部位に好適に用いられる。かような部位としてはエンジン、トランスミッション、デファレンシャルギア等が挙げられる。オイルとしては、エンジンオイル、ギヤ油、オートマチックトランスミッション油などが挙げられる。高温時にオイルに接触することで、硬化物に亀裂や破断、膨張などが発生するとシール性能が劣化して、オイルの漏洩が懸念されるが、本発明に係る湿気硬化性組成物は上記要求特性に対する耐性があり、オイルをシールする用途に適している。したがって、本発明の他の実施態様は、上記湿気硬化性組成物からなるシール剤を提供する。

40

【0062】

さらにまた、本発明に係る湿気硬化性組成物は、発泡が抑制されるため、ポッティング剤としても有用である。よって、本発明の他の実施態様は、上記湿気硬化性組成物からなるポッティング剤もまた提供する。

【実施例】

【0063】

50

次に実施例を挙げて本発明を更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るものではない。

[実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 11]

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 11 の湿気硬化性組成物を調製するために下記成分を準備した。(以下、湿気硬化性組成物を単に、組成物と呼ぶ。)

(A)成分：主鎖が(メタ)アクリルモノマーの重合体であり分子内に加水分解性シリル基を有するオリゴマー

・両末端に2のトリメトキシシリル基を有する(すなわち、両末端に1ずつのトリメトキシシリル基を有する)ポリアクリル重合体(XMAP(登録商標) OR110S 株式会社カネカ製)

(B)成分：一般式1のポリジメチルシロキサン

・無変性ポリジメチルシロキサン(動粘度(25) : 100 mm²/s)(KF96-100cs 信越化学工業株式会社製)(一般式1において、R¹ = メチル基、R² = メチル基)

・側鎖型エポキシ変性ポリジメチルシロキサン(動粘度(25) : 1500 mm²/s)(官能基当量 : 350 g/mol)(KF-101 信越化学工業株式会社製)(一般式1において、R¹ = メチル基、R² = エポキシ基を有する有機基、ただし、両末端のR² はメチル基)

・両末端エポキシ変性ポリジメチルシロキサン(動粘度(25) : 15 mm²/s)(官能基当量 : 490 g/mol)(KF-105 信越化学工業株式会社製)(一般式1において、m = 0、R¹ = メチル基、R² = エポキシ基を有する有機基)

(B')成分：(B)成分以外のポリジメチルシロキサン

・側鎖型アミン変性ポリジメチルシロキサン(動粘度(25) : 110 mm²/s)(官能基当量 : 5000 g/mol)(KF-865 信越化学工業株式会社製)

・両末端型アミン変性ポリジメチルシロキサン(動粘度(25) : 90 mm²/s)(官能基当量 : 2200 g/mol)(KF-8012 信越化学工業株式会社製)

・側鎖型メルカプト変性ポリジメチルシロキサン(動粘度(25) : 200 mm²/s)(官能基当量 : 1900 g/mol)(KF-2001 信越化学工業株式会社製)

・側鎖型ヒドロジェン変性ポリジメチルシロキサン(動粘度(25) : 20 mm²/s)(官能基当量 : 60 g/mol)(KF-99 信越化学工業株式会社製)

(C)成分：シリケート

・エチルポリシリケート(エチルシリケート40 コルコート株式会社製)(一般式2において、n = 5、R¹ = エチル基)

(D)成分：硬化触媒

・ジブチル錫ビスアセチルアセトナート(ネオスタンU-220H 日東化成株式会社製)

(E)成分：アミノ基を有するシラン系カップリング剤

・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)

その他の成分

・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)

・炭酸カルシウム充填剤(ソフトン1800 備北粉化工業株式会社製)

・オクチルシラン処理ヒュームドシリカ(アエロジルR805 日本アエロジル株式会社製)

(A)成分、(B)成分(比較例の場合は(B')成分)、(C)成分、(E)成分、およびその他の成分を秤量して均一になる様に攪拌機にて脱泡しながら1時間攪拌した。その後、(D)成分を添加して、脱泡しながら30分攪拌した。詳細な調製量は表1に従い、数値は全て質量部で表記する。

【0064】

10

20

30

40

【表 1】

成分	原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)成分	OR110S	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)成分	KF96-100cs	20	20				10	20	30
	KF-101			20					
	KF-105				20				
(B')成分	KF-865								
	KF-8012								
	KF-2001								
	KF-99								
(C)成分	エチルシリケート40	1.0	2.5	1.0	1.0				
(D)成分	U-220H	3	3	3	3	3	3	3	3
(E)成分	KBM-903	5	5	5	5	5	5	5	5
その他	KBM-13	5	5	5	5	5	5	5	5
	1800	50	50	50	50	50	50	50	50
	R805	5	5	5	5	5	5	5	5
合計		189.0	190.5	189.0	189.0	168.0	178.0	188.0	198.0

10

成分	原料	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
(A)成分	OR110S	100	100	100	100	100	100	100
(B)成分	KF96-100cs	20	20	20				
	KF-101							
	KF-105							
(B')成分	KF-865				20			
	KF-8012					20		
	KF-2001						20	
	KF-99							20
(C)成分	エチルシリケート40	0.3	5.5	10.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(D)成分	U-220H	3	3	3	3	3	3	3
(E)成分	KBM-903	5	5	5	5	5	5	5
その他	KBM-13	5	5	5	5	5	5	5
	1800	50	50	50	50	50	50	50
	R805	5	5	5	5	5	5	5
合計		188.3	193.5	198.0	189.0	189.0	189.0	189.0

20

30

【0065】

実施例1～4、比較例1～11に対して、厚膜硬化性確認（深部硬化性確認）、ショア-A硬度測定、引張強さ測定、伸び率測定、引張剪断接着力測定、発泡確認、耐久試験を行った。その結果は表2および表3に示す。

【0066】

[深部硬化性確認]

容器内に5mm以上の厚さに組成物を注入した後、25℃で50%RH雰囲気下にて24時間放置した。表面の硬化物を引き剥がして厚さを測定した。その結果を「深部硬化性（mm）」とした。深部硬化性は2.0mm以上あることが好ましい。表2において、「未硬化」とは全く硬化しなかった場合であり、「-」とは硬化物内部が発泡したために計測が不可能であった場合を示す。

40

【0067】

【表2】

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
深部硬化性	2.8	2.2	2.8	2.7	2.2	2.6	2.7	2.7
試験項目	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	
深部硬化性	2.5	1.4	1.3	2.8	2.7	未硬化	-	

【0068】

50

【 ショアー A 硬度測定 】

組成物を直径 50 mm × 高さ 5 mm 以上の容器に充填して、25℃ で 50% RH 雰囲気下にて 7 日間放置して硬化物を作製した。デュロメーター硬さ試験機 (J I S - A) を用いて加圧 10 N で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。詳細は、J I S K 6249 : 2003 に準ずる。組成物が未硬化または硬化物内部に発泡が有る場合は、測定ができないため「 - 」と表記する。

【 0069 】

【 引張強さ測定、伸び率測定 】

組成物を厚さ 2 mm の板状に塗布して、25℃ で 50% RH 雰囲気下にて 7 日間放置して硬化物を作製した。板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 25 mm として、引張試験機により 500 mm / min で引っ張り、ダンベル形状のテストピースが破断するまでの基線間距離を測定して、(破断時基線間距離 - 初期基線間距離) / 初期基線間距離 × 100 から計算して、「伸び率 (%) 」を測定すると共に、ダンベルの最大強度から「引張強さ (M P a) 」を計算した。詳細は、J I S K 6249 : 2003 に準ずる。組成物が未硬化または硬化物内部に発泡が有る場合は、測定ができないため「 - 」と表記する。

10

【 0070 】

【 引張剪断接着力測定 】

アルミニウム製の幅 25 mm × 長さ 100 mm × 厚さ 1 mm の部材を用いて、10 mm × 25 mm の接着面積 (クリアランス 1 mm) で組成物により 2 枚の部材を貼り合わせて固定した。25℃ で 50% RH 雰囲気にて 7 日間放置して組成物を硬化してテストピースを作製した。引張試験機により 50 mm / min で引っ張り、最大強度から「引張剪断接着力 (M P a) 」を計算した。詳細は、J I S K 6249 : 2003 に準ずる。組成物が未硬化または硬化物内部に発泡が有る場合は、測定ができないため「 - 」と表記する。

20

【 0071 】

【 発泡確認 】

上記の引張剪断接着力測定におけるテストピースを引っ張って引張剪断接着力を測定した後、接着面の状態を目視で確認することで確認を行った。接着面に泡が有る場合は「有り」とし、泡が無い場合は「無し」とする。当該泡は硬化時に発生したものと考えられ、接着またはシールにおける組成物の特性が低下させないためには、泡が無いことが好ましい。

30

【 0072 】

【 耐久試験 】

発泡確認、ショアー A 硬度測定、引張強さ測定、伸び率測定、引張剪断接着力測定について初期測定後、別のテストピースをギアオイルに浸漬し、160℃ × 240 時間放置した。取り出し後、室温まで戻ったテストピースからオイルを拭き取り測定を行った。初期と試験後を変化および変化率としてまとめた。発泡確認については、耐久試験後に発泡が確認されなかった場合は「○」で、確認された場合は「×」で、「変化」を表記する。一方、ショアー A 硬度測定、引張強さ測定、伸び率測定、引張剪断接着力測定については、(耐久試験後の測定値 - 初期の測定値) / 初期の測定値 × 100 の計算式で計算を行い、「変化率 (%) 」を算出した。変化率は ± 100% の範囲に入ることが好ましい。組成物が未硬化または初期の段階で発泡が有る場合は、測定ができないため「 - 」と表記する。

40

【 0073 】

【表 3】

試験項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
初期	発泡	無し							
	硬度	28	20	43	30	25	23	19	13
	引張強さ	1.6	1.3	1.7	1.8	1.7	1.3	1	1
	伸び率	252	248	188	224	316	312	304	320
	引張剪断接着力	1.4	0.9	1.4	1.5	0.9	1.0	0.9	0.6
耐久試験後	発泡	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り
	硬度	25	34	45	32	56	54	48	40
	引張強さ	1.8	1.8	1.5	1.8	4.3	2.9	2.1	2
	伸び率	224	140	268	336	136	144	150	176
	引張剪断接着力	2.0	1.6	2.3	2.5	2.2	2.0	1.6	1.1
変化	発泡	○	○	○	○	×	×	×	×
変化率	硬度	-11	70	5	7	124	135	153	208
	引張強さ	13	39	-12	0	153	123	110	100
	伸び率	-11	-44	43	50	-57	-54	-51	-45
	引張剪断接着力	43	78	64	67	144	100	78	83

試験項目		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
初期	発泡	無し	無し	無し	無し	無し	—	有り
	硬度	17	25	30	23	20	—	—
	引張強さ	1.2	1.3	1.3	1.4	1.1	—	—
	伸び率	292	230	190	264	292	—	—
	引張剪断接着力	0.8	0.8	0.8	1.4	1.2	—	—
耐久試験後	発泡	有り	無し	無し	有り	有り	—	—
	硬度	27	40	50	28	23	—	—
	引張強さ	2	1.7	1.8	2	1.3	—	—
	伸び率	196	130	130	220	240	—	—
	引張剪断接着力	1.7	1.5	1.7	2.0	1.3	—	—
変化	発泡	×	○	○	×	×	—	—
変化率	硬度	59	60	67	22	15	—	—
	引張強さ	67	31	39	43	18	—	—
	伸び率	-33	-44	-32	-17	-18	—	—
	引張剪断接着力	113	88	113	43	8	—	—

10

20

【0074】

表2より、実施例1～2と比較例6～7との比較によれば、(C)成分が多くなり過ぎると深部硬化性が低下する傾向が見られる。また、比較例1～4には(C)成分が添加されていないが、表3より、実施例と比較してもその変化率(ショアーA硬度、引張強さ、伸び率および引張剪断接着力の変化率)が大きいことが分かる。比較例1～5、8、9では、耐久試験後に硬化物内部に発泡が発生し、硬化物の亀裂や破断の発生が懸念されるが、実施例1～4においては、発泡は確認されていない。また、実施例1、3および4と比較例8～11との比較において、これらの例による組成物の物性に差が生じる明確な原因はわからないが、(B)成分の種類に起因していると推測される。実施例1、3および4と比較例8～11とを比較すると、種々のポリジメチルシロキサンの中でも(B)成分に該当するもの以外は発泡するか、又は未硬化のため、使用することができない。以上の結果から、(B)成分と特定の添加量の(C)成分を共に含むことにより、本発明の組成物は深部の硬化性を確保し、硬度、引張強さ、伸び率および引張剪断接着力の変化率を低く抑えることができることが示された。さらに、実施例1および2との対比により、(C)成分が本発明の範囲内である場合、(C)成分が少ない方が、より上記変化率を小さくすることができることも判明した。

30

40

【0075】

本発明の組成物を車載用途に用いる場合、部材が高温となるが、このような場合であっても組成物は被着体に追従する必要がある。したがって、このような使用環境では、各種変化率のなかでも、特に硬度と伸び率の変化率が重要である。したがって、このような観点からは、実施例1、3および4が好ましいと言える。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 7 6 】

耐熱性と耐オイル性が求められるエンジン、トランスミッション、デファレンシャルギア等での使用は、シール剤にとって過酷な条件での使用に相当する。さらに、硬化物に亀裂や破断、膨張などが発生するとシール性能が劣化して重篤な問題に発展することもある。かような問題点に対し、本発明は、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シール剤を提供することができる。

【 0 0 7 7 】

さらに、本出願は、2013年7月31日出願された日本特許出願番号2013-158801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。

フロントページの続き

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開平07 - 048540 (JP, A)
特開平06 - 145453 (JP, A)
特開2000 - 047638 (JP, A)
国際公開第2006 / 129670 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/16
CAplus / REGISTRY (STN)