

明 細 書

発明の名称：硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、低温硬化性を有し、狭部のクリアランスに対する浸透性が良好な硬化性樹脂組成物に関するものである。

[0002] 従来よりエポキシ樹脂を使用した組成物は、耐熱性や耐薬品性に優れていることから様々な分野に広く用いられている。そして近年様々な部品の小型化や軽量化の観点から、部材への熱の影響を抑えるために低温硬化性を有する接着剤やシール剤が広く求められている。特に小型の電子部品については熱による影響が大きいため、120℃以下の低温硬化性が重要である。さらに小型部品は近年構造が複雑化しており、500μm以下の狭部のクリアランスに樹脂を浸透し、接着、シールさせなければいけない要求がある。（特開2019-199511号公報）このような小型部品のクリアランスに対して接着剤やシール剤の浸透性が悪いと接着面積が低下し、接着強度や耐久性が低下するため、本来の接着剤やシール剤としての十分な機能を有することができない。

発明の概要

[0003] 浸透性を向上させるために、最も簡便な手法は溶剤を添加して粘度を低下させ、流動性を良くする手法である。溶剤は揮発性のため、揮発後の樹脂組成物の性能に影響を与えないという利点がある。しかしながら狭いクリアランスの中では溶剤は揮発することができず、硬化後も硬化物中に残存してしまい、接着剤やシール剤としての性能低下を引き起こしてしまうという問題があった。

[0004] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、低温硬化性を有し、溶剤を用いずに浸透性を向上させることのできる硬化性樹脂組成物を発明するに至った。

[0005] 本発明の要旨を次に説明する。

〔１〕以下の（Ａ）～（Ｃ）成分を含み２５℃での粘度が１０Pa・s以下である硬化性樹脂組成物：

（Ａ）成分：エポキシ基を２以上有する化合物；

（Ｂ）成分：フェニルアミノシランで処理されたシリカ；および

（Ｃ）成分：（Ａ）成分を硬化させる化合物。

〔２〕前記（Ａ）成分がビスフェノール骨格を有する化合物である〔１〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔３〕前記（Ｃ）成分がアミンアダクト潜在性硬化剤である〔１〕または〔２〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔４〕前記（Ｃ）成分の軟化点または融点が１５０℃以下である〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

〔５〕さらに、（Ｄ）成分として反応性希釈剤を含む〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

〔６〕前記反応性希釈剤が芳香族環を有するエポキシ化合物である〔５〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔７〕さらに、（Ｅ）成分としてチオール硬化剤を含む〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

〔８〕前記チオール硬化剤がエステル結合を含まないチオール硬化剤である〔７〕に記載の硬化性樹脂組成物。

〔９〕ニッケルを含む被着体に使用される〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載の硬化性樹脂組成物。

〔１０〕〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物。

発明を実施するための形態

[0006] 以下に発明の詳細を説明する。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。

[0007] 本発明の一形態は、以下の（Ａ）～（Ｃ）成分を含み２５℃での粘度が１

0 Pa・s 以下である硬化性樹脂組成物である：

(A) 成分：エポキシ基を 2 以上有する化合物；

(B) 成分：フェニルアミノシランで処理されたシリカ；および

(C) 成分：(A) 成分を硬化させる化合物。

[0008] 本発明の硬化性樹脂組成物は低温硬化性を有しており、小型電子部品などの狭いクリアランスへの浸透性に優れるため、非常に有用である。

[0009] 本発明で使用される (A) 成分は 1 分子中にエポキシ基を 2 以上有する化合物であれば特に限定されない。(A) 成分としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビスフェノール AD 型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは 1 種類のみで使用しても良く、2 種類以上を混合して使用しても良い。(A) 成分の中でも、浸透性に優れる観点から、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂やビスフェノール F 型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とビスフェノール F 型エポキシ樹脂の混合物がより好ましい。

[0010] 前記 (A) 成分のエポキシ当量は低温硬化性の観点から、50～400 g / eq が好ましく、より好ましくは 100～300 g / eq である。浸透性の観点から (A) 成分の粘度は、25℃で 0.5～100 Pa・s 未満が好ましく、0.7～50 Pa・s がさらに好ましく、1～10 Pa・s 未満が最も好ましい。

[0011] 前記 (A) 成分の市販品としては、例えば JER 828、1001、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000 (三菱化学株式会社製)、エピクロン 830、EXA-8

30LVP、EXA-850CRP、EXA-835LV、HP4032D、HP4700、HP820（DIC株式会社製）、EP-4100、EP-4100G、EP-4100E、EP-4100TX、EP-4300E、EP-4000、EP-4000G、EP-4000E、EP-4000TX、EP-4005、EP-4400、EP-4520S、EP-4530、EP-4901、EP-4901EP-4080、EP-4085、EP-4088、EP-5100-75X、EP-7001、EP-4080E、EPU-6、EPU-7N、EPU-11F、EPU-15F、EPU-1395、EPU-73B、EPU-17、EPU-17、EPU-17T-6、EPU-80、EPR-1415-1、EPR-2000、EPR-2007、EPR-1630、EP-49-10N、EP-49-10P2、EPR4023、EPR2007（株式会社ADEKA製）、デナコールEX-612、EX-614、EX-622、EX-314、EX-412、EX-521、EX-411（ナガセケムテックス株式会社製）、TEPIC、TEPIC-S、TEPIC-VL（日産化学工業株式会社製）、SY-35M、SR-NPG、SR-TMP（坂本薬品工業株式会社製）等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。

[0012] 本発明で使用される（B）成分はフェニルアミノシランにより表面処理されたシリカである。シリカ粒子の表面に存在する水酸基とフェニルアミノシランを反応させることで得ることができる。本発明でいうフェニルアミノシランとは、フェニルアミノ基を有するアルコキシシランのことである。例えば、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、中でも浸透性の観点から、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシランが好ましく、より好ましくはN-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシ

シランである。(B)成分を添加することで狭部に対する浸透性を向上させることができる。(B)成分の形状は浸透性の観点から球状であることが好ましい。さらに浸透性への影響を低減できる観点から、50%平均粒径が0.1~5 μm が好ましく、より好ましくは0.1~3 μm であり、最も好ましくは0.1~1 μm である。なお、50%平均粒径の確認方法としては、レーザー回折散乱式やマイクロソーティング制御方式の粒度・形状分布測定器、光学顕微鏡、電子顕微鏡等の画像解析が挙げられる。本発明ではレーザー回折散乱式を用いている。

[0013] 前記(B)成分は(A)成分100質量部に対して0.1~200質量部含むことが好ましく、1~120質量部含むことがより好ましく、10~80質量部含むことが最も好ましい。0.1以上であれば、浸透性を向上させることができ、200質量部以下であれば浸透性を低下させる恐れがない。

[0014] 本発明で使用される(C)成分は、(A)を硬化させる化合物である(ただし、(E)成分は含まない)。低温硬化性と保存安定性の観点から、25℃で固体のものが好ましい。(C)成分としては、熱硬化剤、光硬化剤が挙げられる。熱硬化剤としては、潜在性硬化剤、熱カチオン重合開始剤が挙げられ、光硬化剤としては光カチオン重合開始剤、光塩基発生剤等が挙げられる。なかでもガラス等の透過性部材でなくても硬化が可能であるという観点から潜在性硬化剤、熱カチオン重合開始剤等の熱硬化剤が好ましく、より低温でも硬化が可能な潜在性硬化剤がより好ましい。

[0015] 前記潜在性硬化剤としては、脂肪族及び芳香族アミン化合物、イミダゾール及びその誘導体、酸無水物化合物、ポリアミド化合物、ヒドラジド化合物、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のノボラック樹脂、アミンアダクト化合物、尿素アダクト化合物、イミダゾールアダクト化合物、ジシアンジアミド及びその誘導体等が挙げられる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なかでも低温硬化性と保存安定性の観点からイミダゾール及びその誘導体やエポキシ樹脂に三級アミンを付加させて反応を途中で止めているアミンアダクト化合物を粉砕したアミンア

ダクト潜在性硬化剤を使用することが好ましく、アミンアダクト潜在性硬化剤がより好ましく、変性脂肪族ポリアミンアダクト、変性脂環式ポリアミンアダクトが最も好ましい。(C)成分としてアミンアダクト潜在性硬化剤を用いる場合、低温硬化性の観点からアミン価は80～200が好ましく、90～150がより好ましい。

[0016] 前記潜在性硬化剤の市販品としては、アミキュアPN-23、PN-23J、PN-31、PN-31J、PN-40J、PN-H、PN-R、MY-24、MY-R（味の素ファインテクノ株式会社製）、フジキュアーFXE-1000、フジキュアーFXR-1030、フジキュアーFXR-1081（T&K TOKA株式会社製）、キュアゾールSIZ、2MZ-H、C11Z、C17Z、2PZ、2PZ-PW、2P4MZ（四国化成工業株式会社製）などが挙げられる。

[0017] 前記熱カチオン重合開始剤としては、ヘキサフルオロアンチモネートアニオンおよびカチオンからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤、ヘキサフルオロフォスフェートアニオンおよびカチオンからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンおよびカチオンからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤等が挙げられ、これらの中でも、低温硬化性が優れることからテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンおよびカチオンからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤が好ましい。カチオンとしては、例えば4級アンモニウムカチオン、硫黄原子に結合している3つの基のうち少なくとも1つが炭素数1～8のアルキル基であるスルホニウムイオンなどが挙げられる。テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンおよびカチオンからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤としては、好ましくは、低温硬化性と浸透性を良好にする観点から、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンおよび4級アンモニウムカチオンからなる塩を含む熱カチオン重合開始剤などが挙げられる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0018] 前記熱カチオン重合開始剤の市販品としては、SI-60L、SI-80

L、SI-100L（三新化学工業株式会社製）、SI-110L、SI-180L、SI-B2A、SI-B3A（三新化学工業株式会社製）、CXC-1821（King Industries社製）などが挙げられる。

[0019] 前記光カチオン重合開始剤としては、芳香族スルホニウム系光カチオン重合開始剤、芳香族ヨードニウム系光カチオン重合開始剤を挙げることができる。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0020] 前記芳香族スルホニウム系光カチオン重合開始剤の具体例としては、例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4, 4'-ビス〔ジフェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドービスヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス〔ジ（ β -ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドービスヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス〔ジ（ β -ヒドロキシエトキシ）フェニルスルホニオ〕ジフェニルスルフィドービスヘキサフルオロホスフェート、7-〔ジ（*p*-トルイル）スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート、7-〔ジ（*p*-トルイル）スルホニオ〕-2-イソプロピルチオキサントンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-フェニルカルボニル-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィドーヘキサフルオロホスフェート、4-（*p*-*ter*-ブチルフェニルカルボニル）-4'-ジフェニルスルホニオ-ジフェニルスルフィドーヘキサフルオロアンチモネート、4-（*p*-*ter*-ブチルフェニルカルボニル）-4'-ジ（*p*-トルイル）スルホニオ-ジフェニルスルフィドーテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等を挙げることができる。芳香族スルホニウム系光カチオン重合開始剤は、これらに限定されるものではない。これらの芳香族スルホニウム系光カチオン重合開始剤は単独あるいは混合して使用してもよい。前記芳香族ヨードニウム系光カチオン重合開始剤としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニルヨードニ

ウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（４－ノニルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、４－メチルフェニル－４－（１－メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。これらは１種単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0021] 前記光カチオン重合開始剤の市販品としてはSP-150、SP-170、SP-172（株式会社ADEKA社製）、CPI-100P、CPI-101A、CPI-110B、CPI-200K、CPI-210S（サンアプロ株式会社製）、T1608、T1609、T2041、T2042（東京化成工業株式会社製）、UVI-6990、UVI-6974（ユニオンカーバイド社製）、DTS-200（みどり化学社製）、イルガキュアー250（BASF社製）、PI-2074（ローディア社製）、B2380、B2381、D2238、D2248、D2253、I0591（東京化成工業株式会社製）、WPI-113、WPI-116、WPI-169、WPI-170、WPI-124（和光純薬工業株式会社製）等が挙げられる。

[0022] 前記光塩基発生剤としては、ジアザビシクロウンデセン系テトラフェニルボレート塩やテトラブチルアンモニウムブチルトリフェニルボレート、ジ－tert－ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、４－イソプロピル－４’－メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが挙げられる。

[0023] 前記光塩基発生剤の市販品としては、UCAT5002（サンアプロ株式会社製）、P3B、BP3B、N3B、MN3B（昭和電工株式会社製）等が挙げられる。

[0024] 前記（C）成分が熱硬化剤である場合の軟化点もしくは融点は、低温硬化性と保存安定性の観点から、70～150℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは80～140℃であり、最も好ましくは90～130℃である。前記

(C) 成分がアミンアダクト化合物である場合のアミン価は低温硬化性の観点から70～200が好ましく、90～150がより好ましく、最も好ましくは100～130である。

[0025] 前記(C)成分の50%平均粒径は、浸透性、低温硬化性および保存安定性の観点から0.1～50 μm が好ましく、更に好ましくは1～30 μm であり、特に好ましくは2～20 μm である。0.1 μm 以上であれば(A)成分に容易に分散し、沈降等の問題がなく硬化性樹脂組成物としての安定性に優れる。50 μm 以下であれば、浸透性に影響することなく、毛細管現象も起こりにくいため、より安定した硬化物を得ることができる。なお、50%平均粒径の確認方法としては、レーザー回折散乱式やマイクロソーティング制御方式の粒度・形状分布測定器、光学顕微鏡、電子顕微鏡等の画像解析が挙げられる。本発明ではレーザー回折散乱式を用いている。

[0026] 前記(C)成分は(A)成分100質量部に対して、0.1～50質量部が好ましく、1～40質量部がより好ましく、5～30質量部が最も好ましい。0.1～50質量部であれば、保存安定性を低下させることなく、安定した硬化性を維持することができる。

[0027] 本発明で使用される前記(D)成分は反応性希釈剤である。本発明でいう反応性希釈剤とは(A)成分の粘度を低下させることができ、かつ(C)成分によって反応することのできる化合物である。(D)成分を添加することで、硬化性を低下させずに浸透性を向上させることができる。浸透性の観点から、反応性官能基を1つまたは2つもつ化合物が好ましく、1つもつ化合物がより好ましい。(A)成分との相溶性と(C)成分との反応性の観点から反応性官能基としてグリシジル基を有する化合物が好ましい。なかでも硬化物物性における接着力や高温高湿などに対する耐久性を低下させないことから直鎖もしくは分岐鎖をもつ脂肪族グリシジルエーテルや芳香族環を有するグリシジルエーテルが好ましく、芳香族環を有するグリシジルエーテルがより好ましく、炭素数1～10のアルキル基を有するフェニルグリシジルエーテルが最も好ましい。炭素数1～10のアルキル基はフェニル基と直接結

合している。(D)成分の具体例としては、メチルフェニルグリシジルエーテル、エチルフェニルグリシジルエーテル、プロピルフェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が挙げられるが、他成分との相溶性の観点から炭素数が1～6のアルキル基を有するものが好ましく、4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテルがより好ましく、4-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルが最も好ましい。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0028] 前記(D)成分の市販品としては、ED-502、ED-502S、ED-509E、ED-509S、ED-529、ED-503、ED-503G、ED-506、ED-523T(株式会社ADEKA製)やデナコールEX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-861、EX-920、EX-931、EX-141、EX-145、EX-146、EX-147、EX-192、EX-201、EX-211、EX-212(ナガセケムテックス株式会社製)などが挙げられる。

[0029] 前記(D)成分の粘度は、浸透性の観点から、25℃で0.0001～0.5Pa・sが好ましく、0.001～0.2Pa・sがより好ましく、0.01～0.1Pa・sが最も好ましい。

[0030] 前記(D)成分のエポキシ当量は、低温硬化性の観点から、10～1000g/eqが好ましく、50～500g/eqがより好ましく、最も好ましくは100～400g/eqである。

[0031] 前記(D)成分は前記(A)成分100質量部に対して、1～100質量部が好ましく、5～80質量部がさらに好ましく、最も好ましくは10～70質量部である。1質量部以上であれば、浸透性を向上させることができ、

100質量部以下であれば硬化物物性に影響を与える恐れがない。

[0032] 本発明で使用される(E)成分はチオール硬化剤である。SH基を1以上有するものであれば特に限定されないが、硬化性の観点からSH基を2以上有する化合物が好ましい。

[0033] 前記(E)成分の具体例としては、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス-[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル]-イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)、3-メトキシブチル3-メルカプトプロピオネート、2-エチルヘキシル3-メルカプトプロピオネート、トリデシル3-メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、メチルチオグリコレート、2-エチルヘキシルチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、1,4-ブタンジオールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル、1-ブタンチオール、1-ヘキサチオール、シクロヘキシルメルカプタン、1,4-ブタンジチオール、3-メルカプト2-ブタノール、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ベンゼンチオール、ベンジルメルカプタン、1,3,5-トリメルカプトメチルベンゼン、1,3,5-トリメルカプトメチル-2,4,6-トリメ

チルベンゼン、末端チオール基含有ポリエーテル、末端チオール基含有ポリチオエーテル、エポキシ化合物と硫化水素との反応によって得られるチオール化合物、ポリチオール化合物とエポキシ化合物との反応によって得られる末端チオール基を有するチオール化合物などが挙げられる。また電子部品には湿度を嫌うものが多いため、高温高湿下で加水分解性が低いものが好ましく、エステル結合がないものがより好ましい。また金属部材への濡れ性と浸透性の観点から、ジスルフィド結合を有するチオールや末端チオール基含有ポリエーテルが好ましい。これらは1種単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0034] 前記(E)成分の重量平均分子量は低温硬化性の観点から100~300 g/molが好ましく、200~2000 g/molがさらに好ましく、300~1500 g/molが最も好ましい。本発明の重量平均分子量は、ポリエチレングリコールを標準物質とするゲル浸透クロマトグラフィー(Gel Permeation Chromatography、GPC)により測定した値である。前記(E)成分のチオール当量は低温硬化性の観点から、0.5~1000 g/eqが好ましく、1~700 g/eqが好ましく、最も好ましくは10~500 g/eqである。

[0035] 前記(E)成分の市販品としては、BMPA、MPA-80、EHMP、NOMP、MBMP、STMP、TMMP、TEMPIC、PEMP、EGMP-4、DPMP(SC有機株式会社製)やカレンズMTPE1、BD1、NR1、TPMB(昭和電工株式会社製)、チオコールLP-33、LP-3、LP-980、LP-23、LP-56、LP-55、LP-12、LP-32、LP-2、LP-31(東レ・ファインケミカル株式会社製)、TS-G、C3TS-G(四国化成工業株式会社製)などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0036] 前記(E)成分は(A)成分100質量部に対して10~300質量部が好ましく、20~200質量部がより好ましく、50~150質量部が最も好ましい。10質量部以上であれば、浸透性と硬化性を向上させることがで

き、300質量部以下であれば、接着強度などの硬化物物性を大幅に低下させる恐れがない。

[0037] 前記(A)成分と前記(E)成分の官能基当量比(A)/(E)は、0.05~2.0が好ましく、より好ましくは0.1~0.8である。0.05~2.0であれば、硬化性を低下させることがない。

[0038] さらに、本発明の特性を損なわない範囲で、(B)成分以外の無機充填剤、有機充填剤、顔料、染料、シランカップリング剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、保存安定剤等の添加剤をさらに適量含んでもよい。

[0039] 前記(B)成分以外の無機充填剤としては、アルミナ粉、炭酸カルシウム粉、タルク粉、シリカ粉、ヒュームドシリカ粉、銀粉、ニッケル粉、パラジウム粉、カーボン粉、タングステン粉、メッキ粉など挙げられるがこれに限定されない。無機充填剤の配合量の好適な範囲は、(A)成分100質量部に対して、1~50質量部が好ましく、より好ましくは5~30質量部である。浸透性の観点から平均粒径は0.05~10 μ mのものが好ましい。

[0040] 前記有機充填剤としては、ゴム、エラストマー、プラスチック、重合体(または共重合体)などから構成される有機物の粉体であればよい。また、コアシェル型などの多層構造を有する有機フィラーでもよい。有機フィラーの平均粒径としては、0.05~10 μ mの範囲が好ましい。耐久試験における特性を向上させるという観点から、アクリル酸エステルおよび/もしくは(メタ)アクリル酸エステルの重合体もしくは共重合体からなるフィラー、またはスチレン化合物の重合体もしくは共重合体からなるフィラーを含むことが好ましい。有機充填剤の好適な配合量は、(A)100質量部に対して、1~50質量部が好ましく、より好ましくは5~30質量部である。

[0041] 前記シランカップリング剤としては、例えば、3-アクリロ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メチルジプロピルオキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルモ

ノメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルモノエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルモノプロピルオキシシラン、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トリエトキシシラン、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等のグリシジル基含有シランカップリング剤、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルモノメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメチルモノエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジプロピルオキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジプロピルオキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルモノプロピルオキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルモノメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルモノエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルジメチルモノプロピルオキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、接着力が優れるという観点より、グリシジル基含有シランカップリング剤がより好ましい。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。シランカップリング剤の好適な配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1~20質量部である。

[0042] 前記保存安定剤としては、ホウ酸エステル、リン酸、アルキルリン酸エステル、p-トルエンスルホン酸を使用することができる。ホウ酸エステルと

しては、ホウ酸トリブチル、トリメトキシボロキシシ、ホウ酸エチルなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。アルキルリン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリブチルなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。保存安定剤は単独でも複数を混合して使用しても良い。硬化収縮への影響を考慮すると、リン酸、アルキルリン酸エステル、ホウ酸エステル、トリメトキシボロキシシ、およびp-トルエンスルホン酸メチルからなる群から選択される1つ以上であることが好ましく、リン酸、ホウ酸エステルが最も好ましい。硬化性と保存安定性を維持する観点から、保存安定剤の好適な配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1~10質量部である。

[0043] <塗布方法>

本発明の硬化性樹脂組成物を被着体への塗布する方法としては、公知のシール剤や接着剤の方法が用いられる。例えば、自動塗布機を用いたディスペンシング、スプレー、インクジェット、スクリーン印刷、グラビア印刷、ディッピング、スピコートなどの方法を用いることができる。塗布性および浸透性の観点から、本発明の硬化性樹脂組成物の粘度(25℃)は10Pa・s以下が好ましく、7Pa・s以下がより好ましく、1Pa・s以下が最も好ましい。

[0044] <被着体の材質>

本発明の硬化性樹脂組成物は金属やプラスチックなどの様々な部材に対して使用することができる。金属としては、鉄、アルミ、ステンレス、金、銀、銅、ニッケルなどが挙げられ、プラスチックとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ABS、フェノール樹脂、CFRP(炭素繊維強化プラスチック)、GFRP(ガラス繊維強化プラスチック)、6,6-ナイロン、PPS、PBTなどが挙げられる。なかでも本発明の硬化性樹脂組成物は金属表面に対する濡れ性に優れるため、金属を含む部材に好適に使用でき、特にニッケルに対して優れた濡れ性を有している。

[0045] <硬化方法および硬化物>

本発明の硬化性樹脂組成物は（Ｃ）成分の選択により、加熱や紫外線などの活性エネルギー線照射により硬化し、硬化物を得ることができる。加熱硬化性の硬化剤を使用する場合、硬化温度は５０～１５０℃が好ましく、より好ましくは、６０～１２０℃であり、最も好ましくは７０～１００℃である。硬化時間は特に限定されないが、５０～１５０℃の温度の場合には１分～３時間が好ましく、２分～２時間がさらに好ましい。活性エネルギー線硬化性の硬化剤を使用する場合、積算光量は０．１～５０ｋＪ／ｍ²が好ましく、１～３０ｋＪ／ｍ²がさらに好ましい。

[0046] <用途>

本発明の硬化性樹脂組成物は様々な用途に使用することができる。具体例としては、自動車用のスイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、フロントフード、フェンダー、ドアなどのボディパネル、ウインドウ等の接着、封止、注型、コーティング等；電子材料分野では、フラットパネルディスプレイ（液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、発光ダイオード表示装置、フィールドエミッションディスプレイ）や、ビデオディスク、ＣＤ、ＤＶＤ、ＭＤ、ピックアップレンズ、ハードディスク等の接着、封止、注型、コーティング等；電池分野では、リチウム電池、リチウムイオン電池、マンガン電池、アルカリ電池、燃料電池、シリコン系太陽電池、色素増感型電池、有機太陽電池等の接着、封止、コーティング等；光学部品分野では、光スイッチ周辺、光コネクタ周辺の光ファイバー材料、光受動部品、光回路部品、光電子集積回路周辺の接着、封止、コーティング等；光学機器分野では、カメラモジュール、レンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部、撮影レンズ、プロジェクションテレビのレンズ等の接着、封止、コーティング等；インフラ分野では、ガス管、水道管などの接着、ライニング材、封止、コーティング材等に使用が可能である。なかでも本発明の硬化性樹脂組成物は低温硬化性を有し、狭部への浸透性に優れているため、電子機器を構成する小型部品への使用に好適であり、５００μｍ以下のク

リアランスを有する小型電子部品への浸透接着に特に好適である。

実施例

[0047] 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。

[0048] [実施例 1～3、比較例 1～6、参考例 1～3]

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。なお (B) および (B') 成分はコアのシリカ粒子は同様であり、表面処理のみ異なるものを用いている。

(A) : ビスフェノール A 型、F 型混合エポキシ樹脂 商品名 : E P I C L O N E X A - 8 3 5 L V (D I C 株式会社製) エポキシ当量 : $165 \text{ g} / \text{eq}$ 粘度 (25°C) : $2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

(B) : フェニルアミノシラン (N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン) 処理球状シリカ 商品名 : S X J 2 5 0 0 - S X J (株式会社アドマテックス製) 平均粒径 : $0.5 \mu\text{m}$ 比表面積 : $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$

(B' - 1) : 無処理球状シリカ 商品名 : S C 2 5 0 0 - S Q 平均粒径 : $0.5 \mu\text{m}$ 比表面積 : $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$

(B' - 2) : エポキシシラン処理球状シリカ (株式会社アドマテックス製) 平均粒径 : $0.5 \mu\text{m}$ 比表面積 : $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$

(B' - 3) : フェニルシラン処理球状シリカ (株式会社アドマテックス製) 平均粒径 : $0.5 \mu\text{m}$ 比表面積 : $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$

(B' - 4) : メタクリルシラン処理球状シリカ (株式会社アドマテックス製) 平均粒径 : $0.5 \mu\text{m}$ 比表面積 : $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$

(B' - 5) : ビニルシラン処理球状シリカ (株式会社アドマテックス製) 平均粒径 : $0.5 \mu\text{m}$ 比表面積 : $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$

(B' - 6) : ジメチルシラン処理球状シリカ (株式会社アドマテックス製) 平均粒径 : $0.5 \mu\text{m}$ 比表面積 : $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$

(C) : 潜在性硬化剤 (変性脂肪族ポリアミンアダクト) 商品名 : フジキ ュアー F X R - 1 0 8 1 (T & K T O K A 株式会社製) 軟化点 : 125

℃ アミン価：115 平均粒径：6 μm

(D)：反応性希釈剤（*p*-tert-ブチルフェニルモノグリシジルエーテル） 商品名：アデカグリシロールED-509S（株式会社ADEKA製）粘度（25℃）：20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ エポキシ当量：200～230 g/eq

(E)：チオール硬化剤（ジスルフィド結合含有末端チオールポリエーテル） 商品名：LP-3（東レ・ファインケミカル株式会社製） 粘度（25℃）：1.8 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 重量平均分子量：1000 g/mol チオール基含有量：2.0 mol %。

[0049] (A)成分と(B)成分を攪拌容器に秤量し、30分間ミキサーで攪拌した。さらに(C)成分を添加し、10分攪拌した。(D)成分や(E)成分を添加する場合は(A)成分および(B)成分と同時に投入を行った。詳細な調製量は表1および表2に従い、数値は全て質量部で表記する。いずれの試験も25℃で行った。

[0050] [低温硬化性]

幅25 mm×長さ100 mm×厚み1.6 mmのニッケル板に各硬化性樹脂組成物を1 g滴下し、熱風乾燥炉を用いて80℃×30分で硬化させた。ガラス棒で硬化物をつつき、ガラス棒に未硬化の硬化性樹脂組成物の付着がないことを確認した。硬化していない場合は追加で80℃×30分の硬化を行った。

<合格基準>

○：80℃×60分時点でガラス棒への付着がなくなった。

◎：80℃×30分時点でガラス棒への付着がなくなった。

[0051] [粘度]

コーンプレート型粘度計を用いて、剪断速度10 s^{-1} で各硬化性樹脂組成物の粘度を測定した。

<合格基準> 10 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下

下限値は特に限定されないが、好ましくは0.01 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上である。

[0052] [浸透性]

幅25mm×長さ100mm×厚み1.6mmニッケル板2枚を長さ方向に20mmずらして200 μ mのスペーサーを挟んで手前のニッケル板が下方になるように重ね合わせ、テープで固定し試験片を得た。土台から試験片までの角度が10°になるように傾けて治具に固定した。25℃の環境下で各硬化性樹脂組成物をずらしたニッケル板の隙間の上部に1g滴下し、熱風乾燥炉を用いて50℃×10分の加温を行った。加温後、試験片を固定したテープを取り外し、重ね合わせた試験片を剥離し、硬化性樹脂組成物の流れ込んだ最長距離（手前のニッケル板上部から硬化性樹脂組成物が流れ込んだ距離）を測定した。

[0053] [表1]

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A	EXA-835LV	100	100	100	100	100	100	100
B	フェニルアミノシラン処理	62.5						
B'-1	無処理		62.5					
B'-2	エボキシシラン処理			62.5				
B'-3	フェニルシラン処理				62.5			
B'-4	メタクリルシラン処理					62.5		
B'-5	ビニルシラン処理						62.5	
B'-6	ジメチルシラン処理							62.5
C	FXR-1081	17	17	17	17	17	17	17
D	ED-509S							
E	LP-3							
低温硬化性		○	○	○	○	○	○	○
粘度	Pa・s	5.8	6.5	7.6	5.4	6.6	6.8	6.1
浸透性	mm	30	10	6	16	8	7	8

[0054]

[表2]

		実施例2	実施例3	参考例1	参考例2	参考例3
A	EXA-835LV	100	100	100	100	100
B	フェニルアミノシラン処理	50	55			
B' -1	無処理					
B' -2	エボキシシラン処理					
B' -3	フェニルシラン処理					
B' -4	メタクリルシラン処理					
B' -5	ビニルシラン処理					
B' -6	ジメチルシラン処理					
C	FXR-1081	3	7	17	3	7
D	ED-509S	10	60		10	60
E	LP-3		70			70
低温硬化性		○	◎	○	○	◎
粘度	Pa・s	0.51	0.42	3.4	0.26	0.21
浸透性	mm	45	55	25	43	52

[0055] 表1や表2に示すように参考例1のようにシリカを含まない組成物や比較例1のように無処理のシリカを含む組成物よりもフェニルアミノシランで処理したシリカを含む実施例1の方が浸透性が優れていることがわかる。また比較例2～6のように他の表面処理のシリカでは著しく浸透性が低下してしまうことがわかる。またシリカを含まない参考例1よりも実施例1の組成物は粘度が高いにもかかわらず、浸透性に優れていることがわかる。実施例2は（D）成分を含む組成物だが、より浸透性に優れることがわかる。実施例2は（D）成分を含み（B）成分を含まない参考例2と比較して粘度が高いが優れた浸透性を示していることがわかる。また低温硬化性の観点からは（E）成分を含むことで、より速く硬化できることがわかる。実施例3は（D）成分および（E）成分を含み（B）成分を含まない参考例3よりも粘度が高いが優れた浸透性を示していることがわかる。以上のことから本願発明は（A）～（C）成分を含むことにより低温硬化性と優れた浸透性を有する硬化性樹脂組成物を得ることができ、適宜（D）成分や（E）成分を含むことで、より優れた浸透性と低温硬化性を有する硬化性樹脂組成物を得ることができる。

産業上の利用可能性

- [0056] 本発明の硬化性樹脂組成物は、低温硬化性を有しており、浸透性に優れるため小型部品のクリアランスに充填して使用される接着剤、シール剤、ポッティング剤として様々な分野に有用である。
- [0057] 本出願は、2021年3月2日出願された日本特許出願番号2021-032251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] 以下の（Ａ）～（Ｃ）成分を含み 25℃での粘度が 10 Pa・s 以下である硬化性樹脂組成物：
- （Ａ）成分：エポキシ基を 2 以上有する化合物；
- （Ｂ）成分：フェニルアミノシランで処理されたシリカ；および
- （Ｃ）成分：（Ａ）成分を硬化させる化合物。
- [請求項2] 前記（Ａ）成分がビスフェノール骨格を有する化合物である請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（Ｃ）成分がアミンアダクト潜在性硬化剤である請求項 1 または 2 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記（Ｃ）成分の軟化点または融点が 150℃以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] さらに、（Ｄ）成分として反応性希釈剤を含む請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記反応性希釈剤が芳香族環を有するエポキシ化合物である請求項 5 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] さらに、（Ｅ）成分としてチオール硬化剤を含む請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記チオール硬化剤がエステル結合を含まないチオール硬化剤である請求項 7 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] ニッケルを含む被着体を使用される請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。