

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3844579号

(P3844579)

(45) 発行日 平成18年11月15日(2006.11.15)

(24) 登録日 平成18年8月25日(2006.8.25)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 59/62 (2006.01) CO8G 59/62
CO8G 59/40 (2006.01) CO8G 59/40

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平9-338739	(73) 特許権者	000000387
(22) 出願日	平成9年12月9日(1997.12.9)		株式会社A D E K A
(65) 公開番号	特開平11-171979		東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(43) 公開日	平成11年6月29日(1999.6.29)	(74) 代理人	100076532
審査請求日	平成16年8月26日(2004.8.26)		弁理士 羽鳥 修
		(72) 発明者	秋本 耕司
			埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭
			電化工業株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 聡
			埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭
			電化工業株式会社内
		審査官	辰己 雅夫
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオール樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエポキシ化合物(A)に活性水素含有化合物(B)を付加して得られるポリオール樹脂組成物において、上記活性水素含有化合物(B)が、テルペン骨格含有フェノール化合物(B-1)およびリン酸化合物(B-2)を含有することを特徴とするポリオール樹脂組成物。

【請求項2】

上記ポリエポキシ化合物(A)が、ビスフェノール骨格を有するポリエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリオール樹脂組成物。

【請求項3】

上記ポリエポキシ化合物(A)に対し、上記活性水素含有化合物(B)を、該ポリエポキシ化合物(A)のエポキシ基1個に対し、該活性水素含有化合物(B)の活性水素が0.7~1個となる量付加してなることを特徴とする請求項1または2記載のポリオール樹脂組成物。

【請求項4】

上記ポリエポキシ化合物(A)に対し、上記テルペン骨格含有フェノール化合物(B-1)を、該ポリエポキシ化合物(A)のエポキシ基1個に対し、該テルペン骨格含有フェノール化合物(B-1)のフェノール性水酸基が1~0.99個となる量付加してなることを特徴とする請求項1~3の何れかに記載のポリオール樹脂組成物。

【請求項5】

10

20

上記ポリエポキシ化合物（Ａ）に対し、上記リン酸化合物（Ｂ－２）を、該ポリエポキシ化合物（Ａ）のエポキシ基１個に対し、該リン酸化合物（Ｂ－２）のＰ－ＯＨ当量が０．０１～０．５個となる量付加してなることを特徴とする請求項１～４の何れかに記載のポリオール樹脂組成物。

【請求項６】

他のポリオールを併用してなることを特徴とする請求項１～５の何れかに記載のポリオール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高揮発性溶媒を用いることなく、低粘度を有し従来接着の困難であった亜鉛、アルミニウム等の非鉄金属、および鍍面への密着性あるいは防食性に優れた塗膜を与えることのできる、ポリオール樹脂組成物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

エポキシ樹脂に第二級アミン、フェノール化合物等の活性水素化合物を付加して得られるポリオール樹脂は、ポリイソシアネート等を硬化剤として硬化することにより、各種基材に対する接着性、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性等に優れた被膜を形成するため、塗料、接着剤等として広く用いられている。

【０００３】

これらの用途に用いる場合、従来は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の各種の低沸点溶媒に溶解した溶剤タイプのものが一般的であったが、火災の危険性、人体への有害性、地球環境への悪影響等の問題から、低沸点溶媒の使用が制限されるようになり、溶媒の低減化（ハイソリッド化）あるいは無溶媒化が強く求められるようになった。

【０００４】

しかしながら、従来のポリオール樹脂は有機溶剤あるいは各種の併用剤に対する溶解性が不十分であり、ハイソリッド化が困難なばかりでなく、溶液の粘度が高いため作業性に劣り、塗料基材に対する濡れ性が低く、亜鉛メッキ鋼板、アルミ等の非鉄金属あるいは鍍面への密着性、可撓性などが不良であるという欠点を有していた。

【０００５】

特開昭５８－７５５７号公報および特開昭５９－５６４６０号公報には、二価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物のジグリシジルエーテルと活性水素含有化合物との付加生成物または二価フェノールのアルキレンオキシサイド付加物のジグリシジルエーテルを二価カルボン酸で鎖延長した高分子量エポキシ樹脂と活性水素含有化合物との付加生成物を用いることが提案されているが、これらのポリオール樹脂組成物は防食性、耐水性、低温硬化性の点ではある程度改良されているものの、高粘度で、多量の有機溶剤を使用して希釈して使用する必要があるなど作業性に問題があり、また塗料ワニスの基材への濡れ性が悪く、密着性が不十分であり、特に、近年防食性、耐久性の点で優位性があり、多く用いられるようになってきた亜鉛メッキ鋼板、アルミ等の非鉄金属基材への密着性が劣り、実用上満足できるものではなかった。

【０００６】

また、特開平８－２０８８０５号公報には、テルペンフェノール構造骨格を有するエポキシ樹脂に活性水素含有化合物を付加して得られるポリオール樹脂組成物が提案されているが、密着性、防食性などの塗膜物性が未だ満足できる性能のものは得られていない。

【０００７】

従って、本発明の目的は、人体に有害な有機溶剤で希釈する必要がなく、低粘度で作業性に優れ、非鉄金属への密着性に優れた被膜を得ることができるポリオール樹脂組成物を提供することにある。

【０００８】

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ポリエポキシ化合物にテルペンフェノール化合物およびリン酸化合物を付加して得られるポリオール樹脂組成物が、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0009】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、ポリエポキシ化合物（A）に活性水素含有化合物（B）を付加して得られるポリオール樹脂組成物において、上記活性水素含有化合物（B）が、テルペン骨格含有フェノール化合物（B-1）およびリン酸化合物（B-2）を含有することを特徴とするポリオール樹脂組成物を提供するものである。

【0010】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明のポリオール樹脂組成物について詳細に説明する。

【0011】

本発明に用いられる（A）成分であるポリエポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノールなどの単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルソクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルソクレゾール）、テトラブROMビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1, 4-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1, 1, 3-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1, 2, 2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、レゾルシンノボラックなどの多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物などの多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジルメタクリレートの単独重合体または共重合体；N, N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジルアミノ）フェニル）メタン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物等があげられ、中でも、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノール骨格を有するポリエポキシ化合物を用いることで、特に密着性、防食性に優れた塗膜を形成することができるため好ましい。

【0012】

本発明に用いられる（B）成分である活性水素含有化合物は、（B-1）成分であるテルペン骨格含有フェノール化合物および（B-2）成分であるリン酸化合物を含有するものである。

上記（B-1）成分であるテルペン骨格構造含有フェノール化合物は、環状テルペン化合物にフェノールまたはオルソクレゾールなどのアルキルフェノール化合物を付加して得ら

10

20

30

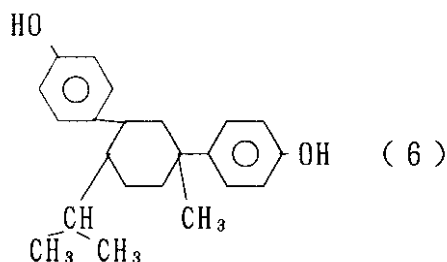
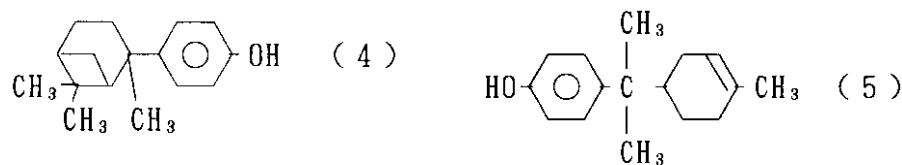
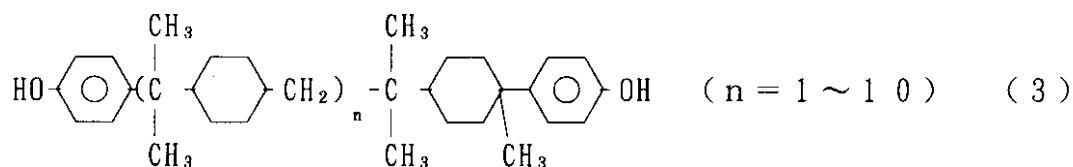
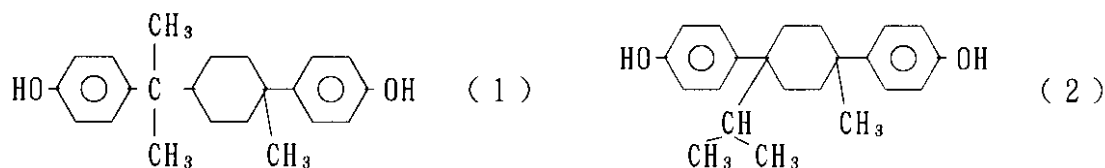
40

50

れるものであり、例えば、下記〔化1〕の式(1)～(6)等で表されるような化合物があげられる。

【0013】

【化1】



【0014】

上記(B-2)成分であるリン酸化合物としては、P-OH結合を少なくとも1個有するリンの酸、そのエステルおよびその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種のリン酸化合物であり、これらリンの酸としては、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、亜リン酸、ポリリン酸、ホスホン酸、メタンホスホン酸、ベンゼンホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジオホスホン酸、ホスフィン酸などがあげられ、該リンの酸のエステルとしては、上記の酸のアルキル、アルケニルまたは置換アルキル部分エステル〔アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、オクタデシルなどがあげられ、アルケニル基としては、アリル、オクテニル、デセニル、オクタデセニルなどの炭素原子数1～30のものが好ましく、置換アルキル基としては、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル等のヒドロキシアルキル基；2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-オクトキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-オクタデシロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-トルオキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-オクチルフェノキシプロピル等のアルコキシまたはアリーロキシヒドロキシアルキル基；2-(3-メトキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エチル、2-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エチル、2-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エチル、2-(3-トルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エチル等のアルコキシまたはアリーロキシヒドロキシアルコキシアルキル基などのヒドロキシル基および／またはエーテル結合を有するものが好ましい〕があげられ、該リンの酸の塩としては、上記の酸のカリウム、リチウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、亜鉛等の塩があげられる。

【0015】

本発明のポリオール樹脂組成物としては、上記ポリエポキシ化合物に対し、上記活性水素含有化合物を、該ポリエポキシ化合物のエポキシ基1個に対し、該活性水素含有化合物の活性水素が0.7～1個となる量付加してなるものが好ましい。さらに、上記ポリエポキシ化合物に対し、上記テルペン骨格含有フェノール化合物を、該ポリエポキシ化合物のエポキシ基1個に対し、該テルペン骨格含有フェノール化合物のフェノール性水酸基が0.1～0.99個、特に0.5～0.9個となる量付加してなり、上記リン酸化合物を、該ポリエポキシ化合物のエポキシ基1個に対し、該リン酸化合物のP-OH基が0.01～0.5個、特に0.1～0.3個となる量付加してなるものが、特に密着性、防食性などの硬化物物性に優れたものが得られるため好ましい。

10

【0016】

上記ポリエポキシ化合物に、上記テルペン骨格含有フェノール化合物および上記リン酸化合物を付加する方法としては特に限定されるものではないが、通常、リン酸化合物に比してテルペン骨格含有フェノール化合物のポリエポキシ化合物との反応性が劣るため、例えば、ジメチルベンジルアミン等の触媒の存在下にポリエポキシ化合物と必要量あるいは過剰量（ポリエポキシ化合物のエポキシ基1個に対し、活性水素が0.7～5個となる量）のテルペン骨格含有フェノール化合物および必要に応じてその他の活性水素化合物を一括あるいは多段階にて60～200℃に加熱し、1～10時間反応させて、大部分のエポキシ基を反応させた後にリン酸化合物を加えてさらに60～200℃で1～10時間反応させる方法などによって容易に付加することができる。

20

【0017】

また、本発明のポリオール樹脂組成物を製造する際に、その他公知の活性水素含有化合物を併用することもでき、公知の活性水素含有化合物としては、二級アミン化合物およびカルボキシル基を有する化合物等があげられ、特に、アルコール性水酸基を置換基として有する化合物が好ましい。

【0018】

上記二級アミン化合物としては、例えば、ジブチルアミン、ジオクチルアミン等のジアルキルアミン化合物；メチルエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルアミノプロピルエタノールアミン等のアルカノールアミン化合物；モルホリン、ピペリジン、4-メチルピペラジン等の複素環式アミン化合物があげられ、特に、アルカノールアミン化合物を用いた場合に特性の優れたポリオール樹脂組成物が得られるので好ましい。

30

【0019】

上記カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、乳酸、酪酸、オクチル酸、ラウリン酸、安息香酸、トルイル酸、桂皮酸、フェニル酢酸、シクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族、芳香族または脂環式モノカルボン酸があげられ、特に、2,2-ジメチロールプロピオン酸、乳酸等のアルコール性水酸基を有するカルボン酸を用いた場合に特性の優れたポリオール樹脂組成物が得られるので好ましい。

【0020】

本発明のポリオール樹脂組成物を塗料あるいは接着性などに用いる際には、前記(A)成分に前記(B)成分を付加して得られる本発明のポリオール樹脂組成物に、更に、その他のポリオール化合物を併用することができ、このポリオール化合物として低粘度のものをを用いることによって、有機溶媒を用いることなく低粘度で作業性に優れたものが得られるため好ましい。これらポリオール化合物としては、通常、平均分子量3000未満のポリオール化合物が好適に使用される。これらポリオール化合物としては、例えば、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、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、2-メチルペンタンジオール、1,2-ヒドロキシステアシルアルコール、ダイマージオール、水添ビス

40

50

フェノールA、ビス（ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子量のポリオールまたはこれらのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／プロピレングリコール等、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等の多価フェノールのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物、アンモニウム、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン等のアミン類のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物などのポリエーテルポリオール、上記低分子量ポリオールと、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多塩基酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、ひまし油脂肪酸等のヒドロキシカルボン酸あるいは炭酸との縮合物であるポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、さらに、上記に例示されたポリエポキシ化合物のジエタノールアミン付加物などの通常のポリオール樹脂などがあげられる。

10

【0021】

これらのポリオール化合物の使用量は特に限定されるものではないが、前記（A）成分に前記（B）成分を付加して得られる本発明のポリオール樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは50～1000重量部、更に好ましくは100～800重量部であり、50重量部未満では粘度の低減化効果が不十分であり、1000重量部を超えた場合には、非鉄金属への密着性、防食性などが低下するおそれがあるため好ましくない。

20

【0022】

また、本発明のポリオール樹脂組成物は、一般には、硬化剤が配合されて塗料、接着剤等の用途に用いられる。

【0023】

上記硬化剤としては、通常ポリオール樹脂用硬化剤として用いられているものであれば特に制限を受けずに使用することが可能であり、例えば、メラミン、メチロールメラミン、メチルメラミン、ブチルメラミン、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン、グアナミン樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂などのメラミン化合物；フェノール樹脂、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、水添TDI、水添MDI、イソホロンジイソシアネート、イソシアネート樹脂および上記イソシアネート化合物と一般ポリオールとを反応して得られるウレタンプレポリマー樹脂などのポリイソシアネート化合物およびこれらにε-カプロラクタム、オキシム、フェノール、アルコール等のマスク剤で変性したブロックイソシアネート化合物があげられる。

30

【0024】

これらの硬化剤の使用量は、その目的、硬化温度、硬化時間によって異なるが、通常、メラミン化合物は、ポリオール成分〔前記（A）成分に前記（B）成分を付加して得られる本発明のポリオール樹脂組成物および他のポリオール化合物〕100重量部に対し、1～50重量部、好ましくは5～20重量部の範囲で使用され、（ブロック）ポリイソシアネート化合物は、ポリオール成分〔同上〕の1水酸基当量に対し、イソシアネート当量が0.1～1.5、好ましくは0.5～1.2の範囲で使用される。これらの硬化剤を上記範囲の下限よりも少なく用いたときには、硬化が不十分で、密着性、防食性などが低下し、上記範囲の上限よりも多く用いたときには、架橋が進み過ぎて十分な可撓性が得られないおそれがあるため好ましくない。

40

【0025】

また、本発明のポリオール樹脂組成物を塗料、接着剤などとして用いる場合には、ポリオール樹脂組成物および硬化剤を溶解するために溶剤が配合することもでき、これら溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチル、2-エトキシエチルアセテート等のエステル系；ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコ

50

ールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエーテル系；キシレン、トルエン、ミネラルスピリット、スワゾール#310（コスモ松山石油（株））、ソルベッソ#100（エクソン化学（株））等の炭化水素系；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、テルペン類などなどの溶媒があげられる。

【0026】

また、本発明のポリオール樹脂組成物には、必要に応じて、ジオクチルフタレート等の可塑剤、非反応性の希釈剤、ガラス繊維、炭素繊維、セルロース、ケイ砂、セメント、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、ベントナイト、タルク、シリカ、微粉末シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、歴青物質などの充填剤もしくは顔料、増粘剤、チキソトロピック剤、難燃剤、消泡剤等の常用の添加物を含有してもよく、さらに、キシレン樹脂、石油樹脂、ロジン、テルペン樹脂等の粘着性の樹脂類を併用することもできる。

10

【0027】

本発明のポリオール樹脂組成物を使用して、塗料を調製する方法としては、常法に従い、ポリオール樹脂組成物にフィラー等の所望の添加物を加え、ガラスビーズを入れて所定時間振とう機等で混練りする方法があげられる。得られた塗料は、硬化剤を混合したあと、バーコーター等を用いて所定の膜厚で塗布し、乾燥硬化させることによって塗膜を形成させることができる。

【0028】

本発明のポリオール樹脂組成物は、例えば、コンクリート、セメントモルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料あるいは接着剤；包装用粘着テープ、粘着ラベル、冷凍食品ラベル、リームバブルラベル、POSラベル、粘着壁紙、粘着床剤の粘着剤；アート紙、コート紙、軽量コート紙、キャストコート紙、塗工板紙、カーボンレス複写機、含浸紙等の加工紙；天然繊維、合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の収束剤、ほつれ防止剤、加工剤等の繊維処理剤；シーリング材、セメント混和剤、防水材等の建築材料などの広範な用途に使用することができ、特に金属被覆用塗料として用いることが好ましい。

20

【0029】

本発明のポリオール樹脂組成物を塗料として用いる場合には、適当な方法により基材に塗布することができ、例えば、ハケ塗り、ローラーコート、スプレーコート、グラビアコート、リバースロールコート、エアナイフコート、バーコート、カーテンロールコート、ディップコート、ロッドコート、ドクタープレートコート等の方法により塗布することができる。

30

【0030】

また、本発明のポリオール樹脂組成物を金属被覆用塗料として用いる場合の金属基材としては、例えば、アルミニウム、チタン、ステンレス、軟鋼、めっき鋼などがあげられ、これらは、アセトン、アルコール等の有機溶剤での脱脂、ブラスト処理、アルカリ洗浄、リン酸塩処理、クロメート処理、フッ化塩処理等の各種表面処理を施すこともできる。

【0031】

上記金属基材に本発明のポリオール樹脂組成物を塗布して得られる被覆金属板は、建築用の内・外装材、冷蔵庫、洗濯機、電気ストーブなどの家電製品、自動販売機、事務機器、食品陳列ケースなどを含む什器類などの金属製品に使用することができる。

40

【0032】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

実施例1

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジジンEP-4100（旭電化工業（株）製；ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ当量1

50

90) 100 g、YP-90LL (ヤスハラケミカル (株) 製; テルペンフェノール化合物、平均分子量 266、フェノール性水酸基当量 330) 100 g およびジメチルベンジルアミン 0.4 g を仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、4時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂 (エポキシ当量 900) を得た。

【0034】

さらに、YP-90LL 80 g およびジメチルベンジルアミン 0.2 g を添加し、130℃で2時間反応させて樹脂中のエポキシ基の大部分を反応させ、次いでモノ/ジ混合 (4-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル) リン酸 (P-OH当量 96) 8.7 g を系内を60~70℃に保ち30分滴下し、さらに80~90℃として1時間反応させてポリオール樹脂 (アルコール性水酸基当量 520) を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-1 (3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸とより得られるポリエステルポリオール、水酸基当量 250) 280 g およびアデカポリエーテル P-400 (旭電化工業 (株) 製; ポリプロピレングリコール、水酸基当量 211) 560 g を加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物 (アルコール性水酸基当量 270) を得た。

10

【0035】

実施例 2

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジン EP-4000 (旭電化工業 (株) 製; ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物のジグリシジルエーテルエポキシ当量 325) 100 g、YP-90LL 100 g およびジメチルベンジルアミン 0.4 g を仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、5時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂 (エポキシ当量 1900) を得た。

20

【0036】

さらに、YP-90LL 35 g およびジメチルベンジルアミン 0.2 g を添加し、130℃で2時間反応させて樹脂中のエポキシ基の大部分を反応させ、次いでモノ/ジ混合 (4-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル) リン酸 (P-OH当量 96) 7.3 g を系内を60~70℃に保ち30分滴下し、さらに80~90℃として1時間反応させてポリオール樹脂 (アルコール性水酸基当量 600) を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-1 240 g およびアデカポリエーテル P-400 480 g を加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物 (アルコール性水酸基当量 270) を得た。

30

【0037】

実施例 3

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジン EP-4000 100 g、YP-90L (ヤスハラケミカル (株) 製; テルペンフェノール化合物、平均分子量 324、フェノール性水酸基当量 235) 100 g およびジメチルベンジルアミン 0.3 g を仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、5時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂 (エポキシ当量 1400) を得た。

【0038】

さらに、YP-90LL 30 g およびジメチルベンジルアミン 0.2 g を添加し、130℃で2時間反応させて樹脂中のエポキシ基の大部分を反応させ、次いでモノ/ジ混合 (4-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル) リン酸 (P-OH当量 96) 6.2 g を系内を60~70℃に保ち30分滴下し、さらに80~90℃として1時間反応させてポリオール樹脂 (アルコール性水酸基当量 580) を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-1 200 g およびアデカポリエーテル P-400 400 g を加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物 (アルコール性水酸基当量 280) を得た。

40

【0039】

実施例 4

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジン EP-4100 100 g、YP-90LL 100 g およびジメチルベンジルアミン 0.3 g を仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、4時間反応させ、さらにビスフェノール A 2

50

0 g およびジメチルベンジルアミン 0.2 g を添加し、130℃で3時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂（エポキシ当量3000）を得た。

【0040】

さらに、YP-90LL 35 g およびジメチルベンジルアミン 0.2 g を添加し、130℃で2時間反応させて樹脂中のエポキシ基の大部分を反応させ、次いでモノ／ジ混合（4-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル）リン酸（P-OH当量96）6.2 g を系内を60～70℃に保ち30分滴下し、さらに80～90℃として1時間反応させてポリオール樹脂（アルコール性水酸基当量470）を得た。さらに、希釈併用剤として、ソバモール#1005（バイエル社製；ダイマー酸含有ポリエステルポリオール、水酸基価120）280 g およびアデカポリエーテルP-400 560 g を加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物（アルコール性水酸基当量200）を得た。

10

【0041】

実施例5

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジンEP-4100 100 g、YP-90L 100 g およびジメチルベンジルアミン 0.3 g を仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、5時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂（エポキシ当量1400）を得た。

【0042】

さらに、ジエタノールアミン 10.5 g を添加し、130℃で2時間反応させて樹脂中のエポキシ基の大部分を反応させ、次いでモノ／ジ混合（4-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル）リン酸（P-OH当量96）6.5 g を系内を60～70℃に保ち30分滴下し、さらに80～90℃として1時間反応させてポリオール樹脂（アルコール性水酸基当量290）を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-2（1,6-ヘキサジオール、アジピン酸およびイソフタル酸より得られるポリエステルポリオール、水酸基当量375）220 g およびアデカポリエーテルP-400 440 g を加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物（アルコール性水酸基当量260）を得た。

20

【0043】

実施例6

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジンEP-4000 100 g、YP-90L 100 g およびジメチルベンジルアミン 0.3 g を仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、5時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂（エポキシ当量1400）を得た。

30

【0044】

さらに、ジエタノールアミン 10.5 g を添加し、130℃で2時間反応させて樹脂中のエポキシ基の大部分を反応させ、次いでモノ／ジ混合（4-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル）リン酸（P-OH当量96）6.6 g を系内を60～70℃に保ち30分滴下し、さらに80～90℃として1時間反応させてポリオール樹脂（アルコール性水酸基当量360）を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-2 220 g およびアデカポリエーテルP-400 440 g を加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物（アルコール性水酸基当量280）を得た。

40

【0045】

比較例1

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジンEP-4100 100 g、ビスフェノールA 57 g およびジメチルベンジルアミン 0.5 g を仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、4時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂（エポキシ当量1500）を得た。

【0046】

さらに、ジエタノールアミン 9.5 g を添加し、80～90℃として2時間熟成させてポリオール樹脂（アルコール性水酸基当量300）を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-2 170 g およびアデカポリエーテルP-400 340 g を加え、系内を

50

均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物（アルコール性水酸基当量270）を得た。

【0047】

比較例2

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジンEP-4100 100g、YP-90LL 100gおよびジメチルベンジルアミン0.4gを仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、4時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂（エポキシ当量900）を得た。

【0048】

さらに、YP-90LL 80gおよびジメチルベンジルアミン0.2gを添加し、130℃で3時間反応させてポリオール樹脂（アルコール性水酸基当量500）を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-1 280gおよびアデカポリエーテルP-400 560gを加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物（アルコール性水酸基当量270）を得た。

【0049】

比較例3

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジンEP-4000 220g、ビスフェノールA 57gおよびジメチルベンジルアミン0.5gを仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、4時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂（エポキシ当量1500）を得た。

【0050】

さらに、ジエタノールアミン9.5gを添加し、80～90℃として2時間反応させ、次いでモノ／ジ混合（4-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル）リン酸（P-OH当量96）18.5gを添加しさらに80～90℃で2時間反応させてポリオール樹脂（アルコール性水酸基当量340）を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-2 300gおよびアデカポリエーテルP-400 600gを加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物（アルコール性水酸基当量270）を得た。

【0051】

比較例4

窒素導入管、冷却管、温度計、攪拌機を備えつけたフラスコ中に、アデカレジンEP-4100 100g、YP-90LL 100gおよびジメチルベンジルアミン0.3gを仕込み、130℃まで系内を昇温させた後、5時間反応させ、黄色常温固形エポキシ樹脂（エポキシ当量1400）を得た。

【0052】

さらに、ジエタノールアミン10.5gを添加し80～90℃として2時間反応させてポリオール樹脂（アルコール性水酸基当量280）を得た。さらに、希釈併用剤として、ポリオール-2 油220gおよびアデカポリエーテルP-400 440gを加え、系内を均一にし、黄色常温液状のポリオール樹脂組成物（アルコール性水酸基当量260）を得た。

【0053】

使用例1

上記実施例1～6および比較例1～4で得られたポリオール樹脂組成物を用い、下記配合に従って、ガラスビーズを用い、振とう機で2時間混練して白色塗料を調製した。

【0054】

（配合）	重量部
ポリオール樹脂組成物	20
二酸化チタン	20
ベントナイト	1

【0055】

得られた白色塗料に、硬化剤としてトリメチロールプロパンのコロネートL（日本ポリウ

10

20

30

40

50

レタン（株）製；トリレンジイソシアネート 1：3 付加物、NCO 含有量 13.3%、固形分 75%）を、ポリオール樹脂組成物の水酸基／硬化剤の NCO = 1 / 0.8 当量比となるように配合し、塗料組成物とした。

【0056】

次いで、得られた塗料組成物を 070 バークーターを用いて軟鋼板（SPCC-B）上に膜厚 30～50 μ となるように塗布し、25℃で7日間放置して乾燥硬化させた。得られた塗膜試験片の特性を下記評価方法に従って評価した。その結果を下記〔表1〕に示す。尚、二酸化チタンおよびベントナイトを配合する前のポリオール樹脂組成物のクリアワニス粘度（p/25℃）も併せて下記〔表1〕に示す。

【0057】

〔各性能の評価方法〕

▲1▼エリクセン；エリクセン試験器を用い、φ20mm，8mmの条件で行った。

▲2▼耐アルカリ性試験；JIS K 5400Nに基づく24時間後の評価。

▲3▼耐食性試験；JIS K-5400に基づき、塗膜試験片を500時間SSTにかけて行った。評価はクロスカット部について行い、判定基準は次の通りである。

○；さび、ふくれ0.5mm以下

△；さび、ふくれ0.5～2mm

×；さび、ふくれ2mm以上

▲4▼亜鉛密着性；JIS H 4000に規定された溶融亜鉛メッキ鋼板を用いる他は同じようにして塗膜試験片を作成し、塗膜にクロスカットを入れてテープ剥離試験を行ないテープの剥離試験を行ない、下記基準に従い塗膜のはがれ状態を評価した。

○；はがれなし

△；一部はがれが見られる

×；全面はがれる

【0058】

【表1】

試 験 項 目	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
クリアワニス粘度 p/25℃	20	13	30	40	30	40	80	20	60	60
エリクセン	○	○	○	△	○	△	×	○	×	×
耐アルカリ性	○	○	△	○	△	○	×	△	×	×
耐食性	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△
亜鉛密着性	○	○	○	○	○	○	×	×	△	×

【0059】

上記の実施例から明らかなように、ポリエポキシ化合物に、テルペン骨格含有フェノール化合物およびリン酸化合物を含有する活性水素含有化合物を付加して得られる本発明のポリオール樹脂組成物（実施例1～6）を塗料とした場合に、低粘度で作業性に富み、密着性、耐食性などの物性に優れた塗膜を得ることができる。

【0060】

これに対し、テルペン骨格含有フェノール化合物およびリン酸化合物を用いない場合（比較例1）では、高粘度で作業性に劣り、得られた塗膜物性も満足できるものではなく、これはリン酸化合物を使用しても（比較例3）改善されることはなく、テルペン骨格含有フ

ェノール化合物を用いてもリン酸化合物を用いない場合（比較例 2、4）には低粘度で作業性は改善されるものの、密着性、耐食性などの塗膜物性は全く不十分である。

【0061】

【発明の効果】

本発明のポリオール樹脂組成物は、安全性の高い高沸点・低刺激性の溶剤に可溶で、かつ、硬化性、耐食性、耐溶剤性等に優れ、各種塗料、接着剤、封止材等の用途に有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-045870 (JP, A)
特開平08-134175 (JP, A)
特開平08-034830 (JP, A)
特開昭59-056459 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59/00- 59/72
C08G 65/00- 67/04
C08L 63/00- 63/10