

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2013/089149 A 1

(43) 国際公開日

2013年6月20日 (20.06.2013)

W I P O | P C T

- (51) 国際特許分類 : C08L 61/28 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号 : PCT/JP2012/082238
 - (22) 国際出願日 : 2012年12月12日 (12.12.2012)
 - (25) 国際出願の言語 : 日本語
 - (26) 国際公開の言語 : 日本語
 - (30) 優先権一丁 : 特願 2011-276112 2011年12月16日 (16.12.2011) JP
 - (71) 出願人 : 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).
 - (72) 発明者 : 平川 貴文 (HIRAKAWA, Takafumi); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 赤尾 菊隆 (AKAO, Kiyotaka); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 金子 幸夫 (KANEKO, Yukio); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yaipaguchi (JP). 高澤 亮一 (AKAZAWA, Ryouichi); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
 - (74) 代理人 : 特許業務法人 津国、外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3-7-1 霞が関東急ビル Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/089149 A1

(54) Title: AMINO RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称 : アミノ樹脂組成物及びそれから得られる硬化物

(57) Abstract: To provide a material capable of forming a transparent cured product which exhibits excellent transparency, strength, and flexibility, and which does not discolor or become colored even after being subjected to a high-temperature heating treatment. An amino resin composition containing: an amino resin (A) having a free hydroxyl group and alkoxy group; and a polyol compound (B).

(57) 要約 : 透明性及び強度に優れ、かつ可とう性を有し、高温加熱処理後も着色・変色が少なく透明である硬化物を形成することが可能な材料を提供すること。(A) 遊離のヒドロキシル基及びアルコキシル基を有するアミノ樹脂と、(B) ポリオール化合物とを含むアミノ樹脂組成物。

明 細 書

発明の名称 : アミノ樹脂組成物及びそれから得られる硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、特定のアミノ樹脂及びポリオール化合物を含むアミノ樹脂組成物及びこの組成物から得られる硬化物に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂などは、その絶縁特性から広く絶縁体として使用されている。

[0003] また、例えばエポキシ樹脂、アクリル樹脂やポリイミド樹脂のように、絶縁体として機能し、かつ接着剤（粘着剤）としての機能を果たすような樹脂もある。

[0004] これらは天然ゴムなどの天然の絶縁体、ポリ塩化ビニルやポリエチレンなどに比べて耐熱性に優れている。そのためこれらの樹脂は、その製造工程において高温（200℃程度）にさらされる種々の電子機器における絶縁体の構成材料として広く使用されている。

[0005] しかしながら、これらの樹脂は、まだ耐熱性が不十分であるか、または樹脂自体の製造工程における不可避免的な種々の不純物を含んでいるために、高温にさらされることによって、樹脂や前記不純物が分解し、絶縁体が着色ないし変色してしまうという問題がある。また、そもそもの透明性が不十分な樹脂も存在する。

[0006] このような樹脂を着色しようとする、加熱による意図しない着色・変色が起こるために、その着色の種類は、黒色などの暗色系の色に限定される傾向がある。

[0007] ところで、特許文献1には、エーテル化メチロールメラミンと1分子中に2個以上のヒドロキシル基を有するポリオールとから得られる熱硬化型メラミン樹脂を、レンズ基材の表面に形成するプライマー層の材料として用いることが記載されている。前記プライマー層上にハードコート層を形成し、1

00℃程度の穏やかな加熱をしたところ、微黄色程度の着色もなく、無色透明性を有するものであった旨が記載されている。

[0008] 特許文献2には、ポリカーボネートジオールと1,6-ヘキサジオールを含むヒドロキシ化合物と脂肪族カルボン酸とから得られるアルキド樹脂と、アミノ樹脂とが共縮合してなるアミノアルキド樹脂、並びにそれから得られる、ノンスリップ性に優れた硬化塗膜が記載されている。また、前記アミノ樹脂の数平均分子量は、1200～5000である旨記載されている。

[0009] 特許文献3には、ポリカーボネートジオール変性したアミノ樹脂とポリエステル樹脂又はアクリル樹脂とを含む塗料組成物が記載され、当該組成物から、可とう性を損なわず、耐汚染性及び硬度に優れた塗膜を形成することができる旨記載されている。

[0010] しかしながら、これらのいずれの文献も、樹脂材料を200℃にも達するような高温で加熱したときの色の変化に関しては何ら検討しておらず、それに関する記載もない。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1 :特開平6-186402号公報
特許文献2 :特開平9-157369号公報
特許文献3 :特開平6-313149号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

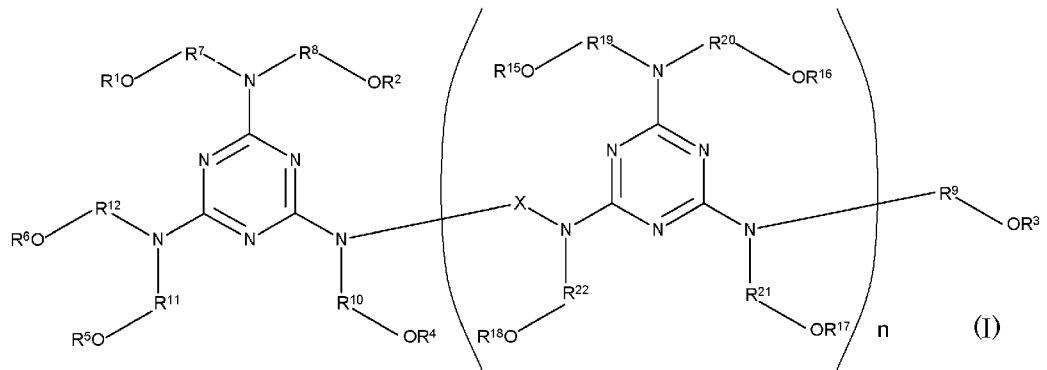
[0012] 本発明は、透明性優れ、高温加熱処理後も着色・変色が少なく透明である硬化物を形成することが可能な材料を提供することを目的とする。本発明により形成される硬化物は、好ましくは、強度に優れ、かつ可とう性を有するものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、以下の各項の発明に関する。

- [0014] 本発明 (1) は、(A) 遊離のヒドロキシル基及びアルコキシル基を有するアミノ樹脂と、(B) ポリオール化合物とを含むアミノ樹脂組成物に関する。
- [0015] 本発明 (2) は、前記アミノ樹脂 (A) が、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量が2000以下のエーテル変性メラミン樹脂である、本発明 (1) に記載のアミノ樹脂組成物に関する。
- [0016] 本発明 (3) は、前記ポリオール化合物 (B) が、ポリカーボネートポリオールである、本発明 (1) 又は (2) に記載のアミノ樹脂組成物に関する。
- [0017] 本発明 (4) は、前記ポリカーボネートポリオールが、ポリオールモノマーと、炭酸エステル化合物又はホスゲンとを反応させて得られる、本発明 (3) に記載のアミノ樹脂組成物に関する。
- [0018] 本発明 (5) は、前記ポリオールモノマーが、脂環構造を有するポリオールモノマー及び/又は脂肪族ポリオールモノマーである、本発明 (4) に記載のアミノ樹脂組成物に関する。
- [0019] 本発明 (6) は、前記ポリカーボネートポリオールにおいて、前記脂環構造を有するポリオールモノマー及び脂肪族ポリオールモノマーの割合 (脂環構造を有するポリオールモノマー/脂肪族ポリオールモノマー) が、モル比で100/0~0/100である、本発明 (5) に記載のアミノ樹脂組成物に関する。
- [0020] 本発明 (7) は、さらに酸触媒 (C) を含む、本発明 (1) ~ (6) のいずれかに記載のアミノ樹脂組成物。
- [0021] 本発明 (8) は、前記アミノ樹脂 (A) が、下記一般式 (1) で表わされるエーテル化アルキロールメラミン樹脂である、本発明 (1) ~ (7) のいずれかに記載のアミノ樹脂組成物に関する。

[化 1]



式 (I) において、 X は $R^{13}-O-R^{14}$ —又は R^{14} —であり、 $R_1 \sim R_6$ 及び $R_{15} \sim R_{18}$ はそれぞれ同一又は異なってもよく、水素又は置換されていてもよい炭素数 1~6 のアルキル基を表し、 $R_i \sim R_6$ 及び $R_{i5} \sim R_{18}$ のうち少なくとも 1 個は水素であるが、全てが同時に水素であることはなく、

$R_7 \sim R_{14}$ 及び $R_{19} \sim R_{22}$ はそれぞれ同一又は異なってもよく、置換されていてもよい炭素数 1~6 のアルキレン基であり、

n は 0~5 の数であり、 R^{13} 、 R^{14} 及び $R_{19} \sim R_{22}$ 、並びに $R_{15} \sim R_{18}$ が複数存在する場合、それらは、それぞれ同一又は異なってもよい。

[0022] 本発明 (9) は、前記一般式 (I) において、 $R_7 \sim R_{14}$ 及び $R_{19} \sim R_{22}$ がメチレン基である、本発明 (8) に記載のアミノ樹脂組成物に関する。

[0023] 本発明 (10) は、前記脂環構造を有するポリオールモノマーが、シクロヘキサジメタノールである、本発明 (5) ~ (9) のいずれかに記載のアミノ樹脂組成物。

[0024] 本発明 (11) は、前記アミノ樹脂組成物における前記アミノ樹脂 (A) 及びポリオール化合物 (B) の重量比 (アミノ樹脂 (A) / ポリオール化合物 (B)) が、80/20~20/80である、本発明 (1) ~ (10) のいずれかに記載のアミノ樹脂組成物に関する。

[0025] 本発明 (12) は、前記酸触媒 (C) がジメチロールプタン酸又はジメチロールプロピオン酸であり、前記アミノ樹脂組成物における固形分 100 重量部に対して、0.1~5 重量部の割合で含有されている、本発明 (7) ~

(11) のいずれかに記載のアミノ樹脂組成物に関する。

[0026] 本発明(13)は、本発明(1)～(12)のいずれかに記載のアミノ樹脂組成物を加熱して得られる硬化物に関する。

[0027] 本発明(14)は、本発明(1)～(12)のいずれかに記載のアミノ樹脂組成物を加熱して得られるフィルムに関する。

[0028] 本発明(15)は、本発明(1)～(12)のいずれかに記載のアミノ樹脂組成物を加熱して得られる絶縁体に関する。

発明の効果

[0029] 本発明のアミノ樹脂組成物を加熱して得られた硬化物は、透明性に優れ、高温加熱後も着色・変色が少なく、透明性を維持することができる。また、本発明のアミノ樹脂組成物によれば、強度に優れ、可とう性を有する硬化物を形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明のアミノ樹脂組成物(以下単に「本発明の組成物」ともいう)の構成要素及び当該アミノ樹脂組成物から得られる硬化物について順に説明する。

[0031] [アミノ樹脂組成物]

<(A)遊離のヒドロキシル基及びアルコキシル基を有するアミノ樹脂>

本発明のアミノ樹脂組成物の構成成分であるアミノ樹脂(A)は、遊離のヒドロキシル基及びアルコキシル基を有している。前記アミノ樹脂(A)は、1種単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] 前記ヒドロキシル基及びアルコキシル基のうち、アルコキシル基は反応性に優れ、加熱により後述するポリオール化合物(B)と架橋反応を起こして硬化する。

[0033] 一方遊離のヒドロキシル基はポリオール化合物(B)との架橋反応には関与しない。このように、アミノ樹脂(A)において遊離のヒドロキシル基が存在することによって、アミノ樹脂1分子あたりの架橋点の量が適切に制御される。本発明により形成される硬化物は、好ましくは、強度に優れ、かつ

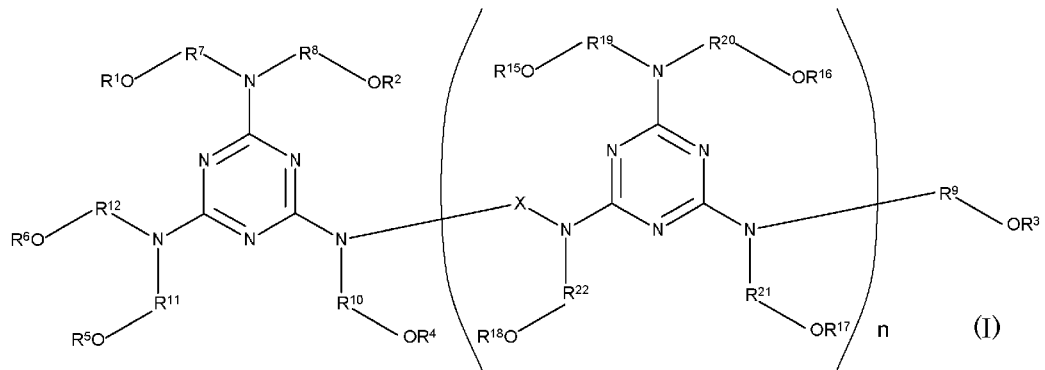
可とう性を有するものである。

[0034] このような観点から、アミノ樹脂 (A) におけるアルコキシル基の、ヒドロキシル基及びアルコキシル基の合計に対する割合 (アルコキシル基 / (ヒドロキシル基 + アルコキシル基)) は、数の比で好ましくは 97 / 100 ~ 7 / 100、より好ましくは 62 / 100 ~ 23 / 100 である。

[0035] このような条件を満たす好ましいアミノ樹脂 (A) として、GPCで測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量が 2000 以下、好ましくは 200 ~ 1500 の、遊離のヒドロキシル基を有するエーテル変性メラミン樹脂が挙げられる。このように数平均分子量が一定以下のアミノ樹脂 (A) は、架橋点の数が限られるため、架橋度が高くなりやすく、可撓性を有する硬化物を得ることができる。

[0036] 以上説明した好ましいアミノ樹脂 (A) の例としては、下記一般式 (I) で表わされるエーテル化アルキロールメラミン樹脂が挙げられる。

[化2]



[0037] 式 (I) において、—X—は $\text{—R}^{13}\text{—O—R}^{14}\text{—}$ 又は $\text{—R}^{14}\text{—}$ である。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 及び $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ はそれぞれ同一又は異なっていてもよく、水素又は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 及び $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ のうち少なくとも 1 個は水素であるが、全てが同時に水素であることはない。

[0038] 前記アルキル基は分岐を有していてもよい。このようなアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基及びヘキシル基が挙げられ、これらの中で

もメチル基、エチル基、 n - プチル基及びイソプチル基が好ましい。

[0039] また、前記アルキル基における置換基の例としては、ハロゲン原子及びヒドロキシル基を挙げることができる。

[0040] 次に、上記一般式 (I) において、 $R^7 \sim R^{14}$ 及び $R^{19} \sim R^{22}$ はそれぞれ同一又は異なってもよく、置換されていてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基である。当該アルキレン基は、分岐を有していてもよい。

[0041] 前記アルキレン基における置換基の例としては、ハロゲン原子及びヒドロキシル基を挙げることができる。

[0042] $R^7 \sim R^{12}$ 及び $R^{19} \sim R^{22}$ は架橋点の位置を調整するスペーサーとしての機能も果たすが、そのような観点、またアミノ樹脂 (A) の製造原料の入手の容易性の観点からは、これらは炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であることが好ましく、メチレン基であることがより好ましい。

[0043] また、 R^{14} 、あるいは R^{13} 、 R^{14} 及び酸素原子で構成される X は、前記一般式 (I) において n が 1 以上である場合にメラミン骨格を連結する役割を果たし、 $-X-$ が $-R^{13}-O-R^{14}-$ である場合には、 $-R^{13}$ が隣接するメラミン骨格の窒素原子に結合している。 R^{13} 及び R^{14} として好ましい基は、 $R^7 \sim R^{12}$ 及び $R^{19} \sim R^{22}$ における好ましい基と同様である。

[0044] さらに、前記一般式 (I) において n は 0 ~ 5 の数であり、例えば、 n が 0 ~ 5 の整数である各樹脂の混合物を使用することができ、入手容易性から n が 0 ~ 3 の整数である各樹脂の混合物が好ましい。ここで、X、 $R^1 \sim R^6$ 及び $R^{15} \sim R^{18}$ 、 R^{13} 、 R^{14} は、上記と同義であるが、 R^{13} 、 R^{14} 及び $R^{19} \sim R^{22}$ 、並びに $R^{15} \sim R^{18}$ が複数存在する場合、それらは、それぞれ同一又は異なってもよい。

[0045] 以上説明したアミノ樹脂 (A) は、典型的には、メラミンやメラミン樹脂などのトリアジン骨格及び遊離のアミノ基を有する化合物に、適宜のアルデヒド化合物を反応させ (反応させるアルデヒド化合物により、一般式 (I) における $R^7 \sim R^{12}$ 及び $R^{19} \sim R^{22}$ を変更することができる)、得られたアルキロール化合物をアルコール化合物と反応させて (反応させるアルコール

化合物により、一般式 (I) における $R^1 \sim R^6$ 及び $R^{15} \sim R^{18}$ を変更することができる)、ヒドロキシル基の一部をアルコキシル化することによって、得ることができる。

[0046] 前記アルキロール化合物中のヒドロキシル基の一部をアルコキシル化するためには、前記アルコール化合物の使用量を適切に調節すればよく、そのような方法は当業者に公知である。

[0047] 前記アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド及び n -ブチルアルデヒドなどが挙げられ、これらの中でも、反応性等の点からホルムアルデヒドが好ましい。

[0048] 前記アルコール化合物としては、炭素数 1~6 のアルコールが挙げられ、これらの中でも炭素数 1~4 のアルコール化合物が好ましく、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール及び n -ブチルアルコールが特に好ましい。

[0049] これらのアルデヒド化合物、アルコール化合物を反応させる際の反応条件(温度、圧力、時間、触媒等)としては、公知の条件を採用することができる。

[0050] なお、一般式 (I) における X は、メラミン樹脂を合成する際に使用されるアルデヒド化合物の種類によって変更可能である。

[0051] 例えば以上説明した方法により得られるアミノ樹脂 (A) は、メラミンが出発化合物の場合であっても、トリアジン骨格を 2 つ有するダイマー成分、あるいは 1 分子中にトリアジン骨格を 3 つ以上有するオリゴマー成分など、種々の副産物成分を含んでいることがある。

[0052] またメラミン樹脂が出発化合物の場合にも、メラミン樹脂の市販品は、主成分のほかに、重合度の異なる種々の化合物を含んでいるので、それから得られるアミノ樹脂 (A) もまた、重合度の異なる種々の化合物を含んでいることがある。

[0053] 本発明に使用されるアミノ樹脂 (A) は市販品としても入手でき、その例としてはユーバン 2020、2061、122、22R、28-60、20

21、20HS、20SE60、21R、125、128、62E、60R
(三井化学(株)製)、ニカラックMS-11、MS_001、MX-750、MX-706、MX-410、MX-750LM((株)三和ケミカル製)、サイメル370N、サイメル327、サイメル211、サイメル202(日本サイテックインダストリーズ社製)が挙げられる。

[0054] これらも前記の副産物成分を含んでいる場合があり、またアミノ樹脂及び副産物成分のほかに、溶媒等を含んでいる製品もある。

[0055] 以上説明したとおり、本発明において用いられるアミノ樹脂(A)は、遊離のヒドロキシル基及びアルコキシル基を有し、これにより適切な架橋度を達成して強度及び可とう性に優れた硬化物を与えることができ、このように架橋点を一定量に抑えると、硬化速度が速く、硬化時間を短縮することもでき、好ましい。

[0056] <(B)ポリオール化合物>

本発明のアミノ樹脂組成物は、ポリオール化合物(B)を含む。ポリオール化合物(B)のヒドロキシル基が、加熱により上記アミノ樹脂(A)のアルコキシル基と架橋反応を起こし、硬化物を形成する。前記ポリオール化合物(B)は、1種単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] ポリオール化合物(B)としては、ヒドロキシル基を複数有する限り特に限定されないが、その例として低分子量ポリオール及び高分子量ポリオールが挙げられる。

[0058] 前記低分子量ポリオールの数平均分子量は、60以上400未満であることができ、前記高分子量ポリオールの数平均分子量は、400以上8000未満であることができる。

[0059] なお、本明細書において、ポリオール化合物(B)の数平均分子量は、いずれもJIS K 1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

[0060] 前記低分子量ポリオール及び高分子量ポリオールの中でも、製造の容易性からは、低分子量ジオール及び高分子量ジオールが好ましい。

[0061] (低分子量ポリオール)

前記低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコール等の炭素数2~9の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン及び2,7-ノルボルナンジオール等の炭素数6~12の脂環式構造を有するジオール；テトラヒドロフランジメタノール及び2,5-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4-ジオキサンを挙げることができる。

[0062] (高分子量ポリオール)

アミノ樹脂(A)と架橋反応を起こし、強度及び耐熱性に優れた硬化物を形成する観点からは、ポリオール化合物(B)としては、上記高分子量ポリオールが好ましい。

[0063] 高分子量ポリオールとしては、例えばポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールを用いることができる。本発明の組成物から得られる硬化物の耐熱性の点から、ポリカーボネートポリオールが好ましい。

[0064] 前記ポリカーボネートポリオールは、1種以上のポリオールモノマーと、炭酸エステル化合物やホスゲンとを反応させることにより得られる。製造が容易な点及び末端塩素化物の副生がない点から、炭酸エステル化合物を使用することが好ましい。

[0065] 前記ポリオールモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、脂肪族ポリオールモノマー、脂環構造を有するポリオールモノマー、芳香族ポリオール

ールモノマー、ポリエステルポリオールモノマー及びポリエーテルポリオールモノマーが挙げられる。

[0066] 前記脂肪族ポリオールモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール及び1,9-ノナンジオール等の直鎖状脂肪族ジオール；2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール及び2-メチル-1,9-ノナンジオール等の分岐鎖状脂肪族ジオール；及び1,1,1-トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の3官能以上の多価アルコールを使用することができる。

[0067] 前記脂環構造を有するポリオールモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、1,4-シクロヘキサジメタノール及び1,3-シクロヘキサジメタノール等のシクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロペンタンジオール、1,4-シクロヘプタンジオール、2,5-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4-ジオキサン、2,7-ノルボルナンジオール、テトラヒドロフランジメタノール並びに1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサン等の主鎖に脂環式構造を有するジオールが挙げられる。これらの中でも、本発明の組成物を硬化させて得られる硬化物に良好な可とう性を付与する観点から、シクロヘキサジメタノールが好ましい。

[0068] 前記芳香族ポリオールモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、1,4-ベンゼンジメタノール、1,3-ベンゼンジメタノール、1,2-ベンゼンジメタノール、4,4'-ナフタレンジメタノール及び3,4'-ナフタレンジメタノールが挙げられる。

[0069] 前記ポリエステルポリオールモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、6-ヒドロキシカプロン酸とヘキサンジオールとのポリエステルジオール等のヒドロキシカルボン酸とジオールとのポリエステルジオール、及び

、アジピン酸とヘキサジオールとのポリエステルジオール等のジカルボン酸とジオールとのポリエステルジオールが挙げられる。

[0070] 前記ポリエーテルポリオールモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールが挙げられる。

[0071] 以上説明した、ポリカーボネートポリオールの製造に使用されるポリオールモノマーについて、本発明の組成物から得られる硬化物を絶縁体用途に使用する場合には、芳香族ポリオールモノマーは使用しないことが好ましい。

[0072] さらに前記硬化物において、高い強度及び耐熱性を達成する観点からは、脂環構造を有するポリオールモノマーを使用することが好ましく、前記硬化物において優れた可とう性をも同時に達成するためには、さらに脂肪族ポリオールモノマーを使用することが好ましい。

[0073] この脂環構造を有するポリオールモノマー及び/又は脂肪族ポリオールモノマーを使用する場合においては、それらのポリカーボネートポリオールにおける割合（脂環構造を有するポリオールモノマー/脂肪族ポリオールモノマー）は、モル比で100/0～0/100であることが好ましく、80/20～20/80であることがより好ましい。

[0074] この割合は、ポリオール化合物（B）として1種類のポリカーボネートポリオールを使用し、そのポリカーボネートポリオール分子における各モノマーの割合として達成してもよいし、複数種類のポリカーボネートポリオールを使用し、その複数種類のポリカーボネートポリオール全体において使用されている脂環構造を有するポリオールモノマーと脂肪族ポリオールモノマーとの割合として達成してもよい。

[0075] 後者の例としては、ポリオールモノマーとして脂環構造を有するポリオールモノマーを使用したポリカーボネートポリオールXと、Xと分子量がほぼ同一である、ポリオールモノマーとして脂肪族ポリオールモノマーを使用したポリカーボネートポリオールYを、上記のモル比率で本発明の組成物に含有させることが挙げられる。

- [0076] このような割合は、ポリカーボネートポリオール¹の製造に使用するポリオールモノマーの仕込み量や、本発明の組成物に使用されるポリカーボネートポリオール¹の種類、配合量を調節することによって、任意の値に調節することができる。
- [0077] また、これらのポリオールモノマーと反応する上記炭酸エステル化合物としては、特に制限されないが、例えば、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等の脂肪族炭酸エステル化合物、ジフェニルカーボネート等の芳香族炭酸エステル化合物、並びにエチレンカーボネート等の環状炭酸エステル化合物が挙げられる。前述のように、本発明の組成物から得られる硬化物を絶縁体用途に使用する場合には、前記芳香族炭酸エステル化合物は使用しないことが好ましい。
- [0078] 前記炭酸エステル化合物の他に、ポリカーボネートポリオール¹を生成することができるホスゲン等も使用できる。
- [0079] 以上説明した炭酸エステル化合物及びホスゲンの中でも、前記ポリカーボネートポリオール¹の製造のしやすさから、前記脂肪族炭酸エステル化合物が好ましく、ジメチルカーボネートが特に好ましい。
- [0080] 前記ポリオールモノマー及び炭酸エステル化合物からポリカーボネートポリオール¹を製造する方法としては、例えば、反応器中に炭酸エステル化合物と、この炭酸エステル化合物のモル数に対して過剰のモル数のポリオールモノマーとを加え、温度160～200℃、圧力50mmHg程度で5～6時間反応させた後、更に数mmHg以下の圧力において200～220℃で数時間反応させる方法が挙げられる。
- [0081] この反応においては、副生するアルコールを系外に抜き出しながら反応を実施することが好ましい。その際、炭酸エステル化合物が副生するアルコールと共沸することにより系外へ抜け出る場合には、過剰量の炭酸エステル化合物を反応系に加えてもよい。また、前記反応において、チタニウムテトラプトキシド等の触媒を使用してもよい。
- [0082] このような製造方法によつて製造することができるポリカーボネートポリ

オールは、アミノ樹脂 (A) との反応性の観点から、ヒドロキシル基を2つ有するポリカーボネートジオールであることが好ましい。この場合には、ポリオールモノマーとしてジオールモノマー (脂肪族ジオールモノマー、脂環構造を有するジオールモノマー、芳香族ジオールモノマー、ポリエステルジオールモノマー、ポリエーテルジオールモノマー等) を使用する。

[0083] 以上説明したポリカーボネートポリオール (好ましくはポリカーボネートジオール) の市販品としては、ETERNACOLL UM-90 (3/1) (数平均分子量は9000)、ETERNACOLL UM-90 (1/1) (数平均分子量は9000)、ETERNACOLL UM-90 (1/3) (数平均分子量は9000)、ETERNACOLL UC-100 (数平均分子量は10000)、ETERNACOLL UH-200 (数平均分子量は20000)、ETERNACOLL UH-100 (数平均分子量は10000)、ETERNACOLL PH-200 (数平均分子量は20000) 及びETERNACOLL PH-100 (数平均分子量は10000) (以上、いずれも宇部興産 (株) 製) が挙げられる。

[0084] これらにおいて、商品名の最後に示された分数は、これらのポリカーボネートジオールの製造に使用したジオールモノマーである1,4-シクロヘキサンジメタノール及び1,6-ヘキサジオールのモル比での割合 (1,4-シクロヘキサンジメタノール/1,6-ヘキサジオール) を表わす。

[0085] また、ETERNACOLL UC-100はその製造に使用されるジオールモノマーが1,4-シクロヘキサンジメタノールのみであり、ETERNACOLL UH-100及びETERNACOLL UH-200はその製造に使用されるジオールモノマーが1,6-ヘキサジオールのみであり、ETERNACOLL PH-100及びETERNACOLL PH-200はその製造に使用されるジオールモノマーが1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールである。

[0086] 次に、高分子量ポリオールの例として挙げたポリエステルポリオールとしては、特に制限されないが、具体的にはポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンイソフタレートアジペートジオール、ポリエチレンサクシネートジオール、ポリブチレンサクシネートジオール、ポリエチレン

セバケートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート)ジオール及び1,6-ヘキサジオールとダイマー酸との重縮合物等が挙げられる。

[0087] 同じく高分子量ポリオールの例として挙げたポリエーテルポリオールとしては、特に制限されないが、具体的に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、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、エチレンオキシドとブチレンオキシドとのランダム共重合体やブロック共重合体等が挙げられる。更に、エーテル結合とエステル結合とを有するポリエーテルポリエステルジオール等を用いてもよい。

[0088] < アミノ樹脂 (A) 及びポリオール化合物 (B) の配合割合 >

以上説明したアミノ樹脂 (A) とポリオール化合物 (B) との本発明のアミノ樹脂組成物における配合割合 (アミノ樹脂 (A) / ポリオール化合物 (B)) は、重量比で85/15~15/85とすることができ、好ましくは80/20~20/80、より好ましくは75/25~25/75である。このような配合割合であると、本発明の組成物から強度及び可とう性の双方に優れた硬化物を容易に得ることができる。

[0089] < (C) 酸触媒 >

本発明のアミノ樹脂組成物は、加熱により硬化させることができ、硬化物の強度及び可とう性の点から、酸触媒 (C) の存在下に加熱することによって硬化物を形成することが好ましい。前記酸触媒 (C) は、アミノ樹脂 (A) 同士及びアミノ樹脂 (A) とポリオール化合物 (B) との架橋反応を促進する機能を有すれば、特に限定されない。このような酸触媒 (C) は、1種単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 前記酸触媒 (C) の例としては、鉱酸類及び有機酸類が挙げられる。前記鉱酸類としては、塩酸、硫酸、リン酸及び硝酸などが挙げられる。前記有機酸類としては、カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸及びスルホン酸などが挙げられる。

[0091] 前記カルボン酸の例としては、ギ酸、酢酸、モノクロル酢酸及びジクロル酢酸が挙げられ ;前記ヒドロキシカルボン酸の例としては、ジメチロールプタン酸及びジメチロールプロピオン酸が挙げられ ;前記スルホン酸の例としては、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸及びドデシルベンゼンスルホン酸が挙げられる。また、有機スルホン酸をアミンプロックしたプロックタイプも使用可能である。

[0092] 酸触媒 (C) としては、アミノ樹脂 (A) と反応して硬化物の分子鎖中に組み込ませる点から、1分子中に2個以上のヒドロキシル基と1個以上のカルボン酸を有する、ジメチロールプタン酸及びジメチロールプロピオン酸が好ましい。

[0093] 酸触媒 (C) の本発明の組成物における配合量は、当該組成物中の固形分100重量部に対して0.1~10重量部とすることができ、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは0.2~3重量部である。このような配合量であると、本発明の組成物の硬化時間が長ならず、また強度及び可とう性の双方に優れ、着色・変色の非常に少ない硬化物を得ることができる。

[0094] 以上説明した酸触媒 (C) は、使用時に本発明の組成物に添加しても、当初から本発明の組成物に含有させてもよい。

[0095] なお、使用時に酸触媒 (C) を添加する場合には、そのまま本発明の組成物に添加して攪拌してもよいし、後述する溶剤に溶かして添加し攪拌してもよい。

[0096] < その他の成分 >

本発明のアミノ樹脂組成物は、以上説明したアミノ樹脂 (A) 、ポリオール化合物 (B) 及び酸触媒 (C) に加えて、必要に応じて溶剤、その他の樹脂、顔料、染料、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、可塑剤、表面調整剤又は沈降防止剤等を含んでもよい。

[0097] (溶剤)

本発明のアミノ樹脂組成物には、希釈用溶剤を用いることができ、メタノ

ール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール及びイソブタノールなどのアルコール類、トルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素溶剤、酢酸エチル及び酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、 α -ピチロラクトン及びシクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性溶剤類、並びにセロソルプアセテート、ブチルセロソルプアセテート及びカルビトールアセテートなどのエステルエーテル系溶剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含有させることができる。

[0098] 前記溶剤は1種単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよく、溶剤を含有させることにより、本発明の組成物の粘度を適切に調整し、作業性を高めることができる。

[0099] 本発明の組成物の25℃でBROOKFIELD社のHADV-II+C/P-E型粘度計を用いて測定した粘度は、100~40000cPであることができる。

[0100] なお、前記溶剤は沸点がそれほど高くないため、本発明の組成物を加熱硬化させる際に揮発させることができる。

[0101] (その他の樹脂)

本発明のアミノ樹脂組成物には、アミノ樹脂(A)以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の樹脂を添加することができる。前記その他の樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂及びポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

[0102] これらは1種単独で用いてもよいし、複数種を併用してもよい。これらの樹脂を使用することで、本発明の組成物から得られる硬化物に所望の特性を持たせることができる。

[0103] (顔料)

本発明のアミノ樹脂組成物には、着色顔料や体質顔料、光輝性顔料等を添加することができる。これらは1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[01 04] 前記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料及びペリレン顔料が挙げられる。

[01 05] 前記体質顔料としては、例えば、クレー、カオリン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、シリカ及びアルミナホワイトが挙げられる。

[01 06] 前記光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、真ちゆう、ニッケル、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタンや酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、並びに酸化チタンや酸化鉄で被覆された雲母を使用することができる。

[01 07] (染料)

本発明のアミノ樹脂組成物には、染料を添加することができる。前記染料は、1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[01 08] 前記染料の例としては、ニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベン染料、ジフルニルメタン染料、トリアリールメタン染料、ザンセン染料、アクリジン染料、キノリン染料、メチン染料、ポリメチン染料、チアゾール染料、インダミン染料、インドフェノール染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、アミノケトン染料、オキシケトン染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料及びフタロシアニン染料が挙げられる。

[01 09] [本発明の硬化物]

本発明のアミノ樹脂組成物を加熱することによって、好ましくは酸触媒 (C) の存在下、アミノ樹脂 (A) 及びポリオール化合物 (B) が架橋反応を起こし、硬化物が得られる。

[01 10] 当該硬化物中においては、アミノ樹脂 (A) 由来の堅固な部位と、ポリオール化合物 (B) 由来の比較的柔軟な部位とが存在し、前記硬化物全体として優れた強度、耐熱性及び可とう性が達成される。さらに、好ましくはポリオール化合物 (B) は特定のポリカーボネートポリオールであり、当該ポリ

カーボネートポリオール中には、前記硬化物の強度に寄与する部位と柔軟性に寄与する部位とが存在し、これらも前記の優れた強度、耐熱性及び可とう性に寄与する。

[01 11] また本発明の硬化物はアミノ樹脂 (A) のもともとの特性である優れた透明性及び耐熱性を維持していることから、加熱による着色・変色をほとんど受けない。そのため、本発明の組成物に顔料や染料を含有させて着色すると、得られる硬化物を種々の色に着色することができ、しかも当該硬化物は、熱にさらされても変色が非常に起こりにくい。

[01 12] さらに、好ましくは前記硬化物となる本発明のアミノ樹脂組成物において、芳香環構造等を有する構成成分の含有量が少ないので、前記硬化物は絶縁性である。従って、そのような硬化物は絶縁体用途に適している。

[01 13] 本発明の絶縁体は、前述のごとく透明性に優れ、かつ耐熱性に優れているために加熱による着色・変色を受けにくいので、これを電子機器における種々の絶縁体材料として使用すれば、従来暗色系の着色しか行われていなかった絶縁体材料のカラーデザインのバリエーションを大幅に増やすことができる。

[01 14] しかも本発明によれば、可とう性にも優れた硬化物・絶縁体を得られるため、前記絶縁体はフレキシブルディスプレイの構成部材として使用される絶縁体など、折り曲げられる用途にも好適である。

[01 15] このような絶縁体用途などに好適な本発明の硬化物は、一般的には基板上に本発明の組成物を塗布し、通常60～200℃で10～180分加熱することによって得られる。当該加熱は、複数の段階に分けて行なってもよい。

[01 16] 前記基板の材質としては、金属、プラスチック、無機物及び木材等が挙げられる。

[01 17] また、前記塗布の方法としては、流延塗装、ベル塗装、スプレー塗装、ロール塗装、シャワー塗装及び浸漬塗装等が挙げられる。

[01 18] 例えば以上説明した塗布・加熱方法により得られる本発明の硬化物は、弾性率が通常5～3000MPaであり、破断点強度が通常3～200MPa

であり、破断点伸度が通常5～200%であり、その厚みは通常10～150 μm である。

[01 19] また、前記硬化物を230℃で4時間加熱処理した後の色差 ΔE^* は通常3以下、黄色度YIは通常5以下である。

実施例

[01 20] 次に、実施例によって本発明を更に詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[01 21] 実施例1)

アミノ樹脂ユーバン2020（三井化学（株）製、一般式（I）において、 $-\text{X}-$ が $-\text{R}^{13}-\text{O}-\text{R}^{14}-$ もしくは $-\text{R}^{14}-$ であり（ R^{13} 及び R^{14} はメチレン基である）、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 及び $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ が水素又は n -ブチル基であって $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 及び $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ のうち少なくとも1個が水素であり、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{22}$ がメチレン基であり、 n が0～3のメラミン樹脂であり、そのGPCで測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量は958である）96重量部（うちアミノ樹脂（固形分）は72重量部）とポリカーボネートジオールETERNACOLL UM-90（3/1）（宇部興産（株）製）28重量部、ジメチロールプタン酸（以下DMBAと表記）0.4重量部、希釈溶剤としてアープチロラクトン18.8重量部を混合して、アミノ樹脂組成物を調製した。

[01 22] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて60℃×10min、80℃×10min、100℃×10min、150℃×40min加熱して、平均膜厚15 μm の硬化物フィルムを得た。なお、平均膜厚はデジタルマイクロメーター $\mu\text{-mate M-30}$ （ソニーマグネスケール社製）を用いて、ガラス板及び形成された硬化物フィルムを合わせた厚みとガラス板の厚みとの厚みの差を6箇所測定し、平均して求めた。以下同様である。

[01 23] 前記硬化物フィルムについて引張物性（弾性率、破断点強度及び破断点伸度）及び耐熱性を測定した。耐熱性は、日本電色工業製のカラーメーターZE6000にて前記硬化物フィルムを230℃で1時間、2時間、4時間加

熱処理した後の色差 ΔE^* 、黄色度 Y_I を測定した。以上の測定結果を下記表 1 に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表 1 に併せて示す。なお、前記粘度は、25℃で BROOK FIELD 社の HADV-II+C / PE 型粘度計を用いて測定した。以下同様である。

[01 24] 実施例 2)

アミノ樹脂ユーバン 2020 (三井化学 (株) 製) 91 重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は 68 重量部) とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90 (3 / 1) 32 重量部、DMBA0.4 重量部、希釈溶剤としてアーチロラクトン 20.3 重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[01 25] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて 60℃ x 10 min、80℃ x 10 min、100℃ x 10 min、150℃ x 40 min 加熱して、平均膜厚 14 μm の硬化物フィルムを得た。

[01 26] 前記硬化物フィルムについて、実施例 1 と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表 1 に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表 1 に併せて示す。

[01 27] 実施例 3)

アミノ樹脂ユーバン 2020 (三井化学 (株) 製) 81 重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は 61 重量部) とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90 (3 / 1) 39 重量部、DMBA0.3 重量部、希釈溶剤としてアーチロラクトン 33.6 重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[01 28] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて 60℃ x 10 min、80℃ x 10 min、100℃ x 10 min、150℃ x 40 min 加熱して、平均膜厚 12 μm の硬化物フィルムを得た。

[01 29] 前記硬化物フィルムについて、実施例 1 と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表 1 に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表 1 に併せて示す。

[01 30] 実施例 4)

アミノ樹脂ユーバン 2020 (三井化学 (株) 製) 68 重量部 (うちアミ

ノ樹脂（固形分）は51重量部）とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90（3/1）49重量部、DMBAO.4重量部、希釈溶剤としてアープチロラクトン36.8重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[01 31] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて60℃×10min、80℃×10min、100℃×10min、150℃×40min加熱して、平均膜厚12μmの硬化物フィルムを得た。

[01 32] 前記硬化物フィルムについて、実施例1と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表1に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表1に併せて示す。

[01 33] 実施例5)

アミノ樹脂ユーバン2020（三井化学（株）製）45重量部（うちアミノ樹脂（固形分）は34重量部）とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90（3/1）66重量部、DMBAO.4重量部、希釈溶剤としてアープチロラクトン21.8重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[01 34] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて60℃×10min、80℃×10min、100℃×10min、150℃×40min加熱して、平均膜厚15μmの硬化物フィルムを得た。

[01 35] 前記硬化物フィルムについて、実施例1と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表1に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表1に併せて示す。

[01 36] 実施例6)

アミノ樹脂ユーバン2020（三井化学（株）製）81重量部（うちアミノ樹脂（固形分）は61重量部）とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90（1/1）39重量部、DMBAO.4重量部、希釈溶剤としてアープチロラクトン4.5重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[01 37] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて60℃×10min、80℃×10min、100℃×10min、150℃×40min加熱して、平均膜厚16μmの硬化物フィルムを得た。

[01 38] 前記硬化物フィルムについて、実施例 1 と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表 1 に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表 1 に併せて示す。

[01 39] 実施例 7)

アミノ樹脂ユーバン 2020 (三井化学 (株) 製) 68 重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は 51 重量部) とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90 (1/1) 49 重量部、DMBAO. 4 重量部、希釈溶剤としてアーチロラクトン 8.0 重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[0140] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて 60℃ x 10min、80℃ x 10min、100℃ x 10min、150℃ x 40min 加熱して、平均膜厚 17 μm の硬化物フィルムを得た。

[0141] 前記硬化物フィルムについて、実施例 1 と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表 1 に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表 1 に併せて示す。

[0142] 実施例 8)

アミノ樹脂ユーバン 2020 (三井化学 (株) 製) 47 重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は 35 重量部) とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90 (1/3) 65 重量部、DMBAO. 5 重量部、希釈溶剤としてアーチロラクトン 13.4 重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[0143] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて 60℃ x 10min、80℃ x 10min、100℃ x 10min、150℃ x 40min 加熱して、平均膜厚 15 μm の硬化物フィルムを得た。

[0144] 前記硬化物フィルムについて、実施例 1 と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表 1 に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表 1 に併せて示す。

[0145] 実施例 9)

アミノ樹脂ユーバン 2020 (三井化学 (株) 製) 65 重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は 48.5 重量部) とポリカーボネートジオール ETERNACOL

L UC- 100 5 1. 5 重量部、DMBAO. 4 重量部、希釈溶剤としてアープチロラクトン3 7. 6 重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[0146] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて6 0℃ X 1 0 min、8 0℃ x 1 0 min、1 0 0℃ x 1 0 min、1 5 0℃ X 4 0 min加熱して、平均膜厚1 3 μmの硬化物フィルムを得た。

[0147] 前記硬化物フィルムについて、実施例1と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表1に示す。なお、2 5℃では前記アミノ樹脂組成物は固化したため粘度は測定しなかった。

[0148] 実施例10)

アミノ樹脂ユーバン2 0 2 0 (三井化学(株)製) 6 5 重量部 (うちアミノ樹脂(固形分)は4 8. 5 重量部)とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UC- 100 3 8. 6 重量部と ETERNACOLL UH-100 1 2. 9 重量部、DMBAO. 4 重量部、希釈溶剤としてアープチロラクトン3 7. 7 重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[0149] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて6 0℃ X 1 0 min、8 0℃ x 1 0 min、1 0 0℃ x 1 0 min、1 5 0℃ X 4 0 min加熱して、平均膜厚1 6 μmの硬化物フィルムを得た。

[01 50] 前記硬化物フィルムについて、実施例1と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表1に示す。なお、2 5℃では前記アミノ樹脂組成物は固化したため粘度は測定しなかった。

[01 51] 実施例11)

アミノ樹脂ユーバン2 0 2 0 (三井化学(株)製) 6 5 重量部 (うちアミノ樹脂(固形分)は4 8. 5 重量部)とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UH-100 5 1. 5 重量部、DMBAO. 4 重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

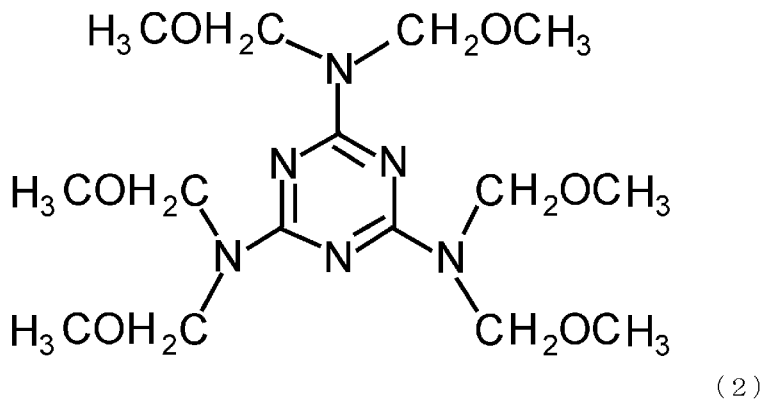
[01 52] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて6 0℃ X 1 0 min、8 0℃ x 1 0 min、1 0 0℃ x 1 0 min、1 5 0℃ X 4 0 min加熱して、平均膜厚1 9 μmの硬化物フィルムを得た。

[01 53] 前記硬化物フィルムについて、実施例 1 と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表 1 に示す。なお、25℃では前記アミノ樹脂組成物は固化したため粘度は測定しなかった。

[01 54] 比較例 1)

ニカラック MW— 390 ((株) 三和ケミカル製、主成分は下記式 (2) で表される、GPC で測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量が 348 のメラミン樹脂) 46.5 重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は 46 重量部) とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90 (3 / 1) 54 重量部、DMBAO. 4 重量部、希釈溶剤としてアープチロラクトン 53.4 重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[化 3]



[01 55] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて 60℃ X 10 min、80℃ x 10 min、100℃ x 10 min、150℃ X 40 min 加熱したところ、フィルム形状の硬化物を得ることができなかった。

[01 56] そのため、引張物性及び耐熱性ともに測定を行なわなかった。なお、得られたアミノ樹脂組成物の粘度を表 1 に示す。

[01 57] 比較例 2)

ニカラック MW— 100LM ((株) 三和ケミカル製、主成分はニカラック MW— 390 と同じで、その純度が異なる) 46.9 重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は 46 重量部) とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90 (3 / 1) 54 重量部、DMBAO. 4 重量部、希釈溶剤としてアープチ

ロラクトン52.7重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[0158] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて60℃×10min、80℃×10min、100℃×10min、150℃×40min加熱したところ、フィルム形状の硬化物を得ることができなかった。

[0159] そのため、引張物性及び耐熱性ともに測定を行なわなかった。なお、得られたアミノ樹脂組成物の粘度を表1に示す。

[0160] 実施例12)

アミノ樹脂ユーバン2020(三井化学(株)製)64重量部(うちアミノ樹脂(固形分)は48重量部)とポリカーボネートジオールPH-100(宇部興産(株)製、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサンジオールとジメチルカーボネートとを原料とした数平均分子量1000のポリカーボネートジオール。1,5-ペンタンジオール:1,6-ヘキサンジオールのモル比での割合45:55)52重量部、DMBAO.4重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[0161] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて60℃×10min、80℃×10min、100℃×10min、150℃×40min加熱して、平均膜厚13μmの硬化物フィルムを得た。

[0162] 前記硬化物フィルムについて、実施例1と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表1に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表1に併せて示す。

[0163] 実施例13)

アミノ樹脂ニカラックMX-706((株)三和ケミカル製、一般式(1)において、 X が $\text{F}_{1/2}^{13}$ 、 0 、 $\text{F}_{1/2}^{14}$ もしくは $\text{F}_{1/2}^{14}$ であり(R^{13} 及び R^{14} はメチレン基である)、 R^1 、 R^2 及び R^{15} ~ R^{18} が水素又はメチル基であって R^1 ~ R^6 及び R^{15} ~ R^{18} のうち少なくとも1個が水素であり、 R^7 ~ R^{12} 及び R^{19} ~ R^{22} がメチレン基であり、 n が0~3のメラミン樹脂であり、そのGPCで測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量は590である)57.1重量部(うちアミノ樹脂(固形分)は40重量部)とポリカ

—ボネー トジオール PH_ 100 (宇部興産 (株) 製) 60 重量部、DMBAO. 4 重量部を混合して、アミノ樹脂組成物を調製した。

[01 64] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて60℃ X 10min、80℃ x 10min、100℃ x 10min、150℃ X 40min加熱して、平均膜厚18 μmの硬化物フィルムを得た。

[01 65] 前記硬化物フィルムについて、実施例1と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表1に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表1に併せて示す。

[01 66] 実施例14)

アミノ樹脂ニカラックMX-410 ((株)三和ケミカル製、一般式(1)において、 R^{13} が R^{13} 、 R^{14} もしくは R^{14} であり(R^{13} 及び R^{14} はメチレン基である)、 R^1 、 R^6 及び R^{15} ~ R^{18} が水素又はメチル又はn-プチル基であって R^1 ~ R^6 及び R^{15} ~ R^{18} のうち少なくとも1個が水素であり、 R^7 ~ R^{12} 及び R^{19} ~ R^{22} がメチレン基であり、nが0~3のメラミン樹脂であり、そのGPCで測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量は656である)60重量部(うちアミノ樹脂(固形分)は42重量部)とポリカーボネートジオールPH-200(宇部興産(株)製、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールとジメチルカーボネートとを原料とした数平均分子量2000のポリカーボネートジオール。1,5-ペンタンジオール:1,6-ヘキサジオールのモル比での割合45:55)58重量部、DMBAO. 4重量部、希釈溶剤としてア-プチロラクトン15.5重量部を混合して、アミノ樹脂組成物を調製した。

[01 67] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて60℃ X 10min、80℃ x 10min、100℃ x 10min、150℃ X 40min加熱して、平均膜厚14 μmの硬化物フィルムを得た。

[01 68] 前記硬化物フィルムについて、実施例1と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表1に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表1に併せて示す。

[01 69] 実施例 15)

アミノ樹脂サイメル 370N (日本サイテック インダストリーズ製、一般式 (1) において、 $-X-$ が $-R^{13}-O-R^{14}-$ もしくは $-R^{14}-$ であり (R^{13} 及び R^{14} はメチレン基である)、 $R^1 \sim R^6$ 及び $R^{15} \sim R^{18}$ が水素又はメチル基であって $R^1 \sim R^6$ 及び $R^{15} \sim R^{18}$ のうち少なくとも1個が水素であり、 $R^7 \sim R^{12}$ 及び $R^{19} \sim R^{22}$ がメチレン基であり、 n が0~3のメラミン樹脂であり、そのGPCで測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量は527である) 45.5重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は40重量部) とポリカーボネートジオール PH-200 (宇部興産 (株) 製) 60重量部、DMBAO. 2重量部を混合して、アミノ樹脂組成物を調製した。

[01 70] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて $60^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 、 $80^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 、 $100^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 、 $150^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ 加熱して、平均膜厚 $17\ \mu\text{m}$ の硬化物フィルムを得た。

[01 71] 前記硬化物フィルムについて、実施例 1と同様にして引張物性及び耐熱性を測定した。以上の測定結果を下記表 1 に示す。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度も表 1 に併せて示す。

[01 72] 実施例 16)

アミノ樹脂ユーバン 2020 (三井化学 (株) 製) 28重量部 (うちアミノ樹脂 (固形分) は21重量部) とポリカーボネートジオール ETERNACOLL UM-90 (1/3) 79重量部を混合してアミノ樹脂組成物を調製した。

[01 73] 前記アミノ樹脂組成物をガラス板にキャストし、オープンにて $60^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 、 $80^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 、 $100^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 、 $150^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ 、 $230^\circ\text{C} \times 60\text{min}$ 加熱して、平均膜厚 $22\ \mu\text{m}$ の硬化物フィルムを得た。

[01 74] 得られたフィルム形状の硬化物には十分な強度がなかったため、引張物性の測定は行わず、耐熱性のみ測定した。また、得られたアミノ樹脂組成物の粘度を表 1 に示す。

[01 75] 以上の実施例及び比較例の測定結果を下記表 1 にまとめて示す。

[01 76]

[表1]

表 1

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10		実施例11				
											ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*
組成 (重量%)	ユーバン2020(固形分)	91(68)	81(61)	68(51)	45(34)	81(61)	47(35)	65(48.5)	65(48.5)	65(48.5)	68(51)	81(61)	68(51)	45(34)	81(61)	68(51)	81(61)	68(51)	68(51)	45(34)	81(61)	68(51)	47(35)	65(48.5)	65(48.5)	65(48.5)	65(48.5)	65(48.5)	65(48.5)	65(48.5)	65(48.5)	65(48.5)			
	ニカックMMW-390	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	ニカックMMW-100LM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	ニカックMX-706	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
	ニカックMX-410	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	サイタル370N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	UM-90(3/1)	28	32	39	49	66	39	-	-	-	-	-	-	66	-	-	-	-	-	-	66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	UM-90(1/1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	UM-90(1/3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	UC-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
UH-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PH-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PH-200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
DMBA	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
γ-BLO	18.8	20.3	33.6	36.8	21.8	33.6	21.8	36.8	36.8	21.8	33.6	36.8	21.8	21.8	33.6	36.8	36.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8	
固形分濃度(wt%)	70	70	65	65	75	65	75	65	65	75	65	65	75	75	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
粘度(cP) @25°C	2240	2188	1018	1030	5318	1018	1030	1030	1030	5318	1030	1030	1030	5318	1030	1030	1030	1030	1030	5318	1030	1030	4160	6390	6390	6390	6390	6390	6390	6390	6390	6390	6390		
耐熱性	ΔE*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	YI	0.23	0.23	0.12	0.19	0.41	0.53	0.26	0.29	0.37	0.48	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49	0.36	0.49		
	230°C × 1hr	0.37	0.55	0.37	0.54	0.49	0.69	0.88	1.47	0.55	0.76	0.80	1.20	0.79	1.18	0.91	1.33	0.49	0.74	0.76	1.18	0.91	1.33	0.49	0.74	0.76	1.18	0.91	1.33	0.49	0.74	0.76	1.18	0.91	
	230°C × 4hr	0.76	1.12	0.75	1.16	0.81	1.22	1.88	2.02	3.21	2.04	3.25	2.76	1.77	2.76	1.94	3.04	1.25	1.93	1.25	1.93	1.25	1.93	1.25	1.93	1.25	1.93	1.25	1.93	1.25	1.93	1.25	1.93	1.25	
平均膜厚(μm)	15	14	12	12	15	12	15	12	12	15	12	15	15	12	12	15	12	12	15	12	15	15	17	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	
フィルム物性	弾性率(MPa)	1400	1300	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	
	破断点強度(MPa)	38	35	36	38	41	36	38	38	41	36	38	38	41	36	38	38	41	36	38	38	41	36	38	38	41	36	38	38	41	36	38	38	41	
	破断点伸度(%)	12	13	42	39	58	42	39	39	58	42	39	39	58	42	39	39	58	42	39	39	58	42	39	39	58	42	39	39	58	42	39	39	58	

* アミノ樹脂については、製品の使用量(重量部)を示し、併せて製品中の実際のアミノ樹脂(固形分)の量(重量部)をかく書きで示した。

表 1 (続き)

組成 (重量部)	アミノ樹脂*	実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		比較例1		比較例2	
		64(48)	-	-	-	-	-	-	-	-	28(21)	-	46.5(46)	-	-
	ニカラックMW-390	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ニカラックMW-100LM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ニカラックMX-706	-	-	57.1(40)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ニカラックMX-410	-	-	-	-	60(42)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	サイメル370N	-	-	-	-	-	-	45.5(40)	-	-	-	-	-	-	-
	UM-90(3/1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	54	-	-	54
	UM-90(1/1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	UM-90(1/3)	-	-	-	-	-	-	-	-	79	-	-	-	-	-
	UC-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	UH-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PH-100	52	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PH-200	-	-	-	-	58	-	60	-	-	-	-	-	-	-
	DMBA	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	γ-BLO	-	-	-	-	15.5	-	-	-	-	-	53.4	52.7	-	-
	溶媒	86	-	85	75	75	95	95	94	65	65	65	65	65	65
	固形分濃度(wt%)	4266	-	5894	1826	34727	13643	207	281	-	-	-	-	-	-
	粘度(cP) @25°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
処理条件	耐熱性	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI	ΔE*	YI
	230°C×1hr	0	0	0	0	0	0.16	0	0	0	1.22	0	0	0	0
	230°C×2hr	0.21	0.30	-	-	0.37	0.34	-	-	-	1.30	3.45	-	-	-
	230°C×4hr	0.54	0.84	0.19	0.07	0.48	0.29	0.07	0.24	0.24	2.91	6.10	6.80	12.58	-
フィルム物性	平均膜厚(μm)	13	18	18	14	17	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	弾性率(MPa)	134	105	105	59	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	破断点強度(MPa)	20	22	22	18	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	破断点伸度(%)	31	49	49	55	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

*アミノ樹脂については、製品の使用量(重量部)を示し、併せて製品中の実際のアミノ樹脂(固形分)の量(重量部)をかくて書きで示した。

[01 77] 表 1 より、本発明のアミノ樹脂組成物から得られた硬化物は透明性に優れ、さらに高温で長時間加熱されてもほとんど着色が起こらず、非常に耐熱性に優れていることがわかる。

[01 78] また、アミノ樹脂 (A) の配合量や、ポリカーボネートジオールを構成するジオールモノマー成分における、脂環構造を有するジオールモノマーの割合が高いと、得られる硬化物の引張物性 (強度) が優れることがわかる。

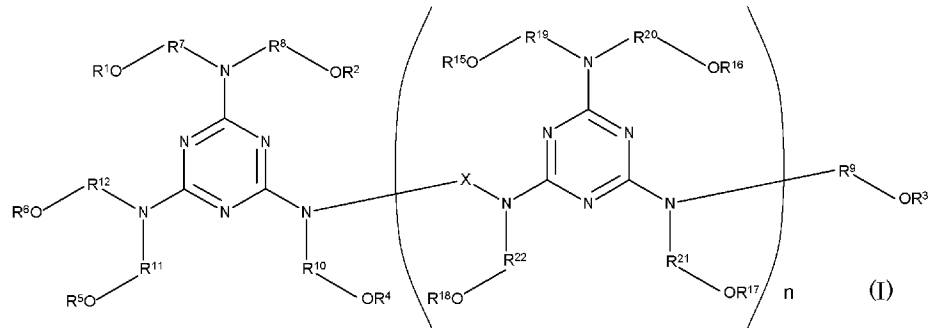
[01 79] そして表 1 に示された破断点強度及び破断点伸度の数値から、前記硬化物が可とう性を有していることもわかる。

[0180] 一方、実施例 1 ~ 15 から、酸触媒 (C) を使用する方が、硬化物の強度の点から好ましく、耐熱性も向上することがわかる。また、比較例より、アミノ樹脂として遊離のヒドロキシル基を有さないメラミン樹脂を使用した場合には、強度及び耐熱性が十分な硬化物が得られないことがわかる。

請求の範囲

- [請求項 1] (A) 遊離のヒドロキシル基及びアルコキシル基を有するアミノ樹脂と、
- (B) ポリオール化合物と
- を含むアミノ樹脂組成物。
- [請求項 2] 前記アミノ樹脂 (A) が、GPC で測定したポリスチレン換算の数平均分子量が 2000 以下のエーテル変性メラミン樹脂である、請求項 1 に記載のアミノ樹脂組成物。
- [請求項 3] 前記ポリオール化合物 (B) が、ポリカーボネートポリオールである、請求項 1 又は 2 に記載のアミノ樹脂組成物。
- [請求項 4] 前記ポリカーボネートポリオールが、ポリオールモノマーと、炭酸エステル化合物又はホスゲンとを反応させて得られる、請求項 3 に記載のアミノ樹脂組成物。
- [請求項 5] 前記ポリオールモノマーが、脂環構造を有するポリオールモノマー及び/又は脂肪族ポリオールモノマーである、請求項 4 に記載のアミノ樹脂組成物。
- [請求項 6] 前記ポリカーボネートポリオールにおいて、前記脂環構造を有するポリオールモノマー及び脂肪族ポリオールモノマーの割合 (脂環構造を有するポリオールモノマー/脂肪族ポリオールモノマー) が、モル比で 100/0 ~ 0/100 である、請求項 5 に記載のアミノ樹脂組成物。
- [請求項 7] さらに酸触媒 (C) を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のアミノ樹脂組成物。
- [請求項 8] 前記アミノ樹脂 (A) が、下記一般式 (I) で表わされるエーテル化アルキロールメラミン樹脂である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のアミノ樹脂組成物 :

[化4]



式 (I) において、

X は $-F_{13}-O-R_{14}$ 又は $-R_{14}-$ であり、

$R_{1\sim 6}$ 及び $R_{15\sim 18}$ はそれぞれ同一又は異なってもよく

、水素又は置換されていてもよい炭素数 1~6 のアルキル基を表し、
 $R_{1\sim 6}$ 及び $R_{15\sim 18}$ のうち少なくとも 1 個は水素であるが、全
 てが同時に水素であることはなく、

$R_{7\sim 14}$ 及び $R_{19\sim 22}$ はそれぞれ同一又は異なってもよく

、置換されていてもよい炭素数 1~6 のアルキレン基であり、

n は 0~5 の数であり、 R_{13} 、 R_{14} 及び $R_{19\sim 22}$ 、並びに R_{15}
 $\sim R_{18}$ が複数存在する場合、それらは、それぞれ同一又は異なっ
 てもよい)。

[請求項9] 前記一般式 (I) において、 $R_{7\sim 14}$ 及び $R_{19\sim 22}$ がメチレン
 基である、請求項 8 に記載のアミノ樹脂組成物。

[請求項10] 前記脂環構造を有するポリオールモノマーが、シクロヘキサンジメ
 タノールである、請求項 5~9 のいずれか一項に記載のアミノ樹脂組
 成物。

[請求項11] 前記アミノ樹脂組成物における前記アミノ樹脂 (A) 及びポリオー
 ル化合物 (B) の重量比 (アミノ樹脂 (A) / ポリオール化合物 (B)
) が、80/20~20/80 である、請求項 1~10 のいずれか
 一項に記載のアミノ樹脂組成物。

[請求項12] 前記酸触媒 (C) がジメチロールプタン酸又はジメチロールプロピ

オン酸であり、前記アミノ樹脂組成物における固形分 100 重量部に対して、0.1~5 重量部の割合で含有されている、請求項 7~11 のいずれか一項に記載のアミノ樹脂組成物。

[請求項 13] 請求項 1~12 のいずれか一項に記載のアミノ樹脂組成物を加熱して得られる硬化物。

[請求項 14] 請求項 1~12 のいずれか一項に記載のアミノ樹脂組成物を加熱して得られるフィルム。

[請求項 15] 請求項 1~12 のいずれか一項に記載のアミノ樹脂組成物を加熱して得られる絶縁体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 082238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L61/28 (2006.01) i, C08K5/09 {2006.01} i, C08L69/00 {2006.01} i			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED			
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L61/28, C08K5/09, C08L69/00, C09D161/28, C09D169/00			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Jitsuyo	Shinan Koho	1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013	
Kokai	Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	J P 61-115967 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 03 June 1986 (03.06.1986), claims; page 3, lower right column, line 15 to page 4, upper left column, line 1; page 5, upper left column, line 9 to upper right column, line 6; examples (Family: none)	1, 2, 7-9, 11, 13-15	
X	J P 61-254653 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 12 November 1986 (12.11.1986), claims; page 2, upper left column, lines 1 to 8; page 4, upper right column, line 12 to lower right column, line 8; examples (Family: none)	1, 2, 7-9, 11, 13-15	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.			
* Special categories of cited documents:			
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 19 February, 2013 (19.02.13)		Date of mailing of the international search report 05 March, 2013 (05.03.13)	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office		Authorized officer	
Facsimile No.		Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 082238

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4- 277568 A (Kan sai Paint Co., Ltd.) _f 02 October 1992 (02.10.1992), claims ; paragraphs [0001] _r [0022] _r [0024] ; examples (Family : none)	1, 2, 7- 9, 11, 13- 15
X	JP 2008- 144063 A (Nippon Paint Co., Ltd.) , 26 June 2008 (26.06.2008) , claims ; paragraphs [0002] , [0049] , [0050] , [0070] ; examples & US 2008/ 0139736 A1	1, 2, 8, 9, 11, 13- 15
X	JP 2005- 139343 A (BASF NOF Coatings Co., Ltd.) , 02 June 2005 (02.06.2005) , claims ; paragraph [0016] ; examples (Family : none)	1, 2, 8, 9, 13- 15
X	JP 10- 88010 A (Nippon Paint Co., Ltd.) , 07 April 1998 (07.04.1998) , claims ; paragraphs [0022] , [0023] , [0035] ; examples (Family : none)	1, 2, 7- 9, 13- 15
X	JP 5- 125345 A (Ube Industries, Ltd.) , 21 May 1993 (21.05.1993) , claims ; paragraphs [0024] , [0063] 又 examples (Family : none)	1, 2, 8, 9, 11, 13, 15
X	JP 10- 251613 A (Japan Crown Cork Co., Ltd. , Kansai Paint Co., Ltd.) _f 22 September 1998 (22.09.1998) , claims ; paragraphs [0021] _f [0028] _f [0029] ; examples (Family : none)	1, 2, 8, 9, 11, 13, 15
A	JP 5- 230318 A (Kaneka Corp.) , 07 September 1993 (07.09.1993) , claims ; examples (Family : none)	1- 15
A	JP 5- 9434 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) , 19 January 1993 (19.01.1993) , claims ; examples (Family : none)	1- 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) IntCl. C08L61/28 (2006. 01) i , C08K5/09 (2006. 01) i , C08L69/00 (2006. 01) i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) IntCl. C08L61/28, C08K5/09, C08L69/00, C09D161/28, C09D169/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの ≪ 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリーコード	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 61-115967 A (大日本塗料株式会社) 1986. 06. 03, 特許請求の範囲、3頁右下欄15行〜4頁左上欄1行、5頁左上欄9行〜右上欄6行、実施例 (ファミリーなし)	1,2, 7-9, 11, 13-15
X	JP 61-254653 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1986. 11. 12, 特許請求の範囲、2頁左上欄1〜8行、4頁右上欄12行〜右下欄8行、実施例 (ファミリーなし)	1,2, 7-9, 11, 13-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー IA」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの IE」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの [」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) Iθ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 IP」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 け」国際出願日又は優先日後に公表された文献であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの X」特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの Y」特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの &」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19. 02. 2013	国際調査報告の発送日 05. 03. 2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 赤澤 高之 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4 0 4 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 4-277568 A (関西ペイント株式会社) 1992. 10. 02, 【特許請求の範囲】、 【 0 0 1 】 、 【 0 2 2 】 、 【 0 2 4 】 、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 7-9, 11, 13-15
X	JP 2008-144063 A (日本ペイント株式会社) 2008. 06. 26, 【特許請求の範囲】、 【 0 0 2 】 、 【 0 4 9 】 、 【 0 5 0 】 、 【 0 7 0 】 、実施例 & US 2008/0139736 A1	1, 2, 8, 9, 11, 13-15
X	JP 2005-139343 A (日本油脂 B A S F コーティングス株式会社) 2005. 06. 02, 【特許請求の範囲】、 【 0 1 6 】 、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 9, 13-15
X	JP 10-88010 A (日本ペイント株式会社) 1998. 04. 07, 【特許請求の範囲】、 【 0 2 2 】 、 【 0 2 3 】 、 【 0 3 5 】 、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 7-9, 13-15
X	JP 5-125345 A (宇部興産株式会社) 1993. 05. 21, 【特許請求の範囲】、 【 0 2 4 】 、 【 0 6 3 】 、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 9, 11, 13, 15
X	JP 10-251613 A (日本クラウンコルク株式会社、関西ペイント株式会社) 1998. 09. 22, 【特許請求の範囲】、 【 0 2 1 】 、 【 0 2 8 】 、 【 0 2 9 】 、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 9, 11, 13, 15
A	JP 5-230318 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 09. 07, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 5-9434 A (旭化成工業株式会社) 1993. 01. 19, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-15