

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194563

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/66	N E S		C 0 8 G 18/66	N E S
C 0 9 D 5/08	P P X		C 0 9 D 5/08	P P X
175/08	P H T		175/08	P H T
C 0 9 J 175/04			C 0 9 J 175/04	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平8-5244	(71)出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区新川二丁目31番1号
(22)出願日	平成8年(1996)1月16日	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(72)発明者	横山 直樹 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日 本製鐵株式会社技術開発本部内
		(72)発明者	藤野 健一 千葉県君津市八重原1338-1
		(72)発明者	木戸 宏 千葉県木更津市清見台2-21-12
		(74)代理人	弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54)【発明の名称】 ウレタン樹脂組成物及び重防食塗料

## (57)【要約】

【課題】 金属材料に対する腐食促進環境下での耐接着劣化性に優れたウレタン樹脂組成物を提供すること及び、該ウレタン樹脂組成物を利用して電気防食時の鋼板における耐陰極剥離性及び耐クロスカット剥離性に優れた重防食塗料を提供することを目的とする。

【解決手段】 (a)主剤としてポリオール、(b)硬化剤としてポリイソシアネート及び(c)改質剤として、ヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物を必須成分とするウレタン樹脂組成物、又は(a)主剤としてポリオール、(b')改質硬化剤として(i)ポリイソシアネートと、(ロ)ヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物との付加反応体を必須成分とするウレタン樹脂組成物、該ウレタン樹脂組成物に顔料成分を配合してなる重防食塗料。

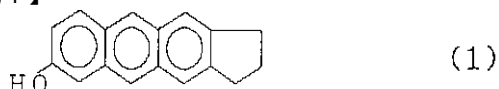
【効果】 タールエポキシ樹脂塗料系からの転換が急がれている船舶用、鋼構造物用等のノンタール系重防食塗料に好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 主剤として、ポリオール、(b) 硬化剤として、ポリイソシアネート及び(c) 改質剤として、ヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物を必須成分とすることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【請求項2】 (a) 主剤のポリオールがビスフェノールA型エポキシ樹脂にアルカノールアミンを付加反応させたエポキシポリオール、(b) 硬化剤のポリイソシアネートがトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト物もしくはポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、(c) 改質剤のヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物がナフトール、フェニルフェノール、ニトロソナフトール及び式(1)で示される化合物から選択される一種または二種以上であり、かつ(b) 硬化剤のイソシアネート基と(a) 主剤のヒドロキシル基及び(c) 改質剤のヒドロキシル基の配合比が、 $1/0.5/0.1 \sim 1/1.5/0.8$  (モル比)である請求項1記載のウレタン樹脂組成物。

## 【化1】



【請求項3】 (a) 主剤として、ポリオール、(b') 改質硬化剤として、(イ) ポリイソシアネートと、(ロ) ヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物との付加反応体を必須成分とすることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【請求項4】 (a) 主剤のポリオールがビスフェノールA型エポキシ樹脂にアルカノールアミンを付加反応させたエポキシポリオール、(b') 改質硬化剤が(イ) ポリイソシアネートとしてトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト物もしくはポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートのいずれかと、(ロ) ヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物としてナフトール、フェニルフェノール、ニトロソナフトール及び前記式(1)で示される化合物から選択される一種または二種以上との付加反応体であり、かつ(イ)のイソシアネート基と(ロ)のヒドロキシル基との付加反応比が、 $1/0.1 \sim 1/0.8$  (モル比)、かつ(b') 改質硬化剤のイソシアネート基と(a) 主剤のヒドロキシル基との配合比が $1/0.8 \sim 1/5.0$  (モル比)である請求項3記載のウレタン樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1又は3記載のウレタン樹脂組成物に顔料成分を配合しなことを特徴とする重防食塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ウレタン樹脂組成物及び重防食塗料に関するものである。更に詳しくは鋼材等の金属材料に対する接着性、特に腐食促進環境下における耐接着劣化性に優れるウレタン樹脂組成物に関するものである。また、該組成物を用いた特に電気防食時の耐陰極剥離性に優れ、耐クロスカット剥離性にも優れた重防食塗料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、ウレタン樹脂はイソシアネート化合物と活性水素を有する化合物(例えばポリオール)とを重付加縮合することにより製造される。こうしたウレタン樹脂は、イソシアネート化合物と活性水素を有する化合物とについて、それらの具体的組成を適宜選択したり、両化合物の比率を変えることにより、熱可塑性にも熱硬化性にもできる他、硬くも軟らかくも、固形にもフォーム状にもできる。そのため、弾力性、強靱性、耐摩耗性、電気絶縁性、耐薬品性、低温特性などに優れるところから、断熱材料等のフォーム、絶縁材等の成形品、エラストマー、塗料、接着剤などの広い用途に適用されている。

【0003】この場合、イソシアネート化合物は反応性に富み取扱いに却って支障を来すことがあるため、イソシアネート反応基を一次的に保護しブロックすることが古くから行われている。例えば、そのブロックを目的にアミドやフェノールなどの改質剤が使用されている。例えば文献、Ang. Chem., 59, 257 (1947)に記載がある。又、ウレタン樹脂の電気絶縁性等を向上させるために、(アルキル)ベンゼン環と炭化水素基とからなる完全な炭化水素化合物、例えばスチレン化キシレンを配合する方法が知られている(特公昭61-386号公報)。さらに、ウレタン樹脂塗料組成物、特に上水道用内面塗料として、水道管の内外で温度勾配が存在するような環境下での耐水性を補い素地との密着性を向上させるために、フェノール(アルキル誘導体)変性クマロン樹脂若しくはフェノール変性石油樹脂、スチレン化フェノール樹脂又は変性シクロペンタジエン系樹脂から選択される改質剤を配合する方法も既に知られている(特開昭63-183967号公報)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来からのウレタン樹脂組成物は鋼材等の金属材料に対する接着性、特に塩水噴霧環境等の腐食促進環境下、例えば船舶や海洋鋼構造物の用途で暴露した時の接着性が経時的に低下していまい、耐接着劣化性に問題が残っている。従って、こうした従来のウレタン樹脂組成物を用いた塗料は、電気防食時(耐接着劣化が特に問題となる環境である)の陰極剥離性や耐クロスカット剥離性が十分とはいえない状況にある。なお、ここで電気防食時の陰極剥離性とは、塗膜が電気防食の併用に耐えるか否かの試験であり、クロスカットを入れた試験板の中央部分

に亜鉛やアルミニウム陽極を取り付け、海水又は3%食塩水に浸漬しクロスカット周辺の塗膜にフクレやハガレが生じるか否かを観察して適性を判断する方法をいい、耐クロスカット剥離性とは、塗膜の腐食性を判断する試験であり、クロスカットを入れた試験板を腐食を促進する環境においてクロスカット周辺での腐食度合いや、フクレ、ハガレの状況を観察して適性を判断する方法をいう。

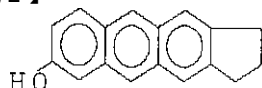
【0005】本発明は、従来からのウレタン樹脂組成物の課題であった鋼材等の金属材料に対する接着性や腐食促進環境下での耐接着劣化性に優れたウレタン樹脂組成物を提供すること、該ウレタン樹脂組成物を利用して電気防食時の鋼板における耐陰極剥離性及び耐クロスカット剥離性に優れた重防食塗料を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記のような目的を達成するために研究を行い、改質剤としてヒドロキシル基を有する特定の芳香族化合物を必須成分として配合してなるウレタン樹脂組成物を調整すれば、鋼材等の金属材料に対する接着性や塩水噴霧環境等の腐食促進環境下で暴露したときの耐接着劣化性が大幅に改善されること、更に、該ウレタン樹脂組成物を用いた重防食塗料は、耐接着劣化性がより要求される環境となる電気防食時の耐陰極剥離性や、耐クロスカット剥離性が大幅に向上することを見だし、本発明を完成させた。即ち本発明の請求項1記載の発明は、(a)主剤として、ポリオール、(b)硬化剤として、ポリイソシアネート、(c)改質剤として、ヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物を必須成分とすることを特徴とするウレタン樹脂組成物である。

【0007】また請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の構成のうち、(a)主剤のポリオールがビスフェノールA型エポキシ樹脂にアルカノールアミンを付加反応させたエポキシポリオール、(b)硬化剤のポリイソシアネートがトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト物もしくはポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、(c)改質剤のヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物がナフトール、フェニルフェノール、ニトロソナフトール及び式(1)で示される化合物から選択される一種または二種以上であり、かつ(b)硬化剤のイソシアネート基と(a)主剤のヒドロキシル基及び(c)改質剤のヒドロキシル基の配合比が、 $1/0.5/0.1 \sim 1/1.5/0.8$  (モル比)としたことを特徴とする請求項1記載のウレタン樹脂組成物である。

【化2】



(1)

【0008】また請求項3記載の発明は、(a)主剤として、ポリオール、(b')改質硬化剤として、(イ)ポリイソシアネートと、(ロ)ヒドロキシル基及び2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物との付加反応体を必須成分とすることを特徴とするウレタン樹脂組成物である。また請求項4記載の発明は、請求項3記載の発明の構成のうち、(イ)のイソシアネート基と(ロ)のヒドロキシル基との付加反応比が、 $1/0.1 \sim 1/0.8$  (モル比)、かつ(b')改質硬化剤のイソシアネート基と(a)主剤のヒドロキシル基との配合比が $1/0.8 \sim 1/5.0$  (モル比)であることを特徴とする請求項3記載のウレタン樹脂組成物である。更にまた請求項5記載の発明は、請求項1又は3記載のウレタン樹脂組成物に顔料成分を配合しなることを特徴とする重防食塗料に関するものである。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のウレタン樹脂組成物および該組成物を用いた重防食塗料の(a)主剤として用いるポリオールは、アルコール性水酸基を1分子中に2個以上有する化合物であれば良く、例えばジイソプロパノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミンをビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂に付加反応させて得たエポキシポリオール、メタクリル酸のヒドロキシエステル等アルコール性水酸基を有したアクリルモノマーをビニル重合させて得たアクリルポリオール、フタル酸等の2塩基酸とグリセリン等の多価アルコールを重縮合させて得たポリエステルポリオールおよび多価アルコールやビスフェノールA等の多価フェノール類にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加重合させて得たポリエーテルポリオール等が挙げられるが、コストと性能のバランスの点からビスフェノールA型エポキシ樹脂にアルカノールアミン、特にジエタノールアミンを付加反応させたエポキシポリオールが好ましい。

【0010】原料のビスフェノールA型エポキシ樹脂には各種重合度品があるが、ハイソリッド化ないし無溶剤化指向の場合及び塗装作業性重視の場合には常温で液状の低重合度のものが好ましく、また、被着体との密着性を重視する場合には重合度の高いものが好ましい。低重合度品の例としては、油化シェルエポキシ(株)製、商品名、エピコート828(重合度0)が、高重合度品の例としては、東都化成(株)製、商品名、エポトートYD-927(重合度11)が各々挙げられる。

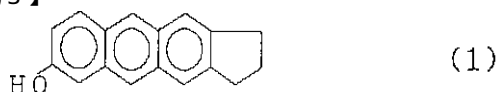
【0011】本発明のウレタン樹脂組成物の(b)硬化剤として用いるポリイソシアネートは、イソシアネート基を1分子中に2個以上有する化合物であれば良く、例えば汎用型としてはトリレンジイソシアネート(以下、TDIと略称する)、TDIのトリメチロールプロパン(以下、TMPと略称する)アダクト物、TDIの3量化合物であるイソシアヌレート、4,4'-ジフェニルメタンジイ

ソシアネート（以下、MDIと略称する）及びポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート（以下、ポリメリックMDIと略称する）が、難黄変型（紫外線暴露下での変色性）としてはキシリレンジイソシアネート（以下、XDIと略称する）が、更に無黄変型（紫外線暴露下での変色性）としてはヘキサメチレンジイソシアネート（以下、HDIと略称する）、イソホロンジイソシアネート（以下、IPDIと略称する）、水添XDIおよび水添MDI等が挙げられるが、コストと性能のバランスの点からTDIのTMPアダクト物及びポリメリックMDIが好ましい。

【0012】本発明のウレタン樹脂組成物の（c）改質剤もしくは（b'）改質硬化剤に用いるヒドロキシル基を有する特定の芳香族化合物の第1は、ヒドロキシル基と2個以上のベンゼン環を含有する芳香族化合物である。該化合物を用いる主な理由は、該改質剤は1分子中にベンゼン環を2個以上有する大きな分子サイズのヒドロキシル化芳香族のため、組成物への配合、硬化剤への付加を通じて主剤 - 硬化剤の架橋網目構造に取り込まれる際、その網目自由体積の充填効果が有効となり、生成するウレタン樹脂組成物の密度向上および可塑性による被着体への密着性改善効果が大きいこと。該改質剤は分子サイズが大きいこと組成物への配合、硬化剤への付加によって硬化剤分子の分子量がより増大し、生成するウレタン樹脂組成物の硬化収縮性が低減するとともにそれに伴う被着体への密着性向上が大きいことの2点である。

【0013】このような（c）改質剤化合物もしくは（b'）改質硬化剤に用いるヒドロキシル基を有する特定の芳香族化合物の具体的な例としては、1 - もしくは2 - ナフトール等のナフトール、4 - ニトロソ - 1 - ナフトール等のニトロソナフトール、1 - もしくは2 - フルオレノール、1 - もしくは2 - ヒドロキシジフェニレンオキサイド、1 - もしくは2 - ヒドロキシアントラセンおよび1 - もしくは2 - ヒドロキシフルオレン、2 - もしくは4 - フェニルフェノール等のフェニルフェノール、2 - もしくは4 - ヒドロキシアターフェニルなどが挙げられる。また、石炭乾留によって得られるコールタールを蒸留して塔底から得られるピッチをトルエンで溶剤抽出後、更にヘキサンで溶剤抽出し、得られた溶剤抽出物を水酸化カリウム水溶液もしくは水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ抽出し、最後に硫酸水溶液で中和して得られる主成分が次式（1）で示されるものを使用してもよい。

【化3】



コストと性能のバランスの点から、ナフトール、フェニルフェノール、ニトロソナフトール及び上記した式（1）で示される化合物が特に好ましい。

【0014】本発明のウレタン樹脂組成物に用いる（b'）改質硬化剤としては、前記のポリイソシアネートに前記のヒドロキシル基を有する特定の芳香族化合物を付加反応させて合成した化合物であり、ここにおけるイソシアネート基 / ヒドロキシル基の付加反応比は1 / 0.1 ~ 1 / 0.8（モル比）の間が好ましい。また、付加反応条件は、ヒドロキシル基を有する特定の芳香族化合物がヒドロキシル基と2個以上のベンゼン環を有する芳香族化合物の場合は、50 ~ 100 の加熱下1 ~ 5 hr が好ましく、又アルコール性ヒドロキシル基を有する芳香族化合物の場合は、反応性が大きい室温以上、3 hr 以内の条件であればよい。

【0015】本発明の請求項1における、（a）主剤 / （b）硬化剤 / （c）改質剤の配合系から成るウレタン樹脂組成物の配合比は、（b）硬化剤のイソシアネート基 / （a）主剤のヒドロキシル基 / （c）改質剤のヒドロキシル基 = 1 / 0.5 / 0.1 ~ 1 / 1.5 / 0.8（モル比）の間が好ましい。また、本発明の請求項3における、（a）主剤 / （b'）改質硬化剤の配合系から成るウレタン樹脂組成物の配合比は、（b'）改質硬化剤のイソシアネート基 / （a）主剤のヒドロキシル基 = 1 / 0.8 ~ 1 / 5.0（モル比）の間が好ましい。

【0016】次に本発明の重防食塗料は、前記ウレタン樹脂組成物に顔料成分（着色顔料、体質顔料）を配合したものであるが、更に必要に応じて揺変剤及び溶剤などを配合、分散させて得ることができる。本発明の重防食塗料に使用する顔料としては、体質顔料に分類されるものとしてタルク、カオリン、炭酸カルシウム、ガラスフレークおよびフレーク状マイカを挙げることができる。又、着色顔料に分類されるものとしてカーボンブラック、二酸化チタン等を挙げることができる。顔料のビヒクルに対する配合割合は、防食性を左右する体質顔料の場合、100 ~ 200 重量%の範囲が好ましい。これは、防食性の目安となる塗膜の水蒸気透過率が前記体質顔料の配合割合範囲で最小となるためである。他方、着色顔料の場合は所望の着色度に応じて適宜割合で配合できるが、一般には樹脂成分に対して0 ~ 100 重量%の範囲である。

【0017】重防食塗料に必要なに応じて使用する揺変剤は、塗装1回当たりの膜厚を大きくし、塗膜のタレを小さくし、更に塗装中の粘度を小さくし作業性を高める目的で添加されるものである。本発明では酸化ポリエチレンワックス、脂肪酸アミドワックス、有機ベントナイトなどが使用される。塗料組成物（硬化剤を入れる前の塗料のベース（主剤）を100重量部とする）に対する揺変剤の配合割合は0.6 ~ 1.2 重量部程度が好ましく添加される。溶剤としては、芳香族系溶剤、ケトン系溶剤、又はこれらの混合溶剤が適当である。

【0018】ここで本発明のウレタン樹脂組成物が何故、鋼材等の金属材料に対する耐接着劣化性に優れる

か、又、該組成物を用いた重防食塗料が何故、電気防食時の鋼板における耐陰極剥離性および耐クロスカット剥離性に優れるか、その正確な機構は不明であるが以下のように推定される。

・（主剤＋硬化剤＋改質剤）から成るウレタン樹脂組成物の場合、第１に改質剤としてのヒドロキシル基を有する特定の芳香族化合物を配合した系は改質剤非配合系に比べ、経時密度変化が少ない。従って、硬化収縮および収縮に伴う応力の発生が抑制され、耐接着劣化性、耐陰極剥離性および耐クロスカット剥離性の向上に寄与する。

【００１９】第２に改質剤を配合したウレタン樹脂組成物は、改質剤非配合系に比べて高密度の硬化物が得られることから、硬化系の自由体積が該改質剤によって充填され、それによって外部からの水蒸気、酸素等の浸入が抑制されるため腐食が抑制され耐接着劣化性の向上等に寄与する。

【００２０】第３に改質剤を配合したウレタン樹脂組成物は、非配合系に比べて弾性率が低く、柔軟な硬化物が得られる。これは改質剤の可塑化作用によると思われる。即ち、外部からの力で硬化物に歪みが生じて発生する応力は低く抑えられるため耐接着劣化性の向上に寄与する。

【００２１】第４に改質剤を配合したウレタン樹脂組成物は、他の化合物を配合したウレタン樹脂組成物に比べ経時重量変化率が低い。即ち、改質剤の昇華、流出等によるロスが少なく、該ロスによって硬化物中に生じるミクロポーア等の欠陥が少ないと考えられ、これが耐接着劣化性の向上等につながる。

【００２２】・主剤＋改質硬化剤から成るウレタン樹脂組成物の場合、前記各改質効果は主剤＋硬化剤＋改質剤から成る系より向上する。これは改質硬化剤の構造が前記改質剤たるヒドロキシル基を有する特定の芳香族化合物を付加反応によって強制的に取り込んだ形態になっているため、前記改質剤がフリーの状態では組成物中に存在する割合が少なく、そのため自由体積の充填効果がより有効に発現するためである。

【００２３】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、説明する。本発明のウレタン樹脂組成物を重防食塗料として、或いは接着剤、各種シーリング材、各種成形材用として利用する場合の具体的な調整法を説明する。まず本発明のウレタン樹脂組成物を用いた重防食塗料としては、前記ウレタン樹脂組成物に顔料（着色顔料、体質顔料）、揺変剤及び溶剤などを適宜配合、分散させて得ることができる。例えば（ａ）主剤と（ｃ）改質剤及び顔料（着色顔料、体質顔料）、揺変剤等をボールミル等で所定の割合で混合分散させて塗料ベース剤を調整する。

この塗料ベース剤に、溶剤とともに（ｂ）硬化剤を配

合して攪拌・混合して重防食塗料を調整する。

この調整した重防食塗料をブラスト鋼板に適宜の乾燥膜厚例えば、約３００μｍ程度となるように刷毛塗り等で塗装し、塗膜を硬化させて利用する。

【００２４】その他の、本発明のウレタン樹脂組成物の利用法としては、

１）接着剤として利用する場合、

・適当な溶剤例えば、トルエン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等の存在下で前記した硬化剤＋改質剤を混合機にて攪拌・溶解・混合してワニスを調整し、これを使用直前に前記した主剤と攪拌、混合して接着剤を調整、鋼板にキャスト後、溶剤を乾燥、別の鋼板と貼り合わせて接着するのに使用する。

【００２５】２）各種シーリング材として利用する場合、

・前記接着剤の主剤に予めシリカ粉又はアルミ粉を分散させた後、前記硬化剤＋改質剤の混合物を使用直前に攪拌、混合してシーリング材を調整し、シール部分の充填材として使用する。

３）各種成形材用として利用する場合、

・主剤＋硬化剤＋改質剤の３者を混合機にて攪拌、溶解、混合後、射出成形機で加熱硬化成形するか、金型モールドに仕込み加熱硬化後、金型モールドを外して成形物を得る。

【００２６】

【実施例】次に、実施例で本発明を具体的に説明する。実施例１～１３および比較例１～６は各々、主剤＋硬化剤＋改質剤から成るウレタン樹脂組成物に関する例、実施例１４～１８および比較例７は各々、主剤＋改質硬化剤から成るウレタン樹脂組成物に関する例、実施例１９～２２および比較例８～９は各々、該ウレタン樹脂組成物を用いた重防食塗料に関する例である。

【００２７】なお実施例における本発明の樹脂組成物の評価は、次のように実施した。

・接着力(kg/cm<sup>2</sup>):ASTM D 4541に準拠し、初期値及び塩水噴霧７００(hr)後にそれぞれ測定した。なお、引張試験機のクロスヘッドスピードは１０(mm/分)とした。

・密度(g/cm<sup>3</sup>):養生３日後〔Ａ〕及び養生２１日後〔Ｂ〕にそれぞれ測定した。また、密度変化率〔Ｃ〕を次式; (B - A) / A × １００により算出した。

・重量減少率(重量%):養生開始から養生２１日後までの重量の減少を測定した。

【００２８】また、本発明の塗料の評価は、次のように実施した。

・耐クロスカット剥離性:JIS K 5400(9.1)に準拠し、塩水噴霧７００(hr)後に測定した。

・電気防食時の陰極剥離性:JIS K 5400(8.5.3)に準拠し、クロスカットを入れた試験片の中央に亜鉛電極(-1000~-1060mV SCE)を取り付け、20 にて

3%食塩水に浸漬し、700(hr)後の陰極剥離の大小で示した。

#### 【0029】実施例1

主剤のポリオールとして、重合度0のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名、エピコート828）にジイソプロパノールアミン（市販特級試薬）を付加反応させて得たヒドロキシル基当量が202g/eqであるエポキシポリオールの50重量%溶液（溶剤は、トルエン：メチルイソブチルケトン：メチルエチルケトン=50：30：20重量部の混合物）を15g、硬化剤のポリイソシアネートとしてイソシアネート基当量が323g/eqであるトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト物75重量%酢酸エチル溶液（武田薬品工業（株）製、商品名、タケネートD-103H）を36g、改質剤のヒドロキシル基と2個以上のベンゼン環を有する芳香族化合物として、2-ナフトールを5.3g、溶剤としてトルエン：メチルイソブチルケトン：メチルエチルケトン=50：30：20重量部の混合溶剤76.5gを配合し、攪拌、溶解、混合してワニスを調製した。

【0030】このときの硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基の配合比は、1/0.67（モル比）、硬化剤のイソシアネート基/改質剤のヒドロキシル基の配合比は、1/0.33（モル比）であった。また、硬化剤のイソシアネート基/主剤及び改質剤の総ヒドロキシル基の配合比は、1/1（モル比）であった。該ワニスをブラスト鋼板上にキャスト後、23℃、65R.H.%（相対湿度）の条件下で3週間養生し、膜厚約300μmのウレタン樹脂組成物硬化物フィルムで被覆された塗板を調製した。該硬化物フィルムの特性を第1表に示した。

【0031】密度は養生後3日目時点から21日目時点まで終始高い値を示し、その変化も少なかった。又、養生開始時点基準とし、21日後の重量減少率を測定したところ、70重量%を下回っていた。従って、固形分濃度30重量%は確保されており、改質剤2-ナフトールの昇華、流出等による損失はなかったことが確認できた。次に、該塗板を食塩濃度5重量%、温度35℃の条件下、塩水噴霧環境中に暴露し3000hr後の硬化物フィルムとブラスト鋼板間の接着力を測定、初期値と比較したところ暴露後の接着力は寧ろ増大していた（第1表）。ここにおける接着力の測定はASTM D 4541に準拠し、引っ張り試験機のクロスヘッドスピードは10mm/分とした。

#### 【0032】実施例2

改質剤として4-フェニルフェノール6.3gを用いた以外は、実施例1と同じ配合物を第1表記載の割合で配合後、実施例1と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。性状も第1表に併記した。実施例1同様、得られたウレタン樹脂組成物は高密度でその変化も小さく、経時重量変化も70%を下回った。同様に塩水噴霧後の接着力は初期値と同等の優れたものだった。

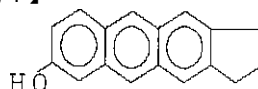
#### 【0033】実施例3

改質剤として4-ニトロソ-1-ナフトール4.7gを用い、主剤と硬化剤を第1表記載の通りに配合した以外は、実施例1と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。塩水噴霧後の接着力は初期値を若干下回る程度の優れたものであった。

#### 【0034】実施例4

石炭乾留によって得られたコールタールを蒸留し、軽質分をカットして得られたピッチをトルエン抽出後、更にヘキサン抽出した成分を10%水酸化カリウム水溶液で抽出、15%硫酸水溶液で中和分離して得た主成分が式(1)に示される化合物を改質剤とし、第1表記載の通りに配合した以外は、実施例1と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

#### 【化4】



(1)

#### 【0035】実施例5

硬化剤/改質剤の配合量を変え、硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基/改質剤のヒドロキシル基の配合比（モル比）を第1表記載の通りに配合した以外は、実施例1と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。塩水噴霧後の接着力は初期値を大幅に上回る特に優れたものだった。

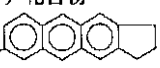
#### 【0036】実施例6

硬化剤としてイソシアネート基当量が137g/eqであるポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、商品名、ミリオネートMR-200）を第1表記載の通りに配合した以外は、実施例1と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。塩水噴霧後の接着力は初期値を若干上回る程度の優れたものだった。

#### 【0037】

#### 【表1】

(7)

			実 施 例					
			1	2	3	4	5	6
配 合 質 料 [g]	主 剤	エポキシポリオールの 50重量%溶液 (重合度0)	15.0	15.0	10.0	10.0	15.0	15.0
	硬 化 剤	TDIのTMPアダクト 物75重量%溶液 ポリメリックMDI	36.0	36.0	24.0	24.0	24.0	15.2
	改 質 剤	2-ナフトール 4-フェニルフェノール 4-ニトロソー 1-ナフトール 式(1)化合物 	5.3	6.3	4.7	5.7	2.1	5.3
	溶 剤	2-メチルナフタレン ベンジルアルコール フェノール						
	溶 剤	トルエン:MIBK:MEK= 5:3:2	76.5	78.8	53.6	56.0	51.0	57.8
	固形分濃度(重量%)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	硬化剤イソシアネート基/ 主剤ヒドロキシル基/ 改質剤ヒドロキシル基 の配合比(モル比)		1/ 0.67/ 0.33	1/ 0.67/ 0.33	1/ 0.67/ 0.33	1/ 0.67/ 0.33	1/ 0.20	1/ 0.67/ 0.33
特 性	接着力	初期値	8.5	10.3	14.2	11.3	7.6	10.5
	(kg/cm <sup>2</sup> )	塩水噴霧3000hr後	9.4	10.5	12.1	11.6	10.4	10.7
	密 度	養生3日後;A	1.183	1.178	1.186	1.193	1.177	1.186
	(g/cm <sup>3</sup> )	養生21日後;B	1.184	1.181	1.188	1.195	1.179	1.188
	密度変化率;C%							
	$C = \frac{B-A}{A} \times 100$		0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
性	重量変化率(重量%)							
	養生開始~21日後		-68.4	-67.0	-69.2	-68.2	-67.8	-68.1

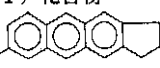
## 【0038】比較例1~5

改質剤を用いない(比較例1及び2:硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基の配合比が異なる)か、もしくは改質剤の代わりにヒドロキシル基を有しない2個以上のベンゼン環を有する芳香族化合物である2-メチルナフタレン(比較例3)、もしくはヒドロキシル基は有するがベンゼン環が1個の芳香族化合物であるベンジルアルコール(比較例4)及びフェノール(比較例5)を第2表記載の割合で配合した他は実施例1同様の手順に従い、ウレタン樹脂組成物を得た。改質剤を用

いなかった比較例1及び2の系は、実施例に比べ密度変化率が大であり、塩水噴霧後の接着力は低値であった。2-メチルナフタレンを用いた比較例3の系は、重量変化率が-70%を上回っており、昇華、流出等によるロスが認められた。又、塩水噴霧後の接着力は同様に低値であった。ベンジルアルコール及びフェノールを用いた比較例4及び5の系の塩水噴霧後の接着力も低値であった。

## 【0039】

## 【表2】

			比較例				
			1	2	3	4	5
配合剤	主剤	エポキシポリオールの50重量%溶液 (重合度0)	15.0	21.0	13.0	10.0	15.0
	硬化剤	TDIのTMPアダクト物75重量%溶液 ポリメリックMDI	24.0	28.1	20.8	24.0	36.0
	改質剤	2-ナフトール 4-フェニルフェノール 4-ニトロソー 1-ナフトール 式(1)化合物 					
	[g] 剤	2-メチルナフタレン ベンジルアルコール フェノール			4.6	2.7	3.5
	溶剤	トルエン:MIBK:MEK=5:3:2	46.0	56.9	50.5	48.9	72.2
	固形分濃度(重量%)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	硬化剤イソシアネート基/ 主剤ヒドロキシル基/ 改質剤ヒドロキシル基 の配合比(モル比)		1/ 1/ 0	1/ 1.20/ 0	1/ 1/ 0	1/ 0.67/ 0.33	1/ 0.67/ 0.33
特性	接着力	初期値	6.9	7.4	12.5	18.0	8.9
	[kg/cm <sup>2</sup> ]	塩水噴霧3000hr後	4.9	5.2	7.0	4.7	8.5
	密度	養生3日後;A	1.165	1.164	1.184	1.172	1.167
	[g/cm <sup>3</sup> ]	養生21日後;B	1.180	1.172	1.187	1.174	1.178
	密度変化率;C%						
	$C = \frac{B-A}{A} \times 100$		1.3	0.7	0.3	0.2	0.9
性	重量変化率(重量%)						
	養生開始~21日後		-69.0	-68.8	-75.2	-69.8	-70.7

## 【0040】実施例7

主剤のポリオールとして、重合度11のビスフェノールA型エポキシ樹脂(東都化成(株)製、商品名、エポトートYD-927)にジイソプロパノールアミン(市販特級試薬)を付加反応させて得た、ヒドロキシル基当量が452g/e qのエポキシポリオール50重量%溶液(溶剤は、トルエン:メチルイソブチルケトン:メチルエチルケトン=50:30:20重量部の混合物)を25.0g、硬化剤のポリイソシアネートとして実施例1で用いたものと同じものを17.9g、改質剤として2-ナフトールを3.0g、溶剤として実施例1で用いたものと同じものを50.4g各々配合し、攪拌、溶解、混合してワニスを調整した。このときの硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基/改質剤のヒドロキシル基の配合比は、1/1/0.37(モル比)であった。(第3表)

特性は実施例1と同様に測定し、結果を第3表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を大きく上回る非常に優れたものだった。

## 【0041】実施例8

第3表記載の配合によって、硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基/改質剤のヒドロキシル基の配

合比を、1/0.73/0.27(モル比)に調整した以外は実施例7と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。特性も第3表に併記した。同様に、塩水噴霧後の接着力は初期値を大きく上回る非常に優れたものだった。

## 【0042】実施例9

第3表記載の配合によって、硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基/改質剤のヒドロキシル基の配合比を、1/1/0.56(モル比)に調整した以外は実施例7と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。性状も第3表に併記した。同様に、塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

## 【0043】実施例10

第3表記載の配合によって、硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基/改質剤のヒドロキシル基の配合比を、1/0.63/0.327(モル比)に調整した以外は実施例7と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。特性も第3表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を大幅に上回る非常に優れたものだった。

## 【0044】実施例11

第3表記載の配合によって、硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基/改質剤のヒドロキシル基の配



合比を、1 / 1 / 0 . 7 4 (モル比) に調整した以外は実施例 7 と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。特性も第 3 表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

#### 【0045】実施例 1 2

第 3 表記載の配合によって、硬化剤のイソシアネート基 / 主剤のヒドロキシル基 / 改質剤のヒドロキシル基の配合比を、1 / 0 . 5 7 / 0 . 4 3 (モル比) に調整した以外は実施例 7 と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。特性も第 3 表に併記した。同様に塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

#### 【0046】実施例 1 3

硬化剤のポリイソシアネートに実施例 6 と同じポリメリックMDIを用い、第 3 表記載の配合によって、硬化剤のイソシアネート基 / 主剤のヒドロキシル基 / 改質剤の

ヒドロキシル基の配合比を、1 / 1 / 0 . 3 7 (モル比) に調整した以外は実施例 7 と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。特性も第 3 表に併記した。同様に塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

#### 【0047】比較例 6

改質剤を配合せず、硬化剤のイソシアネート基 / 主剤のヒドロキシル基の配合比を、1 / 1 (モル比) に調整した以外は実施例 7 と同様の手順に従ってウレタン樹脂組成物を得た。(第 3 表)

特性も第 3 表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を下回り、良い結果は得られなかった。

#### 【0048】

#### 【表 3】

			実 施 例							比較例
			7	8	9	10	11	12	13	6
配 合	主 剤	エポキシポリオールの 50重量%溶液 (重合度11)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	硬 化 剤	TDIのTMPアダクト 物の75重量%溶液 ポリメリックMDI	17.9	24.5	17.9	27.9	17.9	31.2	7.6	17.9
	改 質 剤	2-ナフトール	3.0	3.0	4.5	4.5	5.9	5.9	3.0	
	溶 剤	トルエン:MIBK:MEK= 5:3:2の混合	50.4	60.3	53.9	68.8	57.3	77.3	41.4	43.5
	固形分 (重量%)		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
[g]	硬化剤のイソシアネート基/ 主剤のヒドロキシル基/ 改質剤のヒドロキシル基 の配合比 (モル比)		1/ 1/ 0.37	1/ 0.73/ 0.27	1/ 1/ 0.56	1/ 0.63/ 0.37	1/ 1/ 0.74	1/ 0.57/ 0.43	1/ 1/ 0.37	1/ 1/ 0
特 性	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	初期値	16.3	15.1	21.3	14.4	17.3	13.1	8.5	6.9
		塩水噴霧3000hr後	28.1	23.7	25.8	25.6	21.5	15.3	10.9	4.9

#### 【0049】実施例 1 4

実施例 1 で用いたものと同じポリイソシアネート溶液 2 4 . 1 g と 2-ナフトール 2 . 9 6 g を攪拌機、温度計、環流コンデンサーを備えた 100 ml 4 つ口セパブルフラスコに仕込み、80 ~ 90 °C で 3 hr 反応を行い改質硬化剤を調整した。このときのポリイソシアネート中のイソシアネート基に対する 2-ナフトールのヒドロキシル基の付加反応比率は、1 / 0 . 2 7 (モル比) である。その後は、主剤として実施例 7 と同じエポキシポリオール溶液を使用し、第 4 表記載の配合によって改質硬化剤のイソシアネート基 / 主剤のヒドロキシル基の配合比を 1 / 1 (モル比) に調整した以外は実施例 1 と同様の手順に従い、ウレタン樹脂組成物を得た。特性も第 4 表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

#### 【0050】実施例 1 5

第 4 表記載の配合と実施例 1 4 と同様の手順に従ってポリイソシアネートのイソシアネート基に対する 2-ナフ

トールのヒドロキシル基の付加反応比率は、1 / 0 . 5 6 (モル比) である改質硬化剤を調整した。その後は、第 4 表記載の配合によって改質硬化剤のイソシアネート基 / 主剤のヒドロキシル基の配合比を 1 / 2 . 2 6 (モル比) に調整した以外は実施例 1 と同様の手順に従い、ウレタン樹脂組成物を得た。特性も第 4 表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

#### 【0051】実施例 1 6

第 4 表記載の配合と実施例 1 4 と同様の手順に従ってポリイソシアネートのイソシアネート基に対する 2-ナフトールのヒドロキシル基の付加反応比率は、1 / 0 . 7 5 (モル比) である改質硬化剤を調整した。その後は、第 4 表記載の配合によって改質硬化剤のイソシアネート基 / 主剤のヒドロキシル基の配合比を 1 / 3 . 9 2 (モル比) に調整した以外は実施例 1 と同様の手順に従い、ウレタン樹脂組成物を得た。特性も第 4 表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を大幅に上回る非常に優れ

たものだった。

#### 【0052】実施例17

第4表記載の配合と実施例14と同様の手順に従ってポリイソシアネートのイソシアネート基に対する2-ナフトールのヒドロキシル基の付加反応比率が、1/0.75（モル比）である改質硬化剤を調整した。その後は、第4表記載の配合によって改質硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基の配合比を1/1（モル比）に調整した以外は実施例1と同様の手順に従い、ウレタン樹脂組成物を得た。特性も第4表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

#### 【0053】実施例18

改質硬化剤の原料ポリイソシアネートに実施例6と同じものを用い、第4表記載の配合と実施例14と同様の手順に従ってポリイソシアネートのイソシアネート基に対する2-ナフトールのヒドロキシル基の付加反応比率が、1/0.37（モル比）である改質硬化剤を調整した。その後は、第4表記載の配合によって改質硬化剤の

イソシアネート基/主剤のヒドロキシル基の配合比を1/1.60（モル比）に調整した以外は実施例1と同様の手順に従い、ウレタン樹脂組成物を得た。特性も第4表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を上回る優れたものだった。

#### 【0054】比較例7

実施例1で用いたものと同じポリイソシアネート溶液22.17gとフェノール1.25gを用い、実施例14と同じ反応条件で改質硬化剤を調整した。このときのポリイソシアネート中のイソシアネート基に対するフェノールのヒドロキシル基の付加反応比率が、1/0.20（モル比）である

その後は、第4表記載の配合によって改質硬化剤イソシアネート基/主剤のヒドロキシル基の配合比を1/1（モル比）に調整した以外は実施例1と同様の手順に従い、ウレタン樹脂組成物を得た。特性も第4表に併記した。塩水噴霧後の接着力は初期値を下回った。

#### 【0055】

【表4】

			実 施 例					比較例
			14	15	16	17	18	7
配 置 化 合	主 剤	エポキシポリオールの 50重量%溶液 (重合度11)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	改 質 硬 化 剤	TDIのTMPアダクト 物の75重量%溶液への 2-ナフトール付加反応物	27.5	22.3	23.8	37.1		
		トリメチルMDIへの 2-ナフトール付加反応物					10.6	
		TDIのTMPアダクト 物の75重量%溶液への フェノール付加物						23.4
	溶 剤	硬化剤のイソシアネート基/ 改質剤のヒドロキシル基 の付加反応比（モル比）	1/ 0.27	1/ 0.56	1/ 0.75	1/ 0.75	1/ 0.37	1/ 0.20
	[g]	トルエン:MIBK:MEX= 5:3:2の混合	60.3	53.9	57.3	77.3	41.4	52.9
特 性	固形分（重量%）		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	改質硬化剤のイソシアネート基/ 主剤のヒドロキシル基 の配合比（モル比）		1/ 1	1/ 2.26	1/ 3.92	1/ 1	1/ 1.60	1/ 1
	接着力	初期値	11.6	17.5	8.3	9.8	7.3	12.2
	[kg/cm <sup>2</sup> ]	塩水噴霧3000hr後	16.1	18.9	18.9	18.9	10.9	11.9

#### 【0056】実施例19

温度計、冷却器、攪拌機、滴下ロートを備えた3lフラスコにビスフェノールA460g、プロピレンオキシド230g、メチルイソブチルケトン800gを仕込み、ビスフェノールAを溶解させ、温度を40℃に保つように三フッ化硼素エチルエーテルコンプレックス10gを滴下し3時間反応させ、三フッ化硼素エチルエーテルコンプレックスをトリエチルアミンで中和除去した。その後、エピクロルヒドリン204gを系内に仕込み温度を80℃に維持し、触媒としての苛性ソーダ水溶液存在下、10時間反応させた。水洗により触媒を除去後、

メチルイソブチルケトンを減圧蒸留により留去し、固形エポキシ樹脂795gを得た。エポキシ当量は1950g/e.q、軟化点は60℃であった。この樹脂500gをトルエン：メチルイソブチルケトン=1：1（重量比）の混合溶剤500gに溶解させ、50重量%エポキシ樹脂溶液を得た。

【0057】次に、温度計、冷却器、攪拌機を備えた1lフラスコに上記のエポキシ樹脂溶液484g、ジソプロパノールアミン17gを仕込み、温度80℃で2時間反応させてエポキシポリオール樹脂ワニスを得た。アセチル化法によるヒドロキシル基当量は、419g/

e qであった。上記エポキシポリオール樹脂ワニス23.2 gに改質剤の2-ナフトールを2.1 g、フェノール変性クマロン樹脂の60重量%トルエン溶液17.9 gを各々配合溶解後、体質顔料としての扁平タルク27.8 g、着色顔料としてのカーボンブラック0.3 g、二酸化チタン4.8 gを配合、ボールミルにて30分間分散を行い塗料ベース剤を調製した。このときの硬化剤のイソシアネート基/主剤のヒドロキシル基/改質剤のヒドロキシル基の配合比は、1/1.37/0.36(モル比)である。

【0058】前記塗料ベース剤に、硬化剤として実施例1と同じもの、すなわちポリイソシアネートとしてトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト物75重量%酢酸エチル溶液(武田薬品工業(株)製、商品名、タケネートD-103H)を13.1 g、溶剤としてトルエンおよびメチルエチルケトンを各々8.7 g、3.1 g配合し、攪拌、混合して重防食塗料を調製した。該重防食塗料をプラスト鋼板上に乾燥膜厚が約300 μmとなるように刷毛塗りし、塗板を調製した。2週間養生後、クロスカット中心部に電気防食のための亜鉛電極を接続して5%塩水に1週間浸漬した。陰極剥離性は認められず良好な防食性を確認した。又、前記ブラ

スト鋼板の代わりに鍍鋼板に対して同様の塗板を調製し、実施例1と同様条件で塩水噴霧化で塗板のクロスカット試験を行い、700 hr暴露後の剥離幅を測定した。結果を第5表に示した。剥離幅は極めて小さく、優れた防食性を示した。

#### 【0059】実施例20

改質剤として4-フェニルフェノール2.9 gを用い、第4表記載の割合で配合を行った他は実施例7と同様の手順で重防食塗料を調製し、特性評価を行った。結果を第5表に併記した。実施例7同様、電気防食時の陰極剥離は小さくなる上、塩水噴霧下のクロスカット剥離幅も小さく、優れた防食性を示した。

#### 【0060】比較例8

改質剤としての2-ナフトールおよび4-フェニルフェノールを用い第4表記載の割合で配合を行った他は、実施例19と同様の手順で重防食塗料を調製し、特性評価を行った。結果を第5表に併記した。電気防食時の陰極剥離性が著しい上、塩水噴霧下のクロスカット剥離幅も大きく、防食性は不十分であった。

#### 【0061】

#### 【表5】

			実 施 例		比 較 例
			19	20	8
配 合	主 剤	エポキシポリオールの52重量%溶液	23.2	23.2	23.2
	硬 化 剤	TDIのTMPアダクト物75重量%溶液	13.1	13.1	13.1
	改 質 剤	2-ナフトール	2.1		
		4-フェニルフェノール		2.9	
		フェノール変性クマロン樹脂の60重量%溶液	17.9	17.9	17.9
	顔 料	扁平タルク	27.8	27.8	27.8
〔g〕		カーボンブラック	0.3	0.3	0.3
		二酸化チタン	4.8	4.8	4.8
溶 剤		トルエン	8.7	8.7	8.7
		メチルエチルケトン	3.1	3.1	3.1
特 性	硬化剤のイソシアネート基/ 主剤のヒドロキシル基/ 改質剤のヒドロキシル基 の配合比(モル比)		1/ 1.37 0.36	1/ 1.37 0.42	1/ 1.37 0
	クロスカット剥離幅mm (塩水噴霧700hr)		5	7	16
	電気防食時の陰極剥離性		小	小	大

#### 【0062】実施例21

実施例1と同様の硬化剤としてポリイソシアネートの75重量%溶液13.1 g、改質剤として2-ナフトール2.1 g、溶剤としてトルエン8.7 g、メチルエチルケトン3.1 gを各々100 mlの攪拌機、温度計、環流コンデンサーを備えた4つ口フラスコに仕込み、80～90℃で3hr加熱、攪拌下で反応を行いトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト物への2-ナフトール付加物の溶液を得、改質硬化剤とした。このときのポリイソシアネートのイソシアネート基に対す

る2-ナフトールのヒドロキシル基の付加反応比率は1/0.36(モル比)である。

【0063】次に2-ナフトールを配合しなかった以外、実施例19で使用したと同じ主剤のエポキシポリオールと顔料とで同様の手順で調製した塗料ベース剤に前記改質硬化剤と溶剤としてのトルエンおよびメチルエチルケトンを各々8.7 g、3.1 g配合し、重防食塗料を調製し、特性評価を行った。このときの改質硬化剤のイソシアネート基と主剤のヒドロキシル基/の配合比は1/2.13(モル比)であった。結果を第6表に併記し

た。塩水噴霧700hr後のクロスカット剥離幅は、6mmと極めて小さい上、電気防食時の陰極剥離も小さく極めて優れた防食性を示した。

【0064】実施例22

硬化剤のポリイソシアネートとして、MDI（日本ポリウレタン(株)製、商品名 MR200）6.1（g）、改質剤としての2-ナフトール2.1（g）、溶剤としてトルエン5.7（g）、メチルエチルケトン2.5（g）を各々100（ml）の攪拌機、温度計、環流コンデンサーを備えた4つ口フラスコに仕込み、80～90℃で3（hr）加熱、攪拌下で反応を行いMDIへの2-ナフトール付加物の溶液を得、改質硬化剤とした。次に2-ナフトールを配合しなかった以外、実施例19と同様の手順で調製した塗料ベース剤に前記改質硬化剤

と溶剤としてのトルエンおよびメチルエチルケトンを各々8.7g、3.1g配合し、重防食塗料を調製し、特性評価を行った。結果を第6表に併記した。塩水噴霧700hr後のクロスカット剥離幅は小さい上、電気防食時の陰極剥離も小さく極めて優れた防食性を示した。

【0065】比較例9

改質剤として2-ナフトールを用いず第5表記載の割合で配合を行った他は、実施例22と同様の手順で重防食塗料を調製し、特性評価を行った。結果を第6表に併記した。電気防食時の陰極剥離性が著しい上、塩水噴霧下のクロスカット剥離幅も大きく、防食性は不十分であった。

【0066】

【表6】

			実 施 例		比 較 例
			21	22	9
配 合 剤	主 剤	エポキシポリオールの52重量%溶液	23.2	23.2	23.2
	改 質 剤	TDIのTMPアダクト物への2-ナフトール付加反応物の44重量%溶液	27.0		
	硬 化 剤	ポリメリックMDIへの2-ナフトール付加反応物		27.0	
	改 質 剤	硬化剤のイソシアネート基／改質剤のヒドロキシル基の付加反応比（モル比）	1/0.36	1/0.33	1/0
	硬 化 剤	ポリメリックMDI			6.1
顔 料		フェノール変性マロン樹脂の60重量%溶液	27.0	27.0	27.0
	顔 料	扁平タール	27.8	27.8	27.8
	顔 料	カーボンブラック	0.3	0.3	0.3
	顔 料	二酸化チタン	4.8	4.8	4.8
	溶 剤	トルエン	8.7	8.7	8.7
特 性		メチルエチルケトン	3.1	3.1	3.1
		（改質）硬化剤のイソシアネート基／主剤のヒドロキシル基の配合比（モル比）	1/2.13	1/1.85	1/1.24
		クロスカット剥離幅mm（塩水噴霧700hr）	6	7	20
電気防食時の陰極剥離性			小	小	大

【0067】

【発明の効果】本発明のウレタン樹脂組成物は、鋼材等の金属材料に対する接着性、特に塩水噴霧下等の腐食促進環境における耐接着劣化性に優れるため、重防食塗料、構造用接着剤等の接着剤、シーリング剤等、長期耐久性を要求されるコーティング材料用の素材として有用

である。特にタールエポキシ樹脂塗料系からの転換が急がれている船舶用、鋼構造物用等のノンタール系重防食塗料に用いた場合には電気防食時の耐陰極剥離性や塩水噴霧下のクロスカット剥離幅等で示される防食性に優れた特性を示す。