

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6352256号
(P6352256)

(45) 発行日 平成30年7月4日(2018.7.4)

(24) 登録日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(51) Int. Cl.		F I	
C08J	3/03	(2006.01)	C O 8 J 3/03 C F C
C08L	63/00	(2006.01)	C O 8 L 63/00 Z
C09D	5/02	(2006.01)	C O 9 D 5/02
C09D	163/00	(2006.01)	C O 9 D 163/00
C04B	28/02	(2006.01)	C O 4 B 28/02

請求項の数 9 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-520354 (P2015-520354)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成25年6月24日(2013.6.24)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2015-524490 (P2015-524490A)		エルシー
(43) 公表日	平成27年8月24日(2015.8.24)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/047275		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02014/004358		0
(87) 国際公開日	平成26年1月3日(2014.1.3)	(74) 代理人	110000589
審査請求日	平成28年6月9日(2016.6.9)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	61/666,008	(72) 発明者	リアン・チェン
(32) 優先日	平成24年6月29日(2012.6.29)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48640
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ミッドランド ロングフェロー・レーン
			2304

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂ブレンド分散体およびその分散体の調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エポキシ樹脂分散体の全重量に基づき、
 i) 20% ~ 80% の高 Mw エポキシ樹脂；
 ii) 30% ~ 80% の液体エポキシ樹脂；および
 iii) 2% ~ 20% の分散剤であって、該高 Mw エポキシ樹脂および該液体エポキシ樹脂のブレンド溶融物と該分散剤との混合物の液滴の水に対する界面張力が2ダイン/cm未満である界面張力を有する分散剤、

を含む水性エポキシ樹脂分散体であって、該エポキシ樹脂分散体が均一な分散体であり；該高 Mw エポキシ樹脂が800 ~ 10000 g / eq のエポキシド当量と、6000 ~ 20000 の重量平均分子量を有し；該液体エポキシ樹脂が100 ~ 200 g / eq のエポキシド当量と、200 ~ 600 の重量平均分子量を有する水性エポキシ樹脂分散体。

【請求項2】

前記分散体が0.1 ~ 2 μm の粒径を有する請求項1記載のエポキシ樹脂分散体。

【請求項3】

前記高 Mw エポキシ樹脂がポリオールポリグリシジルエーテルであり及び前記液体エポキシ樹脂がポリオールポリグリシジルエーテルである請求項1記載のエポキシ樹脂分散体。

【請求項4】

i) 800 ~ 10000 g / eq のエポキシド当量、および6000 ~ 20000 の重

量平均分子量を有する高Mwエポキシ樹脂を準備すること；

i i) 100 ~ 200 g / eqのエポキシド当量、および200 ~ 600の重量平均分子量を有する液体エポキシ樹脂を準備すること；

i i i) 該エポキシ樹脂の全重量に基づき、2.0% ~ 20%の分散剤を準備することであって、該高Mwエポキシ樹脂および該液体エポキシ樹脂のブレンド溶融物と該分散剤との混合物の液滴の水に対する界面張力が2ダイン/cm未満である界面張力を有する分散剤を準備すること；

i v) 水を準備して、75wt%より多い全組成物固体含有量を達成すること；ならびに

v) 該分散剤の存在下、水中で該エポキシ樹脂組成物を連続的に乳化させて、該高Mwエポキシ樹脂を溶融するのに十分な条件下において高内相エマルジョンを作製すること、を含む水性分散方法。

10

【請求項5】

前記高Mwエポキシ樹脂がビスフェノール Aジグリシジルエーテルもしくはビスフェノール Fジグリシジルエーテルもしくはポリグリコールジグリシジルエーテルであり並びに、前記液体エポキシ樹脂がビスフェノール Aジグリシジルエーテルまたはビスフェノール Fジグリシジルエーテルもしくはポリグリコールジグリシジルエーテルである請求項4記載の分散方法。

【請求項6】

前記分散剤がエトキシ化フェノールの硫酸塩、エトキシ化フェノール、7,000 ~ 20,000の分子量を有するエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの共重合体の非イオン性分散剤、ポリビニルアルコール、ならびにそれらの任意の混合物である請求項4記載の分散方法。

20

【請求項7】

さらなる水を準備して、前記分散体において固体が40 ~ 60wt%になるまで前記高内相エマルジョンを希釈して、分散体の粘度を減少させることをさらに含む請求項4記載の方法。

【請求項8】

請求項1記載のエポキシ樹脂分散体を含むコーティング組成物。

【請求項9】

請求項1記載のエポキシ樹脂分散体を含むセメント組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエポキシ樹脂ブレンド水性分散体、およびこのエポキシ樹脂ブレンド分散体の調製方法に関する。より詳細には、この分散方法は溶媒を含まず、かつ安定な分散体を生成する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー結合剤は、モルタル、グラウトおよびコンクリート等のセメント質材料の調合において、生成する材料の最終特性を向上させるのに役立つ添加剤である。例えば、エポキシはセメント質調合物において、セメント材料の硬度を増加し、水透過性を減少させ、および/または化学抵抗性および汚染抵抗性を増加させるのに望ましい添加剤である。エポキシはセメント質調合物に水性分散体として加えることができる。周知のエポキシ改質セメント製品は、通常3成分を含有し、それは水性エポキシ分散体、水性アミン硬化剤、および砂とセメントの乾燥混合物である。一方、アルカリ含有量が多い含水セメントは、エポキシ基の架橋を促進し、その結果、エポキシ分散体を含有するセメント質調合物はアミンを含まないことが可能になる。より一般的には、アミン硬化剤により硬化される水性エポキシ分散体は、コーティング用途で使用される。水性系における多数の硬化エポキシコーティングには、破壊靱性が乏しいことや衝撃強度が弱いこと等の欠点がある

40

50

。これにより、強化プラスチックや工業用コーティング等の、高衝撃強度や高破壊靱性を必要とする分野においてそれらの使用が制限されている。

【0003】

高分子量エポキシ樹脂は、硬化に対して柔軟であり、硬化エポキシ樹脂膜の靱性を非常に向上させる。しかしながら、高分子量エポキシ樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が高く、室温または使用する周囲温度における膜形成特性が欠乏しているため、溶媒を含まない水性コーティングに導入するのは困難である。通常、高分子量エポキシ樹脂の使用は、かなりの量の溶媒を使用してこれらを溶解する溶媒性の用途に限られる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

本出願人は、室温でのコーティングで硬化される場合に良好な靱性を示す水性エポキシ樹脂分散体、およびこのエポキシ樹脂分散体の溶媒を含まない作製方法を提供することの問題点の解決に努めた。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、エポキシ樹脂分散体中の全固体重量に基づき、i) 20wt.% ~ 80wt.%、好ましくは30wt.% ~ 70wt.%の高分子量(Mw)エポキシ樹脂；ii) 30wt.% ~ 80wt.%、好ましくは40wt.% ~ 70wt.%の液体エポキシ樹脂；iii) 2wt.% ~ 20wt.%、好ましくは3wt.% ~ 15wt.%、より好ましくは4wt.% ~ 12wt.%の分散剤であって、高Mwエポキシ樹脂および液体エポキシ樹脂のブレンド溶融物中の分散剤混合物の液滴の水に対する界面張力が2ダイン/cm未満、好ましくは1ダイン/cm未満である界面張力を有する分散剤、を含む水性エポキシ樹脂分散体を提供する。高分子量エポキシ樹脂は、1000 ~ 10000g/eq、好ましくは1500 ~ 8000g/eq、より好ましくは2000 ~ 6000g/eqのエポキシド当量(EEW)を有し、かつ3000 ~ 40000g/mol、好ましくは6000 ~ 30000g/mol、より好ましくは9000 ~ 20000g/molの重量平均分子量を有し；液体エポキシ樹脂は、100 ~ 300g/eq、好ましくは120 ~ 200g/eq、より好ましくは150 ~ 200g/eqのエポキシド当量(EEW)を有し、かつ200 ~ 600g/mol、好ましくは240 ~ 400g/mol、より好ましくは300 ~ 400g/molの重量平均分子量を有する。

20

30

【0006】

エポキシ樹脂分散体は、0.1 ~ 5μm、好ましくは0.2 ~ 2.0μm、より好ましくは0.3 ~ 1.0μmの粒径を有する。

【0007】

エポキシ樹脂は、ポリヒドロキシ化合物のポリグリシジルエーテルであってもよく、好ましくはビスフェノール A ジグリシジルエーテルまたはビスフェノール F ジグリシジルエーテルまたはポリグリコールジグリシジルエーテルである。適切なポリヒドロキシ化合物は、2個以上の水酸基を有する任意のポリオールであり、好ましくはビスフェノール A またはビスフェノール F、または2 ~ 20個のエチレングリコール基もしくはプロピレングリコール基を有するポリエチレングリコールもしくはポリプロピレングリコール等のポリグリコールである。

40

【0008】

他の観点においては、本発明は、i) 1000 ~ 10000g/eq、好ましくは1500 ~ 8000g/eq、より好ましくは2000 ~ 6000g/eqのエポキシド当量、および3000 ~ 40000g/mol、好ましくは6000 ~ 30000g/mol、より好ましくは9000 ~ 20000g/molの重量平均分子量を有する高Mwエポキシ樹脂を準備すること；ii) 100 ~ 300g/eq、好ましくは120 ~ 200g/eq、より好ましくは150 ~ 200g/eqのエポキシド当量、および200 ~ 600g/mol、好ましくは240 ~ 400g/mol、より好ましくは300 ~ 400g

50

/molの重量平均分子量を有する液体エポキシ樹脂を準備すること；iii)エポキシ樹脂分散体の全固体重量に基づき、2.0%~20%、好ましくは3wt.%~15wt.%、より好ましくは4wt.%~12wt.%の分散剤を準備することであって、エポキシ樹脂が加工される分散剤濃度（すなわち、4wt.%）において、高Mwエポキシ樹脂および液体エポキシ樹脂のブレンド溶融物中の分散剤の液滴が、加工温度範囲で、2ダイン/cm未満、好ましくは1ダイン/cm未満の水に対する界面張力を有する分散剤を準備すること、iv)エポキシ分散体の全重量中、4~25wt.%、好ましくは5~20wt.%の水を準備すること；ならびにv)好ましくは50~150の高Mwエポキシ樹脂を溶融するのに十分な条件下において、高Mwエポキシ樹脂および液体エポキシ樹脂を溶融ブレンドする分散剤の存在下、水中でエポキシ樹脂組成物を乳化させ、高内相エマルジョンを作製することを含む、溶媒を含まない分散方法をさらに提供する。

10

【0009】

溶融ブレンドは、分散剤添加前もしくは添加中、水添加前、水添加中、またはそれらの任意の組合せで行われ得る。

【0010】

上記の方法は、さらなる水の添加を行い、エポキシ分散体全重量中の水重量が30~60wt.%、好ましくは40~55wt.%となるよう分散体を希釈することをさらに含んでもよい。好ましい分散装置には、2以上のスクリーを有する多軸スクリー押出成形機、および回転子固定子ミキサ、および加圧高せん断装置が含まれる。

【0011】

20

本発明は、本発明の水性エポキシ樹脂分散体を含むコーティング組成物、ならびに水性エポキシ樹脂分散体および水硬性結合剤または水硬性セメントを含むセメント組成物をさらに提供する。

【発明を実施するための形態】**【0012】**

他に指定されない限り、全ての温度単位および圧力単位は、室温および標準圧力（STP）である。記載される全ての範囲は、包括的かつ組合せ可能である。

【0013】

他に指定されない限り、エポキシ樹脂において分子量は、ポリスチレン標準に基づき、静的光散乱（絶対法）と組み合わせたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により決定される重量平均分子量を指す。

30

【0014】

本明細書において使用される場合、「水性」という用語は、水、または10wt.%以下、好ましくは5wt.%以下、より好ましくは1wt.%以下の1以上の水混和性溶媒と混合した水を意味する。「溶媒を含まない（solvent free）」という用語は、生成する分散体が、1000ppm未満、好ましくは500ppm未満の溶媒を有することを意味する。

【0015】

本明細書において使用される場合、「エポキシド当量」という語は、ASTM D 1652（1997）により決定される値を指す。「ASTM」は、ペンシルベニア州ウェストコンショホッケンのASTMインターナショナルを指す。

40

【0016】

本明細書において使用される場合、「粒径」という用語は、Coulter Counter粒径および粒子数分析計を使用して、ISO 13320 2009に従って、レーザー回折により決定される平均体積平均粒径を指す。「ISO」は、国際標準化機構（スイス、ジュネーヴ）を指す。試験方法番号は、試験方法番号後にハイフンでつないだ接尾辞を使用して日付によって他に明記されない限り、本書類の優先日前に公開された最新の方法を指す。

【0017】

本明細書において使用される場合、「エポキシ樹脂分散体の全固体重量」という用語は

50

、エポキシ樹脂固体および分散剤固体を指す。

【0018】

本明細書において使用される場合、「wt.%」は重量パーセントを指す。

【0019】

本発明のエポキシ樹脂分散体は、エポキシ樹脂分散体の全固体重量に基づき、20%~80%、好ましくは30%~70%、より好ましくは30%~60%の高Mwエポキシ樹脂を含む。

【0020】

本発明のエポキシ樹脂分散体は、エポキシ樹脂分散体の全固体重量に基づき、30%~80%、好ましくは40%~70%、より好ましくは40%~60%の液体エポキシ樹脂をさらに含む。

10

【0021】

本発明のエポキシ樹脂分散体は、エポキシ樹脂分散体の全固体重量に基づき、2%~20%、好ましくは3%~15%、最も好ましくは4%~12%の分散剤をさらに含む。

【0022】

本発明の意義の範囲内で、本明細書において使用するエポキシ樹脂は、例えばポリオール等のモノマーポリヒドロキシ化合物またはヒドロキシル官能性オリゴマー等のポリヒドロキシ化合物またはポリオールのポリグリシジルエーテルである。好ましくは、ポリグリシジルエーテルは、2個以上のグリシジル基を有するオリゴマーまたはポリマー化合物である。通常、エポキシ樹脂は、グリコールまたはヒドロキシル官能性オリゴマー等のポリヒドロキシ化合物と、エピクロロヒドリン等のエピハロヒドリンの反応生成物である。ポリオールは、所望であれば、ハロゲン原子、エーテルラジカル、および低級アルキル等の1以上の非妨害性置換基で置換することができる。適切なポリオールの例としては、多価フェノールおよび多価アルコールが挙げられる。モノマーポリオールの非限定的な具体例としては、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールAP(1,1-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)-1-フェニルエタン)、ビスフェノールF、ビスフェノールK、テトラプロモビスフェノールA、テトラメチルビスフェノール、テトラメチルテトラプロモビスフェノール、テトラメチルトリプロモビスフェノール、テトラクロロビスフェノールA、4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-オキシジフェノール、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、および4,4'-ジヒドロキシメチルスチルベンである。ヒドロキシル官能性オリゴマーの例としては、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキルで置換したフェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノールヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、クレゾールヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、およびジシクロペンタジエンで置換したフェノール樹脂が挙げられる。ポリグリシジルエーテルは、所望の生成物を調製するような条件下で、好ましくはエピクロロヒドリンであるエピハロヒドリンを、ハロゲン化ポリヒドロキシ化合物を含むポリヒドロキシ化合物と反応させることにより調製することができる。このような調製は、当業者に周知である(例えば、米国特許第A 5,118,729号の4~7列、ならびにUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005内のPham, H.Q. およびMarks, M.J. 著の「Epoxy resins」を参照のこと)。上述の基礎的な反応物の一部が、修飾された化合物により置換されているエポキシ樹脂等の修飾エポキシ樹脂も「エポキシ樹脂」という用語により包含される。エチレン不飽和エポキシ化合物を含むモノマー混合物のフリーラジカル重合により得られるオリゴマーおよびポリマーは、本明細書においてはエポキシ樹脂の規定で含まれない。

20

30

40

【0023】

本発明に従ってエポキシ樹脂の調製に使用するポリオールは、好ましくはビスフェノールAおよび/またはビスフェノールF等の芳香族ジヒドロキシ化合物である。フェノール

50

ホルムアルデヒドノボラック等のオリゴマーまたはポリマー化合物をポリヒドロキシ化合物として使用してもよい。本発明において使用するエポキシ樹脂の好ましい例としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのオリゴマーである、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（通常エピクロロヒドリンとビスフェノールAの反応生成物）；ビスフェノールFのジグリシジルエーテルのオリゴマーである、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル（通常エピクロロヒドリンとビスフェノールFの反応生成物）；ビスフェノールAとビスフェノールFのジグリシジルエーテルのオリゴマーである、ビスフェノールAとビスフェノールFの混合ジグリシジルエーテル（通常エピクロロヒドリンとビスフェノールAおよびビスフェノールFの混合物の反応生成物）；フェノールホルムアルデヒドノボラックのジグリシジルエーテルのオリゴマーまたはポリマーである、フェノールホルムアルデヒドノボラックのジグリシジルエーテル（通常エピクロロヒドリンとフェノールホルムアルデヒドノボラックの反応生成物）；ならびに、例えば、エポキシ官能性界面活性剤（通常エポキシ官能性非イオン性界面活性剤もしくはエポキシ官能性陰イオン性界面活性剤）で修飾したビスフェノールA系エポキシ樹脂、および/またはポリ（アルキレングリコール）エポキシド（通常、ポリ（プロピレングリコール）エポキシドもしくはポリ（エチレングリコール）エポキシド）等のエポキシ樹脂等の修飾エポキシ樹脂が挙げられる。本発明の実施形態においては、熱硬化性エポキシ樹脂は、末端エポキシド基を有する、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの直鎖非架橋ポリマーである。本明細書において使用してもよい熱硬化性エポキシ樹脂の具体例は、中程度の分子量の固体エポキシ樹脂であるD.E.R.664Uであり、これは100～110の軟化点を有するエピクロロヒドリンとビスフェノールAの固相反応生成物であり、ミシガン州ミッドランドのザ・ダウ・ケミカル・カンパニー（The Dow Chemical Company）から市販されている。

【0024】

本発明の高Mwエポキシ樹脂は、1000～10000g/eq、好ましくは1500～8000g/eq、より好ましくは2000～6000g/eqのエポキシド当量、および3000～40000g/mol、好ましくは6000～30000g/mol、より好ましくは9000～20000g/molの重量平均分子量を有する。

【0025】

液体エポキシ樹脂は、100g/eq～300g/eq、より好ましくは120g/eq～200g/eqのエポキシド当量を有し、200～600、より好ましくは240～400の重量平均分子量がさらに使用される。エポキシド当量はASTM D1652（1997）に従って決定され、分子量はポリスチレン標準を使用してゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）に従って決定される重量平均分子量である。

【0026】

本発明に適した分散剤は、エポキシ分散体調製時に溶融加工条件下において（例えば、50～150、好ましくは60～120において）、その効果を維持する任意のものである。このような分散剤には、加工される液体ビスフェノールAエポキシ樹脂における分散剤溶液（加工されるエポキシ樹脂における分散剤濃度、すなわち4wt.%）の液滴が、加工温度範囲において2ダイン/cm未満、好ましくは1ダイン/cm未満の水に対する界面張力を示す、非イオン性界面活性剤およびイオン性分散剤が含まれる。

【0027】

本発明の実施において有用な分散剤には、疎水性基を有し、2～40エトキシ単位の陽イオン性界面活性剤、疎水性基を有し、2～40エトキシ単位の陰イオン性界面活性剤、7,000～20,000の分子量を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体分散剤の非イオン性界面活性剤が含まれるがこれらに限定されるものではない。

【0028】

陰イオン性界面活性剤の例としては、スルホン酸塩、カルボン酸塩、およびリン酸塩が挙げられるがこれらに限定されるものではない。陽イオン性界面活性剤の例としては、四級アミンが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0029】

非イオン性界面活性剤の例としては、エチレンオキシドを含有するブロック共重合体、エポキシ（またはアミンまたは酸）基官能性エチレンオキシド共重合体が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0030】

本発明の実施形態において使用してもよい市販の分散剤としては、エトックス・ケミカルズ・エルエルシー（Ethox Chemicals LLC）からのE SPERSE 100、E SPERSE 700、E SPERSE 701 エトキシ化ジスチレン化フェノールおよびエトキシ化トリスチレン化フェノール、Synthron社（フランス国Protex International社の付属）からのPROX（商標）ES100分散剤（アルキルフェノールエトキシレートを含まないエポキシ化界面活性剤）が挙げられる。7,000～20,000の分子量を有するエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの非イオン性共重合体分散剤を分散剤として使用してもよく、例えばATSURF108分散剤（エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド系ブロック共重合体）（インペリアル・ケミカル・インダストリーズ社（Imperial Chemical Industries PLC（ICI））、現在はアクゾ・ノーベル（AkzoNobel））、PLURONIC F108分散剤（エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドブロック共重合体）（ビーエーエスエフ・コーポレーション（BASF Corp.））、およびポリエポキシEmulsifier551分散剤（エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド共重合体のグリシジルエーテル）（ザ・ハンソン・グループ（The Hanson Group, LLC））、クラレ・ヨーロッパ（Kuraray Europe GmbH）から市販されているMOWIOL488ポリビニルアルコールである。

【0031】

本発明のポリマー組成物は、単一の非イオン性界面活性剤もしくは単一のイオン性分散剤、またはこれらの混合物を含んでもよい。

【0032】

分散剤は、2wt%以上、好ましくは3wt%以上、より好ましくは4wt%以上の濃度でエポキシ分散体中に存在し、同時に、一般的に20wt%以下、好ましくは15wt%以下、より好ましくは12wt%以下の濃度で存在し、wt%は分散体固体の全重量に関連する。

【0033】

安定な水性の高Mwエポキシ樹脂ブレンド分散剤の調製は、高Mwエポキシ樹脂および液体エポキシ樹脂ブレンドを溶融するのに十分な条件下において、水の存在下で、高Mwエポキシ樹脂と液体エポキシ樹脂および分散剤の、従来の機械的な分散を含む。機械的分散は50以上、および150以下に加熱することができる。高Mwエポキシ樹脂および液体エポキシ樹脂は、高Mwエポキシ樹脂の融点より高い温度で、分散前にまず溶融ブレンドするか、またはミキサまたはニーダ内で、分散剤および水の存在下で、その場で（in situ）混合し、分散することができる。適切な機械的分散の方法は、せん断することを含み、ならびに、所望であれば高Mwエポキシ樹脂の融点（Tm）より高い温度で、水の存在下もしくは水なしで、高Mwエポキシ樹脂、液体エポキシ樹脂および分散剤を加熱することを含み、または、高Mwエポキシ樹脂を加熱して溶融し、水性の高Mwエポキシ樹脂ブレンド分散体を形成する温度においてせん断しながら加工し、必要であればその後、生成する混合物をせん断しながら、水性の高Mwエポキシ樹脂を水で希釈して、水性の高Mwエポキシ樹脂分散体を形成することを含む。

【0034】

適切なせん断方法には、例えばニーダ、バンバリー（Banbury）ミキサ、単軸スクリュウ押出機、または多軸スクリュウ押出機内での方法を含む周知の方法での押出成形および溶融混練が含まれる。溶融混練は、高Mwエポキシ樹脂の溶融混練に通常使用される条件下で行ってもよい。好ましい溶融混練機は、例えば2以上のスクリュウを有する多

10

20

30

40

50

軸スクリープ押出機であり、このスクリープの任意の位置にニーディングブロックを追加することができる。所望であれば、押出機は、高Mwエポキシ樹脂および固体分散剤等用の第1物質供給口、液体エポキシ樹脂および液体分散剤等用の第2物質供給口、およびさらなる第3および第4物質供給口を、上流から下流へ混練する物質の流れる方向に沿ってこの順序で備えることができる。さらに、吸引孔を追加してもよい。

【0035】

水を添加して、エポキシ分散体の全重量中に4~25wt.%、好ましくは5~20wt.%の水を含有する高内相エマルションを作製する。高内相エマルションはその後さらに希釈して、40重量%よりも多い水を含むことができる。

【0036】

安定な水性の高Mwエポキシ樹脂分散体を調製する方法の例は、例えば米国特許第3,360,599号、同第3,503,917号、同第4,123,403号、同第5,037,864号、同第5,539,021号、および国際公開第2005085331A号にも開示されている。溶融混練方法は、例えば米国特許第5,756,659号および同第6,455,636号に開示されている。

【0037】

好ましくは、安定な水性エポキシ樹脂分散体は、有機溶媒が一切存在せずに形成される。

【0038】

好ましくは、高Mwエポキシ樹脂（本発明における固体エポキシ樹脂）を、Schenck Mechatronフィーダ（ウィスコンシン州ホワイトウォーター）等のロス・イン・ウェイト・フィーダを経由して押出機の供給口に供給し、その後溶融ブレンドして、機械的分散体を形成する。分散剤が固体状態の場合、高Mwエポキシ樹脂と共に供給する。

【0039】

押出成形においては、液体エポキシ樹脂流を溶融区域に注入して、乳化区域に入る前に高Mwエポキシ樹脂と一緒に溶融ブレンドする。溶融ブレンド区域後、次に初期水流（IA）を押出機に注入し、その後溶融ブレンドしたエポキシ樹脂をIA存在下で乳化し、これにより高内相エマルション（HIPE）を作製する。分散剤が液体状態である場合、液体エポキシ樹脂流または初期水流と一緒に供給する。次にエマルション相を押出機の前方の希釈および冷却区域へ運搬し、ここでさらなる水を添加して、30wt.%から70wt.%未満の固体レベル含有量を有する水性の高Mwエポキシ樹脂分散体を形成する。初期水流、希釈水、液体である場合分散剤、および液体エポキシ樹脂を全て、ISCO2重シリンジポンプ（500mL）、またはパーカー・ハネフィン社（Parker Hannifin Corporation）（ノースカロライナ州モンロー）Zenith Pumps部門のギアポンプ等の、高圧容積型ポンプにより供給する。

【0040】

他の適切な機械的分散装置は、例えばCowlesブレード等のせん断混合ブレードを備えたPARR反応容器（イリノイ州モリーのThe Parr Instrument Company製）、改造押出機装置、または回転子固定子装置等の加圧高せん断装置を含んでもよい。例えば、最大1830rpmまたはより高い速度で混合させる任意の滑車装置、加熱および冷却装置を備えた、Cowlesブレードまたは鋸歯を有する攪拌ブレードを有するPARRステンレス鋼圧力反応容器を使用して、水性エポキシ樹脂分散体を作製してもよい。好ましくは、反応容器を密封して加熱し、高Mwエポキシ樹脂および液体エポキシ樹脂および分散剤をその融点より高い温度で加熱し、液体を作製してもよく；せん断を誘起し高Mwエポキシ樹脂の温度をTmより高い温度にするために、例えば60以上および200以下に加熱してもよい。所望の温度に達した後、混合物を十分な時間（例えば、2~30分間）攪拌して、エポキシ樹脂および分散剤を十分混合させてもよい。この混合物に、HPLCポンプを使用して水を添加して、実質的に均一な混合物を得てもよい。空気および水による反応容器の冷却中、例えば50の温度に下がるまで

10

20

30

40

50

、冷却工程中攪拌を維持しながら水を添加し、実質的に均一な分散体を得てもよい。

【0041】

分散体形成の他の方法においては、エポキシ樹脂および分散剤を溶融形態で、回転子固定子ミキサ等の第1混合装置へ供給し、水および任意に共分散剤と接触させ、これにより高内相エマルションを形成させてもよい。続いて、さらなる水を高内相エマルションに添加するか、または高内相エマルションと混合して、これにより本発明のエポキシ分散体を作製する。1以上のこのエポキシ樹脂を、例えば溶融ポンプにより溶融してもよい。

【0042】

本発明の水性エポキシ樹脂ブレンド分散体は、0.1~5 μm、好ましくは0.2~2 μm、より好ましくは0.3~1.0 μmの平均粒径を有する。

10

【0043】

本発明のエポキシ樹脂は、例えば、工業コーティング用途および自動車コーティング用途等のコーティング用途において使用してもよい。

【0044】

本発明のエポキシ樹脂分散体は、室温において膜形成組成物である。本発明のエポキシ樹脂分散体由来の膜は、任意の厚さを有してもよく、例えばこの膜は、0.01 μm~1 μm、あるいは1 μm~500 μm、あるいは1 μm~100 μm、あるいは1 μm~50 μm、あるいは1 μm~25 μm、あるいは1 μm~10 μmの厚さを有してもよい。

【0045】

本発明の物品および構造物をコーティングする方法は、エポキシ樹脂分散体を選択すること、エポキシ分散体およびアミン硬化剤および他の添加剤を所望の比率で混合すること、物品または構造物の1以上の表面にエポキシ樹脂分散体を塗布すること、および物品または構造物の1以上の表面上に結合したエポキシ樹脂分散体から水の一部を除去することを含んでもよい。

20

【0046】

エポキシ樹脂分散体は、任意の方法により物品または構造物の1以上の表面に塗布することができる。この方法には、溶射、液浸、圧延、ブラッシング、および一般的に当業者に周知の他の任意の従来方法が含まれるがこれらに限定されるものではない。本発明のエポキシ樹脂分散体は、約5より高い温度で物品または構造物の1以上の表面に塗布することができる。このような構造物には、商業建築物、住宅建築物、および倉庫が含まれるがこれらに限定されるものではない。本発明のエポキシ樹脂分散体は、内装用、外装用、またはそれらの組合せ用のコーティングとして使用してもよい。本発明のエポキシ樹脂分散体でコーティングされるこの構造物の表面は、コンクリート、木、金属、プラスチック、ガラス、または乾式壁等を含んでもよい。

30

【0047】

エポキシ硬化剤として、例えば米国特許第4197389号において開示されるアミン硬化剤を含むことができる。適切なアミン硬化剤は、脂肪族、脂環式、および複素環式ポリアミン、またはポリエポキシド化合物を有するその付加物である。

【0048】

本発明のエポキシ樹脂分散体は、透明コーティング（すなわち、顔料を含まないコーティングまたはナノスケールの着色のみを含有するコーティング）中の調合物であってもよい。調合物中に顔料を含んで、着色されたコーティングを作製することもできる。使用することができる顔料には、無機顔料（例えば、防錆剤、TiO₂、ZnO、粘土、ケイ酸塩、および炭酸塩等）ならびに有機顔料（例えば、中空コアポリマー粒子もしくは固体ポリマー粒子）等の標準コーティング顔料が含まれる。

40

【0049】

コーティング組成物において、他の添加剤をさらに含んでもよい。これらの添加剤には、レオロジー改質剤、消泡剤、「溶媒」（必ずしも凝集用ではなく、濡れ、開放時間等用）、さらなる界面活性剤、および着色剤が含まれるがこれらに限定されるものではない。

【0050】

50

水性エポキシ樹脂ブレンド分散体は、セメント質調合物に添加してもよい。建設用途においては、モルタルはセメント、砂、および有機ポリマーとして水性エポキシ樹脂分散体で調製してもよい。アミン硬化剤を含んでもよい。一例においては、セメント中の高アルカリ条件が、アミンを含まないエポキシ修飾を有するセメント調合物におけるエポキシ硬化を誘発することも可能である。例えば、この水性エポキシ樹脂分散体は、コンクリートまたはモルタルと混合して、改質コンクリートおよび改質モルタルに、望ましい水の低浸透性や、調合済みトラック運搬可能性能を与える。

【 0 0 5 1 】

下記の実施例は例証の目的でのみ提供され、後に続く請求の範囲を制限することを意図するものではない。他に指定されない限り、全ての部および百分率は重量によるものであり、全ての温度は で表される。

【実施例】

【 0 0 5 2 】

I . 原料

実験で使用する分散剤を下記にまとめる。

【 0 0 5 3 】

[表]

商品名	化学的性質	機能	種類	形態	供給業者
ATSUR F108	非イオン性PEO - PPO - PEO界面活性剤	分散 剤	非イオン 性	固体	アクゾ・ノ ーベル
E-SPE RSE10 0	PEO(14)ジ-および トリスチレン化フェノール アンモニウムスルファート	分散 剤	陰イオン 性	液体	エトックス ・ケミカル ズ
E-SPE RSE70 0	PEO(40)ジ-および トリスチレン化フェノール	分散 剤	非イオン 性	液体	エトックス ・ケミカル ズ

【 0 0 5 4 】

実験で使用するエポキシ樹脂を下記にまとめる。

【 0 0 5 5 】

[表]

10

20

30

商品名	化学的性質	機能	供給業者	EEW (g / eq)	Mw (g / mol)
D. E. R. (商標) 330	ビスフェノールAのジグリシジルエーテル	液体エポキシ樹脂	ダウ	176-185	370
D. E. R. (商標) 331		液体エポキシ樹脂	ダウ	182-192	380
D. E. R. (商標) 736	エピクロロヒドリン-ポリグリコールのポリマー	液体エポキシ樹脂	ダウ	175-205	非適用
D. E. R. (商標) 667E	ビスフェノールAのジグリシジルエーテル	固体エポキシ樹脂	ダウ	1600-1950	10000
D. E. R. (商標) 669E		固体エポキシ樹脂	ダウ	2500-4000	15000
D. E. R. (商標) 671		固体エポキシ樹脂	ダウ	475-550	非適用

EEW：エポキシ当量（グラム／当量）

Mw：重量平均分子量

D. E. R. (商標) 736がエピクロロヒドリンとジプロピレングリコールの液体反応生成物であることを除き、エポキシ樹脂試料は全てビスフェノール-A系エポキシ樹脂である。

【0056】

A．バッチエポキシ分散方法

エポキシブレンド分散体は、PARR反応容器内で、バッチ式分散方法で調製した。1825rpm以下の速度で混合させる滑車装置を備えた、Cowlesブレードを有する内径2.625"の300mLのPARRステンレス鋼圧力反応容器(Parr Instrument Co.社製)を使用した。50.0gのエポキシ樹脂および種々の量の異なる界面活性剤(表1に記載)をPARR反応容器に入れて、分散体を作製した。攪拌器組立品を容器に挿入した。次にPARR反応容器組立品をリング・スタンドに載せ、水ホースを攪拌器の冷却スリーブに取り付けた。熱電対および攪拌器モーターを接続し、マントルヒータを所定の位置に持ち上げ、締め付けた。組み立てたこのミキサで、反応容器を密封し、100℃に加熱し、混合物を10分間攪拌して、エポキシ樹脂及び分散剤を最高混合速度で十分混合させた。この混合物に、HPLCポンプを使用して、1mL/分の速度で20分間、水を添加した。マントルヒータを除去し、PARR反応容器を室温まで冷却する間、水添加速度を10mL/分に上げ、3~4分間添加した。生成した分散体を、200μmろ紙を通したる過により回収した。

【0057】

B．連続押出機をベースにしたエポキシ分散方法

エポキシ分散体は、KWP(KRUPP WERNER & PFLEIDERER社)ZSK25押出機(60L/D、450rpmで回転)を使用して、下記の手順に従って、下の表1に示される調合成分で調製した。固体エポキシ樹脂および固体分散剤(反結晶性MOWIOL488またはATSURF108)をSchencck Mechatronロス・イン・ウェイト・フィーダを介して押出機の供給口へ供給後、溶融ブレンドし

、液体エポキシ流を溶融区域へ注入して、乳化区域へ入る前に固体エポキシおよび分散剤と溶融ブレンドした。次に、初期水流（IA）を乳化区域へ注入し、その後、押出機中で水存在下、溶融ポリマーブレンドを乳化した。液体分散剤（または共分散剤）をIAと共に乳化区域へ注入することができる。次にエマルション相を押出機の希釈及び冷却区域へと前方に運搬し、ここでさらなる水を添加して、60重量パーセント未満の固体レベルを有する水性分散体を形成した。各分散体成分の特性を測定し、表1に報告する。初期水、E S P E R S E 1 0 0等の液体分散剤、および希釈水を全て、I S C O 2重シリンジポンプ（500 mL）により供給した。押出機のバレル温度は100 に設定した。分散体が押出機を出た後、分散体をさらに冷却し、200 μmメッシュサイズの袋ろ過器を通してろ過した。

10

【0058】

粒径分析は、Beckman Coulter LS13 320レーザー光散乱粒子サイズ測定器（ベックマン・コールター社（Beckman Coulter Inc.））で、標準手順（ISO13320 2009）を使用して行った。分散体pHは、Denver Instruments社製pHメーターを使用して測定した。固体分析は、オーハウス社（Ohaus）製MB45湿度分析計で行った。粘度はブルックフィールド社（Brookfield）製回転式粘度計で、所定の条件で測定した。

【0059】

透明コーティング調製：

Q - p a n e l社から提供される冷間圧延スチールパネルを全実験で使用し、硬度、付着、マンドレル屈曲、および衝撃試験に使用した。固体エポキシ固体に基づき、0.5% Acrysol RM 825および0.5wt% Tego Wet 280を混合物に添加して、コーティング濡れ性能およびレオロジーを改良した。エポキシ樹脂および硬化剤は、1：1のエポキシ対アミン比で混合し、2500 rpmで2.5分間、スピードミキサにより混合した。他に言及されない限り、全てのコーティングはエポキシと硬化剤成分の混合後、10～30分以内で行った。約4 mLのコーティング調合物をパネルの最上部に塗布し、パネルの端から端までドロダウンした（10ミルドロダウンバー、1ミル = 25.4 μm）。濡れたパネルを、換気フード内で、室温で7日間乾燥させ、その後、コーティング試験前に60 で20時間、促進硬化させた。

20

【0060】

下記の成分を使用した：

O U D R A C U R E（商標） W B 8 0 0 1：ダウ・ケミカル（Dow Chemical）（ミシガン州ミッドランド）の、滴定により決定されるエポキシ樹脂アミン水素当量（AHEW）が300の、水性ポリアミン付加物。

A C R Y S O L（商標） R M 8 2 5：ダウ・ケミカル（Dow Chemical）から市販されている、疎水性エトキシ化ウレタンレオロジー改質剤（HEUR）（水/カルピトール（75/25）中の25%固体）。

T E G O（商標） W e t 2 8 0：Evonik Tego Chemie社の基材ウエティング添加剤（ポリエーテル修飾シロキサン）。

B Y K A d d i t i v e s & I n s t r u m e n t s社からのDISPERBYK 1 9 4：顔料分散剤共重合体水溶液。

40

B Y K A d d i t i v e s & I n s t r u m e n t s社からのBYK 019：水性顔料濃縮物および印刷インク用シリコーン消泡剤。

E v o n i k T e g o C h e m i e社のTEGO AIREX 902W：ポリエーテルシロキサン共重合体消泡剤。

T I P U R E R 7 0 6：デュポン（DuPont）社製TI PURE（商標）R 706は、塩化物法により製造される、一般的なルチル型二酸化チタン顔料である。

D O W A N O L（商標） P n P：プロピレングリコールプロピルエーテルはダウ・ケミカル（Dow Chemical）から市販されている。

【0061】

50

白色エナメルスクリーニング調合物：

次に挙げる2個の水溶性エポキシ分散体を調査した：ダウ（Dow）からの溶媒を含まない水性エポキシ分散体（表1の分散体E）、および高Mwエポキシ樹脂を含有する、実験上の溶媒を含まない水性エポキシ分散体（表1の分散体D）。モデル形成の例を下の表に示す。調査では、18% PVC（容積に対する顔料濃度）、および40.5%容積固体調合物を使用した。エポキシ樹脂および硬化剤は、1：1のエポキシ対アミン比で混合した。他に言及されない限り、全てのコーティングはエポキシと硬化剤成分の混合後、30～60分以内の時間で塗布した。3個のコーティングについて、調合および重要な特性を下の表2に示す。同様な膜形成温度を達成するためには、塗料Aは塗料Bよりも高い最終VOCレベルを含有する必要がある。

10

【0062】

【表1】

表1

成分（ポンド）	塗料A	塗料B
部分A		
水	70	70
亜硝酸ナトリウム（15%）	9.26	9.26
DISPERBYK194	29.57	29.57
BYK-019	2.06	2.06
Ti-Pure R-706	243.40	243.40
ダウ（Dow）水性エポキシ分散体（分散体E）	540.88	
実験上のエポキシ分散体（分散体D）		364.72
Tego AIREX 902W	4.42	4.53
部分B		
OUDRACURE 8001	152.53	206.45
水	1.19	120.02
DOWANOL PnP	18.00	
VOC（g/l）	50	2

20

30

【0063】

試験法：

試験は、試験法に従って行った。ドロウダウンは、254 μm（10ミル）ウェット膜厚であり、生成する乾燥膜厚は約40～75 μm（1.8～3ミル）である。

40

【0064】

硬度：

鉛筆硬度はASTM D3363（2005）に記載の通りに決定した。コーティングは、BONDERITE（商標）リン酸塩（ヘンケル社（Henkel KgaA））前処理金属パネルに塗布し、試験前に77°Fおよび相対湿度50%（%RH）で硬化した後、硬度を測定した。HBまたはそれ以上の硬度を許容な結果とし、好ましくは3B硬度以上である。

【0065】

円錐型マンドレル試験：

50

250ミクロン(10ミル)のウェット膜をBonderite(商標)(リン酸鉄、ドイツ、デュッセルドルフのヘンケル社(Henkel Kga))処理金属パネルに塗布し、77°Fおよび50%RHで硬化後、ASTM D522(2008)により屈曲性を決定した。これを使用し、パネルを円柱状マンドレルの周囲に曲げた後、ペンキ、ワニス、または関連製品のコーティングの、亀裂または金属パネルからの剥離耐性を試験した。これは、既知の直径で単純な合否試験として使用することができる。

【0066】

MEK2重擦り：

溶媒擦り試験(ASTM D4752(2003))による溶媒耐性の評価である。溶媒擦り試験は、通常メチルエチルケトン(MEK)を溶媒として使用して行われる。MEK耐性または硬化度は、塗布したトップコートおよびプライマーに適用される。50より大きいMEK二重擦りは許容できる結果であり、200より大きいMEK二重擦りが好ましい。

10

【0067】

耐衝撃性：(ASTM D 2794(2010))

耐衝撃性は、落錘衝撃試験機を使用して、スチールパネル上の硬化したコーティング上で測定した。衝撃は、種々の高さからコーティング表面上に間接的または直接的に与え、損傷を生じさせない最大の高さとダートの重量を掛け算した値が、耐衝撃性の力(インチポンド、またはジュールにおいて)である。衝撃試験機を使用して、クラック形成、裂け、接着、および弾性についてコーティングを試験した。2.0ジュールが許容できる結果であり、4ジュールが好ましい。

20

【0068】

実施例1：エポキシブレンド分散体

エポキシブレンド分散体は、バッチおよび連続分散方法の両方により調製し、表1にまとめた。高Mw固体エポキシ(少なくともEEW>1500、Tg>72)を水性形態で使用し、硬化後の水性エポキシコーティングにおいて、低Mwエポキシ水性分散体と比較して改良された靱性を提供した。下の表2にまとめた通り、高Mw固体エポキシ樹脂を低Mw液体エポキシ樹脂と所定の比率でブレンドし、次に上記のバッチまたは連続押出機をベースにした方法に従って水中で機械的に分散した。

【0069】

好ましくは、エポキシブレンドのTgは周囲温度よりも低い。エポキシブレンドのガラス転移温度(Tg)はエポキシ組成物により決定され、下記のFox式により予測される：

30

【0070】

$$1/T_g = w/T_{g, \text{固体}} + (1-w)/T_{g, \text{液体}}$$

式中、「w」はブレンド中の固体エポキシ樹脂の重量%である。Tgはケルビン温度で計算する。

【0071】

最大60%の高Mw(Mw>9000g/mol)固体エポキシでの、ビスフェノールAエポキシ樹脂の2成分ブレンドは、膜形成能を保つ。サブミクロン粒径を有する均一なエポキシブレンド分散体が結果として生じた。比較として、OudraSpersse(商標)6001(ダウ・ケミカル(Dow Chemical))固体エポキシ水性分散体(D.E.R.(商標)671 1型、低分子量固体(約1500g/molのMw))ビスフェノール Aエポキシ樹脂を使用した。

40

【0072】

【表 2】

表 2 エポキシブレンド分散体

分散体	エポキシ樹脂 ^A	分散体／配合量 % ^B	粒径 (nm)	M _w ^D (kg / mol)	EEW ^E
A	D. E. R. 667E / D. E. R. 331 / D. . E. R. 736 (6 : 3 : 1) ^C	E-SPERS E100 4%	350	6.2	918
B	D. E. R. 667E / D. E. R. 331 (3 : 2)	MOWIOL 4 88 10%お よびE-SPE RSE100 1%	345	7.7	787
C	D. E. R. 669E / D. E. R. 330 (1 : 2)	E-SPERS E100 2. 5% / E-SP ERSE700 2.5%	553	5.3	589
D	D. E. R. 667E / D. E. R. 331 (1 : 1)	ATSURF1 08 6% / E -SPERSE 100 2%	295	5.2	636
E*	D. E. R. (商標) 671		500	~1. 5	105 0
F	D. E. R. 331		350	0.3 8	187

^A 分散体A～Cでは、エポキシ樹脂を150℃の温度で熔融ブレンドしてそれぞれ均一な混合物を形成し、次にPARR反応容器内において100℃で、水中で分散した。分散体Fは、PARR反応容器内において50℃で、水中で分散した。分散体Dは、分散温度120℃で、押出機内で調製し、全エポキシ供給速度は100g/分で、初期水(IA)流供給速度は13.33g/分であった。

^B 全エポキシ樹脂固体に基づく分散剤。

^C カッコ内の比は、ブレンド中のエポキシ樹脂の比を示す。

^D エポキシブレンドの重量平均エポキシ分子量(2個のエポキシ樹脂の加重平均)。

^E エポキシ分散体のEEWは、エポキシブレンド組成物の加重平均として算出した。

* 比較例

【0073】

実施例2：透明コーティング試験

エポキシ分散体をアミン硬化剤と調合し、室温で4日間硬化した後、60℃で20時間促進硬化した。分散体A～Cは、高EEW固体エポキシを含有する。分散体Eのみ、低EEW固体エポキシを含有する。実験結果を下の表3にまとめる。全てのエポキシ分散体は、凝集溶媒を一切使用せずに良好な膜形成特性を有する。同等の膜厚では、30%より多い高M_w固体エポキシを有するエポキシブレンドは、劇的に改良した耐衝撃性およびMEK2重擦り結果を示した。一方、接着および円錐型屈曲特性はなおも許容であった。

【0074】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

分散体	コーティング厚さ (μm)	接着	順方向衝撃(ジュール)	逆方向衝撃(ジュール)	円錐型屈曲	MEK
A	70	5	4.1 / 5.4	1.8 / 9.0	p	> 200
C	70	5	6.8 / 11.3	2.3 / 4.5	p	> 200
E	40	5	1.1 / 1.1	< 0.5	p	45

*1ジュール=8.85インチ-lb

**衝撃試験は2個の数字を有する：1個目-コーティングが任意の種類の傷または剥離を示し始める；2個目-コーティングが亀裂を示し始める。

***接着等級「5」は良好な接着を表し、円錐型屈曲等級 [p] は標準試験合格を表す。

【0075】

実施例3：調合コーティング試験

他に指定されない限り、28日間の室温硬化を適用した。2個の分散体AおよびBを、TiO₂顔料を有する単純エナメルコーティング調合物中で試験した。

【0076】

実験の本発明のエポキシ分散体は、さらなる凝集剤なしで低い膜形成温度を有し、低いVOC調合を可能にした。

【0077】

【表 4】

表 4

	塗料 A *	塗料 B
MEK 2重擦り 30日 (耐溶媒性)	250	500
鉛筆硬度 30日	HB	3H
耐衝撃性 (直接的) (ジュール)	3.4	2.3

*1ジュール=8.85インチ-lb

【0078】

本発明のブレンド分散体Bの膜形成温度は5 未満であり、凝集剤なしで調合できることを示している。上の表4に示す通り、本発明のブレンドは、比較の塗料A低Mwエポキシ分散体よりも非常に良好な耐溶媒性および硬度を示す。

【0079】

実施例4：

下記のように、表示のエポキシ分散体改質セメントを、下記の手順に従って、表示のエポキシ分散体GおよびHから作製した。表2に示されるように、エポキシ分散体FおよびBは、アクリル重合に種として加える (seed) のに使用して、分散体GおよびHをそれぞれ生成した。

【0080】

上記のバッチ分散法により調製した、表1に示すエポキシ樹脂分散体 (エポキシ含有量 = 45 wt %) の82グラムを丸底フラスコに加え、60 で保ちながら、窒素ガスでフラスコをパージした。攪拌しながら、2.5ミリグラムの1%硫酸第一鉄水溶液を加えた。あらかじめ混合したメチルメタクリレート6.60グラムとメタクリル酸1.65グラムを、30分以上かけて反応容器中の混合物に注入した。同時に、5 wt % tert ブチルペルオキシド水溶液と5 wt % ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム水溶液を4

10

20

30

40

50

5分以上かけて反応容器へ供給し、モノマー重量に関連して各成分1wt%の全量を添加した。反応を60で60~90分間保ち、次に25に冷却させて、190マイクロメートルフィルターを通してろ過し、分散体を生成物として得た。この分散体は、77wt%のエポキシ樹脂、8wt%の分散剤(PVOH)、およびメタクリル酸とメチルメタクリラートの共重合体を含む15wt%のアルカリ溶解性シェルを含有するエポキシ樹脂粒子を含む分散体であり、wt%はエポキシ樹脂、分散補助剤およびアルカリ溶解性ポリマーシエルの全組合せに関連する。得られた分散体は、360nmの粒径を有する。

【0081】

【表5】

表5 エポキシ/アクリルハイブリッド分散体

分散体	エポキシ樹脂	ASRシエル ^A	分散剤/ 配合量% ^B	粒径 (nm)
G (比較例)	D. E. R. 331	エポキシに対し25wt%	MOWIOL 488 PVOH 10% 1% E-Sperse 100	360
H	D. E. R. 667E /D. E. R. 331 (3:2)	エポキシに対し25wt%	MOWIOL 488 PVOH 10% 1% E-Sperse 100	360

^A 比4:1のメチルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体

^B 全エポキシ樹脂固体に基づく分散剤

【0082】

モルタル試験:

2成分エポキシ改質モルタルについて、エポキシ分散体をセメントと混合することにより作製した修復モルタル調合物に基づき、試験を行った。シーカ社(Sika)製品であるSika Armattec(商標)110EpoCem(商標)(ミネソタ州セントポールのBrock White Co LLC)には、アモルファスシリカとセメントの部分C乾燥ミックスを使用して、市販の調合物における部分AおよびBをエポキシRDP乾燥ミックスで置き換えることにより、本発明のエポキシブレンド分散体の性能を評価した。モルタルの調製および曲げ強度試験は、耐化学性モルタル、グラウト、モノリス表面材およびポリマーコンクリートの曲げ強度ならびに弾性率用のASTM C580 02(2008)標準試験法に従って行った。

【0083】

セメント調合物:

混合ボウルおよび混合ブレードが固定されたHobartミキサ(N50モデル、カナダのホバート(Hobart)社)を使用し、スピード「1」で、モルタルを混合した。エポキシ分散体およびさらなる水が入った運転中のミキサに、2分間以上かけてSika部分Cを加え、30秒以上中断せずに混合させた。ミキサのスイッチを切り、ブレードおよびボウルを取り出し、硬質ゴムスパチュラを使用して1分間、手で混合物を攪拌した。ボウルおよびブレードを再度取り付け、混合物を1分間再混合した。次にブレードおよびスパチュラは除去せずにボウルを取り外し、ボウルを湿ったタオルで均一に覆って混合物を10分間不活発にした。一式を再度組み立て、15秒間混合した。

【0084】

標準金型を組み立て、冷間圧延スチール金型(51x51x254mm)(イリノイ州シラー・パークのHumboldt Test Equipment社より)の中にエンドピンが固く締まっていることを確認した。金型を半分満たし、次にゴムコンパウンドタンパー(152x13x25mm)(イリノイ州シラー・パークのHumboldt T

10

20

30

40

50

est Equipment社)を使用してエアポケットを外に出した。金型を完全に満たし、再度突き固めた。長い金属スパチュラを、金型内の物質の上部表面を横切って前後に動かし、平らで様な表面を作り、余分な物質を除去した。標識したMylar(商標)の1片で金型を覆い、72時間保管庫に入れた。その後、金型棒を除去し、初期長さ測定を行った。この棒を、温度と湿度が調節された部屋に置いた。試料をUnited Floor Model Smart 1 Machines Model SFM 150 KN(ミシガン州フリントのUnited Testing Systems, Inc.社)上に設置した。1kNロードセルを試験に使用した。229mmの全長を使用する。他の寸法は51×51mmである。破損するまで、ゆっくり荷重を印加した。

【0085】

【表6】

表6 エポキシ改質モルタル試料のまとめ

	分散体G*	分散体H
組成	エポキシに基づき、D. E. R. 331 25% ASRシェルおよび10% MOWIOL(商標) 488	エポキシASRに基づき、D. E. R. 667E / 331 (3:2) 25% ASRシェル 10% MOWIOL(商標) 488
固体含有量 (wt%)	40	40
エポキシTg (°C)	-18	22
エポキシMw (g/mol)	380	6150
ポリマー (Sika Cのwt%)	7.0	7.0
砂およびセメント	Sika C	
消泡剤	プロピレンオキシド改質カオリン粘土(40%粘土)、Sika Cの0.047wt%	
カオリン粘土	KAMIN(商標)HG-90、ポリマーの14wt%	
最終水配合量 (Sika Cのwt%) ^a	15.66	15.66
7日曲げ強度 (MPa)	7.7	12.6
ずれ (MPa)	0.7	1.5

^a水配合量は、Sika A中の不揮発性エポキシおよびアミン成分に基づき算出し、エポキシ分散体中の水を算出し、さらなる水を必要とした。

*比較例

【0086】

上の表6に示すように、本発明のエポキシブレンド分散体、分散体Gを使用して、アミン硬化剤を一切使用せずにセメントを改質することができ、高Mwエポキシブレンド分散体は、硬化セメント用途において、表5の分散体Gと比較して曲げ強度がかなり改善したことを示している。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 24/28 (2006.01) C 0 4 B 24/28 A

(72)発明者 リアン・ホン
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド ウォルデン・ウッズ・ドライブ 2 8
1 2

審査官 赤澤 高之

(56)参考文献 特公昭51-033583(JP,B1)
特開昭50-073949(JP,A)
特開2004-123779(JP,A)
特表2002-526624(JP,A)
特表2003-500506(JP,A)
特開昭50-048045(JP,A)
特開昭57-077060(JP,A)
特開平08-067542(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8 ; 9 9 / 0 0
C 0 8 L 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 4 B 2 / 0 0 - 3 2 / 0 2
C 0 4 B 4 0 / 0 0 - 4 0 / 0 6
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0