

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4962675号  
(P4962675)

(45) 発行日 平成24年6月27日(2012.6.27)

(24) 登録日 平成24年4月6日(2012.4.6)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8G</b> 59/20	<b>(2006.01)</b>	CO8G	59/20
<b>CO8L</b> 63/00	<b>(2006.01)</b>	CO8L	63/00 Z

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-501485 (P2012-501485)	(73) 特許権者	000002886
(86) (22) 出願日	平成23年9月21日 (2011.9.21)		D I C株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/071441		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(87) 国際公開番号	W02012/043320	(74) 代理人	100124970
(87) 国際公開日	平成24年4月5日 (2012.4.5)		弁理士 河野 通洋
審査請求日	平成24年1月11日 (2012.1.11)	(72) 発明者	河原 英昭
(31) 優先権主張番号	特願2010-218776 (P2010-218776)		日本国千葉県市原市八幡海岸通12番地
(32) 優先日	平成22年9月29日 (2010.9.29)		D I C株式会社 千葉工場内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山崎 哲也
早期審査対象出願			日本国千葉県市原市八幡海岸通12番地
			D I C株式会社 千葉工場内
		審査官	橋本 憲一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水分散性エポキシ樹脂、水性エポキシ樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

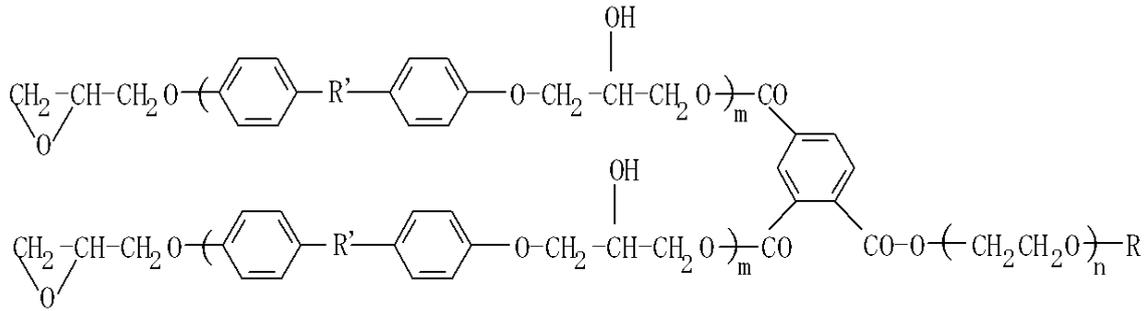
分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基を有する化合物(A)と、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(B)とを反応させて得られる水分散性エポキシ樹脂であって、

前記化合物(A)が、数平均分子量400~10000のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)と、分子中に3つまたは4つのカルボキシ基を有する多価カルボン酸由来の酸無水物(A-2)を、分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基が存在するようエステル化反応させて得られるものであることを特徴とする水分散性エポキシ樹脂。

【請求項2】

一般式(I)

## 【化 1】



10

(式中、Rは炭素数1～12のアルキル基を表わし、R'は、炭素原子数1～3のアルキリデン基又はスルホニル基を表わし、m及びnは繰り返し単位数を表わす。)

で表わされる請求項1記載の水分散性エポキシ樹脂。

## 【請求項3】

前記一般式(I)において、Rが炭素数1～4のアルキル基であり、R'がメチレン基又は2,2-プロピレン基であり、かつ、mが1である請求項2記載の水分散性エポキシ樹脂。

## 【請求項4】

数平均分子量400～10000のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)と、分子中に3つまたは4つのカルボキシ基を有する多価カルボン酸由来の酸無水物(A-2)とを、前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)の水酸基に対する前記酸無水物(A-2)の酸無水物基(-COOCO-)の割合が1～1.2の範囲でエステル化反応させて、分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基を有する化合物(A)を得る工程、前記化合物(A)と分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(B)とを反応させる工程、を有することを特徴とする水分散性エポキシ樹脂の製造方法。

20

## 【請求項5】

請求項1に記載の水分散性エポキシ樹脂( )5～70質量部と、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂( ) (但し、前記水分散性エポキシ樹脂( )を除く) 30～95質量部とを含有する水分散性エポキシ樹脂組成物。

30

## 【請求項6】

請求項5に記載の水分散性エポキシ樹脂組成物と水性溶剤( )とを含む水性エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項7】

前記水分散性エポキシ樹脂組成物が水性溶媒( )に分散している請求項6記載の水性エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項8】

請求項6又は7に記載の水性エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、塗料、接着剤、繊維集束剤、コンクリートプライマー等に有用な水性エポキシ樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、作業性、ワニスの保存安定性を損なうことなく、得られる加工物の耐食性、接着性を付与することができる水性エポキシ樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

エポキシ樹脂組成物は、得られる硬化物の機械的性質、耐食性、密着性等に優れるため、塗料、接着剤、積層板、電気・電子部品用途等の各分野で広く使用されている。しかし

50

ながら、エポキシ樹脂は、有機溶剤に希釈した組成物として使用されることが多いので、近年の環境問題から、水性化が望まれていた。

【0003】

水性化エポキシ樹脂として、例えば、界面活性剤を用いて、ホモミキサーで高速攪拌して製造されるエポキシ樹脂エマルジョンが知られているが、エポキシ樹脂エマルジョンは、界面活性剤が原因で、耐水性が悪い、基材あるいは上塗り塗料との密着性が悪い、機械安定性が悪い等の問題点があった。

【0004】

界面活性剤を含まない水性化エポキシ樹脂として、例えば、下記特許文献1には、ビスジフェノールのジグリシジルエーテルとビスジフェノールとポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテルとを、反応せしめた物が開示されている。また、下記特許文献2には、ビスジフェノールのジグリシジルエーテルとビスジフェノールとポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテルと、ジイソシアネートとを、反応せしめた物が開示されている。さらに、下記特許文献3には、二官能以上のエポキシ樹脂と多価フェノールとさらに脂肪族ポリオールと二官能以上のエポキシ樹脂とモノ、及びポリイソシアネートとより成る縮合生成物より成る縮合生成物が開示されている。

10

【0005】

しかしながら、これらの材料は、いずれも、ポリエチレングリコールの一級水酸基が一部組成物中に残る、架橋密度が上がらない等が原因で、耐水性が悪い、防食性が悪い、耐アルカリ性が悪い、水分散性が低い、エマルジョン安定性が悪い、といった欠点を有していた。

20

【0006】

これらの欠点を改善した水分散性エポキシ樹脂として、特許文献4には、分子量400～10000のポリオキシエチレンポリオール化合物と、酸無水物化合物とを、酸無水物基/水酸基の当量比が1.0～1.1の割合で反応させて得られるカルボキシル基含有化合物と、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂とを、該カルボキシル基含有化合物のカルボキシル基に対する分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂中のエポキシ基の割合が0.75～1.5の範囲で反応せしめて得られる水分散性エポキシ樹脂が提案されている。このように構成することによって、特許文献4によれば、耐水性、耐食性、耐アルカリ性、水分散性およびエマルジョン安定性を改善しうる、とされている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第4,315,044号明細書

【特許文献2】米国特許第4,399,242号明細書

【特許文献3】特開平2-38443号公報

【特許文献4】特開平7-206982号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0008】

しかしながら、特許文献4に開示された水分散性エポキシ樹脂は、ポリエチレングリコール鎖が主鎖中に導入されているため、硬化物の架橋密度を上げることができなかった。このため、塗膜強度や耐食性が十分なものではなかった。

【0009】

本発明が解決しようとする課題は、水分散性に優れ、エポキシ樹脂に対するエマルジョン安定性を維持しつつ、さらに塗膜強度や耐食性により優れた硬化物を得ることができる水分散性エポキシ樹脂および当該水分散性エポキシ樹脂を含有する水分散性エポキシ樹脂組成物、ならびに当該水分散性エポキシ樹脂組成物および該水分散性エポキシ樹脂と水性溶媒を含む水性エポキシ樹脂組成物、これらを用いた、耐水性および耐アルカリ性を有し

50

、かつ塗膜強度や耐食性にさらに優れる硬化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、側鎖にポリエチレングリコール鎖を導入した2官能の水分散性エポキシ樹脂を用いることで、硬化時の架橋密度を上げることが可能となり、その結果、優れた水分散性およびエポキシ樹脂に対するエマルジョン安定性を維持することが可能な水性エポキシ樹脂組成物を提供でき、さらには耐水性、耐アルカリ性、塗膜強度および耐食性に優れる水性エポキシ樹脂組成物の硬化物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は上記課題を解決するために、分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基を有する化合物(A)と、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(B)とを反応させて得られる水分散性エポキシ樹脂であって、前記化合物(A)が、数平均分子量400~10000のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)と、分子中に3つまたは4つのカルボキシ基を有する多価カルボン酸由来の酸無水物(A-2)を、分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基が存在するようエステル化反応させて得られるものであることを特徴とする水分散性エポキシ樹脂を提供する。

【0012】

また、本発明は上記課題を解決するために、数平均分子量400~10000のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)と、分子中に3つまたは4つのカルボキシ基を有する多価カルボン酸由来の酸無水物(A-2)とを、前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)の水酸基に対する前記酸無水物(A-2)の酸無水物基(-COOCO-)の割合が1~1.2の範囲でエステル化反応させて、分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基を有する化合物(A)を得る工程、前記化合物(A)と分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(B)とを反応させる工程、を有することを特徴とする水分散性エポキシ樹脂の製造方法を提供する。

【0013】

さらに、本発明は上記課題を解決するために、前記水分散性エポキシ樹脂( )5~70質量部と、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂( ) (但し、前記水分散性エポキシ樹脂( )を除く)30~95質量部とを混合して得られる水分散性エポキシ樹脂組成物、及び該水分散性エポキシ樹脂組成物を水性媒体中に分散した水性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0014】

さらにまた、本発明は上記課題を解決するために、前記水性エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の水分散性エポキシ樹脂は、水分散性及びエマルジョン安定性に優れるうえ、塗膜強度や耐食性により優れた硬化物を提供することができる。また、本発明の水分散性エポキシ樹脂組成物は、耐水性、耐アルカリ性、塗膜強度及び耐食性に優れた硬化物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、製造例1の工程1の合成原料として用いたメトキシポリエチレングリコールのGPCチャートである。

【図2】図2は、製造例1の工程1で得たカルボキシ基含有化合物[(A)-1]のGPCチャートである。

【図3】図3は、製造例1の工程1で得たカルボキシ基含有化合物[(A)-1]のIRチャートである。

【図4】図4は、製造例1の工程2で得た水分散性エポキシ樹脂(1)の $C^{13}NMR$ チ

10

20

30

40

50

ャートである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の水分散性エポキシ樹脂は、分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基を有する化合物(A)(以下、単に「カルボキシ基含有化合物(A)」ということがある。)と、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(B)とを反応させて得られる水分散性エポキシ樹脂であって、前記化合物(A)が、数平均分子量400~10000のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)と、分子中に3つ以上のカルボキシ基を有する多価カルボン酸またはその酸無水物(A-2)を、分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基が存在するようエステル化反応させて得られるものである。以下、

10

【0018】

本発明に用いる化合物(A)(以下、単に「カルボキシ基含有化合物(A)」ということがある)は、数平均分子量400~10000のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)と、分子中に3つ以上のカルボキシ基を有する多価カルボン酸またはその酸無水物(A-2)を、分子中に少なくとも2つ以上のカルボキシ基が存在するようエステル化反応させて得られる。

【0019】

本発明で用いる数平均分子量400~10000のポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)としては、下記一般式(1)

20

【0020】

【化1】



【0021】

で表わされるポリエチレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。但し、Rはアルキル基を表し、より具体的には、メチル基、エチル基などの炭素数1~12のアルキル基、より好ましくは1~4のアルキル基が挙げられる。nはエチレンオキシド基の繰り返し数を示す。本発明で使用されるポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのポリエチレングリコールの数平均分子量は、400~10000、好ましくは1000~4000である。当該数平均分子量は水酸基価から下記(式1)により算出される値を用いる。

30

【0022】

【数1】

$$\text{数平均分子量} = 56100 / \text{水酸基価} [\text{mg KOH} / \text{g}] \quad (\text{式1})$$

【0023】

本発明で用いる分子中に3つまたは4つのカルボキシ基を有する多価カルボン酸由来の酸無水物(A-2)としては、分子中に3つまたは4つの、好ましくは3つのカルボキシ基を有する多価カルボン酸から、分子内脱水して得られる無水物であれば、芳香族多価カルボン酸や環状脂肪族多価カルボン酸由来の酸無水物など、従来公知のものを特に制限なく用いることができるが、芳香族多価カルボン酸由来の酸無水物が好ましい。芳香族多価カルボン酸の酸無水物としては、例えば、トリメット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸無水物などが挙げられ、これらの中でも、トリメリット酸無水物が好ましい。また、環状脂肪族多価カルボン酸の酸無水物としては、例えば、水添トリメリット酸無水物、水添ピロメリット酸無水物などが挙げられる。

40

【0024】

50

上記エステル化反応は、上記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル(A-1)の水酸基に対する前記酸無水物(A-2)の酸無水物基(-COOCO-)の割合が1~1.2の範囲で、より好ましくは1.0~1.1の範囲で行う。上記酸無水物基の割合が1より小さい場合は、水分散性エポキシ樹脂中に水酸基が残存してしまうため、好ましくない。

【0025】

また、上記エステル化反応の反応温度は、40~140、より好ましくは80~130である。さらに、上記エステル化反応の反応時間は、1~5時間、より好ましくは1~3時間である。上記エステル化反応には、必要に応じて、従来公知の触媒あるいは溶剤を使用することができる。

【0026】

本発明の水分散性エポキシ樹脂(以下、「水分散性エポキシ樹脂( )」)とすることがある。)は、カルボキシ基含有化合物(A)と、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(B)とを反応させて得られる。

【0027】

本発明に用いるエポキシ樹脂(B)としては、公知のエポキシ樹脂を使用することができ、それらの中でも、以下に例示するものが好ましい。好ましいエポキシ樹脂(B)としては、例えば、エピクロルヒドリンもしくは-メチルエピクロルヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールFもしくは、ビスフェノールスルホンから得られるエポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のような多価アルコールのポリグリシジルエーテル、アジピン酸、フタル酸、ダイマー酸などのポリカルボン酸のポリグリシジルエステル及びポリグリシジリアミン等が挙げられる。更に、上記のエポキシ樹脂をビスフェノールAやビスフェノールFのようなポリフェノール類、あるいは、アジピン酸やセバチン酸のようなポリカルボン酸で変性したエポキシ樹脂も好ましく利用できる。これらの中でも、エピクロルヒドリンと分子内に2つの水酸基を有するフェノール化合物から得られるエポキシ樹脂、具体的には、ビスフェノールAまたはビスフェノールFとエピクロルヒドリンとから得られるエポキシ樹脂がより好ましく利用できる。これらのエポキシ樹脂のエポキシ当量は150~200であることが、より好ましい。

【0028】

カルボキシ基含有化合物(A)と、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(B)との反応は、カルボキシ基含有化合物(A)1モル当たり、上記エポキシ樹脂(B)を1.5モル以上2.5モル以下、好ましくは1.8モル以上2.2モル以下となる割合で反応させる。上記エポキシ樹脂(B)の割合が1.5モル未満の場合、水分散性エポキシ樹脂( )の分子量が大きくなり、粘調になったり、溶解性が悪くなる傾向にあるため、好ましくない。また、上記エポキシ樹脂(B)の割合が2.5モルを超える場合、未反応のエポキシ樹脂(B)が増え、水分散性が低下する傾向にあるため、好ましくない。

【0029】

また、カルボキシ基含有化合物(A)とエポキシ樹脂(B)との反応には、触媒を用いることができる。そのような触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N-メチルピペラジン等の3級アミン類、およびその塩類; 2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2,4-ジシアノ-6-[2-メチルイミダゾリル-1]-エチル-5-トリアジン、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、等のイミダゾール類、およびその塩類; 1,5-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデカン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-

10

20

30

40

50

ノネン、1,4-ジアビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等のジアザビシクロ化合物類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(シアノエチル)ホスフィン等のホスフィン類；テトラフェニルホスホニウム塩、メチルトリブチルホスホニウム塩、メチルトリアノエチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩等のホスホニウム塩類が挙げられ、これらの中でもベンゼン環を含有しないホスホニウム塩が着色しにくいことから、最も好ましく利用できる。触媒を使用する場合の使用割合は、水分散性エポキシ樹脂( )100質量部に対して0.01~5質量部の範囲が好ましい。この場合の反応温度は、70~170の範囲が好ましく、80~120の範囲が特に好ましい。また、反応時間は3~10時間の範囲が好ましく、3~8時間の範囲が特に好ましい。

10

## 【0030】

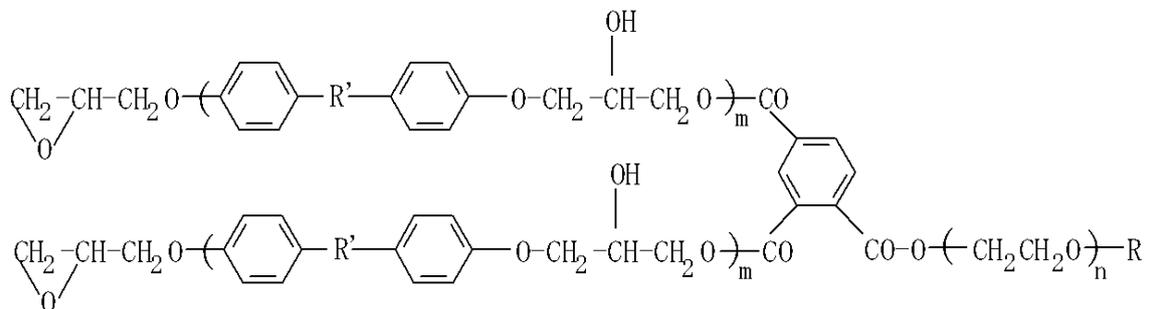
上記カルボキシ基含有化合物(A)と上記エポキシ樹脂(B)との反応によって得られる水分散性エポキシ樹脂( )のエポキシ当量は、600~6000[g/eq]の範囲が好ましく、900~2500[g/eq]の範囲が特に好ましい。エポキシ当量が600[g/eq]以上であれば水分散性が良くなる傾向にあり、一方、6000[g/eq]以下であれば耐水性が良くなる傾向にあるので、好ましい。

## 【0031】

以上のようにして得られる水分散性エポキシ樹脂( )としては、一般式(I)

## 【0032】

## 【化2】



30

(式中、Rは炭素数1~12のアルキル基を表わし、R'は、炭素原子数1~3のアルキリデン基又はスルホニル基を表わし、m及びnは繰り返し単位数を表わす。)

で表わされる水分散性エポキシ樹脂が好ましい。また、前記一般式(I)において、Rが炭素数1~4のアルキル基であり、R'がメチレン基又は2,2-プロピレン基であり、かつ、mが1である水分散性エポキシ樹脂が特に好ましい。

## 【0033】

本発明の水分散性エポキシ樹脂組成物は、前記水分散性エポキシ樹脂( )と、前記水分散性エポキシ樹脂( )以外の、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂( ) (以下、単に「エポキシ樹脂( )」ということがある。)とを含有する組成物である。水分散性エポキシ樹脂( )と、他のエポキシ樹脂と混合することによって、水性溶媒中で自己乳化性を示す水分散性エポキシ樹脂組成物を得ることができる。

40

## 【0034】

本発明の水分散性エポキシ樹脂組成物中の上記水分散性エポキシ樹脂( )と上記エポキシ樹脂( )との混合割合は、前者が5~70質量部で、後者が95~30質量部の範囲が好ましく、前者が10~50質量部で、後者が90~50質量部の範囲が特に好ましい。このような割合で混合することによって、本発明の水分散性エポキシ樹脂組成物は、水性溶媒中で優れた分散性を示す。本発明の水分散性エポキシ樹脂組成物中の水分散性エポキシ樹脂( )が5質量部以上である場合、乳化安定性が良好となり、一方、70質量部以下である場合、耐水性が良好となるので好ましい。

50

## 【0035】

上記エポキシ樹脂( )としては、前記エポキシ樹脂(B)を使用することができ、これらの中でも、エピクロルヒドリンとビスフェノールAおよび/またはビスフェノールFとから得られるエポキシ樹脂およびフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルが特に好ましい。

## 【0036】

さらに、本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、水分散性エポキシ樹脂組成物と水性溶媒とを含むものである。水性エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂組成物と水性溶媒との混合割合は、エポキシ樹脂組成物/水性溶媒 = 10 ~ 100 / 90 ~ 0 (質量比)の範囲が好ましく、50 ~ 100 / 50 ~ 0 (質量比)の範囲が特に好ましい。

10

## 【0037】

水性溶媒としては、水そのものでも、水溶性溶剤と水の混合物でもよい。前記水溶性溶剤は、反応生成物である水分散性エポキシ樹脂( )、エポキシ樹脂( )および水を均一に溶解し、且つこれらに対して不活性である溶剤であれば特に限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、セロソルブアセテート等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、イソブチルセロソルブ、tert-ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、モノグリム、ジグリム、トリグリム等のグリム類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられ、これらの中でも、セロソルブ類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ケトン類が最も好ましい。

20

## 【0038】

水分散性エポキシ樹脂組成物と水性溶媒とを混合するタイミングは、任意の時点で可能であり、例えば、予め本発明の水分散性エポキシ樹脂組成物と水性溶媒とを混合しておいて使用現場に輸送することもできるし、あるいは、使用現場で本発明の水分散性エポキシ樹脂組成物と水性溶媒とを混合することもできる。

## 【0039】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、従来公知の塩基性硬化剤を用いて室温又は低温で硬化させることができる。

30

## 【0040】

塩基性硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、マンニヒ塩基、アミン-エポキシ付加生成物、ポリアミドポリアミン、液状芳香族ポリアミン等を挙げることができる。

## 【0041】

塩基性硬化剤として使用する脂肪族ポリアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、1,4-ビス-(3-アミノプロピル)ピペラジン等のポリアルキレンポリアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン等を挙げることができる。

40

## 【0042】

塩基性硬化剤として使用する脂環式ポリアミンとしては、例えば、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-3,6-ジエチルシクロヘキセン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。

## 【0043】

塩基性硬化剤として使用するマンニヒ塩基としては、(1)トリエチレントリアミン、イソホロンジアミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミンの如きポリアミン類と、(2)ホルムアルデヒドの如きアルデヒド類と、(3)核に少なくとも1個のアルデヒド反応性部位を有する、1価又は多価のクレゾール類およびキシレノール類、p-t

50

ert - ブチルフェノール、レゾルシン等のフェノール類、との縮合反応物が挙げられる。

【0044】

塩基性硬化剤として使用するアミン - エポキシ付加生成物としては、例えば、(1)(a) トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、イソホロンジアミン、m - キシレンジアミン、p - キシレンジアミンの如きポリアミン類と、(b) フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類の如きエポキシ樹脂との反応生成物、又は、(2) 前記ポリアミン類と、「カージュラE」(登録商標：油化シェルエポキシ社)の如きグリシジルエステル類、との反応生成物を挙げることができる。

10

【0045】

塩基性硬化剤として使用するポリアミドポリアミンとしては、ポリアミン類とポリカルボン酸や二量体化脂肪酸との反応により得られるものを使用することができ、例えば、エチレンジアミンとダイマー酸の反応生成物等を挙げることができる。

【0046】

塩基性硬化剤として使用する液状芳香族ポリアミンとしては、芳香族ポリアミンと、グリシジルエーテル類又はグリシジルエステル類との反応生成物を挙げられる。芳香族ポリアミンとしては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。グリシジルエーテル類としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル等が挙げられる。グリシジルエステル類としては、例えば、「カージュラE」などが挙げられる。

20

【0047】

硬化剤の使用量は、通常の使用量の範囲でよく、本発明の水溶性エポキシ樹脂組成物中のエポキシ当量と塩基性硬化剤中のアミン当量が、概ねエポキシ当量 / アミン当量比 = 0.75 ~ 1.25 の範囲が好ましい。

【0048】

本発明の水分散性エポキシ樹脂は、側鎖に親水性基を有するため、水分散性に優れる。また、本発明の水分散性エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を有することから、他のエポキシ化合物と親和性を発現するため、分散剤として用いることができ、水性溶媒中で自己乳化して優れた水分散性を示す。

30

【0049】

本発明の水分散性エポキシ樹脂、水分散性エポキシ樹脂組成物及びこれらを乳化させて得られる乳化組成物は、それぞれ任意の公知の方法で製造することができる。また、得られた乳化組成物等は、従来公知の適当な方法で使用することができる。

【0050】

本発明の水溶性エポキシ樹脂組成物には、その特性を損なわない範囲で、必要に応じて、他のポリエステル系水性樹脂、アクリル系水性樹脂等樹脂成分を併用することもできる。

【0051】

また、本発明の水溶性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、ハジキ防止剤、ダレ止め剤、流展剤、消泡剤、硬化促進剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種添加剤を配合することもできる。

40

【0052】

本発明の水溶性エポキシ樹脂組成物の用途としては、特に制限されるものではないが、例えば、塗料、接着剤、繊維集束剤、コンクリートプライマー等が挙げられる。

【0053】

本発明の水溶性エポキシ樹脂組成物を塗料用途に用いる場合には、必要に応じて、防錆顔料、着色顔料、体質顔料等の各種顔料や各種添加剤等を配合することが好ましい。前記防錆顔料としては、例えば、亜鉛粉末、リンモリブデン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、クロム酸バリウム、クロム酸アルミニウム、グラファイト等の鱗片状顔

50

料等が挙げられ、着色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、硫化亜鉛、ベンガラが挙げられ、また、体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、カオリン等が挙げられる。これらの配合量としては、水性エポキシ樹脂組成物及び必要に応じて配合される硬化剤の合計100質量部に対して、10～70質量部であることが、塗膜性能、塗装作業性等の点から好ましい。

【0054】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物を塗料用を使用する場合における塗装方法については、特に限定されず、ロールコート、スプレー、刷毛、ヘラ、バーコーター、浸漬塗装、電着塗装方法にて行う事ができる。塗装後の後処理方法としては、常温乾燥～加熱硬化を行うことができる。加熱硬化する場合の加熱温度は、50～250の範囲が好ましく、60～230の範囲が特に好ましい。加熱時間は、2～30分の範囲が好ましく、5～20分の範囲が特に好ましい。

10

【0055】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、建築内装用水性塗料、建築外装用及び無機質建材用水性塗料、鉄部錆止め水性塗料、自動車補修用水性塗料などの汎用用途、自動車用塗料、飲料缶などの工業用途などに用いられる。このうち、防食性、指触乾燥性に優れることから、鋼構造物や橋梁などの重防食用として鉄部錆止め水性塗料、特に下塗り用の鉄部錆止め水性塗料として好適に用いられる。

【0056】

また、本発明の水性エポキシ樹脂組成物を接着剤として使用する場合は、特に限定されず、スプレー、刷毛、ヘラにて基材へ塗布後、基材の接着面を合わせることで行う事ができ、接合部は周囲の固定や圧着する事で強固な接着層を形成することができる。基材としては鋼板、コンクリート、モルタル、木材、樹脂シート、樹脂フィルムが適し、必要に応じて研磨等の物理的処理やコロナ処理等の電気処理、化成処理等の化学処理などの各種表面処理を施した後に塗布すると更に好ましい。

20

【0057】

また、本発明の水性エポキシ樹脂組成物を繊維集束剤として使用する場合は、特に限定されず行う事ができ、例えば、紡糸直後の繊維にローラーコーターを用いて塗布し、繊維ストランドとして巻き取った後、乾燥を行う方法が挙げられる。用いる繊維としては、特に制限されるものではなく、例えば、ガラス繊維、セラミック繊維、石綿繊維、炭素繊維、ステンレス繊維等の無機繊維、綿、麻等の天然繊維、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン等の合成繊維等が挙げられ、その基材の形状としては短繊維、長繊維、ヤーン、マット、シート等が挙げられる。繊維集束剤としての使用量としては繊維に対して樹脂固形分として0.1～2質量%であることが好ましい。

30

【0058】

また、本発明の水性エポキシ樹脂組成物をコンクリートプライマーとして使用する場合は、特に限定されず、ロール、スプレー、刷毛、ヘラまたは鏝にて行うことができる。

【実施例】

【0059】

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、実施例における、全ての部、パーセント、比などは、特に断りがない限り、質量基準である。なお、GPC測定、IR、NMRスペクトルは以下の条件にて測定した。

40

【0060】

1) GPC:

・装置：東ソー株式会社製 HLC-8220 GPC、カラム：東ソー株式会社製 TSK-GEL G2000HXL+G2000HXL+G3000HXL+G4000HXL

・溶媒：テトラヒドロフラン

・流速：1ml/min

50

・検出器：R I

【0061】

2) I R：日本分光株式会社製 F T / I R - 4 1 0 0

【0062】

3) N M R：日本電子株式会社製 J N M - E C A 5 0 0

・試料濃度：30% (w/v)

・測定溶媒：C D C l<sub>3</sub>

・積算回数：8000回

【0063】

(製造例1) 主剤の製造

10

<工程1>

温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたガラス製4ツ口フラスコに、数平均分子量2000(水酸基価28.0mg KOH/g)のメトキシポリエチレングリコール2000gと無水トリメリット酸192gを仕込み、酸無水物基/水酸基の当量比が1.0にて100で5時間反応させて、酸価51mg KOH/gのカルボキシ基含有化合物〔(A)-1〕を得た。

【0064】

図1に上記工程1の合成原料として用いたメトキシポリエチレングリコールのGPCチャートを、図2及び図3に上記工程1で得たカルボキシ基含有化合物〔(A)-1〕のGPCチャート及びIRチャートをそれぞれ示した。

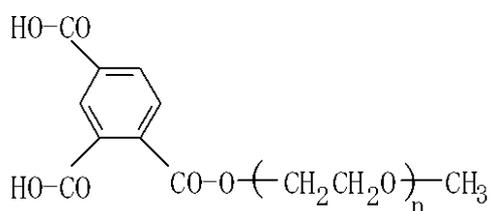
20

【0065】

図1および図2に示したGPCチャートから、メトキシポリエチレングリコールに無水トリメリット酸が付加反応し、高分子側にシフトしていることが確認できる。また、図3に示したIRチャートから、メトキシポリエチレングリコールと無水トリメリット酸の反応によって生ずる1720cm<sup>-1</sup>付近のエステル結合を確認することができる。以上の結果から、上記工程1で得たカルボキシ基含有化合物〔(A)-1〕は式(A)-1

【0066】

【化3】



30

【0067】

(式中、nは繰り返し単位数を表わす。)

で表わされる化合物であることを確認することができる。

40

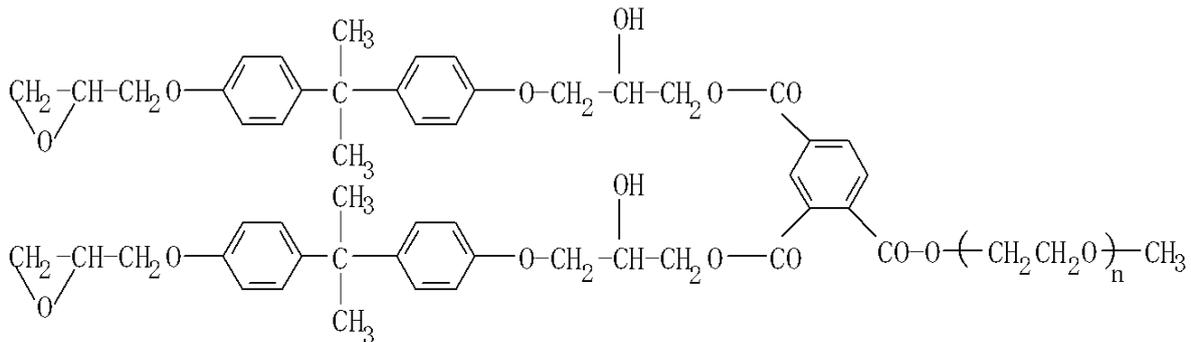
【0068】

<工程2>

温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたガラス製4ツ口フラスコに前記工程1で得た酸価51mg KOH/gのカルボキシ基含有化合物〔(A)-1〕1096gとビスフェノールA型エポキシ樹脂〔(B)〕(DIC株式会社製「エピクロン850S」)376gとトリフェニルホスフィン4.4gとを仕込み、カルボキシ基1当量に対してエポキシ樹脂が1.0モル(エポキシ基2当量)となる割合にて120で8時間反応させ、酸価0mg KOH/gで反応を終了させて、式(AE1)

【0069】

## 【化4】



10

## 【0070】

(式中、nは繰り返し単位数を表わす。)

で表わされる水分散性エポキシ樹脂(1)を得た。

## 【0071】

この水分散性エポキシ樹脂(1)のエポキシ当量は1474 [g/eq]であった。また、この水分散性エポキシ樹脂(1)のNMRチャートを図4に示した。図4に示された65 ppm付近の吸収から、上記式(AE1)で表される化合物の2級水酸基が結合した炭素原子の存在を確認することができ、その結果、工程1で得たカルボキシ基含有化合物〔(A)-1〕とビスフェノールA型エポキシ樹脂の反応物の生成を確認することができる。

20

## 【0072】

<工程3>

前記工程2で得た水分散性エポキシ樹脂(1)(エポキシ当量1474)148gとエポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン1055」)1000gとを混合し、攪拌しながら水を10分割で添加して、エポキシ樹脂エマルジョン(1)を得た。このようにして得たエポキシ樹脂エマルジョン(1)の性状は、不揮発分59.5%、粘度(B型粘度計)2780 mPa・sであった。

## 【0073】

(製造例2)

製造例1の工程3において、水分散性エポキシ樹脂(1)(エポキシ当量1474)148gとエポキシ樹脂(「エピクロン1055」)1000gおよびブチルセロソルブ(エチレングリコールモノn-ブチルエーテル)128gとを混合した以外は、製造例1と同様にして、エポキシ樹脂エマルジョン(2)を得た。得られたエポキシ樹脂エマルジョン(2)の性状は、不揮発分61.1%、粘度15000 mPa・sであった。

30

## 【0074】

(製造例3)

製造例1の工程3において、水分散性エポキシ樹脂(1)(エポキシ当量1474)148gとエポキシ樹脂(「エピクロン1055」)1000gおよびプロピレングリコールモノn-プロピルエーテル128gとを混合した以外は、製造例1と同様にして、エポキシ樹脂エマルジョン(3)を得た。得られたエポキシ樹脂エマルジョン(3)の性状は、不揮発分60.1%、粘度6600 mPa・sであった。

40

## 【0075】

(製造例4)

製造例1の工程3において、水分散性エポキシ樹脂(1)(エポキシ当量1474)148gとエポキシ樹脂(「エピクロン1055」)1000gおよびメチルエチルケトン203gとを混合したこと、かつ、水を添加した後、減圧蒸留によりメチルエチルケトンを留去したこと以外は、製造例1と同様にして、エポキシ樹脂エマルジョン(4)を得た。得られたエポキシ樹脂エマルジョン(4)の性状は、不揮発分60.1%、粘度300 mPa・sであった。

50

## 【 0 0 7 6 】

(比較製造例 1) 主剤の製造

&lt;工程 1&gt;

温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたガラス製 4 ツ口フラスコに、数平均分子量 2 0 0 0 (水酸基価 2 8 . 0 m g K O H / g) のポリエチレングリコール 1 0 0 0 g とヘキサヒドロ無水フタル酸 1 8 0 g を仕込み、酸無水物基 / 水酸基の当量比が 1 . 0 2 にて 1 0 0 で 3 時間反応させて、酸価 4 9 m g K O H / g のカルボキシ基含有化合物〔(A) - 2〕を得た。

## 【 0 0 7 7 】

&lt;工程 2&gt;

温度計、攪拌機、窒素導入管及び冷却管を備えたガラス製 4 ツ口フラスコに、前記工程 1 で得た酸価 4 9 m g K O H / g のカルボキシ基含有化合物〔(A) - 2〕 1 1 4 5 g、エポキシ樹脂〔(B) - 2〕(D I C 株式会社製「エピクロン 8 3 0 S」) 3 4 0 g 及びトリエタノールアミン 3 g を仕込み、カルボキシ基 1 当量に対してエポキシ樹脂が 1 . 0 モルとなる割合にて 1 5 0 で 8 時間反応させ、酸価 0 で反応を終了させて、水分散性エポキシ樹脂 (2) を得た。このようにして得た水分散性エポキシ樹脂 (2) のエポキシ当量は 1 4 8 5 [ g / e q ] であった。

## 【 0 0 7 8 】

&lt;工程 3&gt;

前記工程 2 で得た水分散性エポキシ樹脂 (2) (エポキシ当量 1 4 8 5) 1 5 0 g とエポキシ樹脂 (「エピクロン 1 0 5 5」) 1 0 0 0 g とを混合し、攪拌しながら水を分割添加し、エポキシ樹脂エマルジョン (5) を得た。得られたエポキシ樹脂エマルジョン (5) の性状は不揮発分 6 1 . 3 %、粘度 5 0 0 0 m P a · s であった。

## 【 0 0 7 9 】

(製造例 5) 硬化剤の製造

&lt;工程 1&gt; (中間体:ビスフェノール型エポキシ樹脂溶液の合成)

温度計、攪拌装置及び窒素ガス導入管を備えた 4 つ口フラスコに、エポキシ当量 1 8 8 [ g / e q ] のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (D I C 株式会社製「エピクロン 8 5 0」) 3 0 0 部及びビスフェノール A 8 7 . 9 部を仕込み、8 0 に加熱して均一混合物を得た。前段階で得た均一混合物に、テトラメチルアンモニウムクロライド (5 0 % 水溶液) 0 . 1 部を添加し、攪拌しながら 1 4 0 にて 3 時間反応させた。その後、ブチルセロソルブ 1 2 9 . 3 部を添加し、攪拌均一することによって、エポキシ当量 4 8 0 [ g / e q ]、不揮発分 7 5 % のエポキシ樹脂溶液 (K - 1) を得た。

## 【 0 0 8 0 】

&lt;工程 2&gt; (水性樹脂中間体の合成)

温度計、攪拌装置、窒素ガス導入管を付した 4 つ口フラスコに、エポキシ当量 1 8 8 [ g / e q ] のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (「エピクロン 8 5 0」) 1 8 8 部及びトリレンジイソシアネート (三井武田ケミカル株式会社製「コスモネート T - 8 0」) 1 7 . 4 部を仕込んだ。次に、5 0 まで昇温させた後、エチレングリコール 1 . 5 5 部を仕込み、8 0 にて 2 時間反応させた。次に、前記反応混合物に、冷却しながら、ポリ(オキシプロピレン / オキシエチレン) アミン (ハンツマン社製「ジェファーミン M - 1 0 0 0」活性水素当量 5 0 5 g / 当量) 7 2 2 部を仕込んだ。その後、1 0 0 にて 5 時間攪拌した。反応混合物にブチルセロソルブ 3 9 8 部を添加し、攪拌することによって、均一化して不揮発分 7 0 % の樹脂 (K - 2) を得た。

## 【 0 0 8 1 】

&lt;工程 3&gt; (硬化剤の調製)

温度計、攪拌装置及び窒素ガス導入管を備えた 4 つ口フラスコに、前記工程 1 で得たビスフェノール型エポキシ樹脂溶液 (K - 1) 6 4 0 部を仕込み 9 0 に昇温した後、前記工程 2 で得た水性樹脂中間体 (K - 2) 1 7 6 . 3 部を仕込み、1 0 0 にて 2 時間攪拌した。攪拌終了後、ブチルセロソルブ 1 0 2 . 8 部を仕込んだ後、7 0 にてモノエタノ

10

20

30

40

50

- ルアミン 37.3部を添加し、100 にて3時間攪拌した。その後、冷却を開始し、イオン交換水 92.8部を4時間かけて滴下した。水滴下時の液温は40~50 に管理した。次に、スチレン化フェノール系乳化剤（第一工業株式会社製「ノイゲンEA-207D」）28.3部を添加し、攪拌均一することにより不揮発分34質量%の水性樹脂組成物（K-3）を得た。水性樹脂組成物（K-3）の不揮発分を構成する樹脂成分の重量平均分子量は33,000であった。次に、水性樹脂組成物（K-3）と硬化剤（韓国 国都社製「DOCURE KH-700」）を604/100（質量基準）で、ミキサー（株式会社シンキー製の「ARE-310」）を用いて混合して、硬化剤を作製した。

## 【0082】

（実施例1~4及び比較例1）

製造例1~4および比較製造例1で得たエポキシ樹脂エマルジョン（主剤）に、製造例5で得た硬化剤を、下表1に記載の割合で、ミキサー（株式会社シンキー製の「ARE-310」）を用いて混合した後、鋼板（エンジニアリングテストサービス社製「JIS G 3141 準拠「SPCC-SB」、キシレンにて脱脂後、サンドペーパー#240で水研磨処理）に、バーコーターを用いて塗布した。得られた塗膜は膜厚50μmであった。この塗膜を25 で1週間養生した後、下記条件で各種試験を行ない、その結果を表1に示した。

## 【0083】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	
配合比 (質量比)	エポキシ樹脂エマルジョン(1)	100				
	エポキシ樹脂エマルジョン(2)		100			
	エポキシ樹脂エマルジョン(3)			100		
	エポキシ樹脂エマルジョン(4)				100	
	エポキシ樹脂エマルジョン(5)					100
	水	8.2	11.1	9.3	9.3	11.5
	硬化剤	81.9	84.1	82.7	82.7	87.8
評価結果	エマルジョン安定性	△	○	○	○	○
	衝撃強度	○	○	○	○	○
塗膜 評価結果	碁盤目試験	1	1	1	1	3
	鉛筆硬度	HB	B	HB	HB	B
	屈曲性	○	○	○	○	○
	耐アルカリ性	○	○	○	○	○
	耐水性	○	○	○	○	○
	耐食性	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0

## 【0084】

〔エマルジョン安定性〕

各エポキシ樹脂エマルジョンを100ml容量のマヨネーズ瓶に90g量り取り、室温（25 ）下に保管し、所定の経過時間後に目視にて外観を観察した。

○：沈殿、分離なし。 △：分離が見られる。 x：凝集物発生。

## 【0085】

〔衝撃強度〕

JIS K-5600-5-3（1999）に準拠し、デュポン式にて、撃心1/2インチ、荷重1000gにて行った。

○：50cmで亀裂等の発生無し。 x：50cmで亀裂等の発生が認められる。

## 【0086】

〔碁盤目試験〕

JIS K-5600-5-6（1999）に準拠し、1mm間隔で切れ目を入れ、テープを貼り付け後に引き剥がした後の塗膜状態を目視で観察した。

## 【0087】

0：カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれがない。

1：カットの交差点における塗膜の小さなはがれ。クロスカット部分で影響を受けるのは明確に5%を上回ることはない。

10

20

30

40

50

2：塗膜がカットの縁に沿って、及びノ又は交差点においてはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは明確に5%を超えるが15%を上回ることではない。

3：塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及びノ又は目のいろいろな部分が、部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは明確に15%を超えるが35%を上回ることではない。

4：塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及びノ又は目のいろいろな部分が、部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは明確に35%を超えるが65%を上回ることではない。

5：はがれの程度が上記4を超える場合。

【0088】

〔鉛筆硬度〕

JIS K 5600 - 5 - 4 に準じて、試験塗膜に対し約45°の角度に鉛筆の芯を当て、芯が折れない程度に強く試験塗膜に押しつけながら前方に均一な早さで約10mm動かした。塗膜が破れなかったもっとも硬い鉛筆の硬度記号を鉛筆硬度とした。

【0089】

〔屈曲性〕

JIS K - 5600 - 5 - 1 (1999) に準拠し、円筒形マンドレル(直径2mm)により折り曲げられた場合の塗膜の割れおよび、基材からの剥れの有無を観察した。

○：割れ、剥れ発生せず。×：割れ、又は剥れ発生。

【0090】

〔耐アルカリ性〕

各試験板を25℃の5%水酸化ナトリウム水溶液に1週間浸漬した後に外観を観察した。

○：良好で問題ない、×：塗膜にツヤビケ、フクレまたはワレのいずれかが認められる

【0091】

〔耐水性〕

各試験板を25℃の水中に1週間浸漬を行った後に、外観を観察した。

○：良好で問題ない、×：塗膜にツヤビケ、フクレまたはワレのいずれかが認められる

【0092】

〔耐食性〕

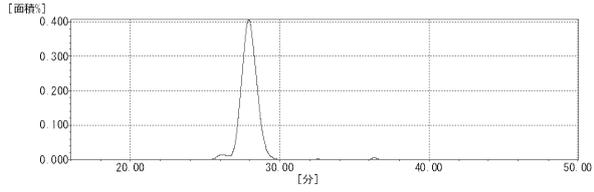
JIS K - 5600 - 7 - 1 (1999) に準拠して行った。試験片にカッターでクロスカットを入れた後、試験器内に置き、300hr試験を行った後、クロスカット部からの塗膜の膨れ幅を記す。単位はmmである。

10

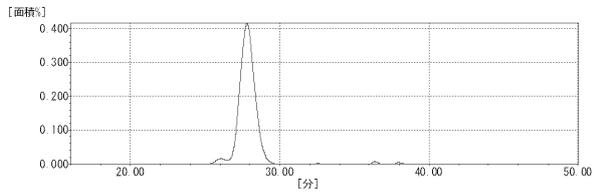
20

30

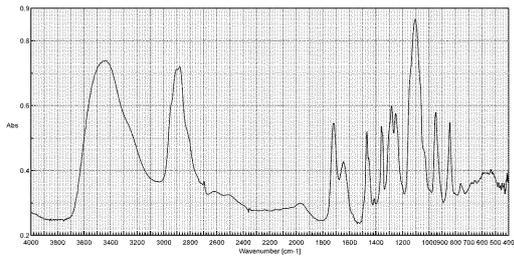
【 1】



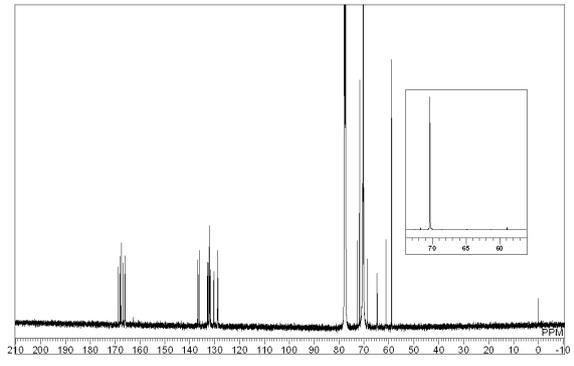
【 2】



【 3】



【 4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-206982(JP,A)  
特開平07-309954(JP,A)  
特開2002-053847(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/20  
C08L 63/00