

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4807002号
(P4807002)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl.	F I
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C
CO8K 5/1515 (2006.01)	CO8K 5/1515
CO8K 5/5415 (2006.01)	CO8K 5/5415
CO8G 59/14 (2006.01)	CO8G 59/14
CO9D 163/00 (2006.01)	CO9D 163/00

請求項の数 9 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-231942 (P2005-231942)
 (22) 出願日 平成17年8月10日 (2005.8.10)
 (65) 公開番号 特開2007-45940 (P2007-45940A)
 (43) 公開日 平成19年2月22日 (2007.2.22)
 審査請求日 平成20年7月24日 (2008.7.24)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 小林 厚子
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本
 インキ化学工業株式会社 関東ポリマ関連
 技術研究所内
 (72) 発明者 宮澤 賢史
 千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本
 インキ化学工業株式会社 関東ポリマ関連
 技術研究所内

最終頁に続く

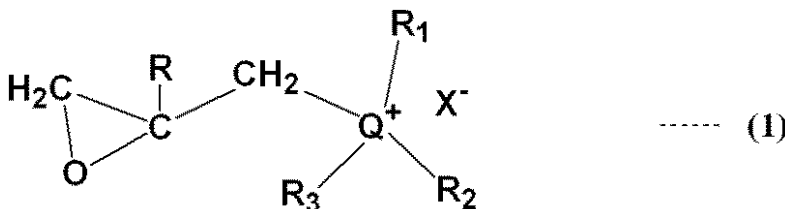
(54) 【発明の名称】 水性エポキシ樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エポキシ樹脂 (a1-1) と水酸基含有化合物 (a1-3) との反応により得られる重量平均分子量 500 ~ 60,000 でかつグリシジル基と反応する官能基 (x) を有する化合物 (a1) と一般式 (1)

【化1】



(式中、R は水素原子又はメチル基であり、Q は窒素原子又はリン原子であり、X は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、R₁、R₂、R₃ はそれぞれアルキル基又はアリール基であり、これらは同一でも異なっても良い。)

で表されるグリシジル基含有4級オニウム塩 (a2) を反応させて得られる化合物 (A) と、グリシジル基含有アルコキシシラン (b1) 又はアミノ基含有アルコキシシラン (b2) からなるアルコキシシラン (B) と、水とを含有する水性エポキシ樹脂組成物であって、前記化合物 (A) 100重量部に対して前記アルコキシシラン (B) 1 ~ 30重量部含有し、かつ、不揮発分が18.0 ~ 25.4重量%であることを特徴とする水性エポキ

シ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記一般式(1)中の R_1 、 R_2 、 R_3 がそれぞれ同一または異なる炭素原子数1~4の直鎖状のアルキル基である請求項1記載の水性エポキシ樹脂組成物。

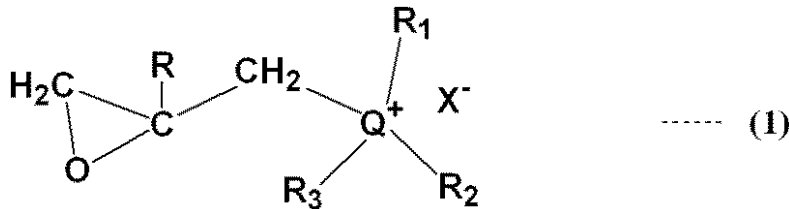
【請求項 3】

水性塗料用樹脂組成物である請求項1記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

エポキシ樹脂(a1-1)と水酸基含有化合物(a1-3)との反応により得られる重量平均分子量500~60,000でかつグリシジル基と反応する官能基(x)を有する化合物(a1)と、一般式(1)

【化 2】



(式中、Rは水素原子又はメチル基であり、Qは窒素原子又はリン原子であり、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれアルキル基又はアリール基であり、これらは同一でも異なっても良い。)

で表されるグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)と、グリシジル基含有アルコキシシラン(b1)とを反応させて得られる化合物(C)と、水とを含有し、かつ、不揮発分が18.0~25.4重量%であることを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記一般式(1)中の R_1 、 R_2 、 R_3 がそれぞれ同一または異なる炭素原子数1~4の直鎖状のアルキル基である請求項4記載の水性エポキシ樹脂組成物。

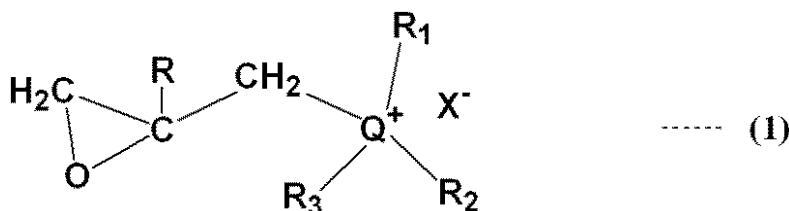
【請求項 6】

水性塗料用樹脂組成物である請求項4~5の何れか1項記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

エポキシ樹脂(a1-1)と、アミノ基含有アルコキシシラン(b2)とを反応させて得られる重量平均分子量500~60,000の化合物(a1')と、一般式(1)

【化 3】



(式中、Rは水素原子又はメチル基であり、Qは窒素原子又はリン原子であり、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれアルキル基又はアリール基であり、これらは同一でも異なっても良い。)

で表されるグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)とを反応させて得られる化合物(D)と水とを含有し、かつ、不揮発分が18.0~25.4重量%であることを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

前記一般式(1)中の R_1 、 R_2 、 R_3 がそれぞれ同一または異なる炭素原子数1~4の直鎖状のアルキル基である請求項7記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】

水性塗料用樹脂組成物である請求項7~8の何れか1項記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、ワニスの保存時や加工時に臭気が発生せず、且つ得られる加工物の密着性、加工性等に優れ、塗料、接着剤、繊維集束剤、コンクリートプライマー等に好適に用い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一般的に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。エポキシ樹脂は有機溶剤に希釈し組成物として使用されることが多いが、近年の環境問題から、エポキシ樹脂が有する上述の高性能を損なうことなく、該組成物中から排出する有機溶剤量の低減が望まれている。

10

【0003】

上記問題に対し、従来溶剤が水主体である水性エポキシ樹脂組成物とすることで解決を図る方法が行われており、例えば、リン酸変性エポキシ樹脂にカルボキシル基を導入後、3級アミンで中和し、水性化する手法が知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、前記特許文献1記載の手法では、水性エポキシ樹脂組成物中の有機溶剤の使用割合を低減することができるものの、中和に用いた3級アミンは樹脂と反応しているものではないことから、ワニス保存中や加熱加工時に容易に揮発し臭気が発生したり、加工時に用いる加熱炉を腐食したりする問題があり、解決方法が求められている。

20

【0004】

【特許文献1】特開平7-157711号公報（第2～4頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記実状に鑑み、本発明の課題は、ワニスの保存時や加工時に臭気が発生せず、且つ得られる加工物の密着性、加工性等に優れ、塗料、接着剤、繊維集束剤、コンクリートプライマー等に好適に用いることができる水性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

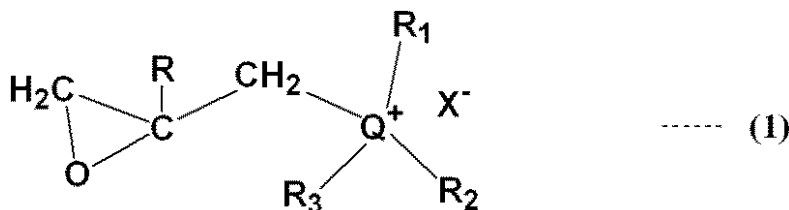
本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重量平均分子量500～600、000でかつグリシジル基と反応する官能基を有する化合物とグリシジル基含有4級オニウム塩を反応させて得られる化合物と、アルコキシランとを含有する水性エポキシ樹脂組成物は塗膜性能に優れ、且つ、保存中や加工時の臭気が発生がなく、加熱炉の腐食原因を有しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0007】

即ち本発明は、エポキシ樹脂(a1-1)と水酸基含有化合物(a1-3)との反応により得られる重量平均分子量500～600、000でかつグリシジル基と反応する官能基(x)を有する化合物(a1)と一般式(1)

【化1】



40

(式中、Rは水素原子又はメチル基であり、Qは窒素原子又はリン原子であり、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、R₁、R₂、R₃はそれぞれアルキル基又はアリール基であり、これらは同一でも異なっても良い。)

で表されるグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)を反応させて得られる化合物(A)

50

と、グリシジル基含有アルコキシシラン (b 1) 又はアミノ基含有アルコキシシラン (b 2) からなるアルコキシシラン (B) と、水とを含有する水性エポキシ樹脂組成物であって、前記化合物 (A) 1 0 0 重量部に対して前記アルコキシシラン (B) 1 ~ 3 0 重量部含有し、かつ、不揮発分が 1 8 . 0 ~ 2 5 . 4 重量%であることを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

更に本発明は、重量平均分子量 5 0 0 ~ 6 0 , 0 0 0 でかつグリシジル基と反応する官能基 (x) を有する化合物 (a 1) と、グリシジル基含有 4 級オニウム塩 (a 2) と、グリシジル基含有アルコキシシラン (b 1) とを反応させて得られる化合物 (C) と、水とを含有し、かつ、不揮発分が 1 8 . 0 ~ 2 5 . 4 重量%であることを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物をも提供するものである。

10

【 0 0 0 9 】

又更に、本発明は、エポキシ樹脂 (a 1 - 1) と、アミノ基含有アルコキシシラン (b 2) とを反応させて得られる重量平均分子量 5 0 0 ~ 6 0 , 0 0 0 の変性エポキシ樹脂 (a 1 ') とグリシジル基含有 4 級オニウム塩 (a 2) とを反応させて得られる化合物 (E) と水とを含有し、かつ、不揮発分が 1 8 . 0 ~ 2 5 . 4 重量%であることを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物をも提供するものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、ワニスの保存時や加工時に臭気が発生せず、且つ得られる加工物の密着性、加工性等に優れ、塗料、接着剤、繊維集束剤、コンクリートプライマー等に好適に用いることができる水性エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる化合物 (A) は、重量平均分子量が 5 0 0 ~ 6 0 , 0 0 0 の分子内にグリシジル基と反応する官能基 (x) を有する化合物 (a 1) とグリシジル基含有 4 級オニウム塩 (a 2) とを反応させて得られる化合物である。

【 0 0 1 2 】

前記グリシジル基と反応する官能基 (x) を有する化合物 (a 1) の重量平均分子量が 5 0 0 未満の場合は、後述するグリシジル基含有 4 級オニウム塩 (a 2) との反応で得られる樹脂の分子量が小さく、塗料等に用いた場合の耐食性や基材との密着性において満足できるレベルではなく、該分子量が 6 0 , 0 0 0 を超えると、水性エポキシ樹脂組成物としたときの保存安定性が悪く、好ましくない。更に好ましい重量平均分子量は 7 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 である。重量平均分子量の測定は G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を使用し、試料 0 . 1 g を T H F (テトラヒドロフラン) 1 0 m l に溶解し、この試料液 5 0 μ l をカラムに注入して測定した、分子量既知のポリスチレンを標準物質とした換算値である。

30

【 0 0 1 3 】

前記化合物 (a 1) の構造としては、特に制限されるものではないが、得られる水性エポキシ樹脂組成物を塗料等として用いた場合に得られる加工物の基材との密着性、寸法安定性等に優れる点から、さらに芳香環を有することが好ましく、また、耐食性に優れる点から、エポキシ樹脂 (a 1 - 1) とグリシジル基と反応する官能基 (x) を有する化合物との反応により得られる化合物であることが好ましい。

40

【 0 0 1 4 】

前記エポキシ樹脂 (a 1 - 1) としては、特に制限されるものではなく、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ビスクレゾール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、p - t e r t - ブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ノニルフェノールノボラック型エポキ

50

シ樹脂、*t*-ブチルカテコール型エポキシ樹脂等の多価エポキシ樹脂が挙げられ、更に1価のエポキシ樹脂としては、ブタノール等の脂肪族アルコール、炭素数11~12の脂肪族アルコール、フェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-ターシャリブチルフェノール、*s*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール等の1価フェノール類とエピハロヒドリンとの縮合物、ネオデカン酸等の1価カルボン酸とエピハロヒドリンとの縮合物等が挙げられ、グリシジルアミンとしては、ジアミノジフェニルメタンとエピハロヒドリンとの縮合物等、多価脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、大豆油、ヒマシ油等の植物油のポリグリシジルエーテルが挙げられ、多価アルキレングリコール型エポキシ樹脂としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、エリスリトール、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エーテルグリコール、トリメチロールプロパンとエピハロヒドリンとの縮合物が挙げられ、これらは1種類でも、2種類以上を併用して用いる事ができる。これらの中でも、後述のグリシジル基と反応する官能基を有する化合物との反応性が良好であり、得られる水性エポキシ樹脂組成物を用いた加工物の耐食性が良好である点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

10

【0015】

また、前記エポキシ樹脂(a1-1)のエポキシ当量としては、特に制限されるものではないが、得られる前記化合物(A)と水との相溶性に優れ、水性エポキシ樹脂組成物のワニス安定性が良好である点から110~1,300g/eqであることが好ましい。

20

【0016】

前記エポキシ樹脂(a1-1)の製造方法としては特に制限されるものではないが、例えば、多価フェノール類及び/又は多価カルボン酸類とエピハロヒドリンとを反応させて得ることができる。具体的な製造方法としては、下記の2通りで示される方法が挙げられる。

(i)多価フェノール類及び/又は多価カルボン酸類とエピハロヒドリンとの重縮合反応。
(ii)(i)で得られた重縮合物を、多価フェノール類及び/または多価カルボン酸類で更に伸長反応を行う方法。

【0017】

前記多価フェノール類としては、例えば、置換基を有していても良いレゾルシン、ハイドロキノン、カテコール等の2価フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、テトラプロモビスフェノールA等のビスフェノール類、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のアルキルフェノールノボラック類、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂等が挙げられ、これらは単独でも2種以上の混合物としても使用することができる。また、ピフェノール類、前記多価フェノール類の芳香核を水素添加した化合物、ナフタレンジオール等の芳香環が縮環した多価フェノールとの併用も可能である。

30

【0018】

前記多価カルボン酸類としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカン酸、ドデカン二酸、グルタル酸等の脂肪族2価カルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族2価カルボン酸やその水添物、ダイマー酸等が挙げられ、芳香環がアルキル基やハロゲンで置換されたものや核水添されているものも使用でき、さらにこれらは単独でも2種類以上の混合物としても使用することができる。

40

【0019】

エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン、エピプロモリドリン、*o*-メチルエピクロロヒドリン、*p*-メチルエピプロモヒドリン等が挙げられ、これらの中でも、前記多価フェノール類及び/または前記多価カルボン酸類との反応性に優れる点から、エピクロロヒドリンが好ましい。

【0020】

50

前記(i)の製造方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、多価フェノール類の水酸基1当量、または多価カルボン酸類のカルボキシル基1当量(併用する場合はそれらの合計1当量)に対し、エピハロヒドリンを0.3~1.0当量添加し、塩基の存在下に、40~100で常圧または、減圧下で、必要に応じて、溶剤を用いて反応を行う方法が挙げられる。

【0021】

前記溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジメチルイミダゾリジン等の非プロトン性極性溶媒を挙げることができる。

【0022】

前記塩基としては特に限定されるものではないが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられ、これらの中でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。また、これらの塩基は水溶液、固形のいずれでも好適に用いることができる。

【0023】

得られた反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下、110~250、圧力10mmHg以下でエピハロヒドリンや他の添加溶剤などを除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、エピハロヒドリンを回収した後に得られる粗エポキシ樹脂を再びトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて更に反応させて閉環を確実なものにすることもできる。この場合、アルカリ金属水酸化物の使用量は粗エポキシ樹脂中に残存する加水分解性塩素1モルに対して、通常0.5~1.0モル、好ましくは1.2~5.0モルである。反応温度は通常50~120、反応時間は通常0.5~3時間である。反応速度の向上を目的として、4級アンモニウム塩やクラウンエーテル等の相関移動触媒を存在させてもよい。相関移動触媒を使用する場合のその使用量は、粗エポキシ樹脂に対して0.1~3.0重量%の範囲が好ましい。

【0024】

反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより高純度のエポキシ樹脂が得られる。

【0025】

前記(ii)の製造方法としては、例えば、(i)で得られた反応物に、前記多価フェノール類及び/または前記多価カルボン酸類を伸長剤として用い、触媒存在下で、120~220で加熱攪拌する方法が挙げられる。この反応時には、適切な触媒の存在下に行う事もできる。前記触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、オニウム塩、ホスフィン類、アルカリ金属水酸化物等が挙げられる。また、(i)で得られた反応物と前記多価フェノール類及び/または前記多価カルボン酸類との使用割合は、目的とするエポキシ樹脂(a1-1)のエポキシ当量から算出することが好ましい。

【0026】

伸長剤として用いる多価フェノール類及び/又は多価カルボン酸類としては、前記(i)の反応で用いた多価フェノール類、多価カルボン酸類と同一であっても良いし、異なっても良い。

【0027】

また、この伸長反応において、必要に応じてリン酸化合物を併用する事もできる。前記リン酸化合物としては、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、リン酸ジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等が挙げられる。

【0028】

次に、エポキシ樹脂(a1-1)と反応させる、グリシジル基と反応する官能基(x)を有する化合物について記載する。該化合物はエポキシ樹脂(a1-1)の変性剤(伸長剤)であって、且つ得られる化合物の構造中に後述するグリシジル基含有4級オニウム塩

10

20

30

40

50

(a2)と反応する部位を導入するものである。前記グリシジル基と反応する官能基(x)としては、前述で得られたエポキシ樹脂(a1-1)中のグリシジル基と反応することができる官能基であれば、特に制限されるものではないが、得られる化合物(a1)と後述するグリシジル基含有4級アミン塩(a2)との反応生成物(A)のワニス安定性が良好である点から、アミノ基、水酸基又はカルボキシル基であることが好ましく、得られる加工物の耐食性に優れる点からアミノ基であることがもっとも好ましい。従って、前記化合物(a1)としては、前述のエポキシ樹脂(a1-1)と、アミノ基含有化合物(a1-2)、水酸基含有化合物(a1-3)、又はカルボキシル基含有化合物(a1-4)との反応によって得られる化合物であることが好ましいものである。

【0029】

前記アミノ基含有化合物(a1-2)としては、前述で得られたエポキシ樹脂(a1-1)中のグリシジル基と反応することができるアミノ基を有する化合物であれば、特に制限されることなく、種々の化合物を自由に用いることができるが、得られる化合物(a1)と後述するグリシジル基含有4級アミン塩(a2)との反応性が良好である点から、1級アミノ基含有化合物であることが好ましい。

【0030】

前記アミノ基含有化合物(a1-2)としては、例えば、ブチルアミン、オクチルアミン、オレイルアミン、2-エチルヘキシルアミン等の1級アルキルアミン類、モノエタノールアミン、2-エトキシエタノールアミン、2-ヒドロキシプロパノールアミン等の1級アルカノールアミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、m-キシレンジアミン、p-キシレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン類、ポリアミン類とアルデヒド化合物と1価または多価フェノール類との重縮合物からなるマンニヒ塩基、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン類、ポリアミン類とポリカルボン酸やダイマー酸と反応により得られるポリアミドポリアミン類等が挙げられる。これらの中でも、得られる化合物(A)と水との相溶性に優れ、水性エポキシ樹脂組成物の保存安定性に優れる点から、1級アルキルアミン類及び/または1級アルカノールアミン類であることが好ましく、特にモノエタノールアミン、2-エトキシエタノールアミンが好ましい。

【0031】

前記エポキシ樹脂(a1-1)と前記アミノ基含有化合物(a1-2)との重付加反応のその手法としては、例えば、酸、塩基、金属塩、金属酸化物等の触媒存在下または無触媒で、溶融状態あるいは溶剤存在下で行う方法が挙げられる。この時の反応温度としては、反応時間が適切であり、且つ、反応時の増粘を押さえ、後述するグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)との反応が容易である点から50~160であることが好ましく、特に60~140であることが好ましい。前記溶剤としては、原料であるエポキシ樹脂(a1-1)とアミノ基含有化合物(a1-2)及び反応生成物である化合物(a1)を均一に溶解し、且つ(a1)に対して不活性であれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、デカリン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、エトキシエチルプロピレート、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、n-ブタノール、イソブタ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が挙げられ、これらの中でも、アルコール類、セロソルブ類、グリム類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類が好ましい。

10

20

30

40

50

【0032】

前記エポキシ樹脂(a1-1)とアミノ基含有化合物(a1-2)の仕込み比率としては、後述するグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)との反応により得られる化合物(A)と水との相溶性に優れ、且つ、得られる水性エポキシ樹脂組成物の基材との密着性に優れる点から、 $(a1-2)$ 中の活性水素当量/ $(a1-1)$ 中のエポキシ当量 > 1 であることが好ましく、特に前記比率が1.1以上3.3以下であることが好ましい。

【0033】

前記エポキシ樹脂(a1-1)とアミノ基含有化合物(a1-2)とを反応させる際には、必要に応じて1価の活性水素化合物等を併用することができる。

10

【0034】

前記1価の活性水素化合物としては、例えば、ジブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン等の1価アルキルアミン類、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、1-メチルアミノプロパンジオール等の1価アルカノールアミン類、モルホリン、ピペラジン、4-メチルピペラジン等の環状1価アミン類が挙げられる。

【0035】

上記の反応で得られた化合物(a1)は、そのまま次工程の反応に供してもよく、必要に応じて触媒の失活、溶剤の除去等の精製工程を行ってもよい。

【0036】

20

また、水酸基含有化合物(a1-3)としては、前述で得られたエポキシ樹脂(a1-1)中のグリシジル基と反応することができる水酸基を有する化合物であれば、特に制限されることなく、種々の化合物を自由に用いることができるが、得られる化合物(a1)と後述するグリシジル基含有4級アミン塩(a2)との反応生成物(A)のワニス安定性に優れる点から、分子中に2ヶ以上のフェノール性水酸基を含有する化合物であることが好ましい。

【0037】

前記水酸基含有化合物(a1-3)としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールZ等のビスフェノール類、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール等のジヒドロキシベンゼン類、1,5ジオキシナフタレン、1,6ジオキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類、ピフェノール、ジシクロペンタジエン-フェノール縮合物、トリシクロペンタジエン-フェノール縮合物が挙げられ、これらは芳香環がアルキル基やハロゲンで置換されたものや核水添されたものでも良く、単独で用いても、2種類以上の併用もできる。

30

【0038】

また、フェノール類、ビスフェノール類、ジヒドロキシベンゼン類、ジヒドロキシナフタレン類とケトン類から得られるノボラックも使用することができる。

【0039】

さらに、2価以上のグリシジル基含有化合物と前記水酸基含有化合物(a1-3)との反応物も使用することができる。2価以上のグリシジル基含有化合物としては、例えば、ビスフェノール類とエピハロヒドリンとの縮合物、ジヒドロキシベンゼン類とエピハロヒドリンとの縮合物、2塩基酸とエピハロヒドリンとの縮合物が挙げられる。

40

【0040】

前記2価以上のグリシジル化合物と水酸基含有化合物との反応物の反応比は、2価以上のグリシジル化合物中におけるエポキシ基1当量(eq)に対してフェノール性水酸基含有化合物中におけるフェノール性水酸基の当量(eq)が1.01以上であれば特に制限なく使用できる。

【0041】

前記水酸基含有化合物(a1-3)としては、得られる化合物(A)と水(B)との相溶性に優れ、水性エポキシ樹脂組成物の保存安定性に優れる点から、ビスフェノール類、

50

ジヒドロキシベンゼン類が好ましく、特にビスフェノール類が好ましい。

【0042】

前記エポキシ樹脂(a1-1)と前記水酸基含有化合物(a1-3)との重付加反応のその手法としては、例えば、酸、塩基、金属塩、金属酸化物等の触媒存在下または無触媒で、溶融状態あるいは溶剤存在下で行う方法が挙げられる。この時の反応温度としては、反応時間が適切であり、且つ、反応時の増粘を押さえ、後述するグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)との反応が容易である点から50~160であることが好ましく、特に60~140であることが好ましい。前記溶剤としては、原料であるエポキシ樹脂(a1-1)と水酸基含有化合物(a1-3)及び反応生成物である化合物(a1)を均一に溶解し、且つ(a1)に対して不活性であれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、デカリン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、エトキシエチルプロピロネート、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、n-ブタノール、イソブタ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、モノグライム、ジグライム、トリグライム等のグライム類、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が挙げられ、これらの中でも、アルコール類、セロソルブ類、グライム類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類が好ましい。

10

20

【0043】

前記エポキシ樹脂(a1-1)と水酸基含有化合物(a1-3)とを反応させる際には、必要に応じて1価のフェノール類、1価のアミン系化合物、1価のグリシジル化合物を併用する事ができる。

【0044】

前記1価のフェノール類としては、例えば、炭化水素、ハロゲンで核置換されていてもよいフェノール類が挙げられ、1価のアミン系化合物としては、ジブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン等の1価アルキルアミン類、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、1-メチルアミノプロパンジオール等の1価アルカノールアミン類、モルホリン、ピペラジン、4-メチルピペラジン等の環状1価アミン類が挙げられる。また、1価のグリシジル化合物としては、フェノール、p-エチルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-ターシャリブチルフェノール、s-ブチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール等の1価フェノール類とエピハロヒドリンとの縮合物、ネオデカン酸等の1価カルボン酸とエピハロヒドリンとの縮合物等ブチルグリシジルエーテル等のアルキルモノグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが挙げられ、これらは単独でも、2種類以上併用もできる。

30

【0045】

上記の反応で得られた化合物(a1)は、そのまま次工程の反応に供してもよく、必要に応じて触媒の失活、溶剤の除去等の精製工程を行ってもよい。

40

【0046】

前記カルボキシル基含有化合物(a1-4)としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカン酸、ドデカン二酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、ピメリン酸、スベリン酸等の脂肪族2価カルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族2価カルボン酸やその水添物、ダイマー酸等が挙げられ、芳香環がアルキル基やハロゲンで置換されたものや核水添されているものも使用でき、これらは単独でも2種類以上の混合物としても使用することができる。

50

【 0 0 4 7 】

さらに、2価以上のグリシジル化合物とカルボキシル基含有化合物との反応物も使用することができる。2価以上のグリシジル化合物としては、ビスフェノール類とエピハロヒドリンとの縮合物、ジヒドロキシベンゼン類とエピハロヒドリンとの縮合物、2塩基酸とエピハロヒドリンとの縮合物が挙げられ、カルボキシル基含有化合物としてはマロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカン酸、ドデカン二酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、ピメリン酸、スベリン酸等の脂肪族2価カルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族2価カルボン酸やその水添物、ダイマー酸等が挙げられ、芳香環がアルキル基やハロゲンで置換されたものや核水添されているものも使用でき、さらにこれらは単独でも2種類以上の混合物としても使用することができる。

10

【 0 0 4 8 】

前記2価以上のグリシジル化合物とカルボキシル基含有化合物との反応比としては、2価以上のグリシジル化合物中におけるエポキシ基1当量(e q)に対してカルボキシル基含有化合物中におけるカルボキシル基の当量(e q)が1.01以上であれば特に制限なく使用できる。

【 0 0 4 9 】

前記カルボキシル基含有化合物(a 1 - 4)としては、合成時のゲル化の懸念や、得られる化合物(A)を用いる水性エポキシ樹脂組成物の保存安定性に優れる点から、2価カルボン酸、中でも脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、ダイマー酸が特に好ましい。

20

【 0 0 5 0 】

前記エポキシ樹脂(a 1 - 1)と前記カルボキシル基含有化合物(a 1 - 4)との重付加反応のその手法としては、例えば、酸、塩基、金属塩、金属酸化物等の触媒存在下または無触媒で、熔融状態あるいは溶剤存在下で行う方法が挙げられる。この時の反応温度としては、反応時間が適切であり、且つ、反応時の増粘を押さえ、後述するグリシジル基含有4級オニウム塩(a 2)との反応が容易である点から50~160であることが好ましく、特に60~140であることが好ましい。前記溶剤としては、原料であるエポキシ樹脂(a 1 - 1)とカルボキシル基含有化合物(a 1 - 4)及び反応生成物である化合物(a 1)を均一に溶解し、且つ(a 1)に対して不活性であれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、デカリン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、エトキシエチルプロピロネート、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、n-ブタノール、イソブタ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、モノグライム、ジグライム、トリグライム等のグライム類、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が挙げられ、これらの中でも、アルコール類、セロソルブ類、グライム類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類が好ましい。

30

40

【 0 0 5 1 】

前記エポキシ樹脂(a 1 - 1)とカルボキシル基含有化合物(a 1 - 4)とを反応させる際には、必要に応じて1価のフェノール系化合物、アミン系化合物、グリシジル化合物、酸無水物を併用する事ができる。

【 0 0 5 2 】

前記1価のフェノール系化合物としては、例えば、炭化水素、ハロゲンで核置換されていてもよいフェノール類が挙げられ、1価のアミン系化合物としては、ジブチルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン等の1価アルキルアミン類、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、1-メチルアミノプロパンジオール

50

等の1価アルカノールアミン類、モルホリン、ピペラジン、4-メチルピペラジン等の環状1価アミン類が挙げられる。また、1価のグリシジル化合物としては、フェノール、p-エチルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-ターシャリブチルフェノール、s-ブチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール等の1価フェノール類とエピハロヒドリンとの縮合物、ネオデカン酸等の1価カルボン酸とエピハロヒドリンとの縮合物等ブチルグリシジルエーテル等のアルキルモノグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが挙げられ、これらは単独でも、2種類以上併用もできる。

【0053】

上記の反応で得られた化合物(a1)は、そのまま次工程の反応に供してもよく、必要に応じて触媒の失活、溶剤の除去、残留モノマーの留去等の精製工程を行ってもよい。

【0054】

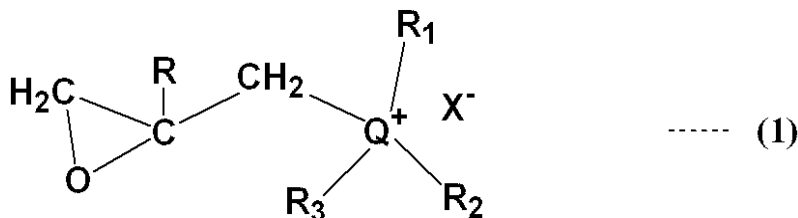
本発明で用いるグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)は、分子内にグリシジル基を有した4級オニウム塩であれば、特に制限されずに使用することができる。

【0055】

前記グリシジル基含有オニウム塩(a2)としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ビニル基を有する脂環式モノエポキシド等のエポキシ基含有ビニルモノマーと、4級オニウム塩を有するアクリル酸モノマー、4級オニウム塩を有するメタクリル酸モノマー等の4級オニウム塩を有するビニルモノマーとの共重合物や、下記一般式(1)

【0056】

【化1】



(式中、Rは水素原子又はメチル基であり、Qは窒素原子又はリン原子であり、Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であり、R₁、R₂、R₃はそれぞれアルキル基又はアリール基であり、これらは同一でも異なっても良い。)

で表される化合物が挙げられる。

【0057】

前記ビニル基を有する脂環式モノエポキシドとしては、例えば、セロキサイド2000(商品名：ダイセル化学工業株式会社製)が挙げられ、4級オニウム塩を有するアクリル酸モノマーとしては、例えば、DMAEA-Q(株式会社興人製、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート-メチルクロライド塩、79%水溶液)や、DMAPAA-Q(株式会社興人製、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド-メチルクロライド塩、75%水溶液)等が挙げられる。

【0058】

また、グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)として、エポキシ基含有ビニルモノマーと、アクリルアミドや3級アミンを有するアクリルモノマーを共重合させた後に、アルキルハライドで4級塩化した化合物も使用することができる。

【0059】

これらの中でも、得られる化合物(A)と水(B)との相溶性に優れる点から、前記一般式(1)で表される化合物を用いることが好ましく、特に入手が容易である点から、前記一般式(1)中のR₁、R₂、R₃がそれぞれ同一または異なる炭素原子数1~4の直鎖状のアルキル基である化合物を用いることが好ましく、Rが水素原子、Qが窒素原子、R₁、R₂、R₃がメチル基であり、Xが塩素原子であるSY-GTA80[商品名、阪本薬品工業株式会社製、NV=80%水溶液、エポキシ当量(固形分):151g/eq

10

20

30

40

50

]が最も好ましい。

【0060】

前述の化合物(a1)と前記グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)との反応は、無溶剤または適切な溶剤下に行う事ができる。前記溶剤としては、前記化合物(a1)と前記グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)とを均一に溶解し、且つ、反応生成物(A)に対して不活性であれば特に限定されるものではなく、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、デカリン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、エトキシエチルプロピロネート、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、モノグライム、ジグライム、トリグライム等のグライム類、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-ブチルエーテル等が挙げられ、1種でも2種以上の混合溶剤としても使用することができる。これらの中でも得られる反応生成物の溶液をそのまま本発明の水性情性エポキシ樹脂組成物として用いることが可能である点から、水単独、又は、水とアルコール類、セロソルブ類、グライム類との混合溶剤を用いることが好ましい。

10

【0061】

前記化合物(a1)と前記グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)との反応比率としては、特に限定されないが、得られる水性エポキシ樹脂組成物の加工物の耐水性が良好であり、かつ、該組成物の保存安定性が良好である点から、(a2)中のエポキシ基1当量(eq)に対する(a1)中のグリシジル基と反応する官能基(x)の当量(eq)数は通常0.1以上200以下であり、好ましくは0.5以上50以下である。更に好ましくは0.7以上10以下であり、特に該比が0.8以上5以下であることが最も好ましい。

20

【0062】

前記反応によって得られた化合物(A)は、そのままでも使用しても、必要に応じて溶剤の除去等の精製工程を行っても良い。

【0063】

本発明で用いるアルコキシシラン(B)としては、特に限定されるものではないが、水性エポキシ樹脂組成物の保存安定性に優れる点から、グリシジル基含有アルコキシシラン(b1)、アミノ基含有アルコキシシラン(b2)、(メタ)アクリロキシ基含有アルコキシシラン(b3)であることが好ましく、単独でも、2種以上を併用して用いても良い。

30

【0064】

前記グリシジル基含有アルコキシシラン(b1)としては、例えば、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、-グリシドキシプロピルトリイミノオキシシランなどが挙げられる。すでに上市されている製品としては、例えば、KBM-403、KBE-403、KBE-402(いずれも信越化学工業株式会社製)、SH6040、AY43-026(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製)等が挙げられる。

40

【0065】

前記アミノ基含有アルコキシシラン(b2)としては、例えば、-アミノプロピルトリメトキシシランや、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(α -アミノエチル)- β -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(α -アミノエチル)- β -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(α -アミノエチル)- β -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-シクロヘキシル- β -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-

50

シクロヘキシル - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - (2 - アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (2 - アミノエチル) - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - アニリノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。すでに上市されている製品としては、例えば、KBM - 602、KBM - 603、KBE - 603、KBM - 903、KBE - 903 (いずれも信越化学工業株式会社製)、SH6020、AY43 - 059、SZ6023 (いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製) 等が挙げられる。

【0066】

前記(メタ)アクリロキシ基含有アルコキシシラン(b3)としては、例えば、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。すでに上市されている製品としては、例えば、KBM - 5103、KBM - 502、KBE - 502、KBM - 503、KBE 503 (いずれも信越化学工業株式会社製)、SZ6030、AY43 - 310M (いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製) 等が挙げられる。

【0067】

前記アルコキシシラン(B)の配合量としては、特に限定されるものではないが、得られる加工物の密着性と耐食性に優れ、且つ、加工性とのバランスに優れる点から、前記グリシジル基と反応する官能基(x)を有する化合物(a1)100重量部に対して1~50重量部、好ましくは1~30重量部、特に5~30重量部であることが好ましい。

【0068】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、例えば、化合物(A)を合成後、前記アルコキシシラン(B)を添加し混合することによって製造できる。

【0069】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物中に水を導入する場合は、脱イオン水を用いることが好ましい。水は、化合物(A)を溶解又は分散させるために使用し、前記化合物(a1)とグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)との反応[化合物(A)を得る反応]時または反応終了後に添加することか出来、均一に攪拌混合することによって、水性エポキシ樹脂組成物とすることができる。

【0070】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、密着性・加工性・耐食性等の性能バランスに優れた加工物を得るために、水性の化合物(A)とアルコキシシラン(B)を用いる方法を見出したものであるが、前述のようにアルコキシシランを外部添加する方法のみならず、特定の官能基を有するアルコキシシランを用いる場合には、樹脂中にシラン構造を導入すること(いわゆる内部添加)も可能であって、得られる加工物に同様の性能を付与することが可能である。

以下、この手法について説明する。

【0071】

まず、重量平均分子量500~60,000でかつグリシジル基と反応する官能基(x)を有する化合物(a1)と、グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)と、グリシジル基含有アルコキシシラン(b1)とを反応させて得られる化合物(C)について記載する。

【0072】

グリシジル基含有アルコキシシラン(b1)を用いる場合は、エポキシ樹脂(a1-1)とグリシジル基と反応する官能基(x)を有する化合物との反応後で且つグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)との反応前、若しくは、グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)と同時に反応させることによって、化合物(C)を得ることができる。このとき加熱反応を行うため、グリシジル基含有アルコキシシラン(b1)の加水分解および、脱水縮合反応によるゲル化の懸念から炭素数2個以上のアルコキシ基を有するシラン、又は珪

素原子に直接結合しているアルコキシ基の数が2個以内のグリシジル基含有アルコキシシランを使用することが好ましい。また、グリシジル基含有アルコキシシラン(b1)の添加量としては、グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)を分子内に十分に導入し、水性化可能な樹脂が得られる範囲において、適宜選択することが好ましい。前記グリシジル基含有アルコキシシラン(b1)としては、例えば、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0073】

ここで用いる重量平均分子量500~60,000でかつグリシジル基と反応する官能基(x)を有する化合物(a1)やグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)としては、
 前述の外部添加する方法の際に詳述したものと同様であり、好ましいグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)も同じである。

10

【0074】

前記で得られた化合物(C)を均一に溶解または分散させるために水を使用するが、このとき使用するものは、脱イオン水が好ましい。水は、グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)を用いて反応を行う時や反応終了後に添加することが出来る。

【0075】

得られる水性エポキシ樹脂組成物の密着性等の向上のため、アルコキシシランの含有量を増量する場合には、前述のように、得られた化合物(C)に外部添加する方法を併用してもよく、このとき添加するアルコキシシランの種類としては、分子内に導入したグリシジル基含有アルコキシシラン(b1)と同一でも異なってもよい。

20

【0076】

次に、エポキシ樹脂(a1-1)と、アミノ基含有アルコキシシラン(b2)とを反応させて得られる重量平均分子量500~60,000の化合物(a1')とグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)とを反応させて得られる化合物(D)について記載する。

【0077】

アミノ基含有アルコキシシラン(b2)を用いる場合、前記アミノ基含有化合物(a1-2)と同様の使用が可能で、中でも1級アミノ基含有アルコキシシランを用いることが好ましい。このとき加熱反応を行うため、アルコキシシランの加水分解および、脱水縮合反応によるゲル化の懸念から炭素数2個以上のアルコキシ基を有するアルコキシシラン、又は珪素原子に直接結合しているアルコキシ基の数が2個以内のアミノ基含有アルコキシシランを使用することが好ましい。また、該アミノ基含有アルコキシシラン(b2)の添加量としては、目的とする前記化合物(a1')の分子量設定に応じて増減させることができる。更に、前記アミノ基含有化合物(a1-2)と併用することも可能である。前記アミノ基含有アルコキシシラン(b2)としては、例えば、
 アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(
 -アミノエチル)-
 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 N-(
 -アミノエチル)-
 -アミノプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

30

【0078】

ここで用いるエポキシ樹脂(a1-1)やグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)としては、前述の外部添加する方法の際に詳述したものと同様であり、好ましいグリシジル基含有4級オニウム塩(a2)も同じである。

40

【0079】

前記で得られた化合物(D)を均一に溶解または分散させるために水を使用するが、このとき使用するものは、脱イオン水が好ましい。水は、エポキシ樹脂(a1-1)と、アミノ基含有アルコキシシラン(b2)を反応させる時、グリシジル基含有4級オニウム塩(a2)を用いて反応を行う時、又は反応終了後に添加することが出来る。

【0080】

得られる水性エポキシ樹脂組成物の密着性等の向上のため、アルコキシシランの含有量を増量する場合には、前述のように、得られた化合物(D)に外部添加する方法を併用し

50

てもよく、このとき添加するアルコキシシランの種類としては、分子内に導入したアミノ基含有アルコキシシラン (b 2) と同一でも異なってもよい。

【 0 0 8 1 】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物としては、必要に応じて親水性の助剤を使用することができる。親水性の助剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-プロピルセロソルブ、イソ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、ポリ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プロピルエーテル、ポリプロピレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ポリ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、ダイアセトンアルコールが挙げられる。

10

【 0 0 8 2 】

これらの中でも、化合物 (A)、化合物 (C) 及び化合物 (D) に対する溶解性が良好である点から、イソプロパノール、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、ジグリム、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プロピルエーテル、ダイアセトンアルコールを用いることが好ましい。また、これらの助剤は、前記化合物 (a 1) の製造途中又は製造後、又は、前記化合物 (a 1) と、グリシジル基含有 4 級オニウム塩 (a 2) との反応時若しくは反応終了後に添加する事ができる。

20

【 0 0 8 3 】

また、本発明の水性エポキシ樹脂組成物としては、本発明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を併用しても良い。

【 0 0 8 4 】

更に、本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、得られる加工物の性能、例えば基材との密着性、耐食性をより優れたものとするために、硬化剤を併用することができる。

【 0 0 8 5 】

硬化剤としては、前記化合物 (A)、化合物 (C) 又は化合物 (D) 中における水酸基と硬化反応が可能である化合物であれば特に限定されるものではないが、工業的入手の容易性、得られる硬化物の前述の性能に優れる点からアミノ樹脂、イソシアネート化合物、又はフェノール樹脂を用いることが好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

前記アミノ樹脂としては、例えば、メラミンとアルデヒド化合物から誘導されるメラミン樹脂、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン等とアルデヒド化合物から誘導されるグアナミン樹脂、尿素、チオ尿素等とアルデヒド化合物から誘導される尿素樹脂等が挙げられる。これらは単独でも 2 種類以上の併用でも使用できる。

【 0 0 8 7 】

更に、前記アミノ樹脂としてはメラミン、尿素等のアミノ成分が共縮合されたものや樹脂中のメチロール基がメタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコールで置換されたものも使用することができる。

40

【 0 0 8 8 】

前記アミノ樹脂の使用割合としては、水性エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分 1 0 0 重量部に対してアミノ樹脂中の固形分が 1 ~ 4 0 重量部であることが好ましく、更に好ましくは 2 ~ 3 0 重量部である。

【 0 0 8 9 】

前記イソシアネート化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジイソシアネートとして、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (T D I)、ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネー

50

ト、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、水素化メタキシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類等が挙げられ、無溶剤でも、溶剤に希釈されているものも使用できる。

【 0 0 9 0 】

前記ジイソシアネート以外のポリイソシアネートとしては、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタントライイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル) - トリホスフェート等が挙げられる。

10

【 0 0 9 1 】

更にイソシアネート化合物としては、上記イソシアネートを用いて、蒸気圧低下や粘度、官能基数、反応性の調整、特殊な物性を付与する等の目的で、種々の変性反応を行ったものも使用することができる。これらの例としては、アルコール類との反応物であるウレタンプレポリマー類、イソシアネート基同士を付加反応させて得られるアロファネート変性イソシアネート類、ピウレット変性イソシアネート類、ウレトジオン変性イソシアネート類、イソシアヌレート変性イソシアネート類、イソシアネート基の縮合反応等を利用したカルボジイミド変性体、ウレトニミン変性体、アシル尿素ジイソシアネート体等が挙げられる。

20

【 0 0 9 2 】

前記ウレタンプレポリマー類としては、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、オレイルアルコール等の不飽和アルコールの2量体からなるジオール類、トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、ポリエステルポリオール等のポリオールと上記イソシアネート化合物とを反応させて得られる、末端にイソシアネート基を有する化合物類等が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

これらのイソシアネート化合物は、単独で用いても、2種類以上の混合物として用いても良い。

【 0 0 9 4 】

前記イソシアネート化合物と使用割合としては、特に制限されるものではないが、得られる硬化物の前記性能に優れる点から、水性エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分100重量部に対してイソシアネート化合物中の固形分を1~30重量部で用いることが好ましく、更に好ましくは3~25重量部である。

30

【 0 0 9 5 】

前記フェノール樹脂としては、フェノール類とアルデヒド化合物とを触媒の存在下に縮合反応させた化合物であれば特に限定されず、単独でも2種類以上の併用も可能である。

【 0 0 9 6 】

前記フェノール類としては、例えば、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、o - tert - ブチルフェノール、m - tert - ブチルフェノール、p - tert - ブチルフェノール、p - シクロヘキシルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール等の1価フェノール類や、ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールZ等のビスフェノール類、1, 5 - ジオキシナフタレン、1, 6 - ジオキシナフタレン等のナフタレンジオール類、ピフェノール、テトラメチルピフェノールが挙げられ、これらは単独または2種類以上の併用も可能である。

40

【 0 0 9 7 】

前記触媒としては、塩基性触媒または酸触媒を使用することができる。塩基性触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アミン類、アンモニアなどが挙げられ、レゾール型縮合物が得られる。酸触媒としては塩酸、リン酸、シュ

50

ウ酸等が挙げられ、ノボラック型縮合物が得られる。

【0098】

前記フェノール樹脂の使用割合としては、特に限定されないが、水性エポキシ樹脂組成物の樹脂固形分100重量部に対してフェノール樹脂中の固形分1～40重量部で用いることが好ましく、更に好ましくは2～30重量部である。

【0099】

また、本発明の水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してもよい。

【0100】

本発明の水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として好適に用いることができる。

【0101】

本発明の水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、体質顔料等の各種フィラー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亜鉛粉末、リンモリブテン酸アルミニウム、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料等が挙げられ、着色顔料としては、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。これらフィラーの配合量としては、化合物(A)、化合物(C)、又は化合物(D)、及び必要に応じて配合される硬化剤の合計100重量部に対して、10～70重量部であることが、塗膜性能、塗装作業性等の点から好ましい。

【0102】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物を塗料用に使用する場合には、特に限定されず、ロールコート、スプレー、刷毛、ヘラ、パーコーター、浸漬塗装、電着塗装方法にて行う事ができ、その加工方法としては、常温乾燥～加熱硬化を行うことができる。加熱する場合は50～250、好ましくは60～230で、2～30分、好ましくは5～20分反応させることにより、塗膜を得ることが出来る。

【0103】

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。

【0104】

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重量%であることが好ましい。

【0105】

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、鋺にて行う事ができる。

【実施例】

【0106】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」、「%」は特に断りのない限り、重量基準である。

【0107】

尚、(a1)の重量平均分子量の測定はGPCを使用し、以下の条件下で行った。

試料0.1gをTHF10mlに溶解して試料液を調整し、この試料液50 μ lをカラムに注入し、下記の条件で保持時間の測定を行った。重量平均分子量は、分子量既知のポリスチレンを標準物質とした換算値である。

機器：HLC-8220GPC(トソー株式会社製)

カラム：TSG-GUARD COLUMN+TSG-GEL G2000HXL \times 2本+TSG-GEL G3000HXL+TSG-GEL G4000HXL(全てトソー株式会社製)

カラム温度：40

移動相、流量：THF(1ml/min)

ピーク検出法：RI

【0108】

実施例1

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、EPICLON 850-S(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量188g/eq、大日本インキ化学工業株式会社製)300部とビスフェノールA 88部を仕込み、80 $^{\circ}$ Cまで加熱攪拌することによって均一にした。ここに、触媒としてテトラメチルアンモニウムクロライド50%水溶液を0.1部仕込み、更に140 $^{\circ}$ Cで3時間攪拌した後、モノエタノールアミン(一級アルカノールアミン、三井化学株式会社製)を29部仕込み、更に3時間反応させ、重量平均分子量22,000の化合物(a1-i)を得た。ここにブチルセロソルブ207部を仕込み、溶液が均一となった事を確認した後液温を80 $^{\circ}$ Cまで冷却した。続いてSY-GTA(グリシジル基含有4級オニウム塩-80%水溶液、阪本薬品工業株式会社製)17.9部を仕込み更に80 $^{\circ}$ Cで3時間反応させた。更にイオン交換水1173.6部を加えた後、KBM-403(3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業製)35部を添加することによって、不揮発分25.2%の白色液体状の水溶性エポキシ樹脂組成物を得た。これを(E-1)とする。

【0109】

実施例2

実施例1において、KBM-403を40部に変更した以外は同様に行い、不揮発分25.4%の白色液体状の水溶性エポキシ樹脂組成物を得た。これを(E-2)とする。

【0110】

実施例3

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、EPICLON 850-S(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量188g/eq、大日本インキ化学工業株式会社製)300部とビスフェノールA 86部を仕込み、80 $^{\circ}$ Cまで加熱攪拌することによって均一にした。ここに、触媒としてテトラブチルホスホニウムクロライド80%水溶液を0.1部仕込み、更に140 $^{\circ}$ Cで3時間攪拌した。ここにトリフェニルホスフィン2.4部、アジピン酸100部を加え、更に140 $^{\circ}$ Cで4時間攪拌することにより重量平均分子量10,000の化合物(a1-ii)を得た。ここにブチルセロソルブ315.6部を仕込み、溶液が均一となった事を確認した後液温を90 $^{\circ}$ Cまで冷却した。続いてSY-GTA 49.8部を仕込み更に90 $^{\circ}$ Cで3時間反応させた。ここにイオン交換水1253部を加え、最後に、KBM-403を5部加えることによって、不揮発分25.2%の白色液体状の水溶性エポキシ樹脂組成物を得た。これを(E-3)とする。

【0111】

実施例4

実施例1において化合物(a1-i)を得るまでを同様に行い、ここにブチルセロソル

10

20

30

40

50

ブ 207部を仕込み、溶液が均一となった事を確認した後液温を90℃まで冷却した。続いて、KBM-403 26.39部を仕込み、更に90℃で1時間攪拌した。更にSY-GTA17.9部を仕込み80℃で3時間反応させた。最後にイオン交換水1620.3部を添加することによって、不揮発分20.0%の白色液体状の水性エポキシ樹脂組成物を得た。これを(E-4)とする。

【0112】

実施例5

実施例4においてSY-GTAを添加するまでを同様に行い、続いてイオン交換水を1173.6部加え、その後、40℃以下でKBM-403 8.61部を添加し、均一となるまで攪拌することによって不揮発分25.2%の白色液体状の水性エポキシ樹脂組成物を得た。これを(E-5)とする。

10

【0113】

実施例6

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、EPICLON 850-S(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量188g/eq、大日本インキ化学工業株式会社製)300部とビスフェノールA 88部を仕込み、80℃まで加熱攪拌することによって均一にした。ここに、触媒としてテトラメチルアンモニウムクロライド50%水溶液を0.1部仕込み、更に140℃で3時間攪拌した後、モノエタノールアミンを14.5部、KBE-903(3-アミノプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業製)12.6部を仕込み、110℃で2時間反応させ、重量平均分子量20,000の化合物(a1-iii)を得た。ここにブチルセロソルブ 207部を仕込み、溶液が均一となった事を確認した後液温を80℃まで冷却した。続いてSY-GTA11.0部を仕込み更に80℃で3時間反応させた。更にイオン交換水1721.9部を添加することによって、不揮発分18.0%の白色液体状の水性エポキシ樹脂組成物を得た。これを(E-6)とする。

20

【0114】

比較例1

実施例1において、SY-GTAを反応させるまでを同様にして行い、更にイオン交換水1514.7部を添加することによって、不揮発分20.0%の白色液体状の水性エポキシ樹脂組成物を得た。これを(E'-1)とする。

30

【0115】

表1に、実施例1~6、比較例1で得られた水性エポキシ樹脂組成物(E-1)~(E-6)及び(E'-1)の性状値および、40℃の乾燥機内保存時における外観の変化を示す。表1において、ワニス保存安定性は、水性エポキシ樹脂組成物を100ml容量のマヨネーズ瓶に90g量り取り、40℃の乾燥機内にて保管し、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。××：凝集物発生。

また、安定性試験6ヵ月後のマヨネーズ瓶を開け、臭気について官能試験を行った。

○：臭気無し。×：臭気有り。

【0116】

40

【表 1】

表 1 水性エポキシ樹脂組成物の評価結果

	実施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	1
樹脂組成物	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E'-1
B型粘度 (mPa・s)	70	90	130	220	300	212	170
NV (%)	25.2	25.4	25.2	20.0	25.0	18.0	20.0
安定性							
1ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○
3ヵ月後	○	○	○	○	○	○	○
6ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○
臭気	○	○	○	○	○	○	○

10

【0117】

表1の脚注

NV (%) : 水性エポキシ樹脂組成物中の不揮発分 (%)

【0118】

試験例1~6、及び比較試験例1~2

20

次に、得られた水性エポキシ樹脂組成物を用いて表2の配合比で水性塗料を作成し、#400のサンドペーパーで表面処理を行った冷却圧延鋼板に対しパーコーターにて乾燥膜厚が20μmとなるように塗布した後、塗膜物性評価を行った。なお、表2記載のラッカー塗膜物性は100×20分+25×5日後養生後の試験結果である。尚、各試験方法及び評価基準は下記の通りである。

【0119】

塗料安定性：作製した塗料を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。××：凝集物発生。

【0120】

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500gにて行った。

○：50cmで亀裂等の発生無し。×：50cmで亀裂等の発生が認められる。

30

【0121】

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。

○：剥がれなし。×：剥がれが見られる。

【0122】

MEKラビング：塗膜に対してMEKを染み込ませたウエスを一定の力でこすり、基材表面が現れるまで試験した。

○：100往復以上。×：100往復以内に基材まで達する。

40

【0123】

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。

【0124】

SST：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。

50

【 0 1 2 5 】

【 表 2 】

表 2 ラッカー評価

		試験例					比較 試験例
		1	2	4	5	6	1
組成物	E-1	200	200	250	200	278	250
	E-2						
	E-4						
	E-5						
	E-6						
	E'-1						
水		83	83	33	83	5.3	33
充填剤	P-W-2	10	10	10	10	10	10
	NS #100	15	15	15	15	15	15
	SW	25	25	25	25	25	25
BYK-341		0	0	0	0	0	0.1
PWC (%)		50	50	50	50	50	50
NV (%)		30	30	30	30	30	30
塗料安定性		○	○	○	○	○	○
衝撃強度		○	○	○	○	○	×
曇盤目試験		○	○	○	○	○	×
MEK溶ヒソク		○	○	○	○	○	×
屈曲性		○	○	○	○	○	×
SST膨れ幅		2	1	1	<1	2	4

10

20

【 0 1 2 6 】

表 2 の脚注

- P - W - 2 : 菊地色素株式会社製 防錆顔料
 NS # 1 0 0 : 日東粉化株式会社製 炭酸カルシウム
 S W : 日本タルク株式会社製 タルク
 B Y K - 3 4 1 : ピックケミー社製 添加剤
 P W C (%) : 塗料固形分に占める充填剤の重量割合
 N V (%) : 塗料の不揮発分 (樹脂 + 充填剤)

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 183/04 (2006.01) C 0 9 D 183/04
C 0 9 D 5/02 (2006.01) C 0 9 D 5/02

(72)発明者 山崎 哲也
千葉県市原市八幡海岸通12番地 大日本インキ化学工業株式会社 関東ポリマ関連技術研究所内

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開2001-354900(JP,A)
特開2005-239928(JP,A)
特開2007-009124(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0
C 0 8 L 1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0