

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 28 日 (28.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/100778 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 163/00 (2006.01) C09D 123/30 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01) C09D 157/02 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) C09D 201/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005385
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦化学工業株式会社 (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町 6 番 4 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千葉 正喜 (CHIBA, Masaki) [JP/JP]; 〒5100865 三重県四日市市小浜町 3 0 0-1 東邦化学工業株式会社内 Mie (JP). 阪 和也 (SAKA, Kazuya) [JP/JP]; 〒5100865 三重県四日市市小浜町 3 0 0-1 東邦化学工業株式会社内 Mie (JP). 田方 範雄 (TAGATA, Norio) [JP/JP]; 〒1040044 東京都中央区明石町 6-4 東邦化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EPOXY COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: エポキシ塗料組成物

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide an epoxy coating composition whose workability in coating is improved and which is excellent in an anti-corrosion property, a water-resistant property, an adhesive property and a recoating property, and is especially suitable for coating ships. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The epoxy coating composition comprises (A) an epoxy resin, (B) a curing agent and (C) a modified hydrocarbon resin having a hydroxyl group and a carboxyl group in its molecule, wherein the blending amount of the (C) modified hydrocarbon resin is 10 to 500 parts by mass based on 100 parts by mass of the solid content of the (A) epoxy resin, and paint for ships and paint for general structures comprise the epoxy coating composition.

(57) 要約: 【課題】 塗布時の作業性を改善し、防食性、耐水性、密着性及び重ね塗り性に優れ、特に船舶の塗装に適したエポキシ塗料組成物を提供すること。【解決手段】 エポキシ樹脂 (A)、硬化剤 (B) 及び分子中に水酸基とカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂 (C) を含有するエポキシ塗料組成物であって、該変性炭化水素樹脂 (C) の配合量が、エポキシ樹脂 (A) 固形分 100 質量部に対し、10~500 質量部であるエポキシ塗料組成物並びに該エポキシ塗料組成物を含有する船舶用塗料及び一般構造物用塗料。

WO 2006/100778 A1

明 細 書

エポキシ塗料組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、ノンタール型エポキシ塗料組成物に関するものであり、さらに詳しくは塗布時の作業性を改善し、防食性、耐水性、密着性、及び重ね塗り性に優れ、特に船舶の塗装に適したエポキシ塗料組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来のタール系エポキシ塗料は、防食性、耐水性、耐薬品性に優れていることから、船舶用、一般構造物用など広い範囲で使用されている。

しかしながら、タールを含有することから、環境安全面での問題が懸念されるのみならず、黒色であるため、カラー化の選択がむずかしく、使用範囲も限定されるなどの不具合がある。

- [0003] そこで、石油系炭化水素樹脂を用いたノンタール型エポキシ塗料が開発されたが、石油系炭化水素樹脂は極性基を含まないので、エポキシ樹脂及び硬化剤との相溶性に劣り、硬化物が白濁するなど、塗料としては不適である。

近年、エポキシ樹脂及び硬化剤との相溶性を改善するために、石油の分解で得られる不飽和留分とフェノール類との重合により得られる、水酸基を含有する炭化水素樹脂を使用するエポキシ塗料組成物が、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4及び特許文献5などに開示されている。又、特許文献6には、石油分解で得られる140～220℃の芳香族留分を蒸留して得た、高純度のインデン留分60～90%をフェノール類共存下で重合して製造された、水酸基含有炭化水素樹脂を使用した例なども挙げられている。

しかし、昨今の塗料の高機能化に伴い、塗布時の作業性、防食性、耐水性のほか、密着性、重ね塗り性など、高度の性能が要求されるに至り、上記の開示資料の範囲では、これらの要求性能を満足するまでには至っていない。

特許文献1:特開昭53-141361号公報

特許文献2:特開昭54-43259号公報

特許文献3:特開昭54-46258号公報

特許文献4:特開昭61-203111号公報

特許文献5:特開平9-263713号公報

特許文献6:特開平11-323247号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明が解決しようとする課題は、前述の通り、環境安全性、塗布時の作業性、防食性、耐水性、密着性及び重ね塗り性等に優れたエポキシ塗料組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、分子内に水酸基およびカルボキシル基を含んだ変性炭化水素樹脂が、エポキシ樹脂及び硬化剤との相溶性に優れること並びに該変性炭化水素樹脂を含有するエポキシ塗料組成物が、環境安全上の問題もなく、色調が淡色で、顔料との濡れ性、防食性、耐水性、塗膜の重ね塗り性及び密着性において優れることを見出し本発明を完成するに至った。

- [0006] すなわち、本発明はエポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)及び分子中に水酸基およびカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂(C)を含有するエポキシ塗料組成物であって、該変性炭化水素樹脂(C)の配合量が、エポキシ樹脂(A)固形分100質量部に対して10-500質量部であるエポキシ塗料組成物を提供するものである。

- [0007] 本発明のエポキシ塗料組成物は、塗布時の作業性、防食性、耐水性、密着性及び重ね塗り性等に優れるため、船舶用、建築物、橋梁その他一般構造物用の塗料として使用することができる。

発明の効果

- [0008] 分子中に水酸基とカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂(C)は、エポキシ樹脂や硬化剤との相溶性に優れ、該変性炭化水素樹脂(C)を配合したエポキシ塗料組成物は塗布時の作業性、耐水性、防食性、密着性及び重ね塗り性にも優れた効果が見られる。また、タールを一切含有しないため、環境上の問題もなく、しかも淡色

の塗膜を形成できることから、主に船舶や一般構造物の防食塗料としても有用である。

- [0009] 本発明に係るエポキシ塗料組成物の諸性能は、分子中に水酸基とカルボキシル基の双方を有する変性炭化水素樹脂(C)を使用することにより得られるが、これは主に、親水性の度合いが異なる水酸基とカルボキシル基が混在することによりエポキシ樹脂および硬化剤との相溶性や顔料の濡れ性を改善するためであると考えられる。水酸基は相溶性の向上に重要と考えられるものの、その一方で水酸基が多すぎると、親水性が増し、その結果、塗料の耐水性、防食性に悪い影響をおよぼし、さらには密着性の低下につながる。適量のカルボキシル基の導入は、親水性と疎水性を適度にバランスさせることができ、その結果耐水性、防食性、密着性及び重ね塗り性を従来品と同等以上に維持し、且つ、顔料の濡れ性が改善されることで塗布時の作業性が向上したと思われる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下本発明について詳細に説明する。

本発明のエポキシ塗料組成物は、エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)及び分子中に水酸基とカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂(C)を含有する。

本発明のエポキシ塗料組成物に使用するエポキシ樹脂(A)は、1分子に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するものであり、エポキシ当量150～600のものが適当であり、さらに好ましくは180～500である。この様な樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、ダイマー酸変性エポキシ樹脂など、従来公知のものが挙げられ、これは1種のみ又は2種以上混合して使用することができる。

- [0011] 本発明のエポキシ塗料組成物に使用する硬化剤(B)は、エポキシ樹脂の硬化剤として公知のものをを用いることができる。例えば各種脂肪族、又は芳香族アミン類、ポリアミド樹脂、酸無水物類、フェノール樹脂、ポリイソシアネート等が例示される。これらは1種又は2種以上混合して使用する事ができる。

特に好ましくは、アミン系硬化剤であり、例えばメタキシレンジアミン、イソホロンジア

ミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ジアミノジフェニルメタンなどの脂肪族ポリアミン類、芳香族ポリアミン類、これらポリアミン類のエポキシ樹脂アダクト物、ポリアミドアミン類、ポリアミド樹脂などが挙げられる。これら1種のみ又は2種以上混合して使用することができる。

- [0012] 上記エポキシ樹脂(A)及び硬化剤(B)の割合は、両成分の種類により適宜選択できる。一般には、エポキシ樹脂100質量部当り硬化剤10〜500質量部の範囲から選択することが出来る。硬化剤(B)として好ましいアミン系硬化剤を用いる場合は、通常(硬化剤(B)の活性水素当量)／(エポキシ樹脂(A)中のエポキシ当量)で示される当量比が0.5〜1.0の範囲になるように選択することが適当である。
- [0013] 本発明のエポキシ塗料組成物に使用する、分子中に水酸基とカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂(C)は、フェノール性水酸基を1分子中に0.1〜2.0個含有することが好ましく、0.2〜1.0個含有することがより好ましい。また、変性炭化水素樹脂(C)の酸価は、塗布時の作業性、密着性、耐水性、防食性及び重ね塗り性の良好なバランスを与える点で2〜50が好ましい。
- [0014] 変性炭化水素樹脂(C)の軟化点は、塗料の粘度が適当であって、また塗膜の表面に樹脂がブリードして粘着性が残存することのない40℃〜150℃が好ましい。なお、変性炭化水素樹脂(C)の好ましい数平均分子量の範囲は400〜2500である。
- [0015] 変性炭化水素樹脂(C)の使用量は、エポキシ樹脂(A)100質量部に対して、10〜500質量部の範囲である。配合量が10質量部未満では、得られた塗膜の硬度が硬く、耐衝撃性が劣る。一方500質量部を超えると、塗膜の柔らかさは増すが、耐水性が劣るなど、何れも好ましくない。
- [0016] 本発明のエポキシ塗料組成物に使用する、変性炭化水素樹脂(C)の製造法は、上述の変性炭化水素樹脂(C)が製造可能な方法であれば特に限定しないが、例えば、公知の方法を参考にして製造することができる。製造方法の具体例を示すと、モノオレフィン類及び共役二重結合を有する化合物類を含有する炭化水素混合物とフェノール類を主成分として含む単量体混合物とを重合し、得られた重合体に有機不飽和酸を反応させることにより製造することができる。
- [0017] モノオレフィン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレ

ン、ビニルトルエン、インデン及びメチルインデン等が挙げられる。

[0018] 共役二重結合を有する化合物の具体例としては、イソプレン、ピペリレン及びシクロペンタジエン等が挙げられる。

[0019] フェノール類を主成分として含む単量体混合物中に含まれるフェノール類の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、ブチルフェノール及びキシレノール等の一価フェノール並びにノニルフェノール及びジノニルフェノール等のアルキル置換フェノールが挙げられる。また、上記のフェノールを2種またはそれ以上混合して使用することもできる。

[0020] 有機不飽和酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸及びフマル酸などの α , β 不飽和カルボン酸が挙げられる。

[0021] モノオレフィン類及び共役二重結合を有する化合物類を含有する炭化水素混合物とフェノール類を主成分として含む単量体混合物を重合する反応条件は、公知の方法に従って製造することができる。具体的には、無水三塩化アルミニウム等のハロゲン化アルミニウム又はその錯体、三フッ化ホウ素又はその錯体、四塩化スズ等のハロゲン化スズ等のフリーデルクラフツ型触媒を使用して重合を行うことができる。

[0022] 得られた重合体に有機不飽和酸を付加させて変性炭化水素樹脂(C)を製造する際の反応条件の具体例としては、常法により加熱して行うことができる。

[0023] 変性炭化水素樹脂(C)を製造するために使用するモノオレフィン類及び共役二重結合を有する化合物類を含有する炭化水素混合物、フェノール類を主成分として含む単量体混合物及び有機不飽和酸の使用量は、炭化水素混合物に含まれるモノオレフィン類及び共役二重結合を有する化合物類の含有量によって、使用するフェノール類を主成分として含む単量体混合物及び有機不飽和酸の量の変動するため一概に決定することができない。そのため、各原料の使用量は、得られる変性炭化水素樹脂(C)がエポキシ樹脂及び硬化剤との相溶性の良好なバランスを有し、塗料組成物として塗布時の作業性、密着性、耐水性、防食性及び重ね塗り性等を示す範囲、例えば、上記に示したフェノール性水酸基の数及び酸価になるよう、重合条件等とともに適宜調整される。

[0024] モノオレフィン類及び共役二重結合を有する化合物類を含有する炭化水素混合物

の具体例としては、石油の熱分解で得られる不飽和炭化水素を含む留分が挙げられる。

[0025] また、石油の熱分解で得られる不飽和炭化水素を含む留分の具体例としては、沸点が140〜200℃の芳香族を含むモノオレフィン留分(C9留分)及び沸点20〜80℃の脂肪族系共役二重結合を含む留分(C5留分)からなる炭化水素混合物が挙げられる。

[0026] 石油の熱分解で、エチレン、プロピレンを製造する際、副生物として得られるC9留分には、反応成分として、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、メチルインデンなどのモノオレフィンが含まれている。また、C5留分の反応成分には、イソプレン、ピペリレン、シクロペンタジエンなどの共役二重結合のモノマーが含まれている。

[0027] なお、例えばC9留分のみをフェノール類を主成分として含む単量体混合物と重合した重合物は、有機不飽和酸との反応を進めるに足りる不飽和結合を分子内に有していないため、有機不飽和酸の付加によるカルボキシル基の導入は難しい。

[0028] 防食塗料としての耐水性、防食性、エポキシ樹脂および硬化剤との相溶性の良好なバランスを与える点でC9留分100質量部に対しC5留分を1〜500質量部の割合で共重合することが好ましい。またフェノール性水酸基を1分子中に0.1〜2.0個含有することが好ましく、0.2〜1.0個がより好ましい。これは重合に際して各原料の仕込み量、重合条件等により適宜調整することができる。

[0029] 本発明のエポキシ塗料組成物には、可撓性を付与する目的で、液状の改質剤、例えばキシレン樹脂、トルエン樹脂、ブチルグリシジルエーテルなどの反応性樹脂を、エポキシ樹脂100質量部に対して、50質量部以下の範囲で添加してもよい、これらの添加物は、耐水性維持の面から芳香族系のものが好適に使用される。

[0030] 本発明のエポキシ塗料組成物には、更に必要に応じて、体質顔料、着色顔料等の顔料類、反応性希釈剤、有機溶剤、沈降防止剤、タレ止め剤、湿潤剤、反応促進剤、付着性付与剤、脱水剤等、通常の塗料用添加剤などを、適宜配合してもよい。

[0031] また、本発明のエポキシ塗料組成物は、エポキシ樹脂を含む主剤と硬化剤、好ましくはアミン系硬化剤からなる、二液型塗料として使用するのが好ましい。該二液型塗

料は、通常、ジンクプライマーなどの防錆塗膜に塗装される。すなわち、まず鋼板にショットブラストをかけてミルスケールを除き、エチルシリケート系などの無機ジンクショットプライマーを塗布し、その後本発明の塗料組成物の塗布を行う。プライマーはジンクシリケート等に限らず、各種のプライマーを使用することができる。

また、プライマーなしの鋼板等であっても、塗装が可能であり、十分な防食効果が得られる。塗装方法としては、エアースプレー、エアレススプレー、刷毛塗り、ローラーなど従来公知の方法を採用することができ、上記塗料組成物を乾燥膜厚で、150～500 μm になるように塗布することができる。

実施例

[0032] 以下、実施例と比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、部および％は、それぞれ質量部および質量％を示す。

[0033] 実施例1

1) 変性炭化水素樹脂(C)の製造

まず第一段反応で、石油の熱分解により得られた沸点140～200℃の芳香族C9留分(モノオレフィン55％含有)100部に、沸点20～80℃の脂肪族系C5留分(共役二重結合30％含有)5部を加え、更に、フェノール8部を添加して反応温度20℃に保ちながら、触媒の三フッ化ホウ素フェノール錯体1.0部を1時間で滴下した。その後同じ温度で、4時間熟成し反応を終了した。その後、苛性ソーダ溶液で触媒を分解し、水洗した後に、減圧蒸留により未反応油および低重合物を除去し、分子中に水酸基0.6個含有した水酸基含有不飽和炭化水素樹脂60部を得た。

次に第二段反応として、第一段反応で得られた樹脂40部に、無水マレイン酸0.4部を添加し、200℃で3時間反応させた後、減圧処理を行い、未反応の無水マレイン酸を除去した。この樹脂の酸価は6であり、分子中に水酸基およびカルボキシル基を含有する変性炭化水素樹脂(C)が得られた。また、得られた変性炭化水素樹脂(C)の軟化点は98℃であった。

得られた樹脂の性状については表1に示す。

2) 塗料化

容器にエポキシ樹脂100部、チタン白50部、タルク100部、変性炭化水素樹脂(C)120部、タレ止め5部ならびに可塑剤15部、混合溶剤(MIBK／キシレン;25／25)50部を添加し、攪拌機で均一に混合して、主剤とした。これに硬化剤として、ポリアミド樹脂80部(固形換算)を添加して、混合攪拌してエポキシ塗料組成物を得た。組成および塗料評価結果については表2、表3に示す。

[0034] 実施例2〜4

表1に示した処方により、実施例1と同じ条件で変性炭化水素樹脂(C)を製造した。その性状は表1に示す。

塗料化については、実施例1において示したものと同一方法で塗料化した。組成、および塗料評価結果については、表2、表3に示す。

[0035] 比較製造例1

1) 樹脂の製造

第一段反応を、C9留分100部、フェノール8部を使用して行った以外は、実施例1と同じ条件で重合し、C5留分由来の構成単位を有さない水酸基含有炭化水素樹脂を得た。次の第二段反応による無水マレイン酸の付加反応は行わなかった。得られた樹脂の性状については表1に示す。

2) 塗料化

塗料化については、実施例1において示したものと同一方法で塗料化した。組成、および塗料評価結果については表2、表3に示す。

[0036] 比較製造例2

1) 樹脂の製造

第一段反応を、C9留分100部のみ使用して行った以外は、実施例1と同じ条件で重合し、C5留分およびフェノール由来の構成単位を有さず、水酸基を有さない炭化水素樹脂を得た。

次の第二段反応で、この樹脂40部に、無水マレイン酸0.4部を添加し、実施例1と同様に無水マレイン酸の付加反応を試みた。しかしながら、実施例1とは異なり、得られた樹脂の酸価は1.0と低い値であった。これは、第一段反応で得られた樹脂が、付加反応を進めるに足りる不飽和結合を有していないため、反応性が劣ったものと

推察される。

得られた樹脂の性状については表1に示す。

2) 塗料化

塗料化については、実施例1において示したものと同一方法で塗料化した。組成、および塗料評価結果については表2、表3に示す。

[0037] 比較製造例3

1) 樹脂の製造

比較例1で得られた水酸基含有炭化水素樹脂40部に無水マレイン酸0.4部を添加し、第二段反応を試みたが、比較例2と同様に反応性が劣り、得られた樹脂の酸価は0.7と低い値であった。

得られた樹脂の性状については表1に示す。

2) 塗料化

塗料化については、実施例1において示したものと同一方法で塗料化した。組成、および、塗料評価結果については、表2、表3に示す。

[0038] [表1]

項目			実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
炭化水素樹脂	組成 (部)	C 9 留分	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
		C 5 留分	5	2 0	4 0	5	0	0	0
		フェノール	8	5	5	8	8	0	8
		無水マレイン酸※1	1.0	3.0	4.0	—	0	1.0	1.0
		アクリル酸※1	—	—	—	1.0			
	性状	軟化点℃	9 8	9 6	9 3	9 8	9 9	1 4 7	1 0 2
		水 酸 基 値 KOHmg/g	5 5	4 0	4 5	5 5	5 0	0	5 0
		水 酸 基 個 / 分 子	0 . 6	0 . 5	0 . 5	0 . 6	0 . 5	0	0 . 5
		酸 価 (KOHmg/g)	6	1 7	2 2	5	0	1 . 0	0 . 7

※1) 無水マレイン酸及びアクリル酸の数字は水酸基含有不飽和炭化水素樹脂に対する質量%

[0039] [表2]

項目		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
塗料の組成 (質量部)	エポキシ樹脂 ※2	100	100	100	100	100	100	100	タールエポキシ塗料(市販品)
	チタン白	50	50	50	50	50	50	50	
	タルク	100	100	100	100	100	100	100	
	変性炭化水素樹脂 (C) 実施例 1	120							
	変性炭化水素樹脂 (C) 実施例 2		120						
	変性炭化水素樹脂 (C) 実施例 3			60					
	変性炭化水素樹脂 (C) 実施例 4				120				
	炭化水素樹脂 ※3 比較製造例 1					120			
	炭化水素樹脂 ※4 比較製造例 2						120		
	炭化水素樹脂 ※5 比較製造例 3							120	
	可塑剤 ※6	15	15	15	15	15	15	15	
	タレ止め剤 ※7	5	5	5	5	5	5	5	
	混合溶剤 ※8	50	50	50	50	50	50	50	
	硬化剤 ※9	80	80	80	80	80	80	80	

※2) エピコート # 1001 / # 828 = 50 / 50 (ジャパン エポキシレジン社製)

※3) 比較製造例1で得られたカルボキシル基を含有していない水酸基含有炭化水素樹脂

※4) 比較製造例2で得られた水酸基を含有していない炭化水素樹脂

※5) 比較製造例3で得られた水酸基含有炭化水素樹脂

※6) ニカノールL キシレン樹脂(三菱ガス化学社製)

※7) ディスパロンA-630(楠本化成社製)

※8) 混合溶剤(キシレン/MIBKの等量混合品)

※9) ポリアミド樹脂;バーサミド115(ヘンケル白水社製)

[0040] [表3]

項目	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
耐衝撃性 (500g×30cm) ※10	合格	合格	合格	合格	合格	評価不可	合格	合格
耐冷熱繰返(・20℃×1h, 60℃×1h)3回 ※11	合格	合格	合格	合格	合格		合格	合格
耐海水性 (耐水性) ※12	○	○	○	○	△		△	○
塗膜の色	白	白	白	白	白		白	黒
屈曲性 (密着性) ※13	○	○	○	○	△		△	○
塗布時のハケ塗り作業性 ※14	○	○	○	○	△		△	○
剥離性 (重ね塗り性) (1回塗り後7日目に2回塗り)※15	○	○	○	○	△		△	○

※10)JISK-5400-1990に規定するデュポン衝撃試験

テストピースは脱脂磨き軟鋼板(200×100×0.6mm)に約250 μ m膜厚になるようにアプリータで塗布し、20℃×65%RH雰囲気中で7日乾燥し、これを試験片として使用した。

※11)JISK-5400-1990に従い耐冷熱繰返し試験

テストピースは脱脂磨き軟鋼板にシリケート系プライマー約20 μ mの膜厚に塗布し1日乾燥後、アプリータで約250 μ mの塗膜になるように塗布(20℃×65%RHで7日間乾燥した試験片を使用した。)

※12)※10の試験片と同じものを、50℃の海水中に6ヶ月、浸漬しその後塗膜面を目視で評価。

○:異常なし △:フクレがわずかに発生 ×:フクレが著しく発生

※13)※10の試験片を使用 20℃雰囲気中で塗面を外側に90度に折り曲げ、折り曲げ部分の塗膜の亀裂を目視で評価した。

○:亀裂なし △:わずかにある ×:かなりある

※14)テストピースは脱脂磨き軟鋼板の、ノンプライマー試験片を使用して、塗布時のハケ塗り作業性を評価した。

○:均一塗膜で伸展、作業良好 △:均一塗膜の伸展、作業性やや劣る

※15)脱脂磨き軟鋼板に約200 μ mになるようにアプリータで塗布し20℃×65%RH雰囲気中で7日間乾燥後更に1回塗りの上面に2回目を塗布(200 μ m)して3日間乾燥した。これを試験片とした。

試験片を海水に30日間浸漬し、ナイフによるピーリング付着試験(5mm巾)で層間剥離を評価。

○:良好 △:層間剥離が見られる

[0041] 表3の実施例1〜3に示したように、本発明のエポキシ塗料組成物は、耐水性、密着性、防食性、塗布時の作業性及び重ね塗り性等に優れていることがわかる。また、タールを一切含有しないため環境上の問題もなく、しかも淡色の塗膜を形成できることから、船舶や一般構造物の防食塗料としても有用である。

請求の範囲

- [1] エポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)及び分子中に水酸基とカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂(C)を含有するエポキシ塗料組成物であって、該変性炭化水素樹脂(C)の配合量が、エポキシ樹脂(A)固形分100質量部に対し、10～500質量部であるエポキシ塗料組成物。
- [2] 変性炭化水素樹脂(C)が、モノオレフィン類及び共役二重結合を有する化合物類を含有する炭化水素混合物とフェノール類を主成分として含む単量体混合物とを重合し、得られた重合体に有機不飽和酸を反応させることにより製造される請求項1に記載のエポキシ塗料組成物。
- [3] モノオレフィン類及び共役二重結合を有する化合物類を含有する炭化水素混合物が、石油の熱分解で得られる沸点が140～200℃の芳香族を含むモノオレフィン留分(C9留分)及び沸点20～80℃の脂肪族系共役二重結合を含む留分(C5留分)からなる請求項2に記載のエポキシ塗料組成物。
- [4] 変性炭化水素樹脂(C)の酸価が2～50である請求項1～3のいずれか1項に記載のエポキシ塗料組成物。
- [5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のエポキシ塗料組成物を含有する船舶用塗料。
- [6] 請求項1～4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を含有する一般構造物用塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09D163/00, 5/08, 7/12, 123/30, 157/02, 201/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09D163/00, 5/08, 7/12, 123/30, 157/02, 201/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-171611 A (Chugoku Marine Paints, Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-348515 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Full text (Family: none)	1-6
E,X	JP 2005-113103 A (Toho Chemical Industry Co., Ltd.), 28 April, 2005 (28.04.05), Full text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2005 (19.07.05)

Date of mailing of the international search report
02 August, 2005 (02.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09D163/00, 5/08, 7/12, 123/30, 157/02, 201/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09D163/00, 5/08, 7/12, 123/30, 157/02, 201/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-171611 A (中国塗料株式会社) 2003.06.20, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2002-348515 A (荒川化学工業株式会社) 2002.12.04, 全文 (ファミリーなし)	1-6
E, X	JP 2005-113103 A (東邦化学工業株式会社) 2005.04.28, 全文 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.07.2005

国際調査報告の発送日

02.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 聖子

4 V

9051

電話番号 03-3581-1101 内線 3483