



(21)申請案號：112142576

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 06 日

(51)Int. Cl. :

C08G59/18 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C09D163/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/27 日本 2022-209325

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
日本

(72)發明人：花岡拓磨 HANAOKA, TAKUMA (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱
環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物及塗料

(57)摘要
一種環氧樹脂硬化劑，以及含有該硬化劑的環氧樹脂組成物及塗料，該環氧樹脂硬化劑包含含有下述成分(a12)與成分(a3)的反應產物的反應組成物(A)；
成分(a12)：含有聚烷二醇(a1)與具有環結構的聚環氧化合物(a2)的反應產物的反應組成物，
成分(a3)：具有環結構的多胺，
該成分(a1)之含量相對於該成分(a1)及該成分(a2)之合計量的質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ 為 0.28~0.50，
該成分(a12)與該成分(a3)的反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 為 1/4~1/2。

An epoxy resin curing agent comprising a reaction composition (A) containing a reaction product of the following component (a12) and component (a3);
component (a12): a reaction composition containing a reaction product of polyalkylene glycol (a1) and a polyepoxy compound having a ring structure (a2)
component (a3): a polyamine having a ring structure,
wherein the mass ratio of the component (a1) to the total amount of the component (a1) and the component (a2) $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ is 0.28 to 0.50, and the reaction molar ratio $[(a12)/(a3)]$ of the component (a12) and the component (a3) is 1/4 to 1/2,
and also an epoxy resin composition and paint comprising the curing agent.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物及塗料

【英文發明名稱】 EPOXY RESIN CURING AGENT, EPOXY RESIN
COMPOSITION AND PAINT

【中文】

一種環氧樹脂硬化劑，以及含有該硬化劑的環氧樹脂組成物及塗料，該環氧樹脂硬化劑包含含有下述成分(a12)與成分(a3)的反應產物的反應組成物(A)；

成分(a12)：含有聚烷二醇(a1)與具有環結構的聚環氧化合物(a2)的反應產物的反應組成物，

成分(a3)：具有環結構的多胺，

該成分(a1)之含量相對於該成分(a1)及該成分(a2)之合計量的質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ 為0.28~0.50，該成分(a12)與該成分(a3)的反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 為1/4~1/2。

【英文】

An epoxy resin curing agent comprising a reaction composition (A) containing a reaction product of the following component (a12) and component (a3);

component (a12): a reaction composition containing a reaction product of polyalkylene glycol (a1) and a polyepoxy compound having a ring structure (a2)

component (a3): a polyamine having a ring structure,

wherein the mass ratio of the component (a1) to the total amount of the component (a1) and the component (a2) $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ is 0.28 to 0.50, and the

reaction molar ratio [(a12)/(a3)] of the component (a12) and the component (a3) is 1/4 to 1/2,

and also an epoxy resin composition and paint comprising the curing agent.

- 【指定代表圖】 無
- 【代表圖之符號簡單說明】 無
- 【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 環氧樹脂硬化劑、環氧樹脂組成物及塗料

【英文發明名稱】 EPOXY RESIN CURING AGENT, EPOXY RESIN
COMPOSITION AND PAINT

【技術領域】

【0001】

本發明係關於環氧樹脂硬化劑，環氧樹脂組成物及塗料。

【先前技術】

【0002】

已知多胺，以及多胺與烯類化合物、環氧化合物等藉加成反應而得的化合物，作為環氧樹脂硬化劑係有用。利用該等環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物，廣泛利用於船舶/橋樑/陸海上鐵構築物用防蝕塗料等塗料領域、混凝土構造物之內襯/補強/裂痕補修材/密封材/注入材/底漆/整平板/表面塗層/FRP補強、建築物之地板材、自來水道下水道之內襯、鋪裝材、黏接劑等土木/建築領域、黏晶材、絕緣密封劑等電氣/電子領域、纖維強化塑膠領域。

【0003】

塗料領域中近年來，考量環境面、安全面而強化了溶劑規範，且開始探討塗料之水系化，及使水系塗料的性能提升。

例如專利文獻1記載水性環氧樹脂系及含有其之塗料，該水性環氧樹脂系包含平均每1分子具有至少1個環氧基的水分散性環氧樹脂A，及水溶性或水分散性硬化劑B，該硬化劑B，包含具有至少1個一級胺基及/或至少1個二級胺基的胺B1、聚仲烷基醚多元醇B21與環氧化合物成分B22的加成物B2、及具有選自於由

經基及羧基構成之群組中之至少1個酸性基的芳香族化合物B3之反應產物，該水性環氧樹脂系及含有其之塗料對鹽水的腐蝕抵抗性為良好。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特表2010-535259號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

塗料中，所形成的塗膜外觀、硬度、耐水性等為良好係理想的。然而，一般而言由水系塗料構成之塗膜，相較於非水系有硬度及耐水性低下的傾向，專利文獻1所開示的技術於該等尚有改善的餘地。

本發明之課題，係提供能夠適用於水系環氧樹脂組成物，且可形成外觀、硬度、及耐水性優良的塗膜的環氧樹脂硬化劑，以及含有該硬化劑的環氧樹脂組成物及塗料。

[解決課題之手段]

【0006】

本案發明人，發現含有聚烷二醇、具有環結構的聚環氧化合物、與具有環結構的多胺以特定比率反應而成的反應組成物的環氧樹脂硬化劑，可以解決上述課題。

即本發明係關於如下所述。

[1] 一種環氧樹脂硬化劑，包含含有下述成分(a12)與成分(a3)的反應產物的反應組成物(A)；

成分(a12)：含有聚烷二醇(a1)與具有環結構的聚環氧化合物(a2)的反應產物的反應組成物，

成分(a3)：具有環結構的多胺，

該成分(a1)之含量相對於該成分(a1)及該成分(a2)之合計量的質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ 為0.28~0.50，該成分(a12)與該成分(a3)的反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 為1/4~1/2。

[2] 如[1]之環氧樹脂硬化劑，其中，該成分(a1)為聚乙二醇。

[3] 如[1]或[2]之環氧樹脂硬化劑，其中，該成分(a2)係選自於由具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂及具有由雙酚F衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂構成之群組中之至少1種。

[4] 如[1]至[3]中任一項之環氧樹脂硬化劑，其中，該成分(a3)係選自於由間苯二甲胺及異佛爾酮二胺構成之群組中之至少1種。

[5] 一種環氧樹脂組成物，含有作為主劑之環氧樹脂，及如[1]至[4]中任一項之環氧樹脂硬化劑。

[6] 如[5]之環氧樹脂組成物，其中，該環氧樹脂組成物含有水。

[7] 如[5]或[6]之環氧樹脂組成物，其中，該環氧樹脂組成物含有顏料。

[8] 一種塗料，含有如[5]至[7]中任一項之環氧樹脂組成物。

[發明之效果]

【0007】

根據本發明，可以提供能夠適用於水系環氧樹脂組成物，且可形成外觀、硬度、及耐水性優良的塗膜的環氧樹脂硬化劑，以及含有該硬化劑的環氧樹脂組成物及塗料。

【圖式簡單說明】

【0008】

[圖1] (a)~(c)分別係使用實施例1、實施例2、及比較例1之環氧樹脂組成物所形成之塗膜的外觀照片。

【實施方式】

【0009】

[定義]

本說明書中的「水系環氧樹脂組成物」，係至少含有作為主劑之環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑、及分散媒的組成物，且係分散媒的主成分為水之環氧樹脂組成物。此處所謂「主成分」，代表於不悖離本發明之主旨之範圍尚可包含其他成分，且較佳為全體的50~100質量%，更佳為70~100質量%，再更佳為90~100質量%。

本說明書中的「含有X與Y的反應產物的反應組成物」，係使X與Y反應而得的組成物，且係除了X與Y的反應產物(加成物)之外，尚包含該反應產物以外的副產物、未反應原料之X、Y等的組成物。

【0010】

[環氧樹脂硬化劑]

本發明之環氧樹脂硬化劑(以下，亦簡稱為「(本發明之)硬化劑」)，係包含含有下述成分(a12)與成分(a3)的反應產物的反應組成物(A)的環氧樹脂硬化劑；

成分(a12)：含有聚烷二醇(a1)與具有環結構的聚環氧化合物(a2)的反應產物的反應組成物

成分(a3)：具有環結構的多胺

前述成分(a1)相對於前述成分(a1)及前述成分(a2)之合計量的質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ 為0.28~0.50，前述成分(a12)與前述成分(a3)的反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 為1/4~1/2。

由於本發明之硬化劑含有前述反應組成物(A)，能夠適用於水系環氧樹脂組成物。又，含有該硬化劑的環氧樹脂組成物及塗料，可形成外觀、硬度、及耐水性優良的塗膜。

【0011】

獲得本發明中的上述效果之理由不清楚，但考量如下。

係成分(a3)之多胺係可作為環氧樹脂硬化劑發揮功能的化合物。據認為由於成分(a3)具有環結構，若作為環氧樹脂硬化劑使用，會貢獻於所得到的環氧樹脂組成物之塗膜的硬度及耐水性的提升。

然而，係主劑之環氧樹脂使用親水性高的水系環氧樹脂時，即使使用係成分(a3)之多胺作為硬化劑，所得到的塗膜於耐水性提升仍有限度。

反觀本發明之硬化劑，含有藉成分(a12)將成分(a3)以特定比例進行改性而得的反應組成物(A)。據認為該反應組成物(A)因具有來自成分(a12)之結構，故於水系環氧樹脂組成物中的分散性為良好，更會作為係主劑之環氧樹脂的乳化劑發揮功能。據認為由於該功能，若使用本發明之硬化劑，即使使用疏水性高的作為主劑之環氧樹脂仍能夠製備水系環氧樹脂組成物，且可形成外觀良好的塗膜。

據認為本發明之硬化劑中，因前述質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ 落在特定範圍，作為主劑之環氧樹脂的分散性會提升，且塗膜的外觀會變得良好，同時得到的環氧樹脂組成物的塗膜的硬度及耐水性會共同變得良好。又，據認為因前述反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 落在特定範圍，可獲得作為硬化劑之充分的硬化性，且得到的環氧樹脂組成物之塗膜的外觀、硬度、耐水性皆會變得良好。

【0012】

<成分(a12)：反應組成物>

成分(a12)，係含有聚烷二醇(a1)與具有環結構的聚環氧化合物(a2)的反應產物的反應組成物，其係用於將成分(a3)予以改性所使用的反應中間體。

【0013】

(聚烷二醇(a1))

成分(a1)中的伸烷基之碳數，考量反應組成物(A)的水分散性之觀點，考量使用得到的環氧樹脂組成物而形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，宜為2~4，更佳為2~3，再更佳為2。

就成分(a1)的具體例而言，可列舉聚乙二醇、聚丙二醇、聚三亞甲基醚二醇、聚四亞甲基醚二醇、及該等的共聚物。

就上述共聚物而言，可列舉聚乙二醇-聚丙二醇共聚物、聚乙二醇-聚三亞甲基醚二醇共聚物、聚乙二醇-聚四亞甲基醚二醇共聚物、聚丙二醇-聚三亞甲基醚二醇共聚物、聚丙二醇-聚四亞甲基醚二醇共聚物等。該等共聚物，可為嵌段共聚物亦可為無規共聚物。

【0014】

成分(a1)，可以使用1種或組合2種以上使用。

上述之中，考量反應組成物(A)的水分散性之觀點，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，成分(a1)，宜為選自於由聚乙二醇、聚丙二醇、及聚乙二醇-聚丙二醇共聚物構成之群組中之至少1種，更佳為選自於由聚乙二醇及聚乙二醇-聚丙二醇共聚物構成之群組中之至少1種，再更佳為聚乙二醇。

【0015】

成分(a1)的分子量沒有特別受限，考量反應組成物(A)的水分散性之觀點，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀

點，宜為300~10,000，更佳為300~8,000，再更佳為300~5,000，又再更佳為300~3,000，又再更佳為300~2,000，又再更佳為500~2,000。

【0016】

(具有環結構的聚環氧化合物(a2))

就成分(a2)中的環結構而言，可列舉芳香環、脂環結構、及雜環結構。

【0017】

芳香環可為單環亦可為縮合環，可例示苯環、萘環、蒽環、菲環、及稠四苯環，但不受限於該等。該等之中，宜為選自於由苯環及萘環構成之群組中之至少1種，更佳為苯環。

【0018】

脂環結構係由脂環烴衍生出的環結構。該脂環結構可為飽和亦可為不飽和，可為單環亦可為多環。又，該脂環結構亦可具有取代基。就該取代基而言，例如，可列舉碳數1~8之烷基、羥基、碳數1~8之烷氧基等。

就該脂環結構而言，可例示環烷烴環、環烯烴環、雙環烷烴環、雙環烯烴環、及三環烷烴環等，但不受限於該等。該等之中，宜為環烷烴環，更佳為碳數5~8之環烷烴環，再更佳為選自於由環丙烷環及環己烷環構成之群組中之至少1種，又再更佳為環己烷環。

【0019】

就雜環結構而言，可列舉三聚異氰酸酯環等。

【0020】

成分(a2)，只要係具有2個以上環氧基的化合物即可。考量使得到的反應組成物(A)低黏度化之觀點，成分(a2)的環氧基數，宜為2~5，更佳為2~3，再更佳為2。

【0021】

就成分(a2)之具體例而言，可列舉聯苯酚二環氧丙醚、二羥基萘二環氧丙醚、二羥基蒽二環氧丙醚、具有由間苯二甲胺衍生出的環氧丙胺基的多官能環氧樹脂、具有由對苯二甲胺衍生出的環氧丙胺基的多官能環氧樹脂、具有由二胺基二苯基甲烷衍生出的環氧丙胺基的多官能環氧樹脂、具有由對胺基苯酚衍生出的環氧丙胺基及環氧丙氧基的多官能環氧樹脂、具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂、具有由雙酚F衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂、具有由苯酚酚醛衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂、具有由間苯二酚衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂、具有由1,3-雙(胺基甲基)環己烷衍生出的環氧丙胺基的多官能環氧樹脂、具有由氫化雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂、具有由氫化雙酚F衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂、及三環氧丙基異氰酸酯等。該等可以單獨使用1種，或組合2種以上使用。

【0022】

考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，成分(a2)，宜為具有芳香環或脂環結構的聚環氧化合物，更佳為具有芳香環的聚環氧化合物，再更佳為選自於由具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂及具有由雙酚F衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂構成之群組中之至少1種，又再更佳為具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂。

【0023】

成分(a2)的環氧當量，考量使反應組成物(A)低黏度化之觀點，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，宜為80~400g/當量，更佳為100~300g/當量，再更佳為120~250g/當量，又再更佳為140~220g/當量，又再更佳為150~200g/當量。

【0024】

成分(a12)，係含有聚烷二醇(a1)與具有環結構的聚環氧化合物(a2)的反應產物的反應組成物，係使成分(a1)與成分(a2)反應而得的。

成分(a1)之含量相對於成分(a1)及成分(a2)之合計量的質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ ，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，係0.28~0.50，較佳為0.30~0.45，更佳為0.32~0.40，再更佳為0.35~0.40。

上述質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ ，係基於成分(a12)之製造所使用的成分(a1)及成分(a2)的質量所決定的值。

【0025】

成分(a12)中，就基質而言，宜為僅成分(a1)與成分(a2)兩者反應而得的組成物。此處所謂「基質」，不包含觸媒及溶劑。

惟，於不損害本發明之效果的範圍，成分(a12)之製造中，亦可再使成分(a1)及成分(a2)以外的其他基質進行反應。惟，該其他基質的使用量，相對於成分(a1)及成分(a2)之合計量100質量份，宜為10質量份以下，更佳為5質量份以下，再更佳為2質量份以下，又再更佳為1質量份以下，又再更佳為0質量份。

【0026】

成分(a12)的環氧當量，考量與成分(a3)的反應性之觀點，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，宜為200~1000g/當量，更佳為250~900g/當量，再更佳為300~800g/當量，又再更佳為300~600g/當量，又再更佳為300~500g/當量。

成分(a12)的環氧當量，可以使用滴定法，利用實施例記載的方法來求得。

【0027】

(成分(a12)之製造方法)

成分(a12)，可以利用公知的方法來製造，例如，可列舉使成分(a1)與成分(a2)在加熱條件下進行反應之方法。

上述反應，考量製造效率提升之觀點，於觸媒的存在下進行較佳。就該觸媒而言，宜為路易士酸與醚或胺的錯合物，例如，可列舉三氟化硼胺錯合物、三氟化硼醚錯合物等。該等之中，考量製造效率提升之觀點，宜為三氟化硼胺錯合物。就三氟化硼胺錯合物而言，可列舉三氟化硼單乙胺錯合物，三氟化硼三乙醇胺錯合物等。

觸媒的使用量沒有特別受限，相對於成分(a1)及成分(a2)之合計量100質量份，宜為0.01~1質量份，更佳為0.05~0.5質量份。

【0028】

成分(a1)與成分(a2)的反應可在溶劑中進行，考量製造效率提升之觀點，宜為於無溶劑下進行。又，成分(a1)與成分(a2)的反應，考量製造效率提升之觀點，宜為於氮氣等不活潑的氣體氣流下進行。

【0029】

成分(a1)與成分(a2)反應時的加熱溫度，考量製造效率提升之觀點，及考量成分(a1)及成分(a2)熱劣化抑制之觀點，宜為60~180°C，更佳為80~160°C，再更佳為100~150°C。又成分(a1)與成分(a2)的反應時間，亦根據製造規模等，通常為0.5~12小時，較佳為0.5~6小時之範圍。

【0030】

利用上述製造方法所得到的成分(a1)與成分(a2)的反應混合物，不經純化而使用於作為成分(a12)較佳。惟，取決於需要，亦可使用將係未反應原料之成分(a1)及成分(a2)、觸媒、以及副產物等雜質從前述反應混合物除去並經純化後作為成分(a12)使用。

【0031】

<成分(a3)：具有環結構的多胺>

成分(a3)，係分子內具有至少1個環結構及至少2個胺基的化合物(非改性物)。

成分(a3)具有的環結構的環上碳數，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，宜為5~20，更佳為5~12，再更佳為5~8，又再更佳為5~6，又再更佳為6。

【0032】

就成分(a3)具有的環結構而言，與成分(a2)中所定義的環結構同樣可列舉芳香環、脂環結構、及雜環結構。針對芳香環及脂環結構、以及該等較佳的態樣，係與前述相同。

【0033】

就成分(a3)中的環結構之中的雜環結構而言，構成環結構的元素宜為含有至少1個氮原子的環結構，例如，可列舉哌啶環、哌啶環、吡啶環、嘧啶環等。

【0034】

成分(a3)具有的胺基的數量，考量與成分(a12)的反應性，及使反應組成物(A)低黏度化之觀點，宜為2~4，更佳為2。胺基亦可和環結構直接鍵結，考量使得到的反應組成物(A)的硬化速度提升之觀點，具有至少1個未和環結構直接鍵結的胺基較佳。

【0035】

就成分(a3)之具體例而言，可列舉鄰苯二甲胺、間苯二甲胺(MXDA)、對苯二甲胺(PXDA)等含芳香環的脂肪族多胺；異佛爾酮二胺(IPDA)、薄荷烯二胺、降冰片烷二胺、三環癸烷二胺、金剛烷二胺、二胺基環己烷、1,2-雙(胺基甲基)環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-二胺基-2-甲基環己烷、1,4-二胺基-3,6-二乙基環己烷、二胺基二乙基甲基環己烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷(雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷)、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-

二胺基二環己基甲烷、4,4'-二胺基二環己基甲烷等具有脂環結構的多胺；仲苯基二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基磺酸、二乙基甲苯二胺、2,2'-二乙基-4,4'-亞甲基二苯胺等芳香族多胺；N-胺基乙基哌啶、N,N'-雙(胺基乙基)哌啶等具有雜環結構的多胺，該等之中可以單獨使用1種，或組合2種以上使用。

【0036】

上述之中，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，以及考量耐藥品性提升之觀點，成分(a3)，宜為具有芳香環或脂環結構的多胺，更佳為選自於由含芳香環的脂肪族多胺及具有脂環結構的多胺構成之群組中之至少1種，再更佳為選自於由間苯二甲胺及異佛爾酮二胺構成之群組中之至少1種，考量速硬化性之觀點，又再更佳為間苯二甲胺。

【0037】

<反應組成物(A)>

反應組成物(A)，係使成分(a12)與成分(a3)反應而得的組成物，且含有成分(a12)與成分(a3)的反應產物(加成物)。

反應組成物(A)中，成分(a12)與成分(a3)的反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ ，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，係 $1/4 \sim 1/2$ ，較佳為 $1/3.8 \sim 1/2.3$ ，更佳為 $1/3.5 \sim 1/2.5$ ，再更佳為 $1/3.3 \sim 1/2.7$ 。

上述反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ ，係反應組成物(A)的製造中所使用的成分(a12)之莫耳數與成分(a3)之莫耳數的比。

成分(a12)之莫耳數，可以由成分(a12)的質量(g)/成分(a12)之每1莫耳的質量X(g/mol)算出。

於此，成分(a12)之每1莫耳的質量X(g/mol)，係成分(a12)之環氧當量(g/當量)乘以「聚烷二醇(a1)與具有環結構的聚環氧化合物(a2)的反應產物」1分子中的環

氧基數而得的值。成分(a12)的環氧當量如前所述，可以使用滴定法，利用實施例記載的方法進行測定。

【0038】

反應組成物(A)，可以藉由將成分(a12)與成分(a3)以公知的方法進行反應來製造，例如，可列舉使成分(a12)與成分(a3)於加熱條件下進行反應之方法。

成分(a12)與成分(a3)的反應亦可在溶劑中進行，考量製造效率提升之觀點，宜為在無溶劑下進行。

成分(a12)與成分(a3)的反應，考量製造效率提升之觀點，及考量成分(a12)及成分(a3)熱劣化抑制之觀點，預先加熱成分(a12)，並於其中滴加成分(a3)使其反應較佳。

【0039】

成分(a12)與成分(a3)反應時的加熱溫度，考量製造效率提升之觀點，及考量成分(a12)及成分(a3)熱劣化抑制之觀點，宜為40~150℃，更佳為50~140℃，再更佳為60~120℃。又成分(a12)與成分(a3)的反應時間，亦根據製造規模等而定，通常為0.5~12小時，較佳為0.5~6小時之範圍。

【0040】

例如利用上述製造方法所得到的成分(a12)與成分(a3)的反應混合物，可以不經純化而使用於作為反應組成物(A)。且，取決於需要，亦可使用將係未反應原料之成分(a12)及成分(a3)，以及副產物等雜質從前述反應混合物除去並經純化後，作為反應組成物(A)。

【0041】

反應組成物(A)，宜為僅成分(a12)與成分(a3)兩者反應而得的組成物。惟，於不損害本發明的效果之範圍，可進一步使成分(a12)及成分(a3)以外的其他成分反應。該其他成分的使用量，相對於成分(a12)及成分(a3)之合計量100質量份，

宜為10質量份以下，更佳為5質量份以下，再更佳為2質量份以下，又再更佳為1質量份以下，又再更佳為0.5質量份以下，又再更佳為0.1質量份以下，又再更佳為0質量份。

就該其他成分而言，可列舉可與成分(a12)及成分(a3)之中至少一者進行反應的化合物。例如，可列舉具有選自於由羥基及羧基構成之群組中之至少1個酸性基的芳香族化合物。

【0042】

反應組成物(A)的活性氫當量(AHEW)，宜為800以下，更佳為500以下，再更佳為400以下，又再更佳為300以下，又再更佳為200以下。該AHEW較低時，即使對環氧樹脂組成物的摻含量少仍會展現高硬化性。另一方面，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，反應組成物(A)的AHEW，宜為45以上，更佳為70以上。

【0043】

本發明之硬化劑只要含有反應組成物(A)即可，不排除含有反應組成物(A)以外的環氧樹脂硬化劑。就反應組成物(A)以外的環氧樹脂硬化劑而言，可列舉具有2個以上可與環氧樹脂組成物中所使用的作為主劑之環氧樹脂中的環氧基反應的活性氫的基團的化合物。就該環氧樹脂硬化劑的種類而言，可列舉胺系硬化劑、酚系硬化劑、酸酐系硬化劑、醯肼系硬化劑等。

惟，環氧樹脂硬化劑中的反應組成物(A)的含量，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，宜為50質量%以上，更佳為60質量%以上，再更佳為70質量%以上，又再更佳為80質量%以上，又再更佳為90質量%以上，又再更佳為95質量%以上，且100質量%以下。

【0044】

本發明之硬化劑，為了進行低黏度化並使作業性提升，亦可使用利用溶劑進行稀釋的硬化劑溶液。該溶劑可列舉水或水性溶劑，考量環境面及安全面之觀點宜為水。

硬化劑溶液中的硬化劑的含量沒有特別受限，考量進行低黏度化並使作業性提升之觀點，宜為1~80質量%，更佳為15~70質量%，再更佳為20~60質量%。

【0045】

本發明之硬化劑的AHEW，宜為800以下，更佳為600以下，再更佳為500以下。該AHEW較低時，即使對環氧樹脂組成物的摻含量少仍會展現高硬化性。另一方面，考量使用得到的環氧樹脂組成物所形成的塗膜的硬度及耐水性提升之觀點，硬化劑的AHEW，宜為45以上，更佳為70以上，再更佳為100以上，又再更佳為200以上，又再更佳為300以上。且，本發明之硬化劑以硬化劑溶液之狀態使用時，該硬化劑溶液的AHEW為上述範圍較佳。

【0046】

[環氧樹脂組成物]

本發明之環氧樹脂組成物(以下，亦簡稱為「本發明之組成物」)，含有作為主劑之環氧樹脂、及前述環氧樹脂硬化劑。

本發明之組成物，宜為水系環氧樹脂組成物，更佳為將作為主劑之環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑分散於含水的分散媒的環氧乳濁液之形態。即本發明之環氧樹脂組成物，宜含有水。

【0047】

<作為主劑之環氧樹脂>

作為主劑使用的環氧樹脂，為非水系環氧樹脂、水系環氧樹脂皆可。本說明書中的「非水系環氧樹脂」，係實質上不含有水的環氧樹脂。又「水系環氧樹脂」，宜為非水系環氧樹脂於水中經乳化分散的環氧樹脂乳濁液。

【0048】

(非水系環氧樹脂)

前述非水系環氧樹脂，只要為具有會與前述環氧樹脂硬化劑具有的活性氫反應的環氧丙基的環氧樹脂即可。考量得到的環氧樹脂組成物的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，分子內含有芳香環或脂環結構的非水系環氧樹脂較佳。

【0049】

就非水系環氧樹脂的具體例而言，可列舉選自於由具有由間苯二甲胺衍生出的環氧丙胺基的環氧樹脂、具有由1,3-雙(胺基甲基)環己烷衍生出的環氧丙胺基的環氧樹脂、具有由二胺基二苯基甲烷衍生出的環氧丙胺基的環氧樹脂、具有由對胺基苯酚衍生出的環氧丙胺基及環氧丙氧基的環氧樹脂、具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂、具有由雙酚F衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂、具有由苯酚酚醛衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂、及具有由間苯二酚衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂構成之群組中之至少1種。

【0050】

(水系環氧樹脂)

就水系環氧樹脂的具體例而言，可列舉含有上述非水系環氧樹脂及水的環氧樹脂乳濁液。環氧樹脂乳濁液中使用的非水系環氧樹脂，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

環氧樹脂乳濁液中的非水系環氧樹脂的濃度沒有特別受限，宜為30質量%以上，更佳為35質量%以上，通常為80質量%以下。

【0051】

係水系環氧樹脂之環氧樹脂乳濁液，亦可更含有乳化劑。環氧樹脂乳濁液中使用的乳化劑，非離子性乳化劑、陰離子性乳化劑、陽離子性乳化劑、兩性

乳化劑、及具有反應性基的含反應性基乳化劑皆可以使用。考量環氧樹脂硬化劑的選擇較廣之觀點，選自於由非離子性乳化劑、陰離子性乳化劑、及含反應性基乳化劑構成之群組中之至少1種較佳，非離子性乳化劑更佳。

就非離子性乳化劑而言，例如，可以列舉聚醚系化合物、酯系化合物、烷醇醯胺系化合物等。乳化劑，可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0052】

係水系環氧樹脂之環氧樹脂乳濁液含有乳化劑時，環氧樹脂乳濁液中的乳化劑的含量，相對於非水系環氧樹脂100質量份，宜為0.1~40質量份，更佳為0.5~30質量份，再更佳為1~20質量份。若乳化劑相對於非水系環氧樹脂100質量份為0.1質量份以上則會使非水系環氧樹脂的乳化安定性良好，若為40質量份以下，則可以良好地維持得到的環氧樹脂組成物的塗膜的外觀、硬度及耐水性等。

【0053】

上述之中，考量得到的環氧樹脂組成物的塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，作為主劑之環氧樹脂，為主成分係選自於由具有由間苯二甲胺衍生出的環氧丙胺基的環氧樹脂、具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂、及具有由雙酚F衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂構成之群組中之至少1種的非水系環氧樹脂，或由該等非水系環氧樹脂於水中經乳化分散的環氧樹脂乳濁液構成的水系環氧樹脂較佳。

上述非水系環氧樹脂之中，主成分係選自於由具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂及具有由雙酚F衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂構成之群組中之至少1種更佳，主成分係具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的環氧樹脂再更佳。此處所謂「主成分」，代表在不悖離本發明的主旨之範圍可含有其他成分，且較佳為全體的50~100質量%，更佳為70~100質量%，再更佳為90~100質量%。

【0054】

且，非水系環氧樹脂，為固體環氧樹脂、液態環氧樹脂皆可。本發明中「固體環氧樹脂」，係於室溫(25°C)為固體的環氧樹脂，「液態環氧樹脂」，係於室溫(25°C)為液態的環氧樹脂。

【0055】

作為主劑之環氧樹脂的環氧當量，考量得到的環氧樹脂組成物的塗膜的硬度及耐水性提升之觀點，宜為150g/當量以上，考量環氧樹脂組成物的硬化性之觀點，宜為1000g/當量以下，更佳為800g/當量以下，再更佳為500g/當量以下，又再更佳為300g/當量以下。

作為主劑之環氧樹脂為水系環氧樹脂時，係水系環氧樹脂之環氧樹脂乳濁液中排除了分散媒的成分(即，含有非水系環氧樹脂及乳化劑的固體成分)的環氧當量亦落在上述範圍較佳。

【0056】

(含量比)

環氧樹脂組成物中的作為主劑之環氧樹脂與環氧樹脂硬化劑的含量比，為使作為主劑之環氧樹脂中的環氧基數相對於環氧樹脂硬化劑中的活性氫數(作為主劑之環氧樹脂中的環氧基數/環氧樹脂硬化劑中的活性氫數)成為下列比例之量，較佳為1/0.5~1/2，更佳為1/0.75~1/1.5，再更佳為1/0.8~1/1.2。

【0057】

<顏料>

環氧樹脂組成物，可以更含有顏料。顏料的種類沒有特別限制，取決於組成物的用途，使用有機顏料、無機顏料皆可，亦可將它們併用。

就有機顏料而言，例如，可列舉偶氮色澱、偶氮顏料、酞花青顏料、茈顏料、茈酮顏料、蔥醌顏料、喹吖啶酮顏料、二喹吖啶顏料、二吡咯并吡咯顏料、硫靛顏料、異吡啶酮顏料、及喹啉黃顏料等多環顏料、鹼性染料型色澱、及

酸性染料型色澱等染料色澱、硝基顏料、亞硝基顏料、苯胺黑、晝光螢光顏料等。

就無機顏料而言，例如，可列舉氧化鈦、氧化鐵、碳酸鈣、硫酸鋇、氫氧化鋁等無機白色顏料，此外還可列舉鋇黃、鎘紅、鉻黃、碳黑等。

塗料中採用環氧樹脂組成物時，考量耐候性及隱蔽性之觀點含有無機顏料較佳，含有無機白色顏料更佳，含有氧化鈦再更佳。

上述顏料，可以單獨使用或組合2種以上使用。

【0058】

環氧樹脂組成物含有顏料時，組成物中的顏料的含量，宜為1~50質量%，更佳為5~50質量%，再更佳為5~40質量%，又再更佳為5~25質量%。該含量若為1質量%以上則可以提供著色性，若為50質量%以下則可以維持得到的環氧樹脂組成物的塗膜的硬度、耐水性等。

【0059】

環氧樹脂組成物中，可取決於用途更含有顏料以外的填充材、塑化劑等改質成分、搖變劑等流動調整成分、流平劑、分散劑、消泡劑、黏著賦予劑等其他成分。

惟，環氧樹脂組成物中的作為主劑之環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑之合計含量，考量硬化性，及得到的環氧樹脂組成物的塗膜的耐水性提升之觀點，宜為10~100質量%，更佳為20~80質量%，再更佳為20~70質量%，又再更佳為20~60質量%。

【0060】

如前述，本發明之組成物宜為水系環氧樹脂組成物，故含有水較佳。

環氧樹脂組成物中的水的含量，宜為5質量%以上，更佳為10質量%以上，再更佳為15質量%以上，又再更佳為20質量%以上，又再更佳為25質量%以上。

水的含量的上限值可以適當調整，通常為80質量%以下，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，再更佳為50質量%以下。

且，此處所謂水的含量，係環氧樹脂組成物中所含有的水的總量，作為主劑之環氧樹脂或環氧樹脂硬化劑含有水時，亦包含作為主劑之環氧樹脂中及環氧樹脂硬化劑中的水的量。

【0061】

環氧樹脂組成物，可以更含有水以外的水性溶劑。就該水性溶劑而言，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇[丙二醇單甲醚]、1-乙氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇等質子性極性溶劑、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯酮等非質子性極性溶劑等，該等可以單獨使用1種，或組合2種以上使用。上述之中，考量使組成物低黏度化並使作業性良好之觀點，宜為質子性極性溶劑，更佳為選自於由甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、2-甲氧基乙醇、及1-甲氧基-2-丙醇[丙二醇單甲醚]構成之群組中之至少1種。

【0062】

環氧樹脂組成物含有前述水性溶劑時，組成物中的水性溶劑的含量，宜為0.1質量%以上，更佳為0.3質量%以上。水性溶劑的含量的上限值可以適當調整，通常為50質量%以下，較佳為30質量%以下，更佳為20質量%以下，再更佳為10質量%以下。

【0063】

又，環氧樹脂組成物的不揮發成分濃度(N.V.)，考量作業性提升之觀點，宜為10~100質量%，更佳為20~90質量%，再更佳為20~80質量%，又再更佳為30~70質量%。

【0064】

環氧樹脂組成物的製造方法沒有特別限制，可以將作為主劑之環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑、及取決於需要的顏料以及其他成分使用公知的方法及裝置進行混合來製造。

作為主劑之環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑，亦可預先溶解於水或水性溶劑而製備為溶液，再進行混合。又含有顏料的情況中，預先將顏料分散於水或水性溶劑後再進行混合較佳。

【0065】**[硬化物]**

本發明，可以提供前述環氧樹脂組成物的硬化物。該硬化物，係將本發明之環氧樹脂組成物利用公知的方法進行硬化而得者。環氧樹脂組成物的硬化條件可取決於用途、形態適當選擇，沒有特別受限。

硬化物的形態沒有特別受限，可以取決於用途進行選擇。例如環氧樹脂組成物為塗料時，該環氧樹脂組成物的硬化物通常為膜狀的硬化物。

【0066】**[塗料]**

本發明提供含有前述環氧樹脂組成物的塗料。由於本發明之塗料含有前述環氧樹脂組成物，可以形成外觀、硬度及耐水性良好的塗膜。

就該塗料而言，例如，可列舉防蝕用塗料、船舶塗料、槽用塗料、管路內裝用塗料、外裝用塗料、地板材用塗料等。防蝕用塗料，例如可使用於船舶、橋樑、工廠等建築物，此外可使用於陸海上鐵構築物的塗裝。

【0067】

塗料中的前述環氧樹脂組成物的含量，考量塗膜的外觀、硬度及耐水性提升之觀點，宜為50質量%以上，更佳為70質量%以上，再更佳為80質量%以上，又再更佳為90質量%以上，又再更佳為95質量%以上，亦可為100質量%。

【0068】

<用途>

本發明之環氧樹脂硬化劑及環氧樹脂組成物，適用於前述塗料，此外亦適用於黏接劑、地板材、密封劑、聚合物水泥砂漿、阻氣塗層、底漆、整平板、表面塗層、密封材、裂痕補修材、混凝土材等。

[實施例]

【0069】

以下列舉實施例及比較例來詳細說明本發明，本發明不受限於下述實施例。且，環氧樹脂硬化劑及環氧樹脂組成物的評價利用以下方法進行。

【0070】

(指觸乾燥)

基 材 使 用 磷 酸 鋅 處 理 鋼 板 (Paltek(股) 製 ； SPCC-SD PB-N144 0.8×70×150mm)。將各例的環氧樹脂組成物使用塗佈器於基材上進行塗佈，形成了塗膜(剛塗佈時的塗膜厚度：200μm)。將該塗膜於23℃，50%R.H.條件下進行保存，經過1天後利用指觸以下列基準進行評價。

Ex：優秀(大拇指以約50N之力道按壓時，沒有塗膜沾黏，亦沒有指紋殘留)

G：良好(大拇指以約50N之力道按壓時，沒有塗膜沾黏但有指觸後之指紋的殘留)

F：可(大拇指以約50N之力道按壓時有塗膜的沾黏)

P：不良(大拇指以約5N之力道按壓時有塗膜的沾黏)

【0071】

(鉛筆硬度)

以與前述相同方法將各例的環氧樹脂組成物塗佈於基材(磷酸鋅處理鋼板)上，形成了塗膜(剛塗佈時的厚度：200μm)。將該塗膜於23℃，50%R.H.條件下進行保存，經過1、2、7天後按照JIS K5600-5-4：1999來測定鉛筆硬度。

【0072】

(耐水點試驗)

以與前述相同的方法將各例的環氧樹脂組成物塗佈於基材(磷酸鋅處理鋼板)上，形成了塗膜(剛塗佈時的厚度：200μm)。將該塗膜於23℃，50%R.H.條件下進行保存，經過1、2、7天後以滴管於塗膜表面滴加純水2~3滴，將該處以50mL螺旋管瓶覆蓋。經過24小時後擦去水，目視觀察外觀，按以下基準評價。

Ex：優秀(完全無變化)

G：良好(僅有些微變化，使用上沒問題)

F：可(有些微白化)

P：不良(白化)

【0073】

(硬化速度(RCI))

於玻璃板(太佑機材(股)製 25×348×2.0mm)上，於23℃，50%R.H.條件下，將各例的環氧樹脂組成物使用76μm的塗佈器進行塗佈，形成了塗膜。將形成有塗膜的玻璃板設置於塗料乾燥時間測定器(太佑機材(股)製)，觀察測定器之針劃於塗膜表面時的條痕，按以下基準來測定到達各乾燥階段(指觸乾燥、半乾燥、完全乾燥)的時間。時間越短，表示硬化速度越快。

指觸乾燥(Set to Touch)：於玻璃板上開始殘留針之痕跡的時間

半乾燥(Dust Free)：針之痕跡從塗膜中浮出至塗膜表面上的時間

完全乾燥(Dry Through)：塗膜上沒有殘留針之痕跡的時間

【0074】

(塗膜外觀)

以與前述相同的方法將各例的環氧樹脂組成物塗佈於基材(磷酸鋅處理鋼板)上，形成了塗膜(剛塗佈時的厚度：200μm)。將該塗膜於23℃，50%R.H.條件下進行保存，經過7天後目視觀察塗膜的外觀，按以下基準評價平滑性。

<平滑性>

Ex：優秀(無凹凸部)

G：良好(稍微具有凹凸，但使用上沒問題)

F：可(一部分有凹凸)

P：不良(有凹痕，或整面皆有凹凸)

【0075】

(密合性)

利用按JIS K 5600-5-6：1999的方法進行百格(cross cut)試驗，來評價塗膜對基材的密合性。利用與前述相同的方法將實施例1~2、比較例1之環氧樹脂組成物塗佈於基材(磷酸鋅處理鋼板)上，形成了塗膜(剛塗佈時的厚度：200μm)。將該塗膜於23℃，50%R.H.條件下進行保存，經過14天後於塗膜表面使用美工刀，於基材切出6條切痕，製作了25個方格。此時，切痕的間隔為1mm。其後，以透明膠帶強力按壓方格部分，將膠帶的一端以45°之角度一口氣剝除，並以目視確認基材上殘留的方格的個數。基於按JIS K 5600-5-6：1999規定的0~5之6階段分類的試驗結果顯示於表2。分類「0」為最佳，「5」為最差。又，基材上殘留的方格的個數X以「X/25」於表2以括號記載。X的值越大，表示塗膜對基材的密合性越良好。

【0076】

製造例1(反應組成物溶液A1之製備)

(成分(a12)(含PEG改性DGEBA的反應組成物)之製造)

於具備攪拌裝置、溫度計、氮氣導入管、滴加漏斗及冷卻管之內容積300mL可分離式燒瓶中，加入了係成分(a1)之聚乙二醇(富士軟片和光純藥(股)製「PEG1000」)30g(0.03莫耳)、係成分(a2)之具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂(雙酚A二環氧丙基醚(DGEBA)，三菱化學(股)製「jER828」，環氧當量：186g/當量)53.5g(0.144莫耳)。於氮氣氣流下一邊攪拌一邊昇溫至120℃，接著，滴加係反應觸媒之三氟化硼-單乙胺錯合物(BF₃·EtNH₂)0.2g。滴加結束後，昇溫至140℃並攪拌1小時使其反應，得到了係成分(a12)之含PEG改性DGEBA的反應組成物。得到的反應組成物的環氧當量為395g/當量。

含PEG改性DGEBA的反應組成物的環氧當量，使用電位差滴定裝置「AT-710」(京都電子工業(股)製)，將PEG改性DGEBA 0.1g溶解於四乙基溴化胺乙酸溶液(80g/L)20mL，以過氯酸-乙酸溶液(0.1N)進行滴定，由終點的滴定量利用下式算出環氧當量。滴定量取2次測定值的平均。

$$\text{環氧當量(g/當量)} = 1000 / (0.1 \times f \times V / W)$$

f：0.1mol/L 過氯酸-乙酸溶液(N/10)的力價

V：0.1mol/L 過氯酸-乙酸溶液(N/10)的滴定量(mL)

W：試樣重量(g)

又上述環氧當量2倍的值，視為含PEG改性DGEBA的反應組成物(成分(a12))的莫耳量(g/mol)。

【0077】

(反應組成物A1之製造)

將可分離式燒瓶中的前述成分(a12)冷卻至80℃，於其中費時1小時滴加係成分(a3)之間苯二甲胺(MXDA，三菱瓦斯化學(股)製)43.2g(0.318莫耳)。滴加結束後，於80℃攪拌1小時使其反應，得到了含有前述成分(a12)與MXDA的反應產物

的反應組成物A1。反應組成物A1之製造中所使用的成分(a12)與成分(a3)之反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 為1/3。

【0078】

(反應組成物溶液A1之製備)

於上述反應組成物A1添加純水而使不揮發成分(N.V.)成為28質量%來進行稀釋。再者，將丙二醇單甲醚(PGM)相對於反應組成物A1 100質量份添加5質量份，得到了不揮發成分26.7質量%的反應組成物溶液A1。反應組成物溶液A1(含有水及PGM的全量)的活性氫當量(AHEW)為449。

【0079】

製造例2(反應組成物溶液A2之製備)

製造例1中，替代間苯二甲胺使用異佛爾酮二胺(IPDA)54.0g作為成分(a3)，除此之外，進行與製造例1相同的操作，得到了含前述成分(a12)與IPDA的反應產物的反應組成物A2，及含有該反應組成物A2的反應組成物溶液A2。

反應組成物A2之製造中所使用的成分(a12)與成分(a3)之反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 為1/3。又，反應組成物溶液A2(含有水及PGM的全量)的AHEW為488。

【0080】

製造例3(比較反應組成物溶液A'之製備)

製造例1中，將間苯二甲胺的使用量變更為72.0g(0.530莫耳)，除此之外，進行與製造例1相同的操作，得到了含有前述成分(a12)與MXDA的反應產物的比較反應組成物A'。再者，將該比較反應組成物A'添加至純水使不揮發成分成為50質量%來進行稀釋而得到了比較反應組成物溶液A'。

比較反應組成物A'之製造中所使用的成分(a12)與成分(a3)之反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 為1/5。又，比較反應組成物溶液A'(含有水及PGM的全量)的AHEW為167。

[(0081)]

製造例4(含顏料的主劑溶液1之製造)

將具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂(雙酚A二環氧丙基醚(DGEBA))，三菱化學(股)製「JER828」，環氧當量：186g/當量)50.00g，與丙二醇單甲醚5.00g混合，製備了環氧樹脂溶液。

另一方面，將表1的「顏料糊」之欄中記載的各成分以表1所示之量進行摻合並攪拌，製備了顏料糊。

將上述環氧樹脂溶液及顏料糊混合，得到了表1所示之組成的含顏料的主劑溶液1。且，表1所示之摻合量(g)及質量%，皆以各成分之原始狀態為基準。

[(0082)]

[表1]
表 1

含顏料的主劑溶液 1		摻合量 (g)	質量%
環氧樹脂溶液	環氧樹脂JER828 *1	50.00	39.86
	丙二醇單甲醚	5.00	3.99
顏料糊	顏料(氧化鈦)CR-97 *2	50.00	39.86
	分散劑 BYK-2081 *3	3.33	2.65
	消泡劑 AQ-630S *4	0.92	0.73
	丙二醇單甲醚	1.59	1.27
	純水	14.60	11.64
計		125.44	100.00
N.V. (%)		83.11	

[(0083)]

表1記載的成分如下所示。

*1：三菱化學(股)製「JER828」，具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂，雙酚A二環氧丙基醚(DGEBA)，環氧當量：186g/當量

*2：イセ産業(股)製「CR-97」，白色氧化鈦(金絲白Ⅱ型)，平均粒徑：0.25 μ m

*3：BYK (股)製「Disper BYK-2081」

*4：楠本化成(股)製「Disparlon AQ-530S」

【0084】

實施例1(環氧樹脂組成物之製備及評價)

硬化劑溶液使用製造例1所得的反應組成物溶液A1，主劑溶液使用製造例4所得的含顏料的主劑溶液1。將該等以表2所示之比例進行混合，再以使不揮發成分成為40質量%之方式添加水並混合，製備了表2所示之組成的環氧樹脂組成物。使用得到的環氧樹脂組成物，進行前述評價。結果顯示於表2。

【0085】

實施例2

實施例1中，將反應組成物溶液A1替換為使用製造例2所得的反應組成物溶液A2，除此之外，以與實施例1相同的方法製備環氧樹脂組成物，進行評價。結果顯示於表2。

【0086】

比較例1

硬化劑溶液使用市售的水系環氧樹脂用硬化劑「Cardolite NX-8101」(Cardolite Corporation製，固體成分濃度：50質量%，AHEW(原始狀態)：270)，主劑溶液使用製造例4所得的含顏料的主劑溶液1。將該等以表2所示之比例進行混合，再者，以使不揮發成分成為54質量%之方式添加水並混合，製備了表2所示之組成的環氧樹脂組成物。使用得到的環氧樹脂組成物，進行前述評價。結果顯示於表2。

【0087】

[表2]

表 2

			實施例		比較例
			1	2	1
環氧樹脂組成物摻合	主劑溶液	種類	含顏料的主劑溶液 1		
		摻含量 (g)	100	100	100
	硬化劑溶液	種類	反應組成物溶液A1	反應組成物溶液A2	NX-8101
		(a1)	PEG1000	PEG1000	—
		(a2)	DER828	DER828	—
		(a3)	MXDA	IPDA	—
		質量比[(a1)/{(a1)+(a2)}]	0.36	0.36	—
		反應莫耳比[(a2)/(a3)]	1/3	1/3	—
		摻含量 (g)	96	104	58
	水	摻含量 (g)	71	68	51
	N.V.(%)		40	40	54
	環氧樹脂的含量(質量%)		23	23	30
	環氧樹脂硬化劑的含量(質量%)		10	10	14
	顏料的含量(質量%)		10	10	13
	主劑中的環氧基數/硬化劑中的活性基數		1/1	1/1	1/1
評價結果	指觸乾燥 (經過1天後)		Bx	Bx	Bx
	鉛筆硬度 (經過1天後)		1H/1H/2H	2H/3H/3H	B/1H/1H
	耐水點 (經過1天後)		F/F/F	F/F/F	P/P/P
	硬化速度 (ICI)	指觸乾燥(時間：分鐘)	0:01	0:01	0:01
		半乾燥(時間：分鐘)	1:45	3:00	2:00
		完全乾燥(時間：分鐘)	5:00	7:30	7:00
	塗膜外觀	平滑性	G	G	P
	密著性	百格試驗	0 (25/25)	0 (25/25)	5 (4/25)

[(0088)]

實施例3

硬化劑溶液使用製造例1所得的反應組成物溶液A1，主劑使用具有自由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂(雙酚A二環氧丙醚(DGEBA))，三菱化學(股)製「DER828」，環氧當量：186g/當量)。將該等以表3所示之比例混合，再者，以使不揮發成分成為40質量%之方式添加水並混合，製備了表3所示之組成的環氧樹脂組成物。使用得到的環氧樹脂組成物，進行前述評價。結果顯示於表3。

[(0089)]

比較例2

實施例3中，反應組成物溶液A1替換為使用製造例3所得的比較反應組成物溶液A’，並以使不揮發成分成為50質量%之方式添加水並混合，除此之外，以與實施例3相同的方法來製備環氧樹脂組成物，並進行評價。結果顯示於表3。

[(0090)]

[表3]
表 3

			實施例	比較例
			3	2
環氧樹脂組成物摻合	主劑	種類	JEER828	JEER828
		摻合量 (g)	100	100
	硬化劑溶液	種類	反應組成物溶液A1	比較反應組成物溶液A’
		(a1)	PEG1000	PEG1000
		(a2)	JEER828	JEER828
		(a3)	MXDA	MXDA
		質量比[(a1)/{(a1)+(a2)}]	0.36	0.36
		反應莫耳比[(a12)/(a3)]	1/3	1/5
		摻合量 (g)	241	90
	水	摻合量 (g)	70	100
	N.V.(%)		40	50
	環氧樹脂的含量(質量%)		24	34
	環氧樹脂硬化劑的含量(質量%)		16	16
	主劑中的環氧基數/硬化劑中的活性氫數		1/1	1/1
評價結果	指觸乾燥（經過1天後）		Ex	Ex
	鉛筆硬度（經過1/1/1天後）		2H/2H/2H	H/2H/3H
	耐水點（經過1/1/1天後）		Ex/Ex/Ex	F/F/F
	硬化速度 (RCI)	指觸乾燥(時間：分鐘)	0:01	0:01
		半乾燥(時間：分鐘)	2:00	2:30
		完全乾燥(時間：分鐘)	3:30	9:45
	塗膜外觀	平滑性	G	G

[(0091)]

由表2及表3，可知根據含有本發明之環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物，不論有無含有顏料，皆可以形成外觀、硬度、及耐水性皆優良的塗膜。

【0092】

且，圖1(a)~(c)係分別使用實施例1、實施例2、及比較例1之環氧樹脂組成物所形成的塗膜的外觀照片。可知實施例1及2所得的塗膜的平滑性良好(圖1(a)及(b))，比較例1所得的塗膜的平滑性明顯不良。

[產業上利用性]

【0093】

根據本發明，可以提供能夠適用於水系環氧樹脂組成物，且可形成外觀、硬度、及耐水性優良的塗膜的環氧樹脂硬化劑，以及含有該硬化劑的環氧樹脂組成物及塗料。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種環氧樹脂硬化劑，包含含有下述成分(a12)與成分(a3)的反應產物的反應組成物(A)；

成分(a12)：含有聚烷二醇(a1)與具有環結構的聚環氧化合物(a2)的反應產物的反應組成物，

成分(a3)：具有環結構的多胺，

該成分(a1)之含量相對於該成分(a1)及該成分(a2)之合計量的質量比 $[(a1)/\{(a1)+(a2)\}]$ 為0.28~0.50，該成分(a12)與該成分(a3)的反應莫耳比 $[(a12)/(a3)]$ 為1/4~1/2。

【請求項2】

如請求項1之環氧樹脂硬化劑，其中，該成分(a1)為聚乙二醇。

【請求項3】

如請求項1或2之環氧樹脂硬化劑，其中，該成分(a2)係選自於由具有由雙酚A衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂及具有由雙酚F衍生出的環氧丙氧基的多官能環氧樹脂構成之群組中之至少1種。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之環氧樹脂硬化劑，其中，該成分(a3)係選自於由間苯二甲胺及異佛爾酮二胺構成之群組中之至少1種。

【請求項5】

一種環氧樹脂組成物，含有作為主劑之環氧樹脂，及如請求項1至4中任一項之環氧樹脂硬化劑。

【請求項6】

如請求項5之環氧樹脂組成物，其中，該環氧樹脂組成物含有水。

【請求項7】

如請求項5或6之環氧樹脂組成物，其中，該環氧樹脂組成物含有顏料。

【請求項8】

一種塗料，含有如請求項5至7中任一項之環氧樹脂組成物。

【發明圖式】

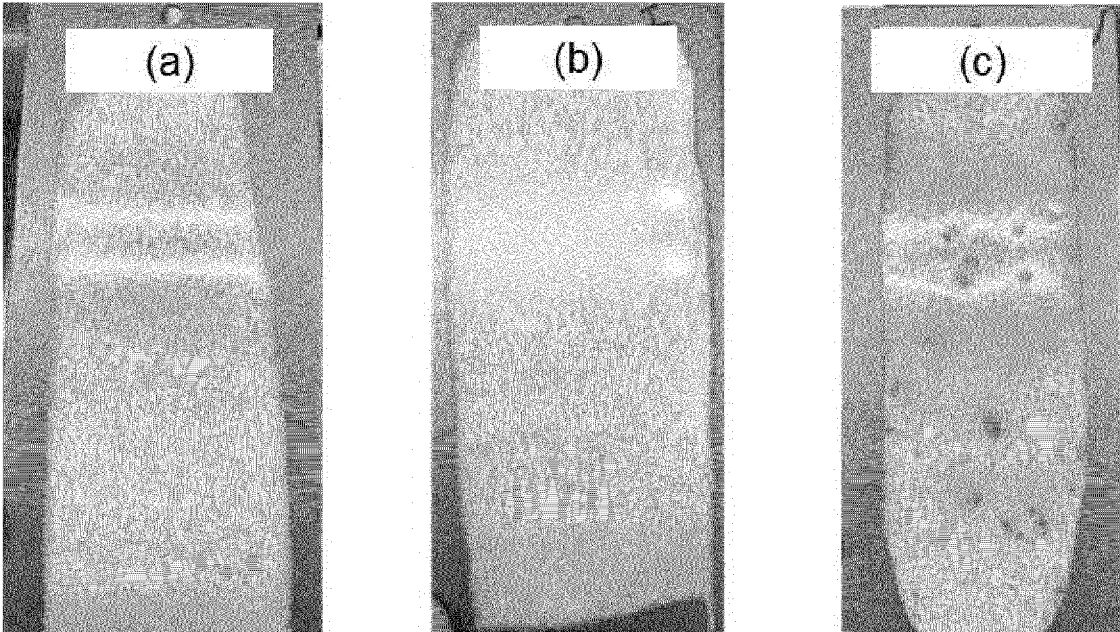


圖 1