(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118556093 A
(43)申请公布日 2024.08.27

(21)申请号 202380017529.1
(22)申请日 2023.01.17
(30)优先权数据
2022-005567 2022.01.18 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/001214 2023.01.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/140256 JA 2023.07.27
(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 杉山大树
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 陈彦 胡玉美
(51)Int.Cl.
C08G 59/14(2006.01)
C08G 59/04(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
C09D 163/00(2006.01)
C09J 163/00(2006.01)

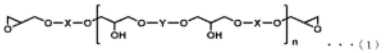
权利要求书2页 说明书26页

(54)发明名称

改性环氧树脂、固化性树脂组合物及其固化物

(57)摘要

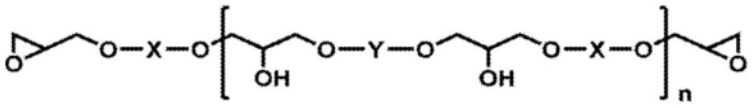
一种改性环氧树脂,其包含源自环氧化合物的结构单元和源自酸末端聚酯的结构单元,重均分子量为1,500～50,000,环氧当量为500～10,000g/eq,并且由下述式(1)表示(式(1)中,n为1～30的数;X为源自环氧化合物的结构单元;Y为源自聚酯的结构单元。)。


...(1)

CN 118556093 A

1.一种改性环氧树脂,其包含源自环氧化合物的结构单元和源自酸末端聚酯的结构单元,重均分子量为1,500～50,000,环氧当量为500～10,000g/eq,并且由下述式(1)表示,

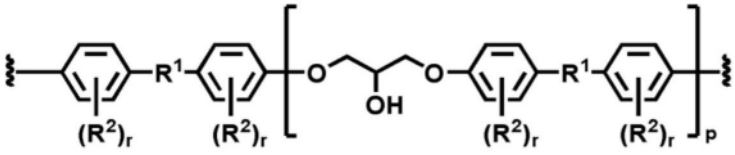
[化1]



...(1)

式(1)中,n为重复单元数的平均值,且为1～30的数;X为源自环氧化合物的结构单元,且为下述式(2)所表示的二价基;Y为源自酸末端聚酯的结构单元,且为下述式(3)所表示的二价基;多个存在的X可相互相同也可不同;多个存在的Y可相互相同也可不同,

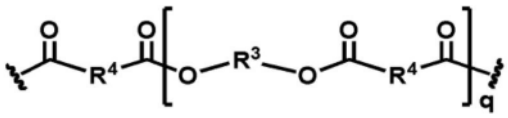
[化2]



...(2)

式(2)中,p为重复单元数的平均值,且为0～10的数;R^1为直接键结或碳原子数1～15的亚烷基;R^2为碳原子数1～4的烷基;r为1～4的整数;多个存在的R^1可相互相同也可不同;多个存在的R^2可相互相同也可不同;多个存在的r可相互相同也可不同,

[化3]



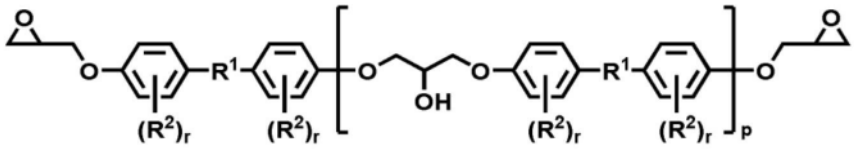
...(3)

式(3)中,R^3为可具有杂原子的碳原子数2～40的烃基;R^4为可具有杂原子的碳原子数2～40的烃基;q为重复单元数的平均值,且为1～50的数;多个存在的R^3可相互相同也可不同;多个存在的R^4可相互相同也可不同。

2.根据权利要求1所述的改性环氧树脂,其中,所述式(2)中,R^1为直接键合或亚甲基,R^2为甲基,r为1～2的整数。

3.一种改性环氧树脂的制造方法,其包括使下述式(4)所示的环氧化合物(A)与下述式(5)所示的酸末端聚酯(B)反应的反应工序,

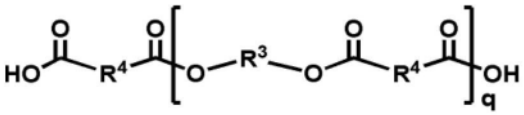
[化4]



...(4)

式(4)中,p、r、R^1及R^2分别与所述式(2)中的p、r、R^1及R^2含义相同,

[化5]



...(5)

式(5)中,R^3、R^4及q分别与所述式(3)中的R^3、R^4及q含义相同。

4.根据权利要求3所述的改性环氧树脂的制造方法,其中,所述改性环氧树脂的重均分

子量为1,500～50,000。

5.根据权利要求3或4所述的改性环氧树脂的制造方法,其中,所述改性环氧树脂的环氧当量为500～10,000g/eq。

6.一种固化性树脂组合物,其包含权利要求1或2所述的改性环氧树脂和固化剂。

7.一种涂料,其包含权利要求6所述的固化性树脂组合物。

8.一种粘接剂,其包含权利要求6所述的固化性树脂组合物。

9.一种粉体涂装用涂料组合物,其包含权利要求6所述的固化性树脂组合物。

10.一种罐用涂料组合物,其包含权利要求6所述的固化性树脂组合物。

11.一种预浸料,其包含权利要求6所述的固化性树脂组合物。

12.一种固化物,其是将权利要求6所述的固化性树脂组合物固化而成的。

13.一种涂膜,其包含权利要求12所述的固化物。

14.一种纤维增强塑料,其包含权利要求12所述的固化物。

15.一种层叠板,其包含权利要求12所述的固化物。

16.一种罐用构件,其具有罐用基材和配置在所述罐用基材的表面上的权利要求13所述的涂膜。

17.一种罐,使用权利要求16所述的罐用构件而成。

改性环氧树脂、固化性树脂组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及改性环氧树脂、改性环氧树脂的制造方法、包含改性环氧树脂的固化性树脂组合物及该固化性树脂组合物的固化物。本发明还涉及包含该固化性树脂组合物的涂料、粘接剂、粉体涂装用涂料组合物、罐用涂料组合物及预浸料;包含该固化物的涂膜、纤维增强塑料及层叠板;以及具有该涂膜的罐用构件及罐。

背景技术

[0002] 环氧树脂由于电气特性、粘接性、耐热性等优异,因此主要在涂料领域、土木领域、电气领域等多种用途中使用。特别是,双酚A型环氧树脂由于获取性优异、价格也低廉、机械物性的平衡良好而被广泛使用。包含高分子量的双酚A型环氧树脂的固化涂膜由于密合性、涂膜硬度、耐点冲击性、耐弯曲性、在热水中的稳定性和耐蒸煮性高,因此在食品罐内表面的涂层用途中通用。

[0003] 然而,双酚A存在内分泌干扰物质的嫌疑,因此在食品容器涂层、饮料容器涂层等食品接触用途中,市场强烈期望减少双酚A型环氧树脂的使用。

[0004] 近年来,环保意识显著提高,因此不仅在食品接触用途中,而且在上述记载的多种用途中也开始减少双酚A型环氧树脂的使用。因此,迄今为止,提出了使用不含双酚A作为构成要素的环氧树脂的环氧树脂组合物作为双酚A型环氧树脂组合物的替代品。

[0005] 例如,专利文献1中公开了一种涂层组合物,其是适合用于形成金属制的食品或饮料罐的食品接触涂层的水性食品或饮料罐涂层组合物,其包含水性载体以及含有水分散性聚合物和乳液聚合烯属不饱和单体成分的树脂系。而且,在该涂层组合物中,作为所述水分散性聚合物,可以优选使用实质上不含双酚A、双酚F和双酚S(包含它们的环氧化物)的每一个的芳香族聚醚聚合物。

[0006] 另外,另一方面,作为双酚A型环氧树脂以外的环氧树脂,专利文献2中公开了脂肪族二醇的二缩水甘油醚与酸末端聚酯的共聚物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特表2019-518091号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2019-73676号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而,专利文献1中记载的涂层组合物在金属基材上的耐腐蚀性、挠性、坚牢性等特性不充分。

[0013] 另外,专利文献2中记载的双酚A型环氧树脂以外的环氧树脂由于使用了脂肪族二醇的二缩水甘油醚,因此显示出非常高的柔软性,但从机械物性的观点出发仍有改善的余地。因此,期望开发出取得了柔软性与机械物性的平衡的环氧树脂。

[0014] 本发明是鉴于上述现有技术而完成的,其课题在于提供一种改性环氧树脂,其为与双酚A型环氧树脂不同结构的改性环氧树脂,提供具有与现有的高分子量双酚A型环氧树脂的固化物同等或其以上的密合性、涂膜硬度、耐杯突(cupping)性、耐点冲击性、耐弯曲性和耐热水性的固化物或固化涂膜。

[0015] 另外,本发明的另一课题在于提供改性环氧树脂的制造方法、包含改性环氧树脂的固化性树脂组合物、及包含改性环氧树脂的固化性树脂组合物的固化物。

[0016] 用于解决课题的手段

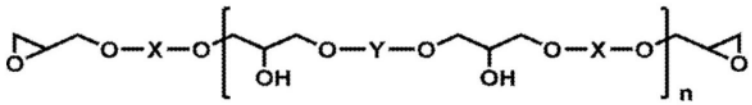
[0017] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过使用包含源自环氧化合物的结构单元和源自酸末端聚酯的结构单元、重均分子量为1,500～50,000、环氧当量为500～10,000g/eq的改性环氧树脂作为环氧树脂,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明的主旨在于以下的[1]～[17]。

[0019] 〔1〕

[0020] 一种改性环氧树脂,其包含源自环氧化合物的结构单元和源自酸末端聚酯的结构单元,重均分子量为1,500～50,000,环氧当量为500～10,000g/eq,并且由下述式(1)表示,

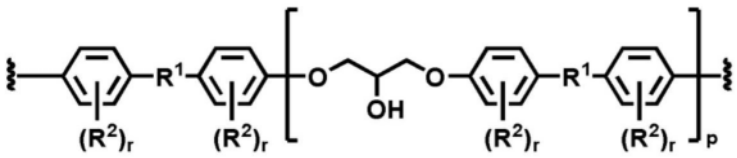
[0021] [化1]

[0022] 

. . . (1)

[0023] (式(1)中,n为重复单元数的平均值,且为1～30的数;X为源自环氧化合物的结构单元,且为下述式(2)所表示的二价基;Y为源自酸末端聚酯的结构单元,且为下述式(3)所表示的二价基;多个存在的X可相互相同也可不同;多个存在的Y可相互相同也可不同。)

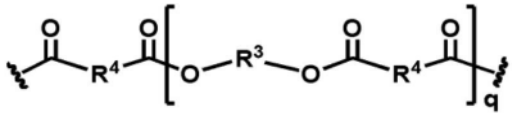
[0024] [化2]

[0025] 

. . . (2)

[0026] (式(2)中,p为重复单元数的平均值,且为0～10的数;R^1为直接键结或碳原子数1～15的亚烷基;R^2为碳原子数1～4的烷基;r为1～4的整数;多个存在的R^1可相互相同也可不同;多个存在的R^2可相互相同也可不同;多个存在的r可相互相同也可不同。)

[0027] [化3]

[0028] 

. . . (3)

[0029] (式(3)中,R^3为可具有杂原子的碳原子数2～40的烃基;R^4为可具有杂原子的碳原子数2～40的烃基;q为重复单元数的平均值,且为1～50的数;多个存在的R^3可相互相同也可不同;多个存在的R^4可相互相同也可不同。)

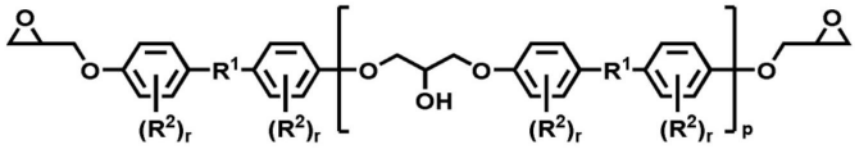
[0030] 〔2〕

[0031] 根据〔1〕所述的改性环氧树脂,其中,所述式(2)中,R^1为直接键合或亚甲基,R^2为甲基,r为1～2的整数。

[0032] 〔3〕

[0033] 一种改性环氧树脂的制造方法,其包括使下述式(4)所示的环氧化合物(A)与下述式(5)所示的酸末端聚酯(B)反应的反应工序,

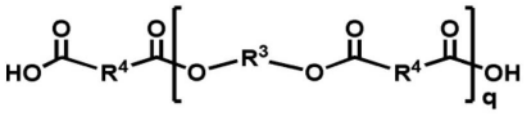
[0034] [化4]

[0035] 

... (4)

[0036] (式(4)中,p、r、R^1及R^2分别与所述式(2)中的p、r、R^1及R^2含义相同。)

[0037] [化5]

[0038] 

... (5)

[0039] (式(5)中,R^3、R^4及q分别与所述式(3)中的R^3、R^4及q含义相同。)

[0040] 〔4〕

[0041] 根据[3]所述的改性环氧树脂的制造方法,其中,所述改性环氧树脂的重均分子量为1,500～50,000。

[0042] 〔5〕

[0043] 根据[3]或[4]所述的改性环氧树脂的制造方法,其中,所述改性环氧树脂的环氧当量为500～10,000g/eq。

[0044] 〔6〕

[0045] 一种固化性树脂组合物,其包含[1]或[2]所述的改性环氧树脂和固化剂。

[0046] 〔7〕

[0047] 一种涂料,其包含[6]所述的固化性树脂组合物。

[0048] 〔8〕

[0049] 一种粘接剂,其包含[6]所述的固化性树脂组合物。

[0050] 〔9〕

[0051] 一种粉体涂装用涂料组合物,其包含[6]所述的固化性树脂组合物。

[0052] 〔10〕

[0053] 一种罐用涂料组合物,其包含[6]所述的固化性树脂组合物。

[0054] 〔11〕

[0055] 一种预浸料,其包含[6]所述的固化性树脂组合物。

[0056] 〔12〕

[0057] 一种固化物,其是将[6]所述的固化性树脂组合物固化而成的。

[0058] 〔13〕

[0059] 一种涂膜,其包含[12]所述的固化物。

[0060] 〔14〕

[0061] 一种纤维增强塑料,其包含[12]所述的固化物。

[0062] 〔15〕

[0063] 一种层叠板,其包含[12]所述的固化物。

[0064] 〔16〕

[0065] 一种罐用构件,其具有罐用基材和配置于所述罐用基材的表面上的[13]所述的涂膜。

[0066] 〔17〕

[0067] 一种罐,使用[16]所述的罐用构件而成。

[0068] 发明效果

[0069] 根据本发明,能够提供一种改性环氧树脂,其为与双酚A型环氧树脂不同结构的改性环氧树脂,提供具有与以往的高分子量双酚A型环氧树脂的固化物同等或其以上的密合性、涂膜硬度、耐杯突性、耐点冲击性、耐弯曲性和耐热水性的固化物或固化涂膜。

[0070] 另外,根据本发明,能够提供改性环氧树脂的制造方法、包含改性环氧树脂的固化性树脂组合物、及包含改性环氧树脂的固化性树脂组合物的固化物。

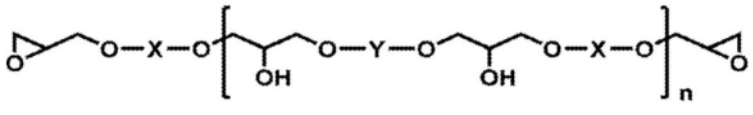
具体实施方式

[0071] 以下,详细地说明本发明的实施方式,但本发明并不限定于以下的说明,在不脱离本发明主旨的范围内,能够任意地变形实施。在本说明书中,在使用“~”并在其前后夹着数值或物性值来表达的情况下,作为包含其前后的值的值来使用。本说明书中,化合物的“2官能”和“2价”是指实质上为2官能,只要是在制造改性环氧树脂时不诱发凝胶化的程度、即5重量%以下,则也可以包含3官能以上的化合物。另外,在本说明书中,在将数值范围的下限值及上限值分开记载的情况下,该数值范围可以是将它们中的任意的下限值与任意的上限值组合而成的。

[0072] [改性环氧树脂]

[0073] 作为本发明第一实施方式的改性环氧树脂(以下,简称为改性环氧树脂)是包含源自环氧化合物的结构单元和源自酸末端聚酯的结构单元并且由下述式(1)表示的改性环氧树脂。本实施方式的改性环氧树脂的重均分子量为1,500~50,000,且环氧当量为500~10,000g/eq。需要说明的是,本说明书中,环氧化合物是包含环氧树脂的概念。

[0074] [化6]

[0075] 

. . . (1)

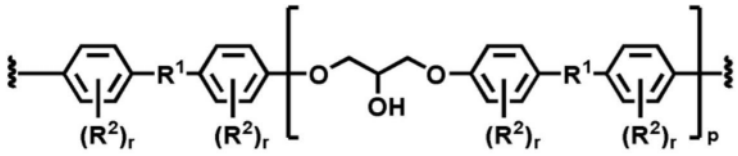
[0076] 上述式(1)中,n为重复单元数的平均值,且为1~30的数。

[0077] X为源自环氧化合物的结构单元,且为下述式(2)所示的2价基,多个存在的X可相互相同也可不同。

[0078] Y为源自酸末端聚酯的结构单元,且为下述式(3)所示的2价基,多个存在的Y可相互相同也可不同。

[0079] 以下,有时将X所表示的源自环氧化合物的结构单元及Y所表示的源自酸末端聚酯的结构单元分别称为结构单元(X)及结构单元(Y)。

[0080] [化7]

[0081] 

. . . (2)

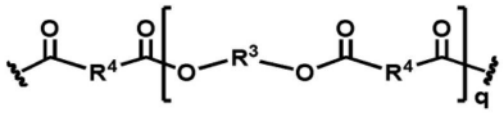
[0082] 上述式(2)中,p为重复单元数的平均值,且为0～10的数。

[0083] R^1为直接键合或碳原子数1～15的亚烷基,多个存在的R^1可相互相同也可不同。

[0084] R^2为碳原子数1～4的烷基,多个存在的R^2可相互相同也可不同。

[0085] r为1～4的整数,多个存在的r可相互相同也可不同。

[0086] [化8]

[0087] 

. . . (3)

[0088] 上述式(3)中,R^3为可具有杂原子的碳原子数2～40的烃基,多个存在的R^3可相互相同也可不同。

[0089] R^4为可具有杂原子的碳原子数2～40的烃基,多个存在的R^4可相互相同也可不同。

[0090] q为重复单元数的平均值,且为1～50的数。

[0091] [式(1)中的X]

[0092] 所述式(1)中的X为源自2官能环氧化合物的结构单元,具体而言为所述式(2)所示的2价基。p为重复单元数的平均值,且为0～10的数,从能够提高柔软性的观点出发,优选为0.1～8,更优选为0.2～5。多个存在的X可相互相同也可不同。

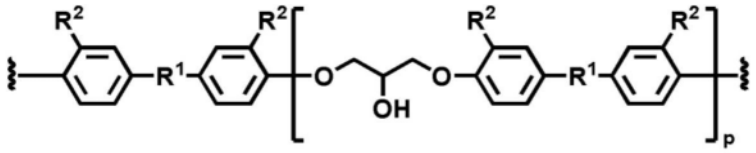
[0093] 所述式(2)中,R^1为直接键合或碳原子数1～15的亚烷基,从改性环氧树脂的分子间的堆积性增强;固化物的点冲击强度、耐杯突性变得良好的观点出发,优选为直接键合或碳原子数1～10的亚烷基,更优选为直接键合或碳原子数1～3的亚烷基。作为该亚烷基,可举出直链亚烷基、支链亚烷基和亚环烷基。从改性环氧树脂的分子结构变得紧凑、改性环氧树脂分子间的堆积性提高的观点出发,该亚烷基优选为直链亚烷基或支链亚烷基,更优选为亚甲基或亚异丙基,特别优选为亚甲基。多个存在的R^1可相互相同也可不同。

[0094] 所述式(2)中,R^2为碳原子数1～4的烷基。作为该烷基,可举出直链烷基、支链烷基等。从成为平面的分子结构、改性环氧树脂分子间的堆积性提高的观点出发,R^2优选为直链烷基。作为具体的直链烷基,可举出正丁基、正丙基、乙基、甲基等。直链烷基中,从能够提高分子的平面度、改性环氧树脂的机械物性提高的观点出发,R^2优选为甲基。多个存在的R^2可相互相同也可不同。

[0095] 所述式(2)中,r为1～4的整数,优选为1～2的整数,从获取性的观点出发,特别优选为2。

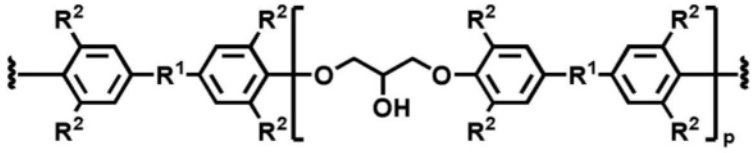
[0096] 作为R^2的取代位置,在r为1的情况下,优选为下述式(6)所示的位置。在r为2的情况下,优选为下述式(7)所示的位置。这是因为,通过在氧原子附近配置取代基,能够阻碍源自氧原子的氢键,源自芳香族骨架的适度的堆积性提高,从而改性环氧树脂的机械物性提高。

[0097] [化9]

[0098] 

. . . (6)

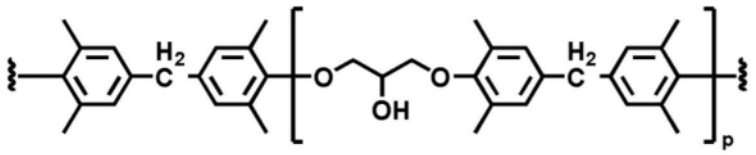
[0099] [化10]

[0100] 

. . . (7)

[0101] 综合以上,式(1)中的X最优选如下述式(8)所示,具有源自四甲基双酚F(4,4′-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚))的骨架。

[0102] [化11]

[0103] 

. . . (8)

[0104] 需要说明的是,改性环氧树脂优选不使用作为内分泌干扰物质的双酚A作为原料而制造,即,优选R^1不是异丙叉基且与该异丙叉基键合的苯环的R^2并非全部为氢原子。但是,如后所述,由于制造上的理由,有可能在反应体系中混入微量的双酚A。因此,“R^1不是异亚丙基且与该异亚丙基键合的苯环的R^2并非全部为氢原子”是指实质上不包含源自双酚A的基团(相对于改性环氧树脂总重量为50,000ppm以下),并不是指完全不包含R^1为异亚丙基且与该异亚丙基键合的苯环的R^2全部为氢原子的方式。

[0105] [式(1)中的Y]

[0106] 表示所述式(1)中的Y的所述式(3)中,R^3为可具有杂原子的碳原子数2~40的烃基;R^4为可具有杂原子的碳原子数2~40的烃基;q为重复单元数的平均值,且为1~50的数。

[0107] 作为R^3的烃基,没有特别限定,例如可举出直链或具有支链的脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基等,优选为直链或具有支链的脂肪族烃基、或脂环式烃基。R^3的烃基的碳原子数优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为5以上,特别优选为6以上,另外,优选为35以下,更优选为25以下,进一步优选为20以下,特别优选为15以下。

[0108] 作为R^4的烃基,没有特别限定,例如可举出直链或具有支链的脂肪族烃基、脂环式烃基、芳香族烃基等,优选为芳香族烃基、或直链的脂肪族烃基,更优选为芳香族烃基。R^4的烃基的碳原子数优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为5以上,特别优选为6以上,另外,优选为35以下,更优选为25以下,进一步优选为20以下,特别优选为15以下。

[0109] 本实施方式的改性环氧树脂可以将构成上述改性环氧树脂的结构单元(X)和结构单元(Y)调整为特定的比例。

[0110] 改性环氧树脂中的结构单元(X)的比例由下述式(I)表示。

[0111] 结构单元(X)的比例(重量%)=(结构单元(X)的重量)×100)÷改性环氧树脂的重量…(I)

[0112] 需要说明的是,如果是改性环氧树脂的制造者,则结构单元(X)的比例能够由环氧化合物(A)与酸末端聚酯(B)在制造时的投料重量比算出。如果是改性环氧树脂的使用者,

则能够根据需要进行改性环氧树脂的分解反应,并利用核磁共振装置、质谱分析装置和色谱仪实施定性分析和定量分析,分析构成成分的重量比,从而算出。

[0113] 结构单元(X)的比例超过0重量%,下限值优选为1重量%以上,更优选为3重量%以上,进一步优选为5重量%以上,特别优选为10重量%以上。如果结构单元(X)的比例为上述下限值以上,则在制造改性环氧树脂时,结构单元(Y)相对于结构单元(X)的比例不会过多,容易进行均匀的反应,存在制造稳定性优异的倾向。

[0114] 结构单元(X)的比例的上限值优选为80重量%以下,更优选为70重量%以下,进一步优选为60重量%以下,进一步优选为50重量%以下,特别优选为40重量%以下。如果结构单元(X)的比例为上述上限值以下,则结构单元(X)的特性不会过度地反映在改性环氧树脂的特性中,能够确保适度的柔软性。

[0115] 改性环氧树脂中的结构单元(Y)的比例由下述式(II)表示。

[0116] 结构单元(Y)的比例(重量%)=(结构单元(Y)的重量)×100)÷改性环氧树脂的重量…(II)

[0117] 需要说明的是,如果是改性环氧树脂的制造者,则结构单元(Y)的比例能够由环氧化合物(A)与酸末端聚酯(B)在制造时的投料重量比算出。如果是改性环氧树脂的使用者,则能够根据需要进行改性环氧树脂的分解反应,并利用核磁共振装置、质谱分析装置和色谱仪实施定性分析和定量分析,分析构成成分的重量比,从而算出。

[0118] 结构单元(Y)的比例小于100重量%,上限值优选为99重量%以下,更优选为97重量%以下,进一步优选为95重量%以下。如果结构单元(Y)的比例为上述上限值以下,则在制造改性环氧树脂时,结构单元(X)相对于结构单元(Y)的比例不会过少,容易进行均匀的反应,存在制造稳定性优异的倾向。

[0119] 结构单元(Y)的比例的下限值优选为20重量%以上,更优选为30重量%以上,进一步优选为40重量%以上,进一步优选为50重量%以上,特别优选为60重量%以上。如果结构单元(Y)的比例为上述下限值以上,则结构单元(X)的特性不会过度地反映在改性环氧树脂的特性中,能够确保适度的柔软性。

[0120] [改性环氧树脂的物性、特性]

[0121] 改性环氧树脂的环氧当量的下限值为500g/eq以上,优选为750g/eq以上,更优选为1,000g/eq以上,进一步优选为1,500g/eq以上,特别优选为2,000g/eq以上。

[0122] 通过使环氧当量为上述下限值以上,能够提高改性环氧树脂的玻璃化转变温度(Tg),在以固态树脂的形式保存的情况下,能够抑制在炎热环境下树脂彼此熔接(以下也称为粘连)。另外,通过使环氧当量为上述下限值以上,还能够提高使改性环氧树脂固化而得到的固化物和固化涂膜(以下,有时将固化物和/或固化涂膜简称为固化物)的玻璃化转变温度(Tg)。

[0123] 另一方面,改性环氧树脂的环氧当量的上限值为10,000g/eq以下,优选为8,000g/eq以下,更优选为6,000g/eq以下,进一步优选为4,000g/eq以下。

[0124] 通过使环氧当量为上述上限值以下,在溶解于溶剂时能够确保充分的溶解速度,也能够抑制溶解后的树脂溶液粘度上升,因此能够增大溶液的固体成分浓度。因此,也能够提高改性环氧树脂的生产效率、涂布含有该改性环氧树脂的涂料时的效率。另外,在作为固体树脂处理的情况下,能够抑制软化点变得过高。因此,能够避免因软化点过高而产生的不

良情况,具体而言,能够避免如下不良情况:需要提高熔融混炼时的温度、例如与潜在固化剂混炼时能够选择的潜在固化剂种类变少。此外,如果环氧当量为上述上限值以下,则在加热固化时,树脂的熔融粘度也不会变得过高,因此也能够提高将改性环氧树脂固化而得到的固化涂膜的表面精度。

[0125] 改性环氧树脂的环氧当量通过后述的实施例一项中记载的方法测定。

[0126] 改性环氧树脂的中间点玻璃化转变温度(Tmg)的下限值优选为40℃以上,更优选为50℃以上,进一步优选为55℃以上,特别优选为60℃以上。这是因为,如果中间点玻璃化转变温度(Tmg)为上述下限值以上,则能够确保耐受实际应用的耐粘连性,作业性提高。进而,包含改性环氧树脂的固化涂膜与热水接触时不易发生异常。改性环氧树脂的中间点玻璃化转变温度(Tmg)的上限值优选为150℃以下,更优选为120℃以下,进一步优选为100℃以下,特别优选为75℃以下。如果中间点玻璃化转变温度(Tmg)为上述上限值以下,则能够抑制熔融粘度变得过高。其结果,能够使将改性环氧树脂与其他成分混炼时的温度为较低的温度,能够改善树脂组合物制造时的工艺通过性。

[0127] 改性环氧树脂的重均分子量(Mw)的下限值优选为1,500以上,更优选为3,000以上,进一步优选为5,000以上,特别优选为10,000以上。通过重均分子量为上述下限值以上,玻璃化转变温度(Tg)提高,能够抑制粘连。改性环氧树脂的重均分子量过小时,交联点之间变窄,因此有时产生通过固化得到的固化物变脆、固化涂膜的机械物性降低等问题。另外,改性环氧树脂的重均分子量过小时,根据构成改性环氧树脂的结构单元(X)和结构单元(Y),存在制造时未反应的残留成分变多的倾向,有时也会产生如下问题:产生比根据玻璃化转变温度(Tg)预想更强的粘连;烘烤时未反应成分挥发;溶剂溶解时根据溶剂种类而不相容地分离。与此相对,如果改性环氧树脂的重均分子量为上述下限值以上,则能够避免这样的问题产生。

[0128] 另一方面,改性环氧树脂的重均分子量(Mw)的上限值为50,000以下,优选为45,000以下,更优选为40,000以下,进一步优选为20,000以下。改性环氧树脂的重均分子量过大时,软化点变高,有时在熔融混炼时必须提高熔融温度,或者由于熔融粘度高而损害固化涂膜的表面精度。另外,如果改性环氧树脂的重均分子量过大,则在使包含该改性环氧树脂的固化性树脂组合物固化时,由固化剂和改性环氧树脂构成的网络的形成无法顺利地进行,有时所形成的涂膜的机械物性降低,或者耐溶剂性差。与此相对,如果改性环氧树脂的重均分子量为上述上限值以下,则能够避免这样的问题产生。

[0129] 改性环氧树脂的分子量分布(=重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))的下限值优选为1.5以上,更优选为2.0以上,进一步优选为2.5以上,特别优选为3.0以上。另一方面,分子量分布(Mw/Mn)的上限值优选为20.0以下,更优选为10.0以下,进一步优选为8.0以下,特别优选为5.0以下。

[0130] 通过将分子量分布的值调整至上述范围内,能够再现性良好地合成改性环氧树脂。另外,在溶解于溶剂时,由于从较低分子量的成分开始逐渐溶解于溶剂,因此通过缓和溶剂与改性环氧树脂的极性、粘度差,溶剂溶解会高效地进行。同样地,进行熔融混炼时,由于从较低分子量成分开始逐渐进行熔融混炼,因此通过缓和与熔融混炼的固化剂、其他环氧树脂的粘度差、极性差,能够高效地进行熔融混炼。

[0131] 需要说明的是,环氧树脂的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)能够通过凝胶渗透

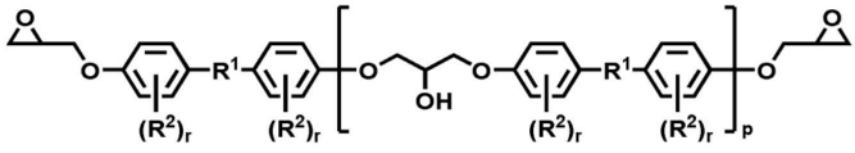
色谱法(GPC法)来测定。关于更详细的方法的例子,在后述的实施例一项中进行说明。

[0132] 双酚A最优选为检测限以下。但是,在改性环氧树脂中,在制造作为原料的环氧化合物(A)和酸末端聚酯(B)时、以及制造改性环氧树脂时,由于制造上的理由,有可能意外地混入双酚A。而且,其结果,有可能在改性环氧树脂中引入源自双酚A的结构。在本实施方式中,优选在改性环氧中实质上不含双酚A。即,双酚A优选相对于改性环氧树脂的总重量为50,000ppm以下。

[0133] [改性环氧树脂的制造方法]

[0134] 本发明第二实施方式的改性环氧树脂的制造方法包括使下述式(4)所示的环氧化合物(A)与下述式(5)所示的酸末端聚酯(B)反应的反应工序。在反应工序中,优选使下述式(4)所示的环氧化合物(A)与下述式(5)所示的酸末端聚酯(B)在催化剂共存下以适当的投料比进行反应。另外,通过本实施方式的制造方法制造的改性环氧树脂优选为本发明第一实施方式的改性环氧树脂。

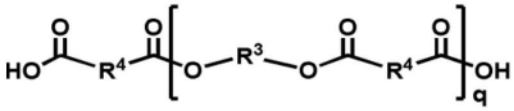
[0135] [化12]

[0136] 

... (4)

[0137] 上述式(4)中,p、r、R^1及R^2分别与上述式(2)中的p、r、R^1及R^2含义相同。

[0138] [化13]

[0139] 

... (5)

[0140] 上述式(5)中,R^3、R^4及q分别与上述式(3)中的R^3、R^4及q含义相同。

[0141] [环氧化合物(A)]

[0142] 上述式(4)所示的环氧化合物(A)是双酚类或联苯酚类的苯环上所键合的氢原子的一部分或全部被碳原子数1~4的烷基取代、且分子内具有2个缩水甘油醚基的物质。作为环氧化合物(A),可例示出双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、双酚E二缩水甘油醚、双酚Z二缩水甘油醚、双酚AP二缩水甘油醚、双酚苯乙酮二缩水甘油醚、双酚三甲基环己烷二缩水甘油醚、双酚芴二缩水甘油醚等双酚系二缩水甘油醚类的苯环上所键合的氢原子的一部分或全部被甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基取代后的化合物;联苯酚二缩水甘油醚的苯环上所键合的氢原子的一部分或全部被甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基取代后的化合物。

[0143] 作为环氧化合物(A),只要符合式(4)的条件就没有特别限定,苯环的氢原子被小的烷基取代、且苯环彼此的交联部位为小的结构时,分子间的堆积变得良好,固化物的点冲击强度、耐杯突性提高。具体而言,优选二甲基双酚A型环氧树脂(也称为双酚C型环氧树脂)、四甲基双酚A型环氧树脂、二甲基双酚F型环氧树脂、四甲基双酚F型环氧树脂、二甲基联苯酚型环氧树脂、四甲基联苯酚型环氧树脂。从获取性的观点出发,更优选二甲基双酚A型环氧树脂、四甲基双酚A型环氧树脂、四甲基双酚F型环氧树脂、四甲基联苯酚型环氧树脂,特别优选使用四甲基双酚F型环氧树脂。这是因为,源自烷基苯的适度扩展的平面结构和其交联部的适度柔软性使制成固化涂膜时的耐点冲击性、耐杯突性提高。

[0144] 以上举出的环氧化合物(A)可以仅使用1种,也可以以任意的组合和比率使用多种,鉴于目标改性环氧树脂或其固化物的玻璃化转变温度(Tg)、软化点、点冲击强度、耐杯突性、耐弯曲性等要求性能和与用途相应的要求性能来设定即可。

[0145] [酸末端聚酯(B)]

[0146] 上述式(8)所示的酸末端聚酯(B)是通过二元羧酸与二元醇的缩聚而制造的羧酸末端的聚酯树脂。如上所述,在本实施方式中,化合物的“2官能”和“2价”是指实质上为2官能,只要是在制造改性环氧树脂时不诱发凝胶化的程度、即5重量%以下,则也可以包含3官能以上的化合物。

[0147] 上述式(3)中的R^3在酸末端聚酯(B)中相当于源自后述的二元醇的重复结构单元,R^4在酸末端聚酯(B)中相当于源自后述的二元羧酸的重复单元,上述式(3)中,R^3、R^4有时也称为针对成为各个重复单元的来源的化合物的化合物单元。

[0148] 需要说明的是,二元羧酸通常以游离酸的形态使用,但也可以作为这些二元羧酸的碳原子数1~4左右的烷基酯、及卤化物、碱金属盐等衍生物使用。本实施方式中,将这些二元羧酸及其衍生物统称为“二元羧酸成分”。

[0149] 作为该二元羧酸,没有特别限定,可以举出间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸的异构体(具体而言为1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、2,5-、2,6-、2,7-、2,8-)、呋喃二甲酸等芳香族二羧酸类;琥珀酸、癸二酸、异癸基琥珀酸、十二烯基琥珀酸、马来酸、己二酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸(thapsic acid)、十七烷二酸、二丙基丙二酸、3-乙基-3-甲基戊二酸、3,3-四亚甲基戊二酸、二聚酸、氢化二聚酸等脂肪族二羧酸类;1,1-环丙烷二羧酸、1,2-环丙烷二羧酸、1,1-环丁烷二羧酸、1,2-环丁烷二羧酸、1,2-环戊烷二羧酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、十氢-1,4-萘二羧酸、2,3-降冰片烷二羧酸、1,3-金刚烷二羧酸等脂环式二羧酸类等。其中,二元羧酸优选选自对苯二甲酸和间苯二甲酸。

[0150] 作为三元以上的羧酸成分,没有特别限定,例如可举出偏苯三酸、均苯四酸、1,2,4-环己烷三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,2,7,8-辛烷四羧酸、及它们的衍生物。

[0151] 这些多元羧酸可以单独使用,也可以以任意的组合和比率使用多种。如果使用三元以上的羧酸成分作为二元羧酸成分,则有可能在与环氧化合物(A)反应时产生凝胶而在制造中产生不良情况,或者分子量分布过度变宽而在制成涂膜时产生物性的不均,因此优选仅使用二元羧酸成分,但只要为不产生上述不良情况的范围,则也可以包含三元以上的羧酸成分。

[0152] 作为该二元醇,没有特别限定,能够使用如下二元醇。可举出:乙二醇、聚乙二醇、新戊二醇、丙二醇、聚丙二醇、1,4-丁二醇、聚四亚甲基二醇、1,5-戊二醇、聚五亚甲基二醇、1,6-己二醇、聚六亚甲基二醇、1,7-庚二醇、聚七亚甲基二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇等仅由链状结构构成的二醇类;二聚体二醇、1,4-环己烷二甲醇、异山梨醇、脱水赤藓醇等具有脂环结构的二醇类等。其中,二元醇优选选自乙二醇、丙二醇、新戊二醇和1,4-环己烷二甲醇。

[0153] 作为三元以上的醇,没有特别限定,可举出三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇、蔗

糖、葡萄糖等。

[0154] 这些多元醇可以单独使用,也可以以任意的组合和比率使用多种。如果使用三元以上的醇作为二元醇,则有可能在与环氧化合物(A)反应时产生凝胶而在制造中产生不良情况,或者分子量分布过度变宽而在制成涂膜时产生物性的不均,因此优选仅使用二元醇,但在不产生上述不良情况的范围内,也可以使用三元以上的醇。

[0155] 酸末端聚酯(B)的制造方法没有特别限定,能够利用公知的方法制造。例如,将包含二元羧酸成分和二元醇成分等的单体混合物投入反应容器中,加热升温,进行酯化反应或酯交换反应,并除去反应中产生的水或二元醇成分。然后继续实施缩聚反应,此时将反应装置内缓慢减压,在150mmHg(20kPa)以下、优选15mmHg(2kPa)以下的真空下一边馏出除去二元醇成分一边进行缩聚。

[0156] 作为酯化反应、酯交换反应、缩聚反应时使用的催化剂,可举出钛系催化剂、乙酸钙、乙酸钙水合物、二丁基氧化锡、乙酸锡、二硫化锡、氧化锡、2-乙基己烷锡等锡系催化剂、乙酸锌、三氧化锑、二氧化锗等。其中,作为催化剂,从反应性良好的观点出发,优选钛系催化剂。

[0157] 作为钛系催化剂,例如可举出具有烷氧基的钛醇盐化合物、羧酸钛化合物、羧酸氧钛、羧酸氧钛盐、钛螯合化合物等。

[0158] 作为具有烷氧基的钛醇盐化合物,例如可举出四甲氧基钛、四乙氧基钛、四丙氧基钛、四丁氧基钛、四戊氧基钛、四辛氧基钛等。

[0159] 作为羧酸钛化合物,例如可举出甲酸钛、乙酸钛、丙酸钛、辛酸钛、草酸钛、琥珀酸钛、马来酸钛、己二酸钛、癸二酸钛、己烷三羧酸钛、异辛烷三羧酸钛、辛烷四羧酸钛、癸烷四羧酸钛、苯甲酸钛、邻苯二甲酸钛、对苯二甲酸钛、间苯二甲酸钛、1,3-萘二羧酸钛、4,4-联苯二羧酸钛、2,5-甲苯二羧酸钛、蒽二羧酸钛、偏苯三酸钛、2,4,6-萘三羧酸钛、均苯四酸钛、2,3,4,6-萘四羧酸钛等。

[0160] 这些钛系催化剂中,优选四丁氧基钛。

[0161] 钛系催化剂可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比率并用2种以上。

[0162] 酯化反应或酯交换反应以及缩聚反应的反应温度优选为150～300℃。如果反应温度为150℃以上,则有生产率变得良好的倾向,如果为300℃以下,则能够抑制所得到的酸末端聚酯(B)的分解。反应温度的下限值更优选为180℃以上,上限值更优选为280℃以下。

[0163] 从确保聚合反应性的观点出发,催化剂的使用量相对于二元羧酸成分和二元醇成分的合计重量优选为10ppm～10000ppm。

[0164] 酸末端聚酯(B)的重均分子量(Mw)的下限值优选为1,000以上,更优选为1,500以上,特别优选为2,000以上。另一方面,重均分子量(Mw)的上限值优选为10,000以下,更优选为9,000以下,特别优选为8,000以下。通过满足上述上限值和下限值,能够将改性环氧树脂中所占的结构单元(Y)调整为合适的范围,其结果,能够将玻璃化转变温度(Tg)调整为合适的范围,并且能够得到机械物性优异的固化物、固化涂膜。

[0165] 酸末端聚酯(B)的分子量分布(＝重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn))优选为1.1以上,更优选为1.2以上,更优选为1.3以上,更优选为1.5以上,从原料获取的观点出发,特别优选为2.0以上。另外,分子量分布(Mw/Mn)优选为10.0以下,更优选为5.0以下,从形成符合设计的三维网络结构而改善涂膜的机械物性的方面出发,特别优选为4.3以下。

[0166] 需要说明的是,酸末端聚酯(B)的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)能够通过凝胶渗透色谱法(GPC法)来测定。在GPC法中,使用聚苯乙烯作为标准聚合物。具体的测定方法如后述的实施例一项中所记载。

[0167] 酸末端聚酯(B)的玻璃化转变温度(Tg)没有特别限定,Tg优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为10℃以上,从耐热性的观点出发,特别优选为20℃以上。另外,Tg优选为100℃以下,更优选为95℃以下,进一步优选为90℃以下,从合成上的操作性的观点出发,特别优选为80℃以下。

[0168] 酸末端聚酯(B)的羟值没有特别限定,羟值优选为0.001mgKOH/g以上,更优选为0.005mgKOH/g以上,从原料获取性的观点出发,特别优选为0.01mgKOH/g以上。另外,酸末端聚酯(B)的羟值优选为60mgKOH/g以下,更优选为50mgKOH/g以下,更优选为40mgKOH/g以下,从能够顺利地进行与环氧化合物(A)的聚合反应的观点出发,特别优选为30mgKOH/g以下。

[0169] 酸末端聚酯(B)的酸值没有特别限定,酸值优选为10mgKOH/g以上,进一步优选为20mgKOH/g以上。另外,酸值优选为100mgKOH/g以下,更优选为90mgKOH/g以下,进一步优选为80mgKOH/g以下。通过将酸值调整为上述范围,能够调整环氧化合物(A)在改性环氧树脂中所占的比例,对所得到的固化物、固化涂膜赋予优异的机械物性。

[0170] 需要说明的是,酸末端聚酯(B)的玻璃化转变温度(Tg)、羟值、酸值的具体测定方法如后述的实施例一项中所记载。

[0171] 酸末端聚酯(B)可以仅使用1种,也可以以任意的组合和比率使用二元羧酸成分和/或二元醇的种类不同的多种酸末端聚酯(B)或物性不同的多种酸末端聚酯(B)。

[0172] [催化剂(C)]

[0173] 反应工序中可以使用催化剂(C)。作为催化剂(C),只要是通常作为环氧树脂制法中的二步法(advancement process)催化剂使用的催化剂,就没有特别限制。

[0174] 作为催化剂(C),例如可举出碱金属化合物、有机磷化合物、叔胺、季铵盐、环状胺类、咪唑类等。

[0175] 作为碱金属化合物的具体例,可举出氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;碳酸钠、碳酸氢钠、氯化钠、氯化锂、氯化钾等碱金属盐;甲醇钠、乙醇钠等碱金属醇盐;碱金属酚盐、氢化钠、氢化锂等碱金属的氢化物;乙酸钠、硬脂酸钠等有机酸的碱金属盐等。

[0176] 作为有机磷化合物的具体例,可举出三苯基膦、三邻甲苯基膦、三间甲苯基膦、三对甲苯基膦、三-2,4-二甲苯基膦、三-2,5-二甲苯基膦、三-3,5-二甲苯基膦、三(对叔丁基苯基)膦、三(对甲氧基苯基)膦、三(对叔丁氧基苯基)膦、三(对正辛基苯基)膦、三(对正壬基苯基)膦、三烯丙基膦、三丁基膦、三甲基膦、三苄基膦、三异丁基膦、三叔丁基膦、三正辛基膦、三环己基膦、三正丙基膦、二叔丁基甲基膦、三正丁基膦、环己基二叔丁基膦、二乙基苯基膦、二正丁基苯基膦、二叔丁基苯基膦、甲基二苯基膦、乙基二苯基膦、二苯基丙基膦、异丙基二苯基膦、环己基二苯基膦、四甲基溴化鏻、四甲基碘化鏻、四甲基氢氧化鏻、三甲基环己基氯化鏻、三甲基环己基溴化鏻、三甲基苄基氯化鏻、三甲基苄基溴化鏻、四苯基溴化鏻、三苯基甲基溴化鏻、三苯基甲基碘化鏻、三苯基乙基氯化鏻、三苯基乙基溴化鏻、三苯基乙基碘化鏻、三苯基苄基氯化鏻、三苯基苄基溴化鏻等。

[0177] 作为叔胺类的具体例,可举出三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三乙醇胺、N,N-二甲基

苄胺等。

[0178] 作为季铵盐的具体例,可举出四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基氢氧化铵、三乙基甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵、四丙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、苄基三甲基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、苄基三甲基氢氧化铵、苄基三丁基氯化铵、苯基三甲基氯化铵等。

[0179] 作为环状胺类的具体例,可举出1,8-二氮杂双环(5,4,0)-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环(4,3,0)-5-壬烯等。

[0180] 作为咪唑类的具体例,可举出2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等。

[0181] 其中,从能够以较窄分子量分布制造出发,催化剂(C)优选使用具有反应温度以上的沸点的叔胺。

[0182] 以上举出的催化剂(C)可以仅使用1种,也可以以任意的组合和比率使用2种以上。

[0183] 使用催化剂(C)时,其使用量通常相对于环氧化合物(A)的使用量为10000重量ppm以下,例如优选为10～5000重量ppm。

[0184] [反应溶媒(D)]

[0185] 在反应工序中,可以使用反应溶媒(D)。作为该反应溶媒(D),只要是溶解原料的溶媒即可,可以是任意的溶媒,通常为有机溶媒。

[0186] 作为有机溶媒,例如可举出芳香族系溶媒、酮系溶媒、酰胺系溶媒、二醇醚系溶媒等。

[0187] 作为芳香族系溶媒的具体例,可举出苯、甲苯、二甲苯等。

[0188] 作为酮系溶媒的具体例,可举出丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、2-庚酮、4-庚酮、2-辛酮、环戊酮、环己酮、乙酰丙酮等。

[0189] 作为酰胺系溶媒的具体例,可举出甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0190] 作为二醇醚系溶媒的具体例,可举出乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单正丁醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等。

[0191] 以上举出的反应溶媒(D)可以仅使用1种,也可以以任意的组合和比率使用2种以上。

[0192] 需要说明的是,在反应中途产生了高粘性产物时,也可以进一步加入反应溶媒(D)而继续反应。

[0193] [反应条件]

[0194] 环氧化合物(A)与酸末端聚酯(B)的反应也可以在常压、加压、减压中的任一条件下进行。

[0195] 反应温度通常为60～240℃,优选为80～220℃,更优选为100～200℃。反应温度为上述下限值以上时,容易进行反应,因此优选。另外,反应温度为上述上限值以下时,副反应不易进行,从得到高纯度的改性环氧树脂的观点出发是优选的。

[0196] 作为反应时间,没有特别限定,通常为0.5～24小时,优选为1～22小时,更优选为1.5～20小时。反应时间为上述上限值以下时,在提高生产效率的方面是优选的,为上述下

限值以上时,在能够减少未反应成分的方面是优选的。

[0197] [稀释溶剂(E)]

[0198] 反应工序中,为了调整固体成分浓度,可以在反应结束后向改性环氧树脂中加入稀释溶剂(E)。作为该稀释溶剂(E),只要是溶解改性环氧树脂的溶剂,则可以是任意的溶剂,通常为有机溶剂。作为有机溶剂的具体例,可以使用与作为上述反应溶媒(D)举出的有机溶媒同样的有机溶剂。

[0199] 需要说明的是,在本实施方式中,关于“溶媒”和“溶剂”这样的用语,将反应时使用的物质作为“溶媒”使用,将反应结束后使用的物质作为“溶剂”使用,可以使用同种物质,也可以使用不同种物质。

[0200] [固化性树脂组合物]

[0201] 本发明第三实施方式的固化性树脂组合物至少包含上述的本发明第一实施方式的改性环氧树脂和固化剂。另外,在本实施方式的固化性树脂组合物中,能够根据需要适当配合本发明第一实施方式的改性环氧树脂以外的环氧化合物(以下也称为其他环氧化合物)、固化促进剂、其他成分等。

[0202] [固化剂]

[0203] 本实施方式的固化性树脂组合物中使用的固化剂是有助于环氧树脂的环氧基间的交联反应和/或链长延长反应的物质。需要说明的是,本说明书中,即使是通常被称为“固化促进剂”的物质,只要是有助于环氧树脂的环氧基间的交联反应和/或链长延长反应的物质,就视为固化剂。

[0204] 本实施方式的固化性树脂组合物中,作为固化剂,优选使用选自由多官能酚类、多异氰酸酯系化合物、胺系化合物、酸酐系化合物、酸末端聚酯树脂、咪唑系化合物、酰胺系化合物、阳离子聚合引发剂、有机膦类、鏻盐和四苯基硼盐组成的组中的至少1种。

[0205] 作为多官能酚类的例子,可举出双酚A、双酚F、双酚S、双酚B、双酚AD、双酚Z、四溴双酚A等双酚类;4,4’-联苯酚、3,3’,5,5’-四甲基-4,4’-联苯酚等含联苯骨架的联苯酚类;邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚等二羟基苯类;二羟基萘类;这些化合物的芳香环上所键合的氢原子被卤素基团、烷基、芳基、醚基、酯基、包含硫、磷、硅等杂元素的有机取代基等非妨碍性取代基取代而得的物质等。

[0206] 进而可举出:这些多官能酚类;作为苯酚、甲酚、烷基苯酚等单官能酚类与醛类的缩聚物的酚醛清漆类、甲阶类等。

[0207] 作为多异氰酸酯系化合物的例子,可举出甲苯二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸三异氰酸酯等。进而,可以举出通过这些多异氰酸酯系化合物与氨基、羟基、羧基、水等具有至少2个活性氢原子的化合物的反应而得到的多异氰酸酯化合物、上述多异氰酸酯化合物的3~5聚体等。

[0208] 作为胺系化合物的例子,可举出脂肪族伯胺、脂肪族仲胺、脂肪族叔胺、芳香族伯胺、芳香族仲胺、芳香族叔胺、环状胺、胍类、脲衍生物等。作为具体的胺系化合物,可举出三亚乙基四胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基醚、间二甲苯二胺、双氰胺、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环(4,3,0)-5-壬烯、二甲基脲、脒基脲等。

[0209] 作为酸酐系化合物的例子,可举出邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、马来酸酐与不饱和化合物的缩合物等。

[0210] 作为酸末端聚酯树脂的例子,可举出在酸末端聚酯(B)一项中举出的使二元羧酸与二元醇反应而得到的缩聚物。为了能够促进固化时的网络结构形成,优选含有超过0mol%的在酸末端聚酯(B)一项中举出的三元以上的羧酸和/或三元以上的醇。

[0211] 作为咪唑系化合物的例子,可举出1-异丁基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑等。需要说明的是,咪唑系化合物也作为后述的固化促进剂发挥功能,但在本实施方式中分类为固化剂。

[0212] 作为酰胺系化合物的例子,可举出双氰胺、双氰胺衍生物、聚酰胺树脂等。

[0213] 阳离子聚合引发剂通过热或活性能量射线照射而产生阳离子,可举出芳香族鎓盐等。作为具体的芳香族鎓盐,可举出由SbF_6^-、BF_4^-、AsF_6^-、PF_6^-、$CF_3SO_3^{2-}$、$B(C_6F_5)_4^-$等阴离子成分和包含碘、硫、氮、磷等原子的芳香族鎓成分构成的化合物等,特别优选二芳基碘鎓盐、三芳基锍盐等。

[0214] 作为有机膦类,可例示三丁基膦、甲基二苯基膦、三苯基膦、二苯基膦、苯基膦等。

[0215] 作为鏻盐,可例示四苯基鏻·四苯基硼酸盐、四苯基鏻·乙基三苯基硼酸盐、四丁基鏻·四丁基硼酸盐等。

[0216] 作为四苯基硼盐,可例示2-乙基-4-甲基咪唑·四苯基硼酸盐、N-甲基吗啉·四苯基硼酸盐等。

[0217] 相对于本发明第一实施方式的改性环氧树脂100重量份,本实施方式的固化性树脂组合物中的固化剂的含量优选为0.1重量份以上,更优选为0.5重量份以上,进一步优选为1重量份以上,另外,优选为1,000重量份以下,更优选为100重量份以下,进一步优选为80重量份以下,特别优选为60重量份以下。

[0218] 另外,在本实施方式的固化性树脂组合物中包含其他环氧化合物的情况下,相对于作为固体成分的全部环氧成分100重量份,固化剂的含量优选为0.1重量份以上,更优选为0.5重量份以上,进一步优选为1重量份以上,另外,优选为1,000重量份以下,更优选为100重量份以下,进一步优选为80重量份以下,特别优选为60重量份以下。

[0219] 固化剂的更优选的量根据固化剂的种类分别如下记载。

[0220] 在使用多官能酚类、胺系化合物、酸酐系化合物、或酸末端聚酯树脂作为固化剂的情况下,优选按照以固化剂中的官能团(多官能酚类的羟基、胺系化合物的氨基、酸酐系化合物的酸酐基、或酸末端聚酯树脂的羧基)相对于固化性树脂组合物的全部环氧基的当量比计为0.8~1.5的范围的方式使用。

[0221] 使用多异氰酸酯系化合物时,优选在多异氰酸酯系化合物中的异氰酸酯基数相对于固化性树脂组合物中的羟基数以当量比计为1:0.01~1:1.5的范围内使用。

[0222] 使用咪唑系化合物时,优选相对于作为固化性树脂组合物中的固体成分的全部环氧成分100重量份以0.5~10重量份的范围使用。

[0223] 使用酰胺系化合物时,优选相对于作为固化性树脂组合物中的固体成分的全部环氧成分与酰胺系化合物的合计重量以0.1~20重量%的范围使用。

[0224] 使用阳离子聚合引发剂时,优选相对于作为固化性树脂组合物中的固体成分的全部环氧成分100重量份以0.01~15重量份的范围使用。

[0225] 使用有机膦类、鏻盐或四苯基硼盐的情况下,优选相对于作为固化性树脂组合物中的固体成分的全部环氧成分与有机膦类、鏻盐、四苯基硼盐的合计重量以0.1～20重量%的范围使用。

[0226] 需要说明的是,本实施方式中,“固体成分”是指除溶媒以外的成分,不仅包含固体的环氧树脂或环氧化合物,还包含半固体、粘稠的液状物。另外,“全部环氧成分”是指本发明第一实施方式的改性环氧树脂与其他环氧化合物的合计。

[0227] 本实施方式的固化性树脂组合物中,除了以上举出的固化剂以外,还可以使用例如硫醇系化合物、有机酸二酰肼、卤化硼胺络合物等作为固化剂。

[0228] 这些固化剂可以仅使用1种,也可以以任意的组合和比率使用2种以上。

[0229] [其他环氧化合物]

[0230] 本实施方式的固化性树脂组合物中,能够使用本发明第一实施方式的改性环氧树脂以外的环氧化合物(其他环氧化合物)。

[0231] 作为其他环氧化合物,例如可举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、四溴双酚A型环氧树脂、其他多官能酚型环氧树脂等缩水甘油醚型芳香族环氧树脂;将上述缩水甘油醚型芳香族环氧树脂的芳香环氢化而得到的环氧树脂;缩水甘油酯型环氧树脂;缩水甘油胺型环氧树脂;线型脂肪族环氧树脂;脂环式环氧树脂;杂环式环氧树脂等环氧化合物等。除此以外,包含(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的聚合物等具有缩水甘油基的树脂;异氰脲酸三缩水甘油酯等也能够用作其他环氧化合物。以上举出的其他环氧化合物可以仅使用1种,也可以以任意的组合和比率使用2种以上。

[0232] 本实施方式的固化性树脂组合物含有本发明第一实施方式的改性环氧树脂和其他环氧化合物的情况下,作为固化性树脂组合物中的固体成分的全部环氧成分中的其他环氧化合物的比例优选为1重量%以上,更优选为5重量%以上,另一方面,优选为99重量%以下,更优选为95重量%以下。通过使其他环氧化合物的比例为上述下限值以上,能够充分得到配合其他环氧化合物所带来的物性提高效果。另一方面,通过使其他环氧化合物的比例为上述上限值以下,能够得到由本发明第一实施方式的改性环氧树脂带来的提高冲击强度、耐弯曲性的效果。

[0233] [溶剂]

[0234] 在本实施方式的固化性树脂组合物中,为了在涂膜形成时等操作时适度地调整固化性树脂组合物的粘度,可以配合溶剂并进行稀释。在本实施方式的固化性树脂组合物中,溶剂是为了确保固化性树脂组合物的成形中的操作性、作业性而使用的,其使用量没有特别限制。需要说明的是,如上所述,在本实施方式中,将“溶剂”一词和“溶媒”一词根据其使用形态而区分使用,可以分别独立地使用同种物质,也可以使用不同的物质。

[0235] 作为本实施方式的固化性树脂组合物可含有的溶剂,能够使用作为本发明第一实施方式的改性环氧树脂的制造中使用的反应溶媒(D)而例示的有机溶媒的1种或2种以上。

[0236] [其他成分]

[0237] 本实施方式的固化性树脂组合物中,除了以上举出的成分以外,还可以含有其他成分。作为其他成分,例如可举出固化促进剂(其中,属于前述固化剂的物质除外)、偶联剂、阻燃剂、抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、反应性稀释剂、颜料、无机填充材料、有机填充材料

等。以上举出的其他成分能够根据固化性树脂组合物的期望物性适当组合使用。

[0238] [配合成分的确认]

[0239] 在进行固化性树脂组合物的分离纯化后,利用根据对象成分从核磁共振装置、质谱分析装置和色谱中选择的装置实施定性分析或定量分析,从而能够确认本实施方式的固化性树脂组合物中配合了本发明第一实施方式的改性环氧树脂、其他成分。

[0240] 〔固化物〕

[0241] 通过使本实施方式的固化性树脂组合物固化,能够得到固化物。这里所说的"固化"是指通过热和/或光等有意地使环氧树脂固化。所述固化的程度根据所期望的物性、用途等进行控制即可。

[0242] 使本实施方式的固化性树脂组合物固化而制成固化物时的固化方法根据固化性树脂组合物中的配合成分、配合量、配合物的形状等而不同,通常可举出在50~200℃加热5秒~180分钟的加热条件。从减少固化不良的方面出发,该加热优选通过在50~160℃加热5秒~30分钟的一次加热和在比一次加热温度高40~120℃的90~200℃加热1分钟~150分钟的二次加热这两阶段处理进行。

[0243] 在以半固化物的形式制造固化物时,通过加热等以能够保持形状的程度进行固化性树脂组合物的固化反应即可。在固化性树脂组合物包含溶剂的情况下,通过加热、减压、风干等方法除去大部分溶剂,但也可以在半固化物中残留5重量%以下的溶剂。

[0244] 固化物中包含本发明第一实施方式的改性环氧树脂,能够通过利用该固化物的红外光谱法从固化物中鉴定出本发明的改性环氧树脂来确认。

[0245] 〔用途〕

[0246] 本发明第一实施方式的改性环氧树脂具有与双酚A型环氧树脂不同的结构,可提供具有与以往的高分子量双酚A型环氧树脂的固化物同等或其以上的密合性、涂膜硬度、耐杯突性、耐点冲击性、耐弯曲性及耐热水性的固化物、固化涂膜等。

[0247] 本发明第一实施方式的改性环氧树脂、包含该改性环氧树脂的固化性树脂组合物、以及该固化性树脂组合物的固化物由于电气特性、粘接性、耐热性等优异,因此能够主要在涂料领域、土木领域、电气领域等多种用途中使用。该改性环氧树脂特别是能够适合用作粉体涂装用涂料组合物、罐用涂料组合物等涂料的粘合剂;粘接剂的粘合剂;预浸料的母材;层叠板的母材;纤维增强塑料(FRP)的母材;电气/电子材料等。另外,包含该固化物的涂膜通过形成于罐用基材的表面上,能够适合用于罐用构件及使用其的罐。

[0248] 实施例

[0249] 以下,基于实施例更具体地说明本发明,但本发明不受以下实施例的任何限定。需要说明的是,以下的实施例中的各种制造条件、评价结果的值具有作为本发明实施方式中的上限或下限的优选值的含义,优选的范围也可以为由上述的上限或下限的值与下述实施例的值或实施例彼此的值的组合限定的范围。

[0250] [使用原料]

[0251] 在以下的实施例及比较例中,作为环氧化合物(A)及酸末端聚酯(B),使用以下的化合物。

[0252] [环氧化合物(A)]

[0253] 作为环氧化合物(A),使用以下的A-1~A-5。

[0254] A-1:高分子量双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制jER(注册商标)1009F、环氧当量:1993g/eq、固体)

[0255] A-2:双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制jER(注册商标)828US、环氧当量:186g/eq)

[0256] A-3:氢化双酚A型环氧树脂(新日本理化公司制HBE-100、环氧当量215g/eq)

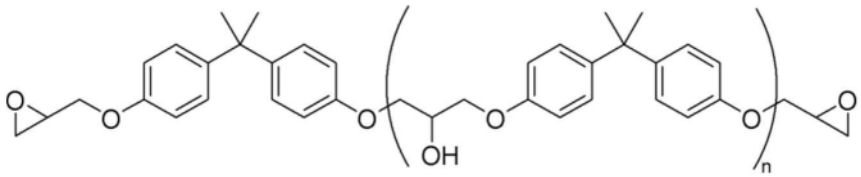
[0257] A-4:1,6-己二醇型环氧树脂(环氧当量:116g/eq)

[0258] A-5:四甲基双酚F型环氧树脂(环氧当量:193g/eq)

[0259] A-6:四甲基联苯酚型环氧树脂(三菱化学公司制jER(注册商标)YX4000、环氧当量:186g/eq)

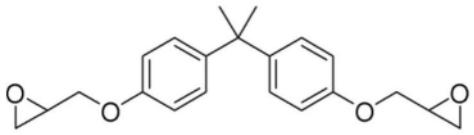
[0260] A-7:双酚F型环氧树脂(三菱化学公司制jER(注册商标)806H、环氧当量:186g/eq)

[0261] [化14]

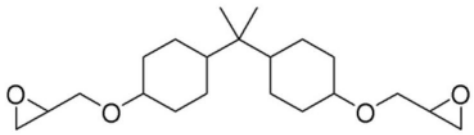
[0262] 

A-1

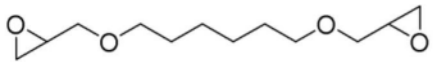
[0263] [化15]

[0264] 
A-2

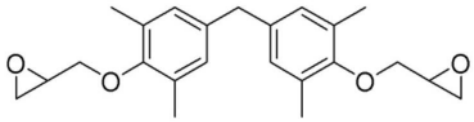
[0265] [化16]

[0266] 
A-3

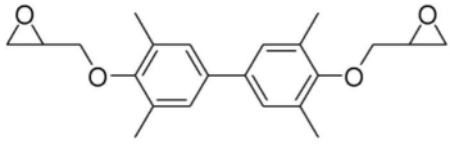
[0267] [化17]

[0268] 
A-4

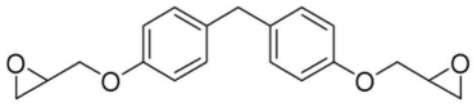
[0269] [化18]

[0270] 
A-5

[0271] [化19]

[0272] 
A-6

[0273] [化20]

[0274] 
A-7

[0275] [酸末端聚酯(B)]

[0276] 作为酸末端聚酯(B),使用表1所示的B-1～B-2。均是使表1所示的二元羧酸与二元醇以表1所示的投料组成进行反应而得到的。

[0277] 表1中,二元羧酸、二元醇和催化剂的缩写如下所述。

[0278] TPA:对苯二甲酸

[0279] IPA:间苯二甲酸

[0280] EG:乙二醇

[0281] NPG:新戊二醇

[0282] CHDM:1,4-环已烷二甲醇

[0283] TBT:四丁氧基钛

[0284] [表1]

[0285] 表]

[0286]

				B-1	B-2
投料组成	二元羧酸	TPA	mol%	40	40
		IPA	mol%	60	60
	二元醇	EG	mol%	60	60
		NPG	mol%	40	—
		CHDM	mol%	—	40
	摩尔比	二元醇/二元羧酸		0.90	0.90
	催化剂	TBT	重量ppm	1,000	1,000
分析值		Tg	℃	57.3	61.1
		酸值	mgKOH/g	62.4	59.6
		酸当量	g/eq	899	941
		羟值	mgKOH/g	2.4	5.7
		Mw	—	2,700	3,100
		Mn	—	1,100	1,200
		Mw/Mn	—	2.3	2.6

[0287] B-1～B-2的制造方法和所得到的酸末端聚酯(B)的酸值、酸当量、羟值、玻璃化转变温度、重均分子量和数均分子量的测定方法如下所述。

[0288] <B-1～B-2的制造方法>

[0289] 将表1所示的二元羧酸和二元醇以表1所示的摩尔比例投入到配备有蒸馏塔的反应容器中。进而,将相对于其合计重量为1000重量ppm的四丁氧基钛投入至该反应容器中。接着,以反应体系内的温度成为265℃的方式对它们的混合物进行加热搅拌,保持该温度。酯化反应结束,水不再从反应体系内馏出后,在将反应体系内的温度保持在265℃的状态下对反应体系内进行减压,由此一边使多元醇从反应体系馏出一边进行缩合反应。

[0290] 反应体系的粘度随着反应而上升,在搅拌叶片的转矩显示为规定的转矩的时刻停止搅拌。然后,将反应体系恢复至常压,利用氮气进行加压而取出反应物,由此得到B-1～B-2。

[0291] <酸值及酸当量>

[0292] 酸末端聚酯(B)的酸值按照以下的步骤测定。

[0293] 在带支管的三角烧瓶内精确称量约0.2g酸末端聚酯(B)(X(g)),加入10mL苯甲醇,在氮气气氛下用230℃的加热器加热15分钟,由此得到溶液。将得到的溶液放冷至室温后,在该溶液中加入苯甲醇10mL、氯仿20mL和酚酞溶液数滴,得到滴定用试样。用0.02当量的KOH溶液滴定该滴定用试样(滴定量=Y(mL),KOH溶液的效价=p)。同样地进行空白测定(滴定量=Z(mL)),按照下式算出酸值。

[0294] 酸值(mgKOH/g)={(Y-Z)×0.02×56.11×p}/X

[0295] 接着,根据得到的酸值(mgKOH/g),按照下式算出酸当量。

[0296] 酸当量(g/eq)=56.11/酸值(mgKOH/g)×1000

[0297] <羟值>

[0298] 酸末端聚酯(B)的羟值按照以下的步骤测定。

[0299] 在带支管的三角烧瓶内精确称量约5g酸末端聚酯(B)(Q(g)),加入THF 50mL,完全溶解,制成“溶液1”。

[0300] 使N,N-二甲基氨基吡啶5g溶解于THF 500mL,将所得的二甲基氨基吡啶THF溶液30mL添加到“溶液1”中,制成“溶液2”。

[0301] 准备在乙酸酐22mL中加入THF 200mL而成的乙酸酐THF溶液。将该溶液10mL添加到“溶液2”中,混合20分钟后制成“溶液3”。

[0302] 将离子交换水3mL添加到“溶液3”中,混合20分钟后制成“溶液4”。

[0303] 在“溶液4”中加入50mL的THF后制成“溶液5”。

[0304] 在“溶液5”中添加0.5N-KOH甲醇溶液25mL和酚酞指示剂后制成“溶液6”。

[0305] 用0.5N-KOH甲醇溶液滴定“溶液6”,测定溶液呈现微紫色时的添加量(M(mL))。也同时确认空白测定时所需的滴定量(N(mL)),使用上述求出的酸值和0.5N-KOH甲醇溶液的效价q,按照下式算出羟值。

[0306] 羟值(mgKOH/g)=[酸值]+{(N-M)×0.5×56.11×q}/Q

[0307] <重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)>

[0308] 酸末端聚酯(B)的重均分子量和数均分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)测定。GPC的测定中使用的装置和测定条件如下所述。

[0309] 装置:GPC

[0310] 机型:HLC-8020GPC(东曹制造)

[0311] 柱:将3根TSKgelGMHXL(柱尺寸:7.8mm(ID)×30.0cm(L))串联连接(东曹制造)

[0312] 检测器:RI(东曹制造)

[0313] 洗脱液:四氢呋喃(1mL/分钟、40℃)

[0314] 样品:0.04%四氢呋喃溶液(100μ注射)

[0315] 标准曲线:标准聚苯乙烯(东曹制造)

[0316] <玻璃化转变温度(Tg)>

[0317] 酸末端聚酯(B)的玻璃化转变温度是作为使用岛津制作所(株)制差示扫描量热计DSC-60以升温速度5℃/分钟测定时的图的低温侧的基线与处于玻璃化转变温度附近的吸热曲线的切线的交点的温度而求出的。

[0318] 〔改性环氧树脂的制造和评价〕

[0319] [改性环氧树脂的制造]

[0320] {实施例1～实施例3、比较例2～比较例8}

[0321] 按照表2中记载的投料重量,将环氧化合物(A)和酸末端聚酯(B)与N,N-二甲基苄胺(相对于环氧化合物(A)的投料重量为1000ppm)放入可拆式烧瓶中,在氮气气氛下、170℃下进行6小时聚合反应,由此得到改性环氧树脂。

[0322] [改性环氧树脂的评价]

[0323] 对于得到的改性环氧树脂,利用以下的方法进行环氧当量、重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)和玻璃化转变温度的测定,将结果汇总于表2。

[0324] 需要说明的是,表2中一并记载了后述的比较例1中使用的环氧树脂A-1的环氧当量、重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、及玻璃化转变温度作为比较例1的环氧树脂。

[0325] <环氧当量>

[0326] 改性环氧树脂的环氧当量是基于JIS K 7236:2009(2009年1月20日修改)进行测定的。

[0327] <数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)>

[0328] 改性环氧树脂的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和分子量分布(Mw/Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)测定。GPC的测定中使用的装置和测定条件如下所述。

[0329] 装置:GPC

[0330] 机型:HLC-8120GPC(东曹制造)

[0331] 柱:TSKGEL HM-H+H4000+H4000+H3000+H2000(东曹制造)

[0332] 检测器:UV-8020(东曹制造)、254nm

[0333] 洗脱液:四氢呋喃(0.5mL/分钟、40℃)

[0334] 样品:1%四氢呋喃溶液(10μ注射)

[0335] 标准曲线:标准聚苯乙烯(东曹制造)

[0336] <玻璃化转变温度(Tg)>

[0337] 改性环氧树脂的玻璃化转变温度(Tg)是使用SII Nano Technology(株)制差示扫描量热计“DSC7020”,以10℃/min升温至-50℃～200℃而进行测定。外推玻璃化转变开始温度(Tig)设为将低温侧的基线向高温侧延长而得的直线与在玻璃化转变的阶梯状变化部分的曲线斜率最大的点处引出的切线的交点的温度。中间点玻璃化转变温度(Tmg)设为距离各基线的延长直线在纵轴方向上处于等距离的直线与玻璃化转变的阶梯状变化部分的曲线相交的点的温度。以本结果为基础,判断:在中间点玻璃化转变温度为45℃以上的情况下,在常温下树脂粒子彼此不熔接(粘连),贮藏稳定性优异,在Tg为55℃以上时,即使在炎热环境下也具有优异的耐粘连性。

[0338] [表2]

[0339]

表2

			实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
环氧化合物（A）	种类		A-5	A-5	A-6	A-1	A-2	A-2	A-3	A-4	A-4	A-7	A-7
	投料重量	g	40	40	70		40	40	700	450	450	70	70
酸末端聚酯（B）	种类		B-1	B-2	B-1		B-1	B-2	B-2	B-1	B-2	B-1	B-2
	投料重量	g	126	131	230		132	136	2,187	2,267	2,372	249	239
结构单元的比例	结构单元(X)	%	24	23	23		23	23	24	17	16	22	23
	结构单元(Y)	%	76	77	77		77	77	76	83	84	78	77
环氧当量		g/eq	2,898	2,681	2,991	1,993	2,802	2,579	1,392	2,759	2,656	3,209	2,161
重均分子量（Mw）		—	16,412	15,696	15,420	10,214	16,337	15,812	10,480	22,314	22,376	18,513	13,142
数均分子量（Mn）		—	4,158	3,975	3,888	3,677	4,103	3,932	2,191	5,191	5,237	4,444	3,309
分子量分布（Mw/Mn）		—	3.9	3.9	4.0	2.8	4.0	4.0	4.8	4.3	4.3	4.2	4.0
外推玻璃化转变开始温度（Tig）		℃	61	64	60	73	60	61	50	24	26	57	55
中间点玻璃化转变温度（Tmg）		℃	65	67	62	76	62	64	54	29	31	59	57

[0340] 〔涂膜的制造和评价〕

[0341] {实施例4～6、比较例9～16}

[0342] 在实施例4～6及比较例10～16中,分别使用实施例1～3及比较例2～8中制造的改性环氧树脂。

[0343] 比较例9中,使用环氧树脂A-1代替改性环氧树脂。

[0344] [涂膜的制作]

[0345] 制备表3所示的改性环氧树脂或环氧树脂的环己酮溶液(固体成分30重量%)100重量份(改性环氧树脂或环氧树脂30重量份)。在该溶液中混合1-苄基-2-甲基咪唑(三菱化学株式会社制jERCURE(注册商标)IBMI 12)0.3重量份,得到固化性树脂组合物。使用150μm的涂膜器将得到的固化性树脂组合物涂布于以下的钢板。

[0346] •钢板:对SPCC-SB(70mm×150mm×厚度0.8mm)实施PB-N144处理和丙酮脱脂而得的钢板。

[0347] 接着,将涂布的钢板在150℃加热90分钟,由此使固化性树脂组合物固化,制作涂膜。

[0348] [涂膜的评价]

[0349] 对于所制作的涂膜,利用与上述改性环氧树脂的评价同样的方法测定玻璃化转变温度。另外,对于制成的涂膜,利用以下的方法进行机械物性试验(密合性、涂膜硬度、耐杯突性、耐点冲击性和耐弯曲性)以及热物性试验(耐热水性试验),将结果汇总于表3。基于以上的评价、信息进行综合评价,记载于表3。

[0350] [机械物性试验]

[0351] 基于以下的密合性试验、涂膜硬度试验、耐杯突性试验、耐点冲击性试验和耐弯曲性试验的结果,基于以下的机械物性综合评价基准进行判定。

[0352] <密合性试验>

[0353] 对于得到的涂膜,利用JIS K5600-5-6:1999(1999年4月20日制定)的方法进行棋盘格剥离试验,按照下述基准进行评价。在评价A的情况下,判断为密合性优异。

[0354] (评价基准)

[0355] A:无涂膜异常。

[0356] B:有涂膜异常。

[0357] <涂膜硬度试验>

[0358] 对于得到的涂膜,基于JIS K5600-5-4:1999(1999年4月20日制定),使用铅笔硬度试验器(大佑机材制)进行试验,按照下述基准进行评价。在评价A的情况下,判断为涂膜硬度良好。

[0359] (评价基准)

[0360] A:用硬度F的铅笔时无损伤。

[0361] B:用硬度F的铅笔时有损伤。

[0362] <耐杯突性试验>

[0363] 对于得到的涂膜,基于JIS K5600-5-2:1999(1999年4月20日制定),使用埃里克森试验机(太佑机材公司制埃里克森试验机)评价耐杯突性,按照下述基准进行评价。如果为评价B以上,则判断为实用水平,如果为评价A,则判断为耐杯突性特别优异。

[0364] (评价基准)

[0365] A:在压入深度9mm的阶段,无涂膜异常(破裂、剥离)。

[0366] B:在压入深度5mm以上且小于9mm时,产生了涂膜异常(破裂、剥离)。

[0367] C:在压入深度小于5mm时产生了涂膜异常(破裂、剥离)。

[0368] <耐点冲击性试验>

[0369] 对于得到的涂膜,利用JIS K5600-5-3:1999(1999年4月20日制定)的方法进行重物落下试验(杜邦冲击试验)。作为中等程度的负荷实施一次试验,作为强负荷实施二次试验。一次试验:使用前端R形状为1/8英寸的冲击芯,使1kg的重物从500mm的高度落下。二次试验:使用前端R形状为1/16英寸的冲击芯,使1kg的重物从200mm的高度落下。通过目视确认试验后的涂膜状态,按照以下的基准进行评价。如果为评价B以上,则判断为实用水平,如果为评价A,则判断为耐点冲击性特别优异。

[0370] (评价基准)

[0371] A:一次试验、二次试验均未产生涂膜异常(破裂、剥离)。

[0372] B:在一次试验中未产生涂膜异常(破裂、剥离),但在二次试验中产生了涂膜异常(破裂、剥离)。

[0373] C:在一次试验中产生了涂膜异常(破裂、剥离)。

[0374] <耐弯曲性试验>

[0375] 对于得到的涂膜,用固定于操作台的台虎钳夹住涂装板的长边方向的1/3进行固定,以涂膜侧的面成为凸起折痕的方式,用1秒左右的时间弯折成90°,通过目视观察弯曲部,按照下述基准进行评价。如果为评价A,则判断为实用水平。

[0376] (评价基准)

[0377] A:未产生涂膜异常(破裂、剥离)。

[0378] B:产生了涂膜异常(破裂)。

[0379] C:产生了涂膜异常(破裂、剥离)。

[0380] <机械物性综合评价>

[0381] 基于密合性、涂膜硬度、耐杯突性、耐点冲击性及耐弯曲性的评价进行机械物性综合评价。如果为B评价以上,则判断为实用水平。

[0382] (评价基准)

[0383] A:全部为A评价。

[0384] B:包含B评价。

[0385] C:包含C评价。

[0386] [热物性试验]

[0387] <耐热水性试验>

[0388] 对于实施耐弯曲性试验而弯折至90°的涂装板,在98℃以上的热水中浸渍5小时后,进行水洗、缓慢冷却,然后通过目视确认涂膜的状态、弯曲部,按照以下的基准进行评价。如果为评价A,则判断为实用水平。

[0389] (评价基准)

[0390] A:涂膜面、弯曲部均无异常。

[0391] B:涂膜面无异常,但弯曲部生锈了。

[0392] C:涂膜面整体产生了气泡。

[0393] [综合评价]

[0394] 基于机械物性综合评价和耐热水性试验评价进行综合评价。如果为B评价以上,则判断为实用水平,如果为A评价以上,则判断为特别优异的水平。

[0395] (评价基准)

[0396] A:机械物性综合评价和耐热水性试验评价两者均为A评价。

[0397] B:机械物性综合评价和耐热水性试验评价中的一者为A评价。

[0398] C:机械物性综合评价和耐热水性试验评价中的一者为C评价。

[0399] D:机械物性综合评价和耐热水性试验评价两者为C评价。

[0400] [表3]

[0401]

表3

			实施例4	实施例1	实施例5	实施例2	实施例6	实施例3	比较例9	比较例1	比较例10	比较例2	比较例11	比较例3	比较例12	比较例4	比较例13	比较例5	比较例14	比较例6	比较例15	比较例7	比较例16	比较例8
固化性树脂组合物	改性环氧树脂或环氧树脂																							
涂膜评价	机械特性	密合性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		涂膜硬度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		耐杯突性	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C	B	A	A	A	A	A	A	A	A
		耐点冲击强度	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	A	B	C	C
		耐弯曲性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A
		机械物性综合评价	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C	C	C	C	C	B	B	C	C
	热物性	耐热水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C	C	D	A	B	A	A
	综合评价		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C	D	D	D	D	B	B	C	C

[0402] [评价结果]

[0403] 由本实施例和比较例可知,包含源自环氧化合物的结构单元(X)和源自酸末端聚酯的结构单元(Y)且重均分子量和环氧当量为特定范围内的改性环氧树脂、并且结构单元(X)为特定范围内的改性环氧树脂表现出优异的涂膜性能。