(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3545953号
(P3545953)
(45)発行日　平成16年7月21日(2004.7.21)　(24)登録日　平成16年4月16日(2004.4.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08G 59/50　C08G 59/50
C09D 163/00　C09D 163/00

請求項の数 9　(全 24 頁)

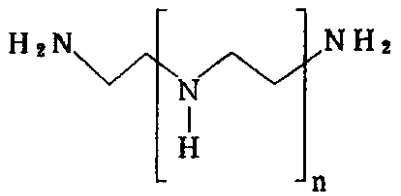
(21)出願番号　特願平10-327780
(22)出願日　平成10年11月18日(1998.11.18)
(65)公開番号　特開平11-228672
(43)公開日　平成11年8月24日(1999.8.24)
審査請求日　平成12年12月25日(2000.12.25)
(31)優先権主張番号　974284
(32)優先日　平成9年11月19日(1997.11.19)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　591035368
エア　プロダクツ　アンド　ケミカルズ　インコーポレイテッド
ＡＩＲ　ＰＲＯＤＵＣＴＳ　ＡＮＤ　ＣＨＥＭＩＣＡＬＳ　ＩＮＣＯＲＰＯＲＡＴＥＤ
アメリカ合衆国　ペンシルヴェニア　アレンタウン　ハミルトン　ブールヴァード　７２０１
(74)代理人　100091731
弁理士　高木　千嘉
(74)代理人　100080355
弁理士　西村　公佑

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエチレンアミンとピペラジン誘導体との混合物をベースとするポリアミドキュアリング剤

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
(ａ)　モノ脂肪酸、
(ｂ)　二量体酸を主成分とする重合された脂肪酸、
(ｃ)　次式の構造を有するポリエチレンアミン
【化１】



（式中、ｎは１～６の範囲の整数である）
、および
(ｄ)　ピペラジンまたはＮ－アミノ－（C_2～C_6）－アルキルピペラジンであるピペラジン含有ポリアミン
からなる混合物を、
(１)　モノ脂肪酸当量／二量体酸を主成分とする重合された脂肪酸の当量が０．００１：１～１：１、
(２)　ピペラジン含有ポリアミンのモル数／ポリエチレンアミンのモル数が０．１：１～

１：１、および
(３) ポリアミンの合計モル数／酸の合計当量が０．６：１～１．２：１
の比率で反応させた反応生成物を含有するエポキシ硬化剤組成物。
【請求項２】
混合物を、
(１) モノ脂肪酸当量／二量体酸を主成分とする重合された脂肪酸当量が０．０５：１～０．３５：１、
(２) ピペラジン含有ポリアミンのモル数／ポリエチレンアミンのモル数が０．３：１～０．８：１、および
(３) ポリアミンの合計モル数／酸の合計当量が０．９：１～１．１５：１の比率を提供するのに十分な量
の比率で反応させる請求項１記載のエポキシ硬化剤組成物。
【請求項３】
モノ脂肪酸がトール油脂肪酸および／または大豆脂肪酸である請求項
１または２記載のエポキシ硬化剤組成物。
【請求項４】
ポリエチレンアミンがトリエチレンテトラミンおよび／またはテトラエチレンペンタミンである請求項１または２記載のエポキシ硬化剤組成物。
【請求項５】
ピペラジンを含むポリアミンがピペラジンおよび／またはアミノエチルピペラジンである請求項１または２記載のエポキシ硬化剤組成物。
【請求項６】
モノ脂肪酸がトール油脂肪酸および／または大豆脂肪酸であり、ポリエチレンアミンがトリエチレンテトラミンおよび／またはテトラエチレンペンタミンであり、そしてピペラジンを含むポリアミンがピペラジンおよび／またはアミノエチルピペラジンである請求項１または２記載のエポキシ硬化剤組成物。
【請求項７】
ポリエチレンアミンがトリエチレンテトラミンであり、そしてピペラジンを含むポリアミンがアミノエチルピペラジンである請求項１または２記載のエポキシ硬化剤組成物。
【請求項８】
二量体酸を主成分とする重合された脂肪酸の当量あたりのモノ脂肪酸の当量が０．１５～０．２５：１であるものを反応させる請求項１、２、６または７記載のエポキシ硬化剤組成物。
【請求項９】
ポリエポキシド樹脂と請求項１または２に記載のエポキシ硬化剤組成物とを含む保護用または装飾用の塗料組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の分野】
本発明は塗料（ｃｏａｔｉｎｇ）および関連する製品の製造に有用なエポキシ樹脂のためのポリアミドキュアリング剤に関する。
【０００２】
【発明の背景】
エポキシ樹脂をベースとする塗料は重要な工業製品である。これらの製品の多くは橋、船舶、工業用タンクなどのような大型の金属またはコンクリートの構造物であって、塗料の施用が周囲条件下で実施されるものを保護しそして装飾するために使用される。この種のエポキシ塗料は耐蝕性、耐水性、耐摩耗性、耐溶媒性およびその他の好ましい塗料特性の優れた組み合わせを与えることが証明されており、しかも費用効果が優れている。
周囲条件で施用するように企画されたほとんどのエポキシ樹脂塗料には、単独のキュアリング剤またはある場合には別なキュアリング剤と組み合わされたキュアリング剤として多

官能性アミンが使用される。商業的には、脂肪族アミン、アミドアミン、アミン付加物、マンニッヒ塩基およびポリアミドを含めていくつかの種類のアミンキュアリング剤が使用される。これらはロンドンのＢｌａｃｋｉｅ Ａｃａｄｅｍｉｃ ａｎｄ Ｐｒｏｆｅｓｓｉｏｎａｌ，１９９３年刊、Ｂ．Ｅｌｌｉｓ編のＣｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ｏｆＥｐｏｘｙ Ｒｅｓｉｎｓの３７～７１ページのＷ．Ｒ．Ａｓｈｃｒｏｆｔ著、Ｃｕｒｉｎｇ Ａｇｅｎｔｓ ｆｏｒ Ｅｐｏｘｙ Ｒｅｓｉｎｓ中に一層詳細に記載されている。

【０００３】

これらのキュアリング剤のうちポリアミドが、塗料を処方するための特に重要な種類のキュアリング剤である。ポリアミドには二量体酸を主成分とする重合された脂肪酸（ポリマー脂肪酸ともいう）とポリエチレンアミンとの反応生成物が含まれ、そして通常ただし任意に単量単脂肪酸との反応生成物が含まれる。ポリマー脂肪酸はある種の単量単脂肪酸、通常トール油脂肪酸（ＴＯＦＡ）のオリゴマー化によって製造されるが、時には他の植物性の酸でおきかえられる。商業的な製品は一般にほとんど（＞７０％）二量体脂肪酸種からなり、残りはほとんどが三量体およびより高級なオリゴマーおよび少量の（一般に５％より少ない）単量体脂肪酸からなる。ポリアミドの製造にはジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）、テトラエチレンペンタミン（ＴＥＰＡ）またはペンタエチレンヘキサミン（ＰＥＨＡ）のような任意のより高級なポリエチレンアミンが使用できるが、実際の商業的実施で最も普通に使用されるポリエチレンアミンはＴＥＴＡである。

【０００４】

ポリアミドはおそらく出発物質の脂肪的性質によって与えられる疎水性によって耐水性と耐食性との優れた組み合わせを有する塗料を処方することができるので使用される。ポリアミドは優れた可撓性、妥当な硬化速度（乾燥時間）を与え、また他の種類の硬化剤に比較して、浸出して表面の外観の問題（工業的には浸出物、かぶり、およびブルームとして知られる）を惹起する傾向が少ない。さらに、脂肪酸およびポリマー脂肪酸の価格が比較的安いため、ポリアミドは費用対効果が最良の入手可能なキュアリング剤に属する。

以上にもかかわらず、ポリアミドキュアリング剤の特性には、改良によって利益の得られるものがいくつかある。

【０００５】

環境規制の結果としてそしてまた塗料中の溶媒レベルを下げる必要が塗料製造者およびその顧客によって認識されてきたので、塗料中で使用されるバインダーの粘度を下げる必要があり、そしてエポキシをベースとする塗料も例外ではない。ポリアミドキュアリング剤はしばらくの間粘度の異なるいくつかの等級で供給されていた。従って、ある製造者（Ａｉｒ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ ａｎｄ Ｃｈｍｉｃａｌｓ，Ｉｎｃ．）は、室温で３３０，０００ｃＰ（Ａｎｃａｍｉｄｅ（Ｒ） ２２０）、４０，０００ｃＰ（Ａｎｃａｍｉｄｅ ２６０Ａ）および１１，０００ｃＰ（Ａｎｃａｍｉｄｅ ３５０Ａ）の粘度を有するポリアミドキュアリング剤を提供している。しかしながらこれらの製品ではキュアリング剤の粘度が近いので、アミン水素当量（ＡＨＥＷ）もまた低下する。上記したポリアミドの場合、ＡＨＥＷはそれぞれ１８５、１２０および１００である。

【０００６】

エポキシ樹脂もまた多くの粘度で利用できる。最も普通に使用されるエポキシ樹脂はビスフェノールＡのジグリシジルエーテル（ＤＧＥＢＡ）を基礎とするもの、および追加のビスフェノール－ＡによるＤＧＥＢＡの延長によって製造される分子量のより大きなオリゴマーである。このようなエポキシ樹脂は一般に二官能性であるか、官能性が２より僅かに近く、そしてエポキシ当量（ＥＥＷ）によって特徴づけられる。従って当量が１８０である、ビスフェノール－Ａから誘導されるエポキシ樹脂は約８，５００ｃＰの粘度を有する。ＥＥＷを１９０へと僅かに増大すると、粘度が約１２，０００ｃＰに増加する。約３００の当量では、エポキシ樹脂はかなりの速度で半固体へと部分的に結晶化し、また当量が約４００より大きいと、エポキシ樹脂は固体であり、従ってこれの粘度は室温で測定でき

ない。しかしながらＥＥＷが４５０～５００の範囲にあるエポキシ樹脂の溶媒をカットした試料を固形分１００％まで外挿すると、粘度は室温で少なくとも数百万ｃＰである。

【０００７】

塗料の処方には当量が４５０～５００であるエポキシ樹脂（「１型」樹脂として商業的に知られるもの）のような分子量の大きいエポキシ樹脂を使用するのがしばしば有利である。高分子量の樹脂は塗料の指触乾燥状態となるまでの時間を劇的に短縮する。さらに分子量の大きいエポキシ樹脂は分子量の小さいエポキシ樹脂よりも可撓性および衝撃抵抗がより大きい塗料を生み出す。残念ながら、分子量のより大きいエポキシ樹脂は粘度が高いので、好適な施用粘度を得るために高レベルの溶媒の使用を必要とする。

塗料処方物中に必要な溶媒の量を減少する方法の一つは粘度の低い硬化剤を使用することである。しかしながら上記に示したように、粘度のより低いポリアミドキュアリング剤もより小さい当量を有する。普通エポキシ樹脂はアミン水素あたり約１：１のエポキシ基という化学量論量で硬化剤と混合される。この比率では、引張強度、架橋密度、耐溶媒性などのようなフィルムの特性のほとんどが最適になる傾向がある。粘度が数百万ｃＰである（固形物基準で）５００ＥＥＷのエポキシ樹脂５００部をベースとする１：１の化学量論的処方物、および上記した市販のポリアミドキュアリング剤について考察しよう。Ａｎｃａｍｉｄｅ　２２０キュアリング剤を含む処方物は粘度が３３０，０００ｃＰの硬化剤を１８５部含有する。Ａｎｃａｍｉｄｅ　２２０キュアリング剤は粘度を中間的なあるレベルまで減少する。Ａｎｃａｍｉｄｅ　３５０Ａキュアリング剤を含む処方物では、キュアリング剤は１１，０００ｃｐの粘度しか有さず、エポキシ樹脂を希釈するのに１００部しか使用されない。実際にはこれらの処方物の最終的粘度は劇的には異ならず、従って塗料中に必要な溶媒の量の減少はほんの少しである。現在技術のポリアミドに比べて当量がより大きい、低粘度のポリアミドキュアリング剤に対する要求があることは明らかである。

【０００８】

多くの場合、溶媒の使用に対する制限のため、使用されるキュアリング剤の粘度とは無関係に分子量がより大きい好ましいエポキシ樹脂の代わりに分子量の小さいエポキシ樹脂を使用することが必要である。上述したようにこれによって塗料が指触乾燥状態となるまでの時間が延びる。従ってエポキシ塗料、特に液状エポキシ樹脂をベースとする塗料が指触乾燥状態となるまでの時間を短縮するキュアリング剤が必要である。

【０００９】

前述したようにキュアリング剤はキュアリングに際して塗料の表面に昇ってくる傾向がある。このため塗料の表面上に油ぎった膜が残る可能性があり、これが外観を損ないまたエポキシが下塗剤または中間コートであるならば、コート間の接着の喪失を生むかも知れない。高い湿度のような悪い施用条件の下では、表面のアミン濃度のため表面上に白味を帯びた沈澱を生ずる処方物が生成するおそれがある。この沈澱はおそらく重炭酸塩および（または）カルバミン酸塩であり、これらは工業的にはかぶりとして知られる問題である。ポリアミドはある種のキュアリング剤、この点では特にアミドアミンおよび変性されていないポリエチレンアミンより良好であるが、なお完全なものからは程遠い。加えて現在技術のポリアミドは粘度が高いので、粘度がより低いポリアミドと比べてより少ない浸出物およびかぶりを示す傾向がある。処方物のエポキシ成分とアミン成分とを混合した後にある時間、一般に０．５～１時間またはそれ以上待つことにより、浸出物およびかぶりを減少あるいは除去することさえできることが判っている。これは誘導時間として知られる。

【００１０】

しかしながら、エポキシ塗料処方物中の溶媒のレベルおよびエポキシの分子量が低下するにつれ、可使時間もまた短くなることが知られている。可使時間とは処方物のアミン成分とエポキシ成分とを混合した後に許容される、施用を可能とするのに十分に粘度が低い時間である。可使時間の減少は単純な化学動力学の結果である。すなわち、溶媒含有率および当量の双方の減少の結果、官能基の濃度が増大し、従って反応速度が増大し、その結果、粘度が増大する。このため、誘導時間を短縮あるいは零にすることができるように、浸出物およびかぶりの減少したキュアリング剤が必要である。

金属物質を良好に保護するために、塗料は特に、Ｃｌｅｖｅｌａｎｄ凝縮湿度試験のような湿潤した条件の下で、基材への良好な接着を維持することが必要である。エポキシ塗料は一般に良好な接着性を有するが、特に、冷間圧延鋼（ＣＲＳ）のような劣った基材上で改善された接着性をなお必要とする。

【００１１】

最後に、耐食性がより大きく、使用寿命のより長い塗料となるエポキシ塗料組成物を与えることのできるキュアリング剤が必要である。

ＵＳ　２，４５０，９４０およびＵＳ　２，７０５，２２３はともに、二量体化されたまたは重合された脂肪酸をエチレンジアミン（ＥＤＡ）およびＤＥＴＡのようなポリエチレンアミンと縮合することにより、エポキシ樹脂をキュアリングするのに有用なポリアミド樹脂の製造について述べている。

ＵＳ　５，０２１，４８２は、重合された脂肪酸と、ポリアルキレンポリアミンおよびＮ－アミノアルキルピペラジン、望ましくはＮ－アミノエチルピペラジン（ＡＥＰ）からなるアミンの混合物とからポリアミドを製造することを述べている。このポリアミドはＰＶＣプラスチゾルのための接着促進剤として利用される。このような接着促進剤中のアミン含有率が高いためにこのようなプラスチゾルに施される表面コート中で使用される酸触媒が破壊されるので、この発明はアミン価が約２２５より小さいポリアミドの製造に向いている。このように低いアミン価を得るために利用されるアミンの重量百分率は３０％より少なく、望ましくは２５％より少ない。ＵＳ　５，０２１，４８２で製造される単味のポリアミドの粘度は報告されていないが、実施例１の製品の粘度は、組成物中の重合された脂肪酸２９５ｇあたり１モルの水が失われると仮定して算出された固形分が唯の５０％である場合、２５℃で８，８８０ｃＰである。従ってこれらの製品は粘度が極めて大きく、環境規制による要求のため、最終的塗料処方物中に限定的な量の溶媒しか利用できない現今の塗料への応用では価値がほとんどない。

【００１２】

ＣＳ　２６６５１９には、カルボン酸（平均分子量１４５～６５０）を、２０～９０％の脂肪族ポリアミン$H_2N(CH_2CH_2NHCH_2CH_2)_{1-4}NH_2$と１０～８０％の複素環ポリアミン$H_2N(CH_2CH_2NH)_{0-4}CH_2CH_2Z(CH_2CH_2N)_{0-4}H$とからなるポリアミンと縮合することにより製造される極めて広い範囲のポリアミド樹脂が開示されている。

【００１３】

【発明の概要】

ピペラジンおよびＮ－アミノアルキルピペラジンからなる群から選択され、１モルあたり２または３個のＮ－Ｈ官能基を有する、ピペラジン環を含むポリアミンを、脂肪酸、二量体酸を主成分とする重合された脂肪酸、およびポリエチレンアミンからなるポリアミド組成物中に特定の範囲内の量を含ませることにより、粘度が現在技術のポリアミドと比肩しうるものでありながら、アミン水素当量（ＡＨＥＷ）がこれより大きいポリアミドキュアリング剤がつくられる。さらに、これらのポリアミドをエポキシ塗料処方物に含めると、現在技術のポリアミドと比べてより低い溶媒含有率、より迅速な乾燥速度、改善された湿潤時接着性、より少ない浸出物およびより良い耐食性を有する塗料が得られる。

【００１４】

【発明の詳述】

本発明は、脂肪酸が０～約４単位の不飽和を含むC_{12}～C_{22}モノカルボン酸から主としてなるものである。通常、このような脂肪酸は天然産品のトリグリセリドから誘導される混合物である。ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびその他の酸のような純粋な脂肪酸またはその混合物も、これらの脂肪酸のいずれかの種々のエステル、特にC_1～C_4エステルおよびグリセロールと脂肪酸とのトリグリセリドエステルが使用可能なように、使用されてよい。やはり有用なのは単量体酸としても知られるイソステアリン酸である。単量体酸はポリマー脂肪酸の製造から得られる主としてC_{18}のモノ脂肪酸画分である。好ましい脂肪酸はトール油脂肪酸および大豆脂肪酸である。最も

好ましい脂肪酸はトール油脂肪酸である。

【００１５】

「二量体化された」または「二量体」または「重合された」脂肪酸は、一般に不飽和脂肪酸から得られる重合された酸（ポリマー脂肪酸）をいう。これはニューヨークのWileyにより1993年刊のＪ．Ｉ．Kroschwitz編、 Kirk-Othemer Encyclopedia of Chemical Technology．第４版、第８巻、223～237ページ所載のT．E．Breuerの「Dimer Acids」中に一層詳しく述べられている。これは圧力下で脂肪酸を重合し、次いで未反応のモノ脂肪酸のほとんどを蒸溜により除去することにより製造される。最終的なポリマー脂肪酸生成物はいくらかのモノ脂肪酸、大部分の二量体酸および三量体酸およびより高重合の酸から通常なる。ポリマー脂肪酸生成物は種々の制御されたレベルのモノ脂肪酸とともに製造されることができる。ポリマー脂肪酸の三量体酸および高重合の酸との比率は処理条件および不飽和酸供給原料に従って変化しうる。ポリマー脂肪酸は例えば不飽和度が低下しまた生成物の色がうすくなる水素化によりさらに処理されてよい。本発明の目的にとって好適なのは、モノ酸の含有率が０～約２６wt％の範囲、二量体の含有率が約３０～９７wt％の範囲そして三量体およびより高重合の重合体の含有率が約３～７０wt％の範囲であるポリマー脂肪酸である。しかしながら、三量体酸の量が増加するにつれ、最終製品の粘度を所望なものに保つためにポリアミンの量および／またはモノ脂肪酸の量を増加することが必要であるがこれは、三量体酸およびより高重合の脂肪酸は、当業者によって理解されるように、一層の分枝を生みまた製品の分子量の増加をもたらすであろう。ポリマー脂肪酸のエステル、特にC_1～C_4アルキルエステルもまた本発明で使用できる。

【００１６】

好ましいポリマー脂肪酸は例えば不飽和脂肪酸、オレイン酸およびリノール酸ならびにＴＯＦＡ、大豆脂肪酸、菜種油脂肪酸などから得られるその他のものから、二量体酸の範囲が７５～９０％であるようにつくられる組成物であり、また最も好ましいのはEmpol 1018およびEmpol 1019ポリマー脂肪酸（Henkel Corp.）、Sylvadym T-18ポリマー脂肪酸（Arizona Chem.）およびUnidyme 18ポリマー脂肪酸（Union Camp）である。

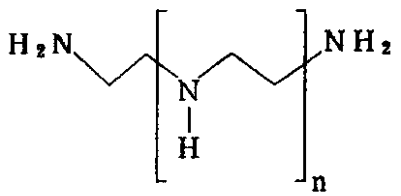
反応混合物中のモノ脂肪酸とポリマー脂肪酸との当量比は約０．００１：１～約１：１、好ましくは０．０５：１～０．３５：１そして最も好ましくは０．１５：１～０．２５：１の範囲で変化してよい。酸の当量は技術上周知なようにアルコール性ハイドロオキサイドによる滴定によって得ることができる。

モノ脂肪酸は反応混合物の別個に添加されてよい必要成分であるがポリマー脂肪酸成分はその製造の結果として出発モノ脂肪酸をいくらか含む蓋然性が最も高いので、必要とするモノ脂肪酸成分はポリマー脂肪酸成分中に存在してよい。加えてポリマー脂肪酸は必要とする当量のモノ脂肪酸を供与するように処理されてよく、あるいは場合によっては追補的なモノ脂肪酸が添加されてよい。

【００１７】

本発明のポリエチレンアミンは構造

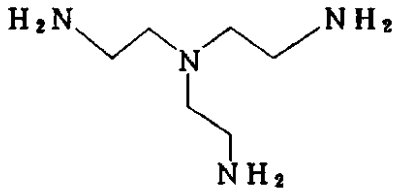
【化２】



（式中、ｎは１～約６の範囲の整数である）

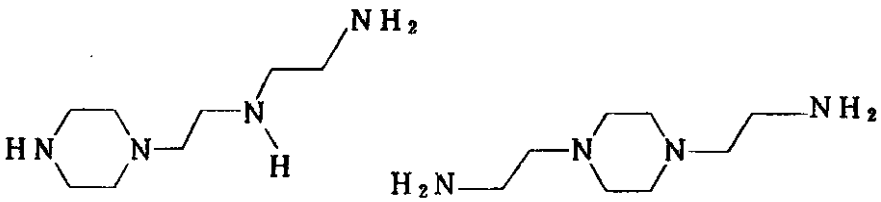
を有するものである。ｎが２またはそれ以上である市販のポリエチレンアミンは純粋な生成物でなく、分枝同族体および環状同族体もかなりの部分含む混合物であることは当業者によって理解されよう。ここで同族体とは同数の複素原子、この場合は窒素を含む化学種をいう。従ってＴＥＴＡは上記したｎ＝２の線状構造のみならず分枝した異性体

【化３】



および以下の二つの環状同族体

【化４】



も含む。

【００１８】

ポリエチレンアミンの混合物もまた使用できる。ポリエチレンアミンの例にはＤＥＴＡ、ＴＥＴＡ、ＴＥＰＡ、ＰＥＨＡおよび高級なポリエチレンアミンがある。好ましいポリエチレンアミンはＴＥＴＡおよびＴＥＰＡである

１モルあたり２または３個のＮ－Ｈ官能基を有するピペラジン環を有するポリアミンはピペラジンおよびアルキル鎖が$Ｃ_2$～$Ｃ_6$アルキル鎖であるＮ－アミノアルキルピペラジンからなる群から選ばれる。ピペラジン環を有する好ましいポリアミンはピペラジンおよびＡＥＰである。ＡＥＰカルボン酸との縮合は第１級アミンに対して優先的に生起し、エポキシ樹脂との反応のための活性水素が１個だけ残ることが判っている。ピペラジンがその一端のみでカルボン酸と反応するならば、同様にピペラジンはエポキシ樹脂との反応のための活性水素を１個だけ残す。このようにして、最終的なポリアミドの当量は増大し、高粘度のエポキシ樹脂と処方される時に、粘度の低下という好ましい結果が生まれる。

【００１９】

ピペラジン環を有するポリアミンとポリエチレンアミンとのモル比は本発明の実施にとってやはり決定的である。上述から明らかになるようにこの比は最終生成物のＡＨＥＷに顕著な影響を与える。結露を導く湿分への曝露後での冷間圧延鋼（ＣＲＳ）への接着性はピペラジン環を有するポリアミンをポリアミド組成物に含有させることにより改善される。ピペラジン環を有するポリアミンとポリエチレンアミンとのモル比は約０．１：１～約１：１、好ましくは０．３：１～０．８：１の範囲であってよい。

ポリアミン（ピペラジン環を有するポリアミンを含めて）の全モル数と酸の当量との比は得られるポリアミドの特性を決定する際の決定的なパラメーターである。このパラメーターは生成するポリアミドの分子量従って粘度に対して顕著な影響を及ぼす。実際、酸に対してアミンが過剰でないなら、全体の組成物はゲルでありうる。さらにこの比は最終生成物のＡＨＥＷにも影響を与え、また縮合反応の完了後に存在する未反応のポリアミンの量に影響を与える。ポリアミンのモル数と酸の当量との好適な比は約０．６：１～約１．２：１、好ましくは０．９：１～１．１５：１の範囲である。

【００２０】

所望により組成物は場合によっては追加的なポリエチレンアミンまたは他のポリアミンを含有させることにより変性させることができる。例にはメタ－キシレンジアミン、ジアミノシクロヘキサンの種々の異性体、イソホロンジアミン、３，３′－ジメチル－４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、２，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、ＵＳ　５，２８０，０９１に記載のメチレン架橋ポリ（シクロヘキシル芳香族）アミン（ＭＢＰＣＡＡ）の混合物、１，２－プロピレンジアミン、１，３－プロピレンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，５－ペンタンジ

アミン、１，３－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサンジアミン、３，３，５－トリメチル－１，６－ヘキサン－ジアミン、３，５，５－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミン、２－メチル－１，５－ペンタンジアミン、ビス－（３－アミノ－プロピル）アミン、Ｎ，Ｎ′－ビス－（３－アミノプロピル）－１，２－エタンジアミン、Ｎ－（３－アミノプロピル）－１，２－エタンジアミン、１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノシクロ－ヘキサン、ポリ（アルキレンオキサイド）ジアミンおよびポリ（アルキレンオキサイド）トリアミン（例えばＪｅｆｆａｍｉｎｅ Ｄ－２３０、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ Ｄ－４００、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ Ｄ－２０００、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ Ｄ－４０００、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ Ｔ－４０３、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ ＥＤＲ－１４８、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ ＥＤＲ－１９２、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ Ｃ－３４６、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ ＥＤ－６００、Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ ＥＤ－９００およびＪｅｆｆａｍｉｎｅ ＥＤ－２００１の各ポリアミン）がある。組成物は縮合反応の完了後、これらのポリアミンをポリアミドに添加することにより変性することができる。

【００２１】

本発明ポリアミドは当技術分野で知られた任意の方法によって製造することができる。通常、アミンおよび酸はほぼ室温～約１００℃の範囲の温度で混合する。次いで反応混合物から水が凝縮するので温度を上昇させるために加熱を行う。規定量の水が除去されて、所望のイミダゾリンおよびアミドの含量を有する生成物が得られるまで通常加熱を継続する。場合により、混合物からの水の除去を助ける過程の特に最終段階で真空を使用することができる。真空条件下で特に問題となりうる発泡を減少させるために、少量の消泡剤をポリアミド組成物に添加することができる。好適な消泡剤には、コポリマー組成物、種々のポリシクロキサンコポリマーなどの一部として、２－エチルヘキシルアクリレートを含む種々のアクリルコポリマーがある。

【００２２】

本発明のポリアミド組成物を製造する別な方法は、上述したポリアミド組成物には必要な成分を使用して１種以上の生成物を別々に生成し、次いでこのように別々に製造した生成物をできればいくつかの成分と一緒に混合して、モノ脂肪酸と二量体酸を主成分とする脂肪酸との当量比、ピペラジン環を有するポリアミンとポリエチレンアミンとのモル比、ポリアミンの全モル数と酸との当量との比について上に示した基準に合うような最終混合物を生成することである。

例えば、個々の様々な成分を反応させることにより以下の反応生成物を形成することができた。

・　ポリエチレンアミンおよび二量体酸を主成分とする脂肪酸、
・　ピペラジン含有ポリアミンおよび二量体酸を主成分とする脂肪酸、
・　ピペラジン含有ポリアミンおよびモノ－脂肪族酸、
・　ポリエチレンアミンとモノ－脂肪族酸、
・　ポリエチレンアミン、ピペラジン含有ポリアミンおよび二量体酸を主成分とする脂肪酸、
・　ポリエチレンアミン、ピペラジン含有ポリアミンおよびモノ－脂肪族酸、
・　ポリエチレンアミン、ピペラジン含有ポリアミン、二量体酸を主成分とする脂肪酸およびモノ－脂肪族酸、
・　ポリエチレンアミン、二量体酸を主成分とする脂肪酸およびモノ－脂肪族酸ならびに
・　ピペラジン含有ポリアミン、二量体酸を主成分とする脂肪酸およびモノ－脂肪族酸。

【００２３】

これらの反応生成物を次いで１種以上の個々の成分を添加するかあるいは添加しないで、ある範囲内で配合して、本発明の範囲に属する組成物を生成することができた。上記した本発明のポリアミドの製造方法は、さらに配合される上に列挙した反応生成物をつくるのにも使用することができる。

本発明の保護用および（または）装飾用の塗料組成物を製造するために、ポリアミド硬化

剤を１分子あたり１，２－エポキシ基を１個より多く有するポリエポキシ化合物であるエポキシ樹脂と混合する。このようなエポキシドはエポキシ塗料技術では周知であり、またＣ．Ａ．Ｍａｙ編のＥｐｏｘｙ Ｒｅｓｉｎｓ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（Ｍａｒｃｅｌ Ｄｅｋｋｅｒ，（１９８８））のＹ．Ｔａｎａｋａの「Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ａｎｄ Ｃｈａｒａｃｔｅｒｉｓｔｉｃｓ ｏｆ Ｅｐｏｘｉｄｅｓ」に記載されている。例としては、ＵＳ ５，５９９，８５５の５／６～６／２０欄に開示されているエポキシドがある。好ましいポリエポキシ化合物はビスフェノール－Ａのジグリシジルエーテル、ビフェノール－Ａの延長されたジグリシジルエーテル、ビフェノール－Ｆのジグリシジルエーテルおよびエポキシノボラック樹脂である。

【００２４】

１以上の官能性のエポキシ樹脂を含む、本発明のポリアミドの一定の処方物の粘度を低下させるために、エポキシ樹脂は一部の１官能性エポキシドによって変化されてよい。このようにして粘度が一層低下され、これにより、例えば、処方物中の顔料の水準を増加させる一方さらに施用性を容易にし、あるいはより大きい分子量のエポキシ樹脂の使用が可能になるので場合によっては有利であろう。有用なモノエポキシドの例には、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドそして、フェノール、クレゾール、第三－ブチルフェノールおよびその他のアルキルフェノール、ブタノール、２－エチルヘキサノールおよびC_8～C_{14}アルコールなどの各グリシジルエーテルがある。

【００２５】

本発明のポリアミドはエポキシ基とアミン水素の化学量論比が約１．５：１～約１：１．５の範囲であるエポキシ樹脂によって通常処方される一層好ましいのは１．２：１～１：１．２の範囲であり、最も好ましいのは１．１：１～１：１．１の範囲である。

アミン水素の適当な部分を以下に記載するような２官能性または１官能性のエポキシ樹脂と反応させることにより本発明のポリアミドを変性することもできる。これは当業者にとって周知の常套手段であり、また一般付加物化と称される。２官能性および１官能性のエポキシ樹脂との付加物化により、ポリアミドとエポキシ樹脂との相溶性を改善することにより前述したようなかぶり、カーボネーションおよび浸出のような問題を減少させ、そして可使時間を延長することができる。他方、このような変性は特に２官能性エポキシ樹脂の場合、粘度を増大させる傾向があり、またある場合には、キュアリングの速度も減少させる。付加物化にとって特に有用なエポキシ樹脂には、ビスフェノール－Ａのジグリシジルエーテル、ビスフェノール－Ａの延長されたジグリシジルエーテル、ビスフェノール－Ｆのジグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイドそしてフェノール、クレゾール、第三－ブチルフェノールおよびその他のアルキルフェノール、ブタノール、２－エチルヘキサノールおよびC_8～C_{14}アルコールなどの各グリシジルエーテルがある。

【００２６】

いくつかの場合には、本発明のポリアミドをベースとする処方物中にエポキシ－アミンキュアリング反応のためのいわゆる促進剤を含ませるのが有利であろう。このような促進剤はニューヨークのＭｃＧｒａｗ－ＨＩＬＬ、１９６７刊のＨ．ＬｅｅおよびＫ．Ｎｅｖｉｌｌｅ著、Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｅｐｏｘｙ Ｒｅｓｉｎｓ中に記載されている。適当な促進剤には種々の有機酸、アルコール、フェノール、第三級アミン、ヒドロキシルアミンなどが包含される。特に有用な促進剤にはベンジルアルコール、フェノール、アルキル置換フェノール、例えばノニルフェノール、オクチルフェノール、ｔ－ブチルフェノール、クレゾールなど、ビスフェノール－Ａ、サリチル酸、ジメチルアミノメチルフェノール、ビス（ジメチルアミノメチル）フェノールおよびトリス（ジメチルアミノメチル）フェノールが包含される。通常、このような促進剤はバインダーの全重量に基き１０％またはそれ以下の水準、そして一層普通には５％より近い水準で使用される。

【００２７】

いくつかの場合、本発明のポリアミドをベースとする処方物にエポキシ－アミン網状構造

のための可塑剤を含ませるのが有利であろう。これは、こういった可塑剤が存在しないと耐溶媒性および耐化学薬品性および引張り強度のようないくつかの要求に合格するのに必要な反応度に到達する以前に、組成物のガラス転移温度、Ｔｇが周囲温度を著しく越える場合に特に有用である。このような可塑剤は技術上熟達する者にとって周知であり、またニューヨークのＷｉｌｅｙ、１９９６年刊のＪ．　Ｉ．　Ｋｒｏｓｃｈｗｉｔｚ編著、Ｋｉｒｋ－Ｏｔｈｍｅｒ　Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｃｈｍｉｃａｌ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、第４版の第１９巻、２５８～２９０ページのＤ．　Ｆ．　ＣａｄｏｇｅｎおよびＣ．　Ｊ．　Ｈｏｗｉｃｋ著の「Ｐｌａｓｔｉｃｉｚｅｒｓ」に一層詳細に記載されている。特に有用な可塑剤にはベンジルアルコール、ノニルフェノールおよびフタール酸の種々のエステルが包含される。このエステル可塑剤は、アミンキュアリング剤との反応を最少にするために、エポキシ樹脂と同一の包装物中に通常含められるであろう。

【００２８】

本発明のポリアミドとエポキシ樹脂とから調製される保護用または装飾用の塗料は、溶媒、充填剤、顔料、顔料分散剤、レオロジー調整剤、チクソトロープ、流動および平坦化助剤、消泡剤を含めて、塗料処方物の技術に熟達する者にとって周知の広汎な種類の成分とともに処方されることができる。溶媒混合物は、系についての最良の蒸発速度プロフィールを得しかもバインダー成分の溶解度を維持するようにしばしば選ばれるであろう。適当な溶媒には、芳香族化合物、脂肪族化合物、エステル、ケトン、エーテル、アルコール、グリコール、グリコールエーテルなどが包含される。処方物で特に有用なのは、乾燥速度をほとんどまたは全く犠牲せずに可使時間を改善するのに使用できるある水準のケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、ジアセトンアルコールなどである。エステル溶媒が処方物に含められる場合、溶媒のアミンキュアリング剤との反応を最少にするために、エポキシ樹脂を含む包装物中に溶媒を処方することが通常必要である。

【００２９】

本発明の塗料は噴霧、ブラシ、ローラー、ペイントミットなどを含め任意の数の技術によって施すことができる。技術上よく理解されるように、適当な表面の下準備を有するが数多くの基材が本発明の塗料を施すのに好適である。このような基材には多種類の金属、特に鋼およびアルミニウムそしてコンクリートが含まれるがこれらに限定されことはない。本発明の塗料は約０℃から約５０℃、望ましくは１０℃～４０℃の範囲の周囲温度で施されそしてキュアリングされることができる。所望なら、これらの塗料は１００℃またはそれ以上の温度で強いてキュアリングさせることもできる。

【００３０】

【実施例】

実施例１～６

表１に記載の反応体を、機械式撹拌機、温度計、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ留出物収集装置、窒素パージ管および加熱マントルを装備した１０００ｍｌの４つ口の丸底フラスコに装入した。反応体を混合すると、採用した反応対比に従って６０～１００℃の範囲の発熱が認められた。次に反応混合物をゆっくりと加熱して、縮合反応から水を留去した。約１６０℃で反応混合物から水が留出しはじめた。反応混合物の温度が２５０℃になるまで加熱を続けた。この温度で加熱を停止しそして反応混合物を室温まで冷却しそして生成物を収集した。生成物の収率、そして計算上のアミン水素当量および生成物粘度も表１に示す。アミン水素当量（ＡＨＥＷ）は以下の式を用いて算出した。

【数１】

$$AHEW = \frac{\text{生成物重量}}{\text{(最初のアミン水素当量}-(2\times\text{酸の当量})-\text{生成されたイミダゾリンの当量)}}$$

ただし、イミダゾリンの当量は生成した水のモル数から、アミドのための水の理論的モル

数は差し引いたものである。

【００３１】

本発明の実施例４、５および６では、ピペラジンまたはアミノエチルピペラジン（ＡＥＰ）のような官能性の小さい（２～３当量／モル）ピペラジンを含むアミンと、トリエチレンテトラミン（ＴＥＴＡ）またはテトラエチレンペンタミン（ＴＥＰＡ）のような官能性のより大きいポリエチレンアミンとの組み合わせを使用した。この組み合わせによって、１５５.７～１７０.１の範囲のアミン水素当量（ＡＨＥＷ）と３４,０００～６８,８００cpsの粘度を有する生成物を得た。ＡＥＰ（実施例１）のような官能性の小さいアミンまたはＴＥＴＡ（実施例２）のような官能性のより大きいポリエチレンアミンのいずれかを、同一の化学量論でポリアミド合成のために単独で使用すると、得られるポリアミドはそれぞれ実施例１および２のように著しく大きい（４０６.１）または小さい（１１８.８）ＡＨＥＷを有した。化学量論を０.９９～０.８０に調整することにより、ＴＥＴＡのような官能性のより大きいポリエチレンアミンからＡＨＥＷが１６６.０であるポリアミドをつくることができるが、粘度は実質的に大きく１４６,０００cpsであった（実施例３）。これらの実施例は、官能性の小さいピペラジンアミンと官能性のより大きいポリエチレンアミンとを組み合わせることによってのみ、大きいＡＨＥＷと低い粘度との所望の組み合わせを有するポリアミドをつくることができることを示した。

【００３２】

【表１】

表　1

実施例番号	1	2	3	4	5	6
モル比						
アミン／酸（モル／当量）	0.99	0.99	0.8	0.99	0.99	0.99
アミン比(モル／モル")	1.0	1.0	1.0	0.6/1.0	0.6/0.5/0.5	0.3/0.3/1.0
TOFA／ポリマー脂肪酸（当量／当量）	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
反応体						
ポリマー脂肪酸[a]（g）	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00
TOFA[b]（g）	56.05	56.05	56.05	56.05	56.05	56.05
ピペラジン[c]（g）						18.95
AEP[d]（g）	153.50			56.99	57.08	28.50
TETA[e]（g）		172.00	138.99	107.50	53.84	107.50
TEPA'（g）					69.69	
特　性						
生成物収率（g）	483.14	491.75	458.33	486.09	501.16	489.20
生成物のAHEW	406.1	118.8	166.0	165.4	155.7	170.1
アミン価（mg KOH／g）	265.8	363.2	284.7	324.1	343.0	285.2
生成物の粘度(cps)	79,100	31,000	146,000	34,000	51,000	68,800

註：a．2wt%のモノ酸と83wt%の二量体酸とを含むSylvadym T-18ポリマー脂肪酸；当量＝295(Arizona Chemical)
b．Acintol FA－2－モノ脂肪酸；当量＝295(Arizona Chemical)
c．分子量＝86　　d．分子量＝129
e．分子量＝146　　f．分子量＝189

【００３３】
実施例４ｂ
顔料を添加して施す試験で使用するために実施例４の大きなバッチを用意した。実施例１～６に述べた合成手段を用い、１４１６．０ｇのポリマー脂肪酸、２６９．０ｇのＴＯＦＡ、２７３．５ｇのＡＥＰおよび５１５．８ｇのＴＥＴＡを３Ｌの槽に装入した。得られた生成物（２３０７．２ｇ）は３１，５００cpsの粘度、３３７．１mgＫＯＨ／ｇのアミン価および計算上のＡＨＥＷ １７５を有した。
【００３４】

実施例７～１１
実施例７～１１の製造では、実施例１～６に記載の合成手順を用い、表２に示す量の反応体を使用した。ポリマー脂肪酸の量およびポリアミンのモル数と酸の当量との比を一定に保ちつつ、ＴＯＦＡ、ＡＥＰおよびＴＥＴＡの量を変えた。得られた生成物は１６０～１８０の範囲内のＡＨＥＷおよび２０,０００～５０,０００cpsの範囲の粘度を有した。これらの実施例は、様々なアミンの組み合わせおよびＴＯＦＡ水準で、粘度がより小さく、ＡＨＥＷがより大きいポリアミドキュアリング剤が生成されることを示す。
【００３５】
【表２】

表　２

実施例番号	7	8	9	10	11
モル比					
アミン／酸(モル／当量)	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
AEP／TETA(モル／モル)	0.6	0.45	0.45	0.6	0.6
TOFA/ポリマー脂肪酸(当量／当量)	0.19	0.20	0.28	0.20	0.28
反応体					
ポリマー脂肪酸(g)	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00
TOFA(g)	56.05	59.00	81.13	59.00	81.13
AEP(g)	56.99	46.12	49.00	55.73	59.21
TETA(g)	107.50	115.99	123.24	105.12	111.69
特性					
生成物収率(g)	486.09	484.81	516.77	483.65	514.63
生成物のAHEW	165.4	167.2	163.5	169.7	178.1
アミン価(mg KOH／g)	324.1	315.1	318.7	328.6	328.2
生成物の粘度(cps)	34,000	46,000	29,250	34,800	24,870

【００３６】
実施例１２～１７
実施例１２～１７の製造では、実施例１～６に記載の合成手順を用い、表３に示す量の反応体を使用した。ポリマー脂肪酸の量およびポリアミンのモル数と酸の当量との比を一定に保ちつつ、ＴＯＦＡ、ＡＥＰおよびＴＥＴＡの量を変えた。得られた生成物は１１９～１３６の範囲内のＡＨＥＷおよび６,０００～１５,０００cpsの範囲の粘度を有した。これらの実施例は、様々なアミンの組み合わせおよびＴＯＦＡ水準で、粘度がより小さく、ＡＨＥＷがより大きいポリアミドキュアリング剤が生成されることを示す。
【００３７】
【表３】

表　3

実施例番号	12	13	14	15	16	17
モル比						
アミン／酸(モル／当量)	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
AEP／TETA(モル／モル)	0.3	0.3	0.5	0.5	0.4	0.5
TOFA/ポリマー脂肪酸(当量／当量)	0.225	0.350	0.225	0.350	0.288	0.225
反応体						
ポリマー脂肪酸(ｇ)	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00	295.00
TOFA(ｇ)	66.38	103.25	66.38	103.25	84.81	66.38
AEP(ｇ)	42.54	46.88	61.44	67.71	55.35	58.03
TETA(ｇ)	160.47	176.84	139.07	153.26	153.26	131.45
特性						
生成物収率(ｇ)	532.21	586.82	530.51	584.17	555.11	520.28
生成物のAHEW	119.6	119.6	132.6	129.7	124.3	136.4
アミン価(mg KOH／ｇ)	401.6	401.7	385.3	388.5	398.1	365.8
生成物の粘度(cps)	10,400	6,725	11,250	8,125	10,100	15,300

【００３８】
実施例１８～２２
化学量論的な量のＡｎｃａｍｉｄｅ　２２０およびＡｎｃａｍｉｄｅ　２６０Ａのキュアリング剤と実施例４、５および６のキュアリング剤とＥｐｏｎ　８２８樹脂（ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル、ＥＥＷ＝１９０、Ｓｈｅｌｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．）とを組み合わせた（表４参照）。５０／５０（体積／体積）のｎ－ブタノール／キシレンの溶媒混合物を必要量添加することにより、エポキシ／キュアリング剤配合物の粘度をＢｒｏｏｋ　Ｆｉｅｌｄ粘度計で測定して３００ｃｐｓまで低下させた。すべてのキュアリング剤、Ｅｐｏｎ　８２８樹脂および溶媒混合物を、使用に先立って２４時間２５℃に平衡させた。１時間の誘導期間後、以下の試験に関して予め決めた種々の基材上に７ミルのフィルムを流延した。
【００３９】

試　験	ＡＳＴＭ　Ｄ　Ｍｅｔｈｅｄ
指触乾燥時間	１６４０　７．５．２
硬化乾燥時間	１６４０　７．６．１
耐衝撃性	１７９４
Ｃｌｅｖｅｌａｎｄ湿度	４５８５
クロスハッチ接着性	３３５９

【００４０】
薄膜硬化時間はＢ－Ｋ記録器（Ｐａｕｌ　Ｎ．　Ｇａｒｄｎｅｒ　Ｃｏ．）を使用して測定した。表面および裏面の衝撃性そしてＣｌｅｖｅｌａｎｄ湿度試験の前のクロスハッチ接着性は、２５℃および相対湿度５０％で７日間キュアリングの後試験した。Ｃｌｅｖｅｌａｎｄ湿度試験後のクロスハッチ接着性は７日間の曝露後に測定した。これらの試験の結果は表４に示す。

実施例４、５、および６でつくった実験的なキュアリング剤を使用する実験２０、２１および２２の性能の結果を、市販のＡｎｃａｍｉｄｅ　２２０（実施例１８）およびＡｎｃａｍｉｄｅ　２６０Ａ（実施例１９）のキュアリング剤の結果と比較すると、より優れた性能が実験的キュアリング剤によって得られることが示された。実施例２０、２１および２２は、実施例１８（Ａｎｃａｍｉｄｅ　２２０）に似たＡＨＥＷと実施例１９（Ａｎｃａｍｉｄｅ　２６０Ａ）に似た粘度を有した。これらの組み合わせにより、より小さい理論的ＶＯＣ、それぞれより短い薄膜硬化時間、指触乾燥時間および硬化乾燥時間が得られる一方、表面および裏面の耐衝撃性はともに同等またはより大きくそしてＣｌｅｖｅｌａｎｄ湿度試験後のクロスハッチ接着性がよりよかった。

【００４１】

【表４】

表　4

実施例番号	18	19	20	21	22
キュアリング剤	Ancamide 220	Ancamide 260A	実施例 4	実施例 5	実施例 6
キュアリング剤のAHEW	185.0	120.0	165.4	155.7	170.1
キュアリング剤の粘度（cps）	330,000	40,000	34,000	51,000	68,800
キュアリング剤(ｇ)	49.60	38.96	46.80	45.04	47.24
Epon 828(ｇ)	50.40	61.04	53.20	54.96	52.76
溶媒(ｇ)	48.20	32.48	33.60	35.00	37.40
理論的VOC(ポンド／ガロン)	2.64	2.23	2.08	2.15	2.24
薄膜硬化時間(hr)	5.00	5.75	4.50	4.30	6.00
指触乾燥(hr)	5.5	6.7	4.7	4.5	5.5
硬化乾燥(hr)	>8.0	>8.0	8.0	7.5	8.0
CRSに関する7日後の表面の耐衝撃性(ポンド)	144	160	160	160	160
CRSに関する7日後の裏面の耐衝撃性(ポンド)	160	108	160	160	160
GBSに関する湿度試験前のクロスハッチ接着性	4B	5B	5B	5B	5B
GBSに関する湿度試験後のクロスハッチ接着性	3B	4B	5B	5B	5B

【００４２】

実施例２３～２９

化学量論的な量のＡｎｃａｍｉｄｅ　２２０およびＡｎｃａｍｉｄｅ　２６０Ａのキュアリング剤と実施例７～１１でつくったキュアリング剤とＥｐｏｎ　８２８樹脂とを組み合わせた（表５参照）。５０／５０（体積／体積）のｎ－ブタノール／キシレンの溶媒混合

物を必要量添加することにより、エポキシ／キュアリング剤配合物の粘度を３００ｃｐｓまで低下させた。すべてのキュアリング剤、Ｅｐｏｎ　８２８樹脂および溶媒混合物を使用に先立って２４時間２５℃に平衡させた。１時間の誘導期間の後、実施例１８～２２に記載した手順に従って種々の基材上に７ミルのフィルムを流延した。

実施例７～１１でつくった実験的なキュアリング剤を使用する実施例２５～２９の性能の結果を、市販のＡｎｃａｍｉｄｅ　２２０（実施例２３）およびＡｎｃａｍｉｄｅ　２６０Ａ（実施例２４）のキュアリング剤の結果として比較するとより優れた性能が実験的キュアリング剤によって得られることが示された。実施例２５～２９は、実施例２３（Ａｎｃａｍｉｄｅ　２２０）に似たＡＨＥＷと実施例２４（Ａｎｃａｍｉｄｅ　２６０Ａ）に似た粘度を有した。これらの組み合わせにより、より小さい理論的ＶＯＣ、それぞれより短い薄膜硬化時間、指触乾燥時間および硬化乾燥時間が得られる一方、表面および裏面の耐衝撃性はともに同等またはより大きくそしてＣｌｅｖｅｌａｎｄ湿度試験の後のクロスハッチ接着性がよりよかった。

【００４３】

【表５】

表　5

実施例番号	23	24	25	26	27	28	29
キュアリング剤	A220	A260A	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
キュアリング剤のAHEW	185.0	120.0	165.4	167.2	163.5	169.7	178.1
キュアリング剤の粘度（cps）	330,000	40,000	34,000	46,000	29,250	34,800	24,870
キュアリング剤(ｇ)	49.60	38.96	46.80	47.07	46.52	47.44	48.65
Epon 828(ｇ)	50.40	61.04	53.20	52.93	53.49	52.56	51.35
溶媒(ｇ)	48.20	32.84	33.60	33.52	31.76	33.84	32.00
理論的VOC（ポンド／ガロン）	2.64	2.23	2.08	2.05	2.00	2.09	2.01
薄膜硬化時間(hr)	5.00	5.75	4.50	4.00	4.50	3.63	4.75
指触乾燥(hr)	5.5	6.7	4.7	3.6	5.5	4.5	5.0
硬化乾燥(hr)	>8.0	>8.0	8.0	6.5	6.5	7.0	8.0
CRSに関する7日後の表面の耐衝撃性（ポンド）	144	160	145	160	160	160	160
CRSに関する7日後の裏面の耐衝撃性（ポンド）	160	108	160	149	160	160	160
GBSに関する湿度試験前のクロスハッチ接着性	4B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
GBSに関する湿度試験後のクロスハッチ接着性	3B	4B	5B	5B	5B	5B	5B

【００４４】

実施例３０～３７

化学量論的な量のＡｎｃａｍｉｄｅ　２２０およびＡｎｃａｍｉｄｅ　３５０Ａのキュアリング剤と実施例１２～１７でつくったキュアリング剤とＥｐｏｎ　８２８樹脂とを組み合わせた（表６参照）。５０／５０（体積／体積）のｎ－ブタノール／キシレンの溶媒混合物を必要量添加することにより、エポキシ／キュアリング剤配合物の粘度を３００ｃｐｓまで低下させた。すべてのキュアリング剤、Ｅｐｏｎ　８２８樹脂および溶媒混合物を使用に先立って２４時間２５℃に平衡させた。１時間の誘導期間の後、実施例１８～２２に記載した手順に従って種々の基材上に７ミルのフィルムを流延した。実施例１２～１７でつくった実験的なキュアリング剤を使用する実施例３２～３７の性能の結果を、市販のＡｎｃａｍｉｄｅ　２２０（実施例３０）およびＡｎｃａｍｉｄｅ　３５０Ａ（実施例３

１）のキュアリング剤の結果として比較すると、より優れた性能が実験的キュアリング剤によって得られることが示された。実施例３２～３７は、実施例３０（Ａｎｃａｍｉｄｅ　２６０Ａ）に似たＡＨＥＷと実施例３１（Ａｎｃａｍｉｄｅ　３５０Ａ）に似た粘度を有した。これらの組み合わせにより、より小さい理論的ＶＯＣ、それぞれより短い薄膜硬化時間、指触乾燥時間および硬化乾燥時間が得られる一方、表面および裏面の耐衝撃性はともに同等またはより大きくそしてＣｌｅｖｅｌａｎｄ湿度試験の後のクロスハッチ接着性がよりよかった。

【００４５】

【表６】

表　６

実施例番号	30	31	32	33	34	35	36	37
			実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
キュアリング剤	A260A	A350A	12	13	14	15	16	17
キュアリング剤のAHEW	120.0	100.0	119.6	119.6	132.6	129.7	124.3	136.4
キュアリング剤の粘度（cps）	40,000	11,000	10,400	6,725	11,250	8,125	10,100	15,300
キュアリング剤(ｇ)	38.96	34.77	38.88	38.88	41.36	40.83	39.80	42.05
Epon 828(ｇ)	61.04	65.28	61.12	61.12	58.64	59.18	60.20	57.95
溶媒(ｇ)	32.48	26.00	26.00	24.80	27.00	26.00	27.20	26.00
理論的VOC（ポンド／ガロン）	2.23	1.89	1.75	1.69	1.79	1.74	1.80	1.74
薄膜硬化時間(hr)	5.75	6.75	3.88	4.25	4.13	4.5	3.88	3.13
指触乾燥(hr)	6.7	6.2	5.8	5.5	5.5	5.5	5.5	4.6
硬化乾燥(hr)	>8.0	>8.0	7.3	6.8	6.5	6.4	6.8	7.9
CRSに関する7日後の表面の耐衝撃性（ポンド）	160	156	160	160	160	160	160	160
CRSに関する7日後の裏面の耐衝撃性（ポンド）	108	136	160	160	160	160	160	160
GBSに関する湿度試験前のクロスハッチ接着性	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
GBSに関する湿度試験後のクロスハッチ接着性	4B	3B	5B	5B	5B	5B	5B	5B

【００４６】

実施例３８

ステンレス鋼の槽に１９１．４ｇのＤＥＲ－６７１　ＰＭ７５エポキシ樹脂（ＰＭ溶媒中の固形エポキシ樹脂は７５％、そのままのＥＥＷは６１７；Ｄｏｗ　ＣｈｅｍｉｃａｌＣｏ．）、１７４．０ｇＥｐｏｎ８２８．６０ｇのＰＭ（Ｅａｓｔｗａｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．）および６１．１ｇのＡｒｏｍａｔｉｃ　１００（Ｅｘｘｏｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．）を入れた。Ｃｏｗｌｅｓブレードを備えた分散化機を使用して成分を低速度で完全に混合した。次に１４４．３ｇのＰｈｏｓｇｕａｒｄ　Ｊ－０８１３（Ｍｉｎｅｒａｌ　Ｐｉｇｍｅｎｔｓ　Ｃｏｒｐ．）、２１０．５ｇのＳｐａｒｍｉｔｅ　Ｆ（Ｈａｒｃｒｏｓｓ　Ｐｉｇｍｅｎｔｓ　Ｉｎｃ．）、９０．２ｇのＣｈｒｏｍｉｕｍ　Ｏｘｉｄｅ　Ｇ－４０９（Ｈａｒｃｒｏｓｓ　ＰｉｇｍｅｎｔｓＩｎｃ．）および１５６．４ｇのＷｏｌｌａｓｔｏｃｏａｔ　１０ＡＳ（ＮＹＣＯ　Ｍｉｎｃｅｒａｌｓ，　Ｉｎｃ．）の混合物をゆっくり混合しつつ添加した。次いで乱流を発生することなく達成可能な最大値まで速度を増大した。１０分後Ｈｅｇｍａｎ粉砕度６．５を得た。混合物の渦がＣｏｗｌｅｓブレードの上面に達しないように撹拌速度を減少し、そして２４．８ｇのＤｉｓｐａｒｌｏｎ　６９００－２０Ｘ（Ｋｉｎｇ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，　Ｉｎｃ．）を添加し次いで３０分撹拌した。最後にこの混合物に３７．３ｇのＮｅｖｏｘｙ　ＥＰＸ－Ｌ５（Ｎｅｖｉｌｌｅ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．）３３．８ｇのＰＭ、３２．７ｇのＡｒｏｍａｔｉｃ　１００および４６．９ｇのイソプロピルアルコールの混合物をゆっくり撹拌して添加し、そしてメッシュの細いペイントフィルターを通じてペイントを濾過した。

【００４７】

実施例３９～４０

表７に示す成分を混合することによりペイントをつくった。両例とも計算上の化学量論はアミン水素１当量あたりエポキシ１当量であった。成分を完全に混合し、次いでウェットフィルム厚さ（ＷＦＴ）が２ミルのバードバー（ｂｉｒｄ　ｂａｒ）を用いて冷間圧延鋼（ＣＲＳ）のパネルに延ばし塗りした。次に、混合後、１時間ごとに塗料を延ばし塗りした。温度が２５℃で一定であり相対湿度が５０％である部屋でパネルを２４時間キュアリングした。次に入射角２０°および６０°で操作される光沢計を使用して光沢を測定し、そして試験者の指関節の背部を塗料に向けてこすりつけることにより浸出の程度を定性的に評価した。結果によると、本発明のポリアミド樹脂からつくられる塗料は、粘度の似ている従来技術のポリアミドであるＡｎｃａｍｉｄｅ　２６０Ａと比べ、浸出物がより少なくまた光沢が改善していることが示された。

【００４８】

【表７】

表　7

実施例	39	40
実施例38の顔料添加されたエポキシ	84.23ｇ	84.23ｇ
実施例4のポリアミド	13.53ｇ	
Ancamide 260A		9.82ｇ
Aromatic 100	1.12ｇ	1.12ｇ
ＰＭ	1.12ｇ	1.12ｇ
イソプロパノール	0.56ｇ	0.56ｇ
Beetle 216-8(Cytec)	1.00ｇ	1.00ｇ
性能データ		
初期		
20° 光沢	24	9.4
60° 光沢	70	47
浸出物	僅少	中程度
１時間		
20° 光沢	49	28
60° 光沢	86	73
浸出物	検出せず	僅少
２時間		
20° 光沢	52	35
60° 光沢	89	78
浸出物	なし	なし

【００４９】
実施例４１～４６
顔料添加されたエポキシ粉砕物（「Ａ部」）は、表８の成分を使用する以下の一般的手段によってつくった。８００ｍｌのＳＳ槽内にＥｐｏｎ　８２８の全部と、ＤＥＲ－６７１　ＰＭ７５の２／３（顔料の体積濃度（ＰＶＣ）が２５％の処方物）またはＤＥＲ－６７１　ＰＭ７５の全部（ＰＶＣが３５％の処方物）とを入れた。次に原料をＣｏｗｌｅｓブレードを備えた分散化機で完全に混合した。Ｎｅｕｏｓｐｅｒｓｅ　６５７（Ｈｕｌｓ　Ａｍｅｒｉｃａ，　Ｉｎｃ．）を添加しそして十分に混合し、次いでＢｅｎｔｏｎｅ　ＳＤ－２（Ｒｈｅｏｘ　Ｉｎｃ．）を添加しそして５分間十分に混合した。次にゆっくりと撹拌しつつ顔料を混合物に添加した。混合物の粘度が粘稠になって撹拌できないなら、顔料の粉砕するのに適した高剪断粘度がえられるまでＡｒｏｍａｔｉｃ　１００の一部を添

加した。次いでＨｅｇｍａｎ粉砕度６またはそれ以上が得られるまで混合物を粉砕した。次に穏和に撹拌しながら混合物を残りの成分でうすめ、流動添加剤（Ｂｅｅｔｌｅ　２１６－１０、Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，　Ｉｎｃ．）を最後に添加し、そして細かいペイントフィルターを通して濾過した。「Ｂ部」はキュアリング剤と溶媒とを混合しそして成分を少なくとも１６時間平衡させることによってつくった。表９に示す量のＡ部とＢ部とを組み合わせそして混合物を完全に手動で混合するこにより、化学量論比１：１の最終的なペイントを３００ｇのバッチとして製造した。グリットでブラストした３インチ×６インチの熱間圧延鋼のパネルにスミルのプロフィールとなるようにペイントを塗布した。周囲温度で２週間キュアリングした後、それぞれの塗料のある３枚のパネルに２インチの垂直の切り傷となるように線刻を施しそして塩噴霧チャンバー内に入れそしてＡＳＴＭ　Ｂ１１７の試験にかけた。試験チャンバー内に１０００時間入れた後、パネルを取り出し、線刻に沿って激しくこすり、そしてＡＳＴＭ　Ｄ１６５４に従って線刻からのクリープの程度を評価した。結果によると、本発明のポリアミド樹脂でつくった塗料は粘度が肩を並べる現有の技術のポリアミドより粘度の低いペイントをあたえることを例証した。顔料の体積濃度（ＰＶＣ）が２５％のとき、この塗料は粘度が肩を並べる現有技術のポリアミド樹脂と比較し向上した耐食性を有する。ＰＶＣが３５％のとき、この塗料は、粘度が肩を並べるあるいは粘度がより大きくさえある現有技術のポリアミドより性能が優る。

【００５０】

【表８】

表　8

実施例	41	42	43	44	45	46
A部						
DER 671 PM75	198.23	224.37	193.51	153.87	174.16	150.11
Epon 828	66.08	74.79	64.5	51.29	58.05	50.04
Nevoxy EPX-L5	24.89	25.05	24.78	19.32	19.44	19.23
Nuosperse 657	2.91	2.91	2.91	3.66	3.69	3.68
Aromatic 100	52.03	32.2	50.8	23.70	8.23	26.27
イソプロパノール	31.22	35.34	30.48	24.24	27.43	23.64
メチルプロピルケトン	87.07	73.42	90.08	98.29	88.08	100.87
Heucophos ZPA (Heicotech Ltd.)	77.52	77.34	77.68	98.06	97.83	98.19
Sparmite F	135.66	135.34	135.94	171.6	171.21	171.84
Bentone SD-2	1.94	1.93	1.94	2.45	2.45	2.45
Chromium Oxide G-409	58.14	58.00	58.26	73.54	73.37	73.64
Wollastocoat 10ES	114.34	114.07	114.58	144.64	144.30	144.83
Beetle 216-10	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
B部						
実施例46のポリアミド	117.08			90.89		
Ancamide 260A		90.87			70.54	
Ancamide 220A			120.83			93.73
Aromatic 100		26.7		16.7	37.49	13.13
メチルプロピルケトン	22.90	17.67	23.71	17.77	13.71	18.39

【００５１】
【表９】

表　9

実施例	41	42	43	44	45	46
A部、g	257.8	259.2	257.3	262.2	263.1	262.2
A部、g	42.2	41.8	42.7	37.8	36.9	37.8
処方物の計算上の特性						
VOC (ポンド／ガロン)	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81	2.81
固形物、体積%	59.9	60.1	59.9	59.7	59.8	59.7
PVC,%	24.6	24.6	24.6	34.3	34.3	34.3
耐食性顔料、顔料全体の体積／体積%	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
測定した特性						
初期の粘度(cP)	476	698	702	376	761	814
パネル1						
DFT(ミル)	2.70+/-.19	3.28+/-.25	3.05+/-.25	3.87+/-.24	3.92+/-.36	3.54+/-.18
平均のクリープ(mm)	.49	.88	.26	.10	.26	.53
パネル2						
DFT	2.74+/-.14	3.15+/-.30	2.77+/-.19	3.62+/-.23	3.35+/-.30	3.49+/-.37
平均のクリープ(mm)	.42	.31	.27	.14	.90	.45
パネル3						
DFT	2.87+/-.26	3.09+/-.20	2.71+/-.22	3.18+/-.14	3.50+/-.35	3.58+/-.20
平均のクリープ(mm)	.58	.63	.35	.24	.91	.56
総平均のクリープ	.50	.61	.29	.16	.69	.51

【００５２】
【工業的応用に関する言及】
本発明はエポキシ樹脂塗料組成物のためのポリアミドキュアリング剤を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 フレデリツク・ハーバート・ウオーカー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８１０４．アレンタウン．カヴアードブリツジレーン２５５２
(72)発明者 ウイリアム・エドワード・スターナー
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８２４０．ネスクウエホーニング．ホワイトオークロード４７
(72)発明者 アンドリア・カレン・スミス
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１８０４９．エマウス．イーグルドライブ８０４

審査官 小林 均

(56)参考文献 特開昭６３－１３０６８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６５４９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１６５４９４（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－０９７１００（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２５８８５８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１４５２３８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 59/50- 59/54
C09D163/00-163/10