

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4536215号
(P4536215)

(45) 発行日 平成22年9月1日(2010.9.1)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 59/66 (2006.01)	C O 8 G 59/66
C O 8 L 63/00 (2006.01)	C O 8 L 63/00 C
C O 9 D 163/00 (2006.01)	C O 9 D 163/00

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-171864 (P2000-171864)	(73) 特許権者	505066718
(22) 出願日	平成12年6月8日(2000.6.8)		コグニス・アイピー・マネージメント・ゲ
(65) 公開番号	特開2000-351832 (P2000-351832A)		ゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル
(43) 公開日	平成12年12月19日(2000.12.19)		・ハフツング
審査請求日	平成19年5月31日(2007.5.31)		C o g n i s I P M a n a g e m e n t
(31) 優先権主張番号	19926629-8		t G m b H
(32) 優先日	平成11年6月11日(1999.6.11)		ドイツ連邦共和国, 40589デュッセル
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ドルフ, ヘンケルストラーセ, 67
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂用硬化剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つのメルカプタン硬化剤と、リシノール酸亜鉛とを含むことを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤組成物。

【請求項 2】

さらに、少なくとも1つのアミド樹脂硬化剤を含む請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

さらに、少なくとも1つのアミノ樹脂硬化剤を含む請求項1記載の組成物。

【請求項 4】

高光沢のエポキシ樹脂塗膜を形成する方法において、
少なくとも1つのエポキシ樹脂を含む成分Aと、少なくとも1つのメルカプタン硬化剤およびリシノール酸亜鉛とを接触させ、混合物を均一にして、触媒添加樹脂を形成し、次いでこの触媒添加樹脂を架橋硬化させることを特徴とする方法。

【請求項 5】

前記硬化は、温度5～50 で実施する請求項4記載の方法。

【請求項 6】

前記硬化は、少なくとも1つのアミノ樹脂硬化剤および/またはアミド樹脂硬化剤の存在下に実施する請求項4または5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、少なくとも1つのメルカプタン硬化剤と、リシノール酸亜鉛とを含むことを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

塗膜形成剤（やや明確さに欠けるが、しばしば「バインダー」とも呼ばれている）は、最も重要な塗料原料である。塗膜形成剤は、一般に有機ポリマーや、塗料の硬化によって重合されるプレポリマーまたはオリゴマーである。塗膜形成剤の機能は、塗料に密着性を付与したり、ラッカー塗膜を特定の被塗物に結合させると共に、塗料中の他の成分である不揮発分、特に顔料や充填材が存在する場合には、これらの原料と一緒に保持したり、塗膜内に閉じ込めることである。したがって、塗膜形成剤は、基本的な塗料材料であり、その供給原料に応じて、天然材料、変性天然材料および合成材料に分類される。合成塗膜形成剤として、特に、ポリエステル、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリマー分散体（エマルジョンポリマー）、ホルムアルデヒド縮合体、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが例示される。

10

【 0 0 0 3 】

天然塗膜形成剤は、現在では比較的重要性が低い、ロジンやコパールやダマールやセラック樹脂などの天然樹脂の他に、酸化によって乾燥する油（乾性油）が、特に重要である。この乾性油は、植物油脂、すなわち脂肪酸のトリグリセリドエステルであり、その二重結合の数は、塗料技術の観点から、最も重要な特徴である。植物油脂の「乾燥」は、特に重要であって、酸化重合や架橋によって生じる。この乾燥工程は、非常にゆっくりであるため、いわゆる「ドライヤー（乾燥剤）」によって、促進される。ドライヤーは、金属セッケンで、例えば、カルボン酸のコバルト塩、マンガン塩、ジルコニウム塩、セリウム塩などが例示される。もっとも、ドライヤーによって乾性油を架橋すること、すなわちワニスの形成は、以下に説明するような、エポキシ樹脂の架橋機構とは、全く相違する。

20

【 0 0 0 4 】

エポキシ樹脂は、一般に、1分子中に2個またはそれ以上のエポキシ基（大半が独立したものであって、一般に末端基）を有する有機物質またはその混合物であり、エポキシ基の反応によって架橋し、これにより、熱硬化性の成形組成物を形成することができる。英語の文献によれば、このような物質をエポキシ樹脂と呼んでいる。

30

【 0 0 0 5 】

エポキシ樹脂のうち、最も重要なタイプは、ビスフェノールA/エピクロロヒドリン樹脂（一般に省略して「ビス-A-樹脂」と呼ばれている。）であり、これは、水酸化ナトリウムの存在下に、エピクロロヒドリンと、ビスフェノールA（2,2-ビス-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン）とを反応させて得ることができる。また、ビスフェノールF/エピクロロヒドリン樹脂も、重要な役割を果たしている。

【 0 0 0 6 】

市販のエポキシ樹脂は、一般に比較的低い分子量を有するもので、そこに「硬化剤」を添加して化学反応させ、これにより高分子量の物質に変換させている。したがって、硬化剤は、架橋を促進するものである。このため、架橋前のエポキシ樹脂は、「樹脂」とは呼ばずに、「前縮合物または中間体」と呼ぶことを、当初提案されたが、この命名法は、受け入れられていない。現在では、未架橋の樹脂については、「未硬化エポキシ樹脂」が広く使用され、架橋した樹脂については「硬化エポキシ樹脂」が汎用されている。

40

【 0 0 0 7 】

エポキシ樹脂を処理工程の観点から分類すると、液体または熔融樹脂であると考えられる「キャスティング樹脂」が例示され、これは、エポキシ樹脂単独または反応体（硬化剤）と共に、重付加反応または重合反応によって架橋状態に変換される。したがってこの場合、硬化するのに十分な数のエポキシ基を有するキャスティング樹脂がエポキシ樹脂に相当する。「触媒添加樹脂」は、キャスティング樹脂と、硬化剤や触媒や充填材などの添加剤との、

50

処理可能な混合物である。「硬化キヤスチング樹脂」は、触媒添加樹脂を硬化させた材料であり、これは、成形品または半製品に仕上げられる。したがって、次のような体系が当てはまる。

【0008】

エポキシ樹脂 + 硬化剤 + 添加剤 —— (均一化) —— → 触媒添加樹脂

触媒添加樹脂 —— (硬化) —— → 成形材料

硬化キヤスチング樹脂のうち、特に重要なものは、エポキシ樹脂系塗料および接着剤である。

【0009】

エポキシ樹脂は、他の高分子量ポリマーに比し、非常に低い分子量を有するため、場合により、低分子量化合物と定義される。したがって、エポキシ樹脂をプラスチックとして使用するため、その最も重要な化学反応(すなわち、架橋反応)は、一般に、「硬化剤」と呼ばれる第2成分の添加によって開始される。通常、硬化剤の混和によって、オキシラン環(酸化エチレン環)が開環して、その遊離の結合手が、エポキシ樹脂中に存在する他の官能基に結合する。架橋は、固体や液体や気体などの物質を除去することなく、重付加反応または重合反応によって起こる。従来技術から、多数の物質が硬化剤として知られ、そのうち、非常に重要な硬化剤として、有機ジカルボン酸および有機ポリカルボン酸の無水物、反応性ジアミンおよびポリアミン、またはアミドおよびメルカプタンが例示される。

10

【0010】

現在、メルカプタン硬化剤は、市販の製品として入手でき、その利点は、次のような文献に開示されている："Melcaptans: An Added Dimension for Epoxy Coatings, 著者: Stuart J Hartman, Raymond P. Dallago (Henkel、1987年2月23日の学会で頒布された講演予稿集)。特に、この文献は、Capcure(登録商標)タイプのメルカプタン硬化剤によって、通常のエポキシ樹脂用硬化剤よりも多数の利点が得られることを記載する。

20

【0011】

(発明の開示)

本発明が解決しようとする課題は、エポキシ樹脂用の硬化剤組成物を提供することである。簡略化のため、この組成物のことを、エポキシ樹脂用硬化剤組成物と呼ぶ。

【0012】

驚くべきことに、少なくとも1つのメルカプタン硬化剤と、リシノール酸亜鉛とを含むことを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤組成物を、エポキシ樹脂と架橋反応させると、優れた物性、特に優れた光沢を特徴とする成形用コンパウンド、特に塗料を得られることが、判明した。

30

【0013】

本発明の第1の要旨によれば、本発明は、少なくとも1つのメルカプタン硬化剤と、リシノール酸亜鉛とを含むことを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤組成物を提供する。

【0014】

エポキシ樹脂用の硬化剤は、エポキシ硬化剤としても当業者によく知られ、例えば、"Handbook of Coating Additives" 2巻, Leonard J. (編者), ニューヨーク, 1992, p. 277 - 299に記載されており、特に298頁において、メルカプタン硬化剤として挙げられているポリメルカプタンに関する記載をもって本明細書の記載とする。メルカプタン硬化剤の定義は、当業者によく知られている。すなわち、最近の辞書の定義によれば、次の通りである: 「メルカプタン硬化剤(ポリスルフィド硬化剤) = SH末端ポリスルフィド、メルカプトエステルおよびメルカプトエーテルのような、種々の化学構造を有する硬化剤。エポキシ樹脂用の低温硬化剤については、次の文献を参照されたい: Roempp, Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart 1998, p.375。本明細書に用いられる「メルカプタン硬化剤」なる用語は、1またはそれ以上のメルカプト基を有する有機化合物であって、エポキシ樹脂の硬化に適した有機化合物を意味する。

40

【0015】

本発明の好適な一具体例によれば、エポキシ樹脂用硬化剤組成物は、さらに、少なくとも

50

1つのアミド樹脂硬化剤および/または少なくとも1つのアミノ樹脂硬化剤を含有する。これらのアミド樹脂硬化剤およびアミノ樹脂硬化剤は、当業者によく知られており、その情報は、例えば、次のような文献において見られる。

【0016】

Zenko. W. Wicks/ Frank N. Jones/ S. Peter Pappas; "Organic Coatings: Science and Technology", Vol. 1, ニューヨーク, 1993, p.162 - 179

"Lacharze - Chemie, Eigenschaften und Anwendungen"; Dieter Stoye und Werner Fretag (編者); ミュンヘン, 1996, p.252 - 263

H. Kittel; "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen; Vol. 2"; Stuttgart 1998; p. 267 - 291

10

【0017】

前記したように、本発明の組成物は、メルカプタン硬化剤に加えて、カルボン酸金属塩としてリシノール酸亜鉛を含有する。

【0019】

リシノール酸亜鉛は、純物質の形態または工業的品質の形態で 사용할 ことができる。リシノール酸亜鉛が工業的品質である場合、本発明の組成物は、9-シス-オクタデセン-12-オレイン酸の亜鉛塩に加え、他のヒドロキシル脂肪酸の亜鉛塩、他の飽和および/または不飽和脂肪酸の亜鉛塩、アビエチン酸または同様な樹脂酸の亜鉛塩、およびトコフェロール誘導体またはアスコルビン酸誘導体の亜鉛塩を、含むことができる。

【0020】

本発明の混合物は、リシノール酸亜鉛を、メルカプタン硬化剤を基準に、特に約0.01～5.0重量%の量で含有する。約0.5～3重量%の量が、特に好適である。

20

【0021】

成形品、特に塗膜を形成するには、本発明のエポキシ樹脂用硬化剤組成物をエポキシ樹脂と反応させる。このようなエポキシ樹脂は、1分子当たり平均して少なくとも2つのエポキシ基を含むポリエポキシドである。このようなエポキシ化合物は、飽和化合物でも、不飽和化合物であってもよく、また脂肪族化合物、脂環式化合物または複素環式化合物でもよく、またヒドロキシル基を含むことができる。加えて、エポキシ化合物は、混合および反応条件下に厄介な二次反応を引き起こさないような置換基を含むことができ、そのような置換基として、アルキル基またはアリール基、エーテル基などが例示される。エポキシ化合物は、好適には、多価（好適には二価）アルコール、フェノール、フェノールの水添生成物、および/またはノボラックの水添生成物をベースとするポリグリシジルエーテルである（ノボラック＝酸性触媒存在下に、一価または多価フェノールとアルデヒド、特にホルムアルデヒドとの反応によって得られる反応生成物）。エポキシ化合物のエポキシ当量（グラム数）は、好適には160～3000、より好適には170～1000である。一般に、エポキシ化合物のエポキシ当量は、1 molのオキシラン基（エポキシ基）を含むエポキシ化合物のグラム数である。

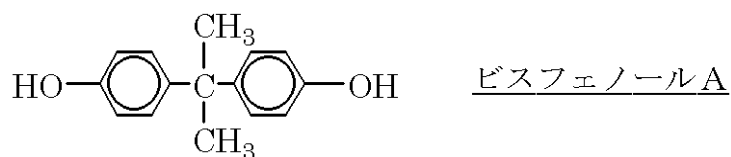
30

【0022】

好適な多価フェノールは、次のような化合物である：レゾルシノール、ヒドロキノン、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェノール)プロパン（ビスフェノールA）、ジヒドロキシジフェニルメタンの異性体混合物（ビスフェノールF）、テトラプロモビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-3,3-ジメチルジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノール、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホンおよび、これら化合物の塩素化生成物および臭素化生成物である。次のようなビスフェノールAが最も好適である。

40

【化1】



【 0 0 2 3 】

多価アルコールのポリグリシジルエーテルも、好適なエポキシ樹脂である。このような多価アルコールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール ($n=1\sim 20$)、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-1,2,6-トリオール、グリセロールおよびビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-2,2-プロパンが例示される。

10

【 0 0 2 4 】

他の好適なエポキシ樹脂は、ポリカルボン酸のポリグリシジルエーテルであり、これは、エピクロロヒドリンまたはエポキシ化合物と、脂肪族ポリカルボン酸、脂環式ポリカルボン酸または芳香族ポリカルボン酸との反応によって得られ、カルボン酸として、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および二量体化リノレン酸が例示される。このようなエポキシ樹脂は、例えばアジピン酸ジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテル、およびヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエーテルである。

20

数種のエポキシ樹脂の混合物も、使用することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の別の要旨によれば、本発明は、高光沢のエポキシ樹脂塗膜を形成する方法において、少なくとも1つのエポキシ樹脂を含む成分Aと、少なくとも1つのメルカプタン硬化剤およびリシノール酸亜鉛とを接触させ、所望により、他の添加剤の混和後に、得られた混合物を均一にして、触媒添加樹脂を形成し、次いでこの触媒添加樹脂を架橋硬化させることを特徴とする方法を提供する。

【 0 0 2 6 】

前記したエポキシ樹脂についての説明は、成分Aに当てはまる。また前記説明は、メルカプタン硬化剤にも当てはまる。

30

【 0 0 2 7 】

本発明の方法の重要な特徴は、成分Aのエポキシ樹脂をメルカプタン硬化剤およびリシノール酸亜鉛と、接触させることである。これは、まずメルカプタン硬化剤とリシノール酸亜鉛との混合物を含む成分Bを調製し、次いでこの成分Bを成分Aに接触させることによって、容易に達成することができる。しかしながら、メルカプタン硬化剤およびリシノール酸亜鉛は、連続的に成分Aに接触させること、すなわち、相互に別々に成分Aに接触させることが望ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明の好適な一具体例によれば、エポキシ樹脂は、アミンおよび/またはアミド硬化剤の付加的な存在下に、硬化させる。前記したアミド樹脂硬化剤およびアミノ樹脂硬化剤の説明は、このような特定の硬化剤にも当てはまる。

40

【 0 0 2 9 】

本発明の方法に使用される温度は、次のものに制限されるものではないが、硬化過程では、約 $-10\sim +200$ 、好適には約 $+5\sim +50$ の温度が採用される。

【 0 0 3 0 】

メルカプタン硬化剤およびリシノール酸亜鉛は、成分Aのエポキシ樹脂に基づき、比較的少量で使用される。触媒添加樹脂中の混合比は、好適には、メルカプタン硬化剤とリシノール酸亜鉛との合計量がエポキシ樹脂全量の約0.5~200重量%、好適には約1~25重量%になるように調節される。

【 0 0 3 1 】

50

添加剤は、当業者に既知の適切な添加剤のいずれから選択することができる。添加剤は、エポキシ樹脂および／またはメルカプタン硬化剤および／またはリシノール酸亜鉛と共に構成されるか否かについては、問題とはならない。

【 0 0 3 2 】

代表的な添加剤は、溶剤、顔料、充填材および他の補助剤、例えば消泡剤、脱泡剤、湿潤剤、分散剤、表面活性剤、ツヤ消剤、流れ調整剤、腐食抑制剤、光安定剤、乾燥剤、触媒、殺生物剤である。

【 0 0 3 3 】

さらに本発明の別の要旨によれば、少なくとも1つのメルカプタン硬化剤と、リシノール酸亜鉛を含む組成物についての、エポキシ樹脂用硬化剤としての使用を提供する。前記説明は、少なくとも1つのメルカプタン硬化剤と、リシノール酸亜鉛を含む混合物に当てはまる。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

1. 用いた物質

樹脂成分

HK-1- Chemres E 50 X 75 : 市販のエポキシ樹脂 (Henkel SpA, イタリア)

HK-2- Rilanit Special micro : 水添ヒマシ油 (Henkel KGaA, ドイツ)

HK-3- Perenol F 40 : ポリアクリレート系流動性制御剤 (Henkel KGaA, ドイツ)

HK-4- Texaphor 963 : 顔料分散剤 (Henkel KGaA, ドイツ)

硬化剤成分

CK-1= Versamide 115 X 70 : 市販のポリアミド硬化剤 (Henkel, ドイツ)

CK-2= Capcure WR - 6 : 市販のメルカプタン硬化剤 (Henkel Corp. 米国)

CK-3= Capcure 1.5HV : 市販のメルカプタン硬化剤 (Henkel Corp. 米国)

CK-4=リシノール酸亜鉛

溶剤

キシレン : 異性体混合物 (市販の混合物)

MIBK : メチルイソブチルケトン

顔料

二酸化チタン : 市販のルチル型二酸化チタン

【 0 0 3 6 】

2. 実施例および比較例

比較組成物C-1およびC-2並びに本発明の組成物B-1a、B-1b、B-2aおよびB-2bに関し、それらの組成および試験結果を表1に示す。表1において、数値は、最終行の数値を除き、全て重量%である。その最終行の光沢度は、60度鏡面反射値 (DIN 67530) である。

試験方法

前記成分HK-1、二酸化チタン、HK-2、n-ブタノール、HK-3、HK-4およびキシレンを、温度23 で一緒に混合した。得られた混合物は、以下、混合物A呼ぶ。

また、前記成分CK-1、CK-2、CK-3、MIBK、キシレンおよびCK-4を温度23 で一緒に混合した。得られた混合物は、以下、混合物Bと呼ぶ。

混合物Aと混合物Bを合して均一にし、これにより、触媒添加樹脂を形成した。

この樹脂を、誘導期間を置かずに直ちに、エアースプレーによって膜厚60 μmで塗布し、7日間、温度23 で架橋硬化した。

硬化後、得られた塗膜の光沢度 (表1の最終行) を、DIN 67530に従い、60度鏡面反射測定によって無次元数として測定した。

表1から明らかなように、本発明の実施例の塗料組成物は、比較例塗料組成物よりも著しく高い光沢度を有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【表 1】

成分	C-1	B-1a	B-1b	C-2	B-2a	B-2b
HK-1	285.48	285.48	285.48	282.96	282.96	282.96
二酸化チタン	289.98	289.98	289.98	287.56	287.56	287.56
HK-2	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
n-ブタノール	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36
HK-3	11.39	11.39	11.39	11.22	11.22	11.22
HK-4	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
キシレン	89.83	89.83	89.83	89.03	89.03	89.03
CK-1	135.20	135.20	135.20	135.53	135.53	135.53
CK-2	15.56	15.56	15.56	—	—	—
CK-3	—	—	—	19.80	19.80	19.80
MIBK	135.21	135.21	135.21	135.00	135.00	135.00
キシレン	46.18	46.18	46.18	46.33	46.33	46.33
CK-4	—	1.7	3.4	—	1.7	3.4
光沢 ^{☆)}	85	91	91	85	88	88

^{☆)} 触媒添加樹脂の硬化後に、DIN 67530に従い、60度鏡面反射測定によって測定。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 ライナー・ヘーファー

ドイツ連邦共和国 4 0 4 7 7 デュッセルドルフ、クレーヴァー・シュトラッセ 3 1 番

(72)発明者 ウルリッヒ・ナゴルニー

ドイツ連邦共和国 4 0 7 2 1 ヒルデン、ハインリッヒ - レルシュ - シュトラッセ 3 7 番

審査官 松岡 弘子

(56)参考文献 特公昭 3 7 - 0 0 6 9 9 6 (J P , B 1)

特開平 1 1 - 1 3 5 3 1 4 (J P , A)

米国特許第 0 3 2 0 8 9 5 5 (U S , A)

米国特許第 0 5 1 3 5 9 9 4 (U S , A)

特開平 0 2 - 2 5 5 8 2 7 (J P , A)

特開昭 6 1 - 2 7 2 2 6 1 (J P , A)

特開平 1 0 - 0 6 0 0 9 7 (J P , A)

特開昭 6 3 - 1 8 6 7 2 7 (J P , A)

特開平 0 7 - 0 2 5 9 8 2 (J P , A)

特開平 0 4 - 2 3 9 5 1 9 (J P , A)

特開平 0 9 - 0 8 2 5 1 1 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 8 0 6 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 59/66

C08L 63/00

C09D 163/00