

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-336237**(P2005-336237A)**(43) 公開日 **平成17年12月8日(2005.12.8)**

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 283/00	C O 8 F 283/00	4 J O 2 6
C08G 59/14	C O 8 G 59/14	4 J O 3 6
C09D 5/02	C O 9 D 5/02	4 J O 3 8
C09D 151/08	C O 9 D 151/08	
C09D 163/00	C O 9 D 163/00	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-153574 (P2004-153574)	(71) 出願人	000001409
(22) 出願日	平成16年5月24日 (2004.5.24)		関西ペイント株式会社
			兵庫県尼崎市神崎町33番1号
		(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	北村 貴志
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
			関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	長瀬 寿絵
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
			関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	才川 圭一郎
			神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号
			関西ペイント株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材との付着製に優れ、肉もち感のある光沢を有する塗膜を形成することが可能な水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂を脂肪酸と反応させることにより得られる脂肪酸変性エポキシ樹脂及び (B) 重合性不飽和モノマーを含んでなる混合物 (I) を、水性媒体中に、平均粒子径が500nm以下となるように微分散させ、得られる乳化物を重合させることを特徴とする水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) エポキシ樹脂を脂肪酸と反応させることにより得られる脂肪酸変性エポキシ樹脂及び(B) 重合性不飽和モノマーを含んでなる混合物(I)を、水性媒体中に、平均粒子径が500nm以下となるように微分散させ、得られる乳化物を重合させることを特徴とする水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造方法。

【請求項 2】

重合性不飽和モノマー(B)が、脂肪酸をエポキシ基を有する重合性不飽和モノマーと反応させることにより得られる脂肪酸変性重合性不飽和モノマーを含有する請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

重合性不飽和モノマー(B)が、炭素数が4以上の直鎖状、分岐状もしくは環状で飽和又は不飽和の炭化水素基を有する重合性不飽和モノマーを、脂肪酸変性エポキシ樹脂(A)及び重合性不飽和モノマー(B)の合計重量を基準にして、30~90重量%の範囲内で含有することを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

重合性不飽和モノマー(B)が、水酸基を有する重合性不飽和モノマーを、脂肪酸変性エポキシ樹脂(A)及び重合性不飽和モノマー(B)の合計重量を基準にして、1~20重量%の範囲内で含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

重合性不飽和モノマー(B)が、カルボニル基を有する重合性不飽和モノマーを含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 6】

請求項1~5のいずれか1項に記載の方法により製造される水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体。

【請求項 7】

請求項6に記載の水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体を含んでなる水性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項7に記載の水性樹脂組成物を含んでなる水性塗料組成物。

【請求項 9】

被塗面に、請求項8に記載の水性塗料組成物を塗装することを特徴とする塗膜形成方法。

30

【請求項 10】

請求項9に記載の方法により得られる塗装物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基材との付着性に優れ、肉もち感のある光沢を有する塗膜を形成することが可能な水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造方法、ならびに該水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体を含んでなる水性樹脂組成物及び該水性樹脂組成物を含んでなる水性塗料組成物に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

エポキシ樹脂は、付着性、耐食性に優れた塗膜を形成しうるために、塗料分野において防錆材料として広く使用されており、近年の環境に対する配慮から、エポキシ樹脂系塗料の水性化が求められている。エポキシ樹脂の水性化方法としては、樹脂骨格にカルボキシル基もしくはアミノ基を導入し、中和剤により中和して水分散をする自己乳化方法、エポキシ樹脂を乳化剤の存在下で分散する強制乳化方法等を挙げることができる。しかしながら、これらの方法により得られる水性樹脂分散体は、水中における分散粒子の安定性が不十分であったり、該水性樹脂分散体を用いて形成される塗膜の耐水性が不十分であるなど

50

の問題点がある。

【 0 0 0 3 】

かかる問題を克服する方法として、例えば、エポキシ樹脂及び重合性不飽和モノマーを含んでなる混合物を水性媒体中で特定の平均粒子径に分散し、それを重合することからなるエポキシ樹脂／アクリル樹脂複合型の水性樹脂分散体の製造方法が提案されている（特許文献１参照）。しかしながら、該方法により製造される水性樹脂分散体は、エポキシ樹脂とアクリル樹脂の相溶性不良から貯蔵安定性が不十分である、形成塗膜の仕上がり外観や、乾燥性、防食性が不十分であるなどの欠点がある。

【特許文献１】特開平１１－１２３３４号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、エポキシ樹脂の水性化のための手段として、水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体を安定に製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、上記の如き欠点を解決すべく鋭意研究した結果、今回、エポキシ樹脂を脂肪酸と反応させることにより得られる脂肪酸変性エポキシ樹脂と重合性不飽和モノマーを含んでなる混合物を、水性媒体中に、特定の平均粒子径となるように微分散し、得られるモノマー乳化物を重合させることにより、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【 0 0 0 6 】

かくして、本発明は、（Ａ）エポキシ樹脂を脂肪酸と反応させることにより得られる脂肪酸変性エポキシ樹脂及び（Ｂ）重合性不飽和モノマーを含んでなる混合物（Ｉ）を、水性媒体中に、平均粒子径が５００ｎｍ以下となるように微分散させ、得られる乳化物を重合させることを特徴とする水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

本発明は、また、上記の水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体を含んでなる水性樹脂組成物を提供するものである。

30

【 0 0 0 8 】

本発明は、さらに、上記の水性樹脂組成物を含んでなる水性塗料組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体は、脂肪酸成分がエポキシ樹脂に導入されることにより、重合性不飽和モノマーによる共重合体との相溶性が向上するために安定に製造することができ、貯蔵安定性に優れている。また、脂肪酸成分導入により、形成塗膜の乾燥性が向上するという利点が見られる。さらに、該樹脂分散体を含んでなる水性塗料組成物は、形成塗膜の乾燥性、防食性などに優れており、構造物、鉄橋等の美観を長期的に維持することができる。

40

【 0 0 1 0 】

以下、本発明について、さらに詳細に説明する。

【 0 0 1 1 】

本発明の方法は、エポキシ樹脂（ａ－１）を脂肪酸（ａ－２）と反応させることにより得られる脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）及び重合性不飽和モノマー（Ｂ）を含んでなる混合物（Ｉ）を、水性媒体中に、平均粒子径が５００ｎｍ以下となるように微分散させ、得られるモノマー乳化物を重合させることを特徴とするものである。

【 0 0 1 2 】

脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）

50

本発明において脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）の製造において使用されるエポキシ樹脂（a - 1）は、１分子中にエポキシ基を少なくとも１個有する樹脂であり、具体的には、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ／Ｆ型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂などのポリフェノール類と、エピクロルヒドリンなどのエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル基を導入してなるか又はこのグリシジル基導入反応生成物にさらにポリフェノール類を反応させて分子量を増大させてなる芳香族エポキシ樹脂；脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂；エポキシ基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとを共重合させてなるエポキシ基含有アクリル系共重合体；エポキシ基を有するポリブタジエン樹脂；エポキシ基を有するポリウレタン樹脂等が挙げられる。

10

【 0 0 1 3 】

上記エポキシ樹脂（a - 1）は、目的に応じて、それぞれ単独でもしくは２種以上を組み合わせて使用することができる。特に好適なエポキシ樹脂（a - 1）としては、芳香族エポキシ樹脂を挙げることができる。

【 0 0 1 4 】

上記エポキシ樹脂（a - 1）は、一般に３００～６０００、特に５００～２０００の範囲内の重量平均分子量及び一般に１５０～５０００、特に１６０～２２００の範囲内のエポキシ当量を有することが好ましい。

【 0 0 1 5 】

本明細書において重量平均分子量は、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィにより測定した重量平均分子量をポリスチレンの重量平均分子量を基準にして換算した値である。

20

【 0 0 1 6 】

上記エポキシ樹脂（a - 1）の変性のために用いられる脂肪酸（a - 2）としては、炭化水素鎖の末端にカルボキシル基が結合した構造を有しているものが包含され、例えば、乾性油脂肪酸、半乾性油脂肪酸、不乾性油脂肪酸を挙げることができる。乾性油脂肪酸及び半乾性油脂肪酸は、厳密に区別できるものではないが、通常、乾性油脂肪酸はヨウ素化が１３０以上の不飽和脂肪酸であり、半乾性油脂肪酸はヨウ素化が１００以上かつ１３０未満の不飽和脂肪酸である。他方、不乾性油脂肪酸は、通常、ヨウ素価が１００未満である脂肪酸である。

30

【 0 0 1 7 】

乾性油脂肪酸及び半乾性油脂肪酸としては、例えば、魚油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、亜麻仁油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、ケシ油脂肪酸、エノ油脂肪酸、麻実油脂肪酸、ブドウ核油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、クルミ油脂肪酸、ゴム種油脂肪酸、ハイジエン酸脂肪酸等が挙げられ、また、不乾性油脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、水添ヤシ油脂肪酸、パーム油脂肪酸等が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて使用することができる。さらに、これらの脂肪酸は、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等と併用することができる。

【 0 0 1 8 】

本発明において、エポキシ樹脂（a - 1）を変性するための脂肪酸（a - 2）としては、最終的に得られる塗膜の乾燥性などの観点から、乾性油脂肪酸及び／又は半乾性油脂肪酸を使用することが望ましい。

40

【 0 0 1 9 】

エポキシ樹脂（a - 1）を脂肪酸（a - 2）と反応させる場合の両者の使用割合は、厳密に制限されるものではないが、一般には、脂肪酸（a - 2）中のカルボキシル基とエポキシ樹脂（a - 1）中のエポキシ基との当量比が０．２５：１～１．２５：１、好ましくは０．８５：１～１．１０：１の範囲内となるようにするのが適している。

【 0 0 2 0 】

上記脂肪酸（a - 2）とエポキシ樹脂（a - 1）との反応は、通常、重合禁止剤の存在

50

下に、ゲル化などの反応上の問題を起こすことなく、脂肪酸（a - 2）成分中のカルボキシル基とエポキシ樹脂（a - 1）中のエポキシ基とが円滑に反応するような条件下で行うことができ、通常、約 140 ~ 約 170 の温度で約 7 ~ 約 15 時間加熱することにより行うのが適している。

【0021】

この反応において、N, N - ジメチルアミノエタノールなどの 3 級アミン、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウムなどの 4 級アンモニウム塩等のエステル化反応触媒を用いることができ、さらに、反応に対して不活性な有機溶媒を使用してもよい。

【0022】

上記重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロカテコール、p - t e r t - ブチルカテコールなどのヒドロキシ化合物；ニトロベンゼン、ニトロ安息香酸、o - , m - 又は p - ジニトロベンゼン、2, 4 - ジニトロトルエン、2, 4 - ジニトロフェノール、トリニトロベンゼン、ピクリン酸などのニトロ化合物；p - ベンゾキノン、ジクロロベンゾキノン、クロルアニル、アンスラキノン、フェナンスロキノンなどのキノン化合物；ニトロソベンゼン、ニトロソ - β - ナフトールなどのニトロソ化合物等のそれ自体既知のラジカル重合禁止剤が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

【0023】

重合性不飽和モノマー（B）

本発明の方法において使用される重合性不飽和モノマー（B）は、1 分子中に少なくとも 1 個、好ましくは唯 1 個の重合性不飽和基、例えば、ビニル基、（メタ）アクリロイル基などを有する化合物が包含される。

【0024】

重合性不飽和モノマー（B）は、脂肪酸変性重合性不飽和モノマー（B - 1）を含有することが望ましい。該モノマー（B - 1）は、脂肪酸（b - 1）とエポキシ基を有する重合性不飽和モノマー（b - 2）とを反応させることにより得られる脂肪酸変性重合性不飽和モノマーであることが望ましい。上記脂肪酸（b - 1）としては、前記脂肪酸変性エポキシ樹脂（A）の説明において列記したものと同様のものを使用することができ、特に、乾性油脂肪酸及び / 又は半乾性油脂肪酸が好適である。

【0025】

エポキシ基を有する重合性不飽和モノマー（b - 2）としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、 β - メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0026】

また、脂肪酸変性重合性不飽和モノマー（B - 1）は、脂肪酸（b - 1）を水酸基を有する重合性不飽和モノマーと反応させることにより得られる脂肪酸変性重合性不飽和モノマーであってもよい。

【0027】

上記脂肪酸（b - 1）とエポキシ基を有する重合性不飽和モノマー（b - 2）との反応は、前記のエポキシ樹脂（a - 1）と脂肪酸（a - 2）との反応の場合と同様の条件下に行うことができる。

【0028】

上記重合性不飽和モノマー（B）に該脂肪酸変性重合性不飽和モノマー（B - 1）が含まれていると、本発明の水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造安定性が向上し、また、脂肪酸（b - 1）が乾性油又は半乾性油脂肪酸であった場合に、最終的に得られる塗膜の乾燥過程において、脂肪酸由来の酸化硬化が円滑に進行し、ガスバリアー性など塗膜物

10

20

30

40

50

性の向上効果が得られるので好適である。

【0029】

本発明においては、製造安定性、形成塗膜の耐候性などの観点から、脂肪酸変性重合性不飽和モノマー（B）の使用割合は、脂肪酸変性エポキシ樹脂（A）及び重合性不飽和モノマー（B）の合計重量を基準にして、一般に5～50重量%、特に10～30重量%の範囲内であることが望ましい。

【0030】

重合性不飽和モノマー（B）としては、上記の脂肪酸変性重合性不飽和モノマー（B-1）以外に、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレートなどのC₁～C₂₀アルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレートなどのイソボルニル基を有する重合性不飽和化合物；アダマンチル（メタ）アクリレートなどのアダマンチル基を有する重合性不飽和化合物；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアルコキシシリル基を有する重合性不飽和化合物；ポリジメチルシロキサンマクロモノマー等のシリコンオリゴマー；パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレートなどのパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート；フルオロオレフィンなどのフッ素化アルキル基を有する重合性不飽和化合物；マレイミド基等の光重合性官能基を有する重合性不飽和化合物；1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル（メタ）アクリレート、2,2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート等；N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロブレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニル化合物；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、β-カルボキシエチルアクリレートなどのカルボキシ基を有する化合物；グリシジル（メタ）アクリレート、β-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基を有する重合性不飽和モノマー；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン類との付加物などの含窒素重合性不飽和化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸のC₂～C₈ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアルコ-ル、上記C₂～C₈ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのε-カプロラクトン変性体などの水酸基を有する（メタ）アクリレート；分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレートなどの水酸基を有する重合性不飽和化合物；分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スルホエチルメタクリレート及びそのナトリウム塩やアンモニウム塩などのスルホン酸基を有する重合性不飽和化合物；2-ヒドロキシ-4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-

(3 - アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) ベンゾフェノン、 2 , 2' - ジヒドロキシ - 4 - (3 - メタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) ベンゾフェノン、 2 , 2' - ジヒドロキシ - 4 - (3 - アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロポキシ) ベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類とグリシジル (メタ) アクリレートとの付加反応生成物、或いは 2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロイルオキシエチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和化合物 ; 4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルピペリジン、 4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 4 - シアノ - 4 - (メタ) アクリロイルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 1 - (メタ) アクリロイル - 4 - (メタ) アクリロイルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 1 - (メタ) アクリロイル - 4 - シアノ - 4 - (メタ) アクリロイルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 4 - クロトノイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 4 - クロトノイルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、 1 - クロトノイル - 4 - クロトノイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンなどの紫外線安定性重合性不飽和化合物 ; アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、 4 ~ 7 個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン (例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン) などのカルボニル基を有する重合性不飽和化合物 ; アリル (メタ) アクリレート、エチレングリコ - ルジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコ - ルジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコ - ルジ (メタ) アクリレート、 1 , 3 - ブチレングリコ - ルジ (メタ) アクリレート、トリメチロ - ルプロパントリ (メタ) アクリレート、 1 , 4 - ブタンジオ - ルジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコ - ルジ (メタ) アクリレート、 1 , 6 - ヘキサジオ - ルジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリト - ルジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリト - ルテトラ (メタ) アクリレート、グリセロ - ルジ (メタ) アクリレート、 1 , 1 , 1 - トリスヒドロキシメチルエタンジ (メタ) アクリレート、 1 , 1 , 1 - トリスヒドロキシメチルエタントリ (メタ) アクリレート、 1 , 1 , 1 - トリスヒドロキシメチルプロパントリ (メタ) アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルテレフタレート、ジビニルベンゼンなどの 1 分子中に少なくとも 2 個の重合性不飽和基を有する多ビニル化合物等が挙げられ、これらは得られる水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体に望まれる性能などに応じてそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

【 0 0 3 1 】

上記重合性不飽和モノマー (B) において、形成塗膜の耐候性、仕上がり性などの観点から、上記脂肪酸変性重合性不飽和モノマー (B - 1) 以外の重合性不飽和モノマーは、脂肪酸変性重合性不飽和モノマー (B - 1) 以外の全重合性不飽和モノマーの (共) 重合体の理論ガラス転移温度が 0 ~ 1 0 0 、好ましくは 1 0 ~ 8 0 の範囲内となるように選択することが望ましい。

【 0 0 3 2 】

また、上記重合性不飽和モノマー (B) において、本発明の水性樹脂分散体の製造安定性、形成塗膜の仕上がり性などの観点から、上記脂肪酸変性重合性不飽和モノマー (B - 1) 以外の重合性不飽和モノマーは、脂肪酸変性重合性不飽和モノマー (B - 1) 以外の全重合性不飽和モノマー (混合物) の溶解性パラメータが、 8 . 0 ~ 1 0 . 0 、特に 8 . 2 ~ 9 . 5 の範囲内となるように選択することが望ましい。

【 0 0 3 3 】

本明細書において、ガラス転移温度 (絶対温度) は、下記式により算出される値である。

【 0 0 3 4 】

$$1 / T_g = W_1 / T_1 + W_2 / T_2 + \dots W_n / T_n$$

式中、 W_1 、 W_2 ... W_n は各モノマーの重量%〔=(各モノマーの配合量/モノマー全重量)×100〕であり、 T_1 、 T_2 ... T_n は各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度(絶対温度)である。なお、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、Polymer Hand Book (Second Edition, J. Brandrup・E. H. Immergut 編)による値であり、該文献に記載されていないモノマーのガラス転移温度は、該モノマーのホモポリマーを重量平均分子量が5万程度になるようにして合成し、そのガラス転移温度を示差走査型熱分析により測定したときの値を使用する。

【0035】

10

また、本明細書において、重合性不飽和モノマー混合物の溶解性パラメータ(SP値)は、下記数式により算出される値である。

【0036】

$$SP = SP1 \times fw1 + SP2 \times fw2 + \dots + SPn \times fwn$$

上記数式において、SP1、SP2、...、SPn は各モノマ - のSP値であり、fw1、fw2、...、fwn は各モノマ - のモノマ - 総量に対する重量分率を表わす。各重合性不飽和モノマ - のSP値は、J. Paint Technology, vol.42, No.541, 76(1970)に記載されている値を使用することができる。

20

【0037】

重合性不飽和モノマー(B)は、また、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(B-2)を、脂肪酸変性エポキシ樹脂(A)及び重合性不飽和モノマー(B)の合計重量を基準にして、一般に0.2~5重量%、特に0.5~4重量%の範囲内で含んでなることが望ましい。

【0038】

カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(B-2)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、β-カルボキシエチルアクリレート等を挙げることができ、特に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸が好適である。

30

【0039】

重合性不飽和モノマー(B)の少なくとも一部としてカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー(B-2)を使用することにより、得られる水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体粒子の水性媒体中における安定性や機械安定性を確保することができ、また、それを含有する水性樹脂組成物をエナメル塗料に適用した場合において、塗料の調色性を向上させることができる。

【0040】

また、重合性不飽和モノマー(B)は、その少なくとも一部として、炭素数が4以上の直鎖状、分岐状もしくは環状で飽和又は不飽和の炭化水素基を含有する重合性不飽和モノマー(B-3)を、脂肪酸変性エポキシ樹脂(A)及び重合性不飽和モノマー(B)の合計重量を基準にして、一般に30~90重量%、特に35~85重量%、さらに特に45~80重量%の範囲内で含んでなることが望ましい。

40

【0041】

炭素数が4以上の炭化水素基を含有する重合性不飽和モノマー(B-3)としては、例えば、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート及び「イソステアリルアクリレート」(大阪有機化学社製)などのC₁₈-アルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキ

50

シル(メタ)アクリレ-ト、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレ-ト、シクロドデシル(メタ)アクリレ-トなどの $C_4 \sim C_{20}$ アルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリレート；イソボルニル(メタ)アクリレートなどのイソボルニル基を有する重合性不飽和化合物；アダマンチル(メタ)アクリレートなどのアダマンチル基を有する重合性不飽和化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物等を挙げることができる。かかる炭素数が4以上の炭化水素基を有する重合性不飽和モノマー(B-3)の使用により、得られる水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体から形成される塗膜の耐水性を向上させることができる。

【0042】

また、重合性不飽和モノマー(B)は、その少なくとも一部として、炭素数が6以上の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基を含有する重合性不飽和モノマー(B-4)を、脂肪酸変性エポキシ樹脂(A)及び重合性不飽和モノマー(B)の合計重量を基準にして、一般に1~30重量%、特に5~20重量%含んでなることが望ましい。

10

【0043】

炭素数が6以上の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基を含有する重合性不飽和モノマー(B-4)としては、例えば、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート及び「イソステアリルアクリレート」(大阪有機化学社製)などの C_{18} -アルキル(メタ)アクリレート等を挙げることができ、これらはそれぞれ単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

20

【0044】

重合性不飽和モノマー(B)の少なくとも一部として、炭素数が6以上の直鎖状もしくは分岐状の炭化水素基を含有する重合性不飽和モノマー(B-4)を使用することにより、微粒化した後のモノマー乳化物の重合安定性を保持することができ、しかも、耐水性に優れた塗膜を形成する水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体とすることができる。

【0045】

また、重合性不飽和モノマー(B)は、その少なくとも一部として、芳香族ビニルモノマーを含んでなることが望ましい。芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物を挙げることができ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。かかる芳香族ビニルモノマーの使用により、全重合性不飽和モノマーの共重合性を高めることができ、そして耐水性など形成塗膜の物性を向上させることができる。

30

【0046】

該芳香族ビニルモノマーは、脂肪酸変性エポキシ樹脂(A)及び重合性不飽和モノマー(B)の合計重量を基準にして、一般に5~60重量%、好ましくは10~45重量%の範囲内で使用するのが好適である。

【0047】

上記重合性不飽和モノマー(B)、形成塗膜と基材との付着性が向上することから、さらに、水酸基を有する重合性不飽和モノマー(B-5)を含有することが望ましい。該水酸基を有する重合性不飽和モノマー(B-5)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ-ト、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレ-ト、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の $C_2 \sim C_8$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；アリルアルコール；上記 $C_2 \sim C_8$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの ε -カプロラクトン変性体などの水酸基を有する(メタ)アクリレート；分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する(メタ)アクリレートなどの水酸基を有する重合性不飽和化合物等を挙げることができ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

40

【0048】

該水酸基含有重合性不飽和モノマー(B-5)は、脂肪酸変性エポキシ樹脂(A)及び

50

重合性不飽和モノマー（Ｂ）の合計重量を基準にして、一般に１～２０重量％、特に２～１０重量％の範囲内で使用するのが好適である。

【００４９】

また、本発明の水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体を製造するに際して、重合性不飽和モノマー（Ｂ）は、その少なくとも一部として、カルボニル基含有重合性不飽和モノマー（Ｂ－６）を含んでなることが望ましい。

【００５０】

カルボニル基含有重合性不飽和モノマー（Ｂ－６）としては、１分子中に１個のカルボニル基と１個の重合性不飽和結合を有する化合物が包含され、具体的には、例えば、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、４～７個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。中でも、特にダイアセトン（メタ）アクリルアミドが好適である。

10

【００５１】

重合性不飽和モノマー（Ｂ）の少なくとも一部として、カルボニル基含有重合性不飽和モノマー（Ｂ－６）を含んでなるものを使用し且つ得られる水性樹脂分散体に後述のヒドラジン誘導体を配合せしめることにより、脂肪酸成分による酸化硬化に加えてカルボニル基を含有する重合性不飽和モノマー由来のカルボニル基とヒドラジン誘導体との補助架橋を進行させることができ、それによって、塗膜の乾燥性をより一層向上させることができ、耐候性、耐水性等の物性にも優れた塗膜を形成する塗料組成物を調製することができる。

20

【００５２】

かかるカルボニル基含有重合性不飽和モノマー（Ｂ－６）は、脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）及び重合性不飽和モノマー（Ｂ）の合計重量を基準にして、一般に０．５～３５重量％、特に０．５～２０重量％の範囲内で使用するのが適している。

【００５３】

重合性不飽和モノマー（Ｂ）が、カルボニル基含有重合性不飽和モノマー（Ｂ－６）を含んでなる場合において、脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）における脂肪酸の種類は特に制限されるものではないが、半乾性油脂肪酸及び／又は不乾性油脂肪酸からなるものが好ましい。

30

【００５４】

重合性不飽和モノマー（Ｂ）の少なくとも一部としてカルボニル基含有重合性不飽和モノマー（Ｂ－６）を使用することによって、後述のヒドラジン誘導体を併用することにより、カルボニル基とヒドラジン誘導体との間の架橋が進行するので、脂肪酸成分として酸化硬化性の低い半乾性油脂肪酸及び／又は不乾性油脂肪酸を使用した場合においても、肉もち感等を有し、耐候性、耐水性等に優れ、鉄基材への馴染みのよい塗膜を形成する水性樹脂分散体を製造することができる。

【００５５】

以上に述べた上記脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）及び重合性不飽和モノマー（Ｂ）の使用割合は、特に制限されるものではなく、目的とする水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体に望まれる性能や用途などに応じて適宜選択することができるが、耐候性、耐食性などの観点から、脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）及び重合性不飽和モノマー（Ｂ）の合計量を基準にして、一般には、脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）は５～９５重量％、好ましくは１０～８０重量％の範囲内、そして重合性不飽和モノマー（Ｂ）は５～９５重量％、好ましくは２０～９０重量％の範囲内とすることができる。

40

【００５６】

本発明において、混合物（Ｉ）は、上記脂肪酸変性エポキシ樹脂（Ａ）及び重合性不飽和モノマー（Ｂ）を必須成分として含むものであるが、さらに場合により、実質的に重合性不飽和基を含有しない化合物（Ｃ）を含有することもできる。

50

【 0 0 5 7 】

混合物（Ⅰ）として、上記の実質的に重合性不飽和基を含有しない化合物（Ｃ）を含有するものを使用することにより、該化合物を内包する水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体を製造することができる。

【 0 0 5 8 】

実質的に重合性不飽和基を含有しない化合物（Ｃ）としては、例えば、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、金属ドライヤーなどの塗料用添加剤；イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート、メラミンなどの硬化剤；アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、ポリオルガノシロキサンなどの樹脂；顔料、染料などの着色剤等を挙げることができ、これらはそれぞれ単独で又は適宜選択して２種以上組み合わせて使用

10

【 0 0 5 9 】

上記紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリシレ-ト、p-オクチルフェニルサリシレ-ト、4-t-ブチルフェニルサリシレ-トなどのサリチル酸誘導体；2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレ-ト、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、ナトリウム2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、レゾルシノ-ルモノベンゾエ-ト、2,4-ジベンゾイルレゾルシノ-ル、4,6-ジベンゾイルレゾルシノ-ル、ヒドロキシドデシルベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾ-ルなどのベンゾトリアゾ-ル系化合物；その他シュウ酸アニリド、シアノアクリレ-トなどの化合物；上記例示の紫外線吸収モノマーを共重合成分とするアクリル共重合体等が挙げられる。

20

【 0 0 6 0 】

紫外線安定剤としては、例えば、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾ-ル、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾ-ル、ポリ[{ 6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル } { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ } ヘキサメチレン { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ }]、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエ-ト、ビス-(2,2',6,6'-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバテ-ト、4-ベンゾイルオキシ-2,2',6,6'-テトラメチルピペリジン、上記例示の紫外線安定性モノマーを共重合成分とするアクリル共重合体等が挙げられる。

30

40

【 0 0 6 1 】

また、金属ドライヤーとしては、例えば、アルミニウム、カルシウム、セリウム、コバルト、鉄、リチウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛及びジルコニウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の金属と酸との塩が挙げられ、該酸としては、例えば、カプリン酸、カプリル酸、イソデカン酸、リノレン酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、オクテン酸、オレイン酸、パルミチン酸、樹脂酸、リシノール酸、大豆油脂肪酸、ステアリン酸、トール油脂肪酸等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

本発明において、金属ドライヤーが重合を行う前の混合物（Ⅰ）に含まれると、得られ

50

る水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体から形成される硬化被膜の酸化硬化性を向上させることができる。これは、水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体粒子の少なくとも一部に金属ドライヤーが内包され、該内包粒子が成膜されると金属ドライヤーが内包粒子内で効果的に酸化硬化型重合性不飽和基に作用することができるためであると考えられる。

【0063】

上記混合物（I）は、水性媒体に微分散するに際して、必要に応じて、乳化剤を併用してもよい。該乳化剤としては、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤が好適であり、該アニオン性乳化剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸などのナトリウム塩やアンモニウム塩が挙げられ、また、ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステア 10
リルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

【0064】

また、1分子中にアニオン性基とポリオキシエチレン基やポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基を有するポリオキシアルキレン基含有アニオン性乳化剤や、1分子中に該アニオン性基と重合性不飽和基とを有する反応性アニオン性乳化剤を使用しても 20
よい。

【0065】

該乳化剤は、使用される全モノマーの合計量を基準にして、0.1～15重量%、好ましくは0.5～12重量%の範囲内で使用することができる。

【0066】

また、混合物（I）は、得られる水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の分子量を調整する目的で、連鎖移動剤を含んでもよい。該連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト基を有する化合物が包含され、具体的には、例えば、ラウリルメルカブタン、t-ドデシルメルカブタン、オクチルメルカブタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メチル-5-tert-ブチルチオフェノール、メルカプトエタノール、チオグリセロール 30
、メルカプト酢酸（チオグリコール酸）、メルカプトプロピオネート、n-オクチル-3-メルカプトプロピオネート等が挙げられる。該連鎖移動剤の使用量は、全モノマーの合計量を基準にして、一般に0.05～10重量%、特に0.1～5重量%の範囲内が好適である。

【0067】

さらに、混合物（I）には、必要に応じて、例えば、ヘキサデカンなどの長鎖飽和炭化水素系溶剤、ヘキサデカノールなどの長鎖アルコール系溶剤等の有機溶剤等を配合してもよい。

【0068】

本発明に従えば、以上に述べた混合物（I）は水性媒体中に微分散させることによりモノマー乳化物が形成せしめられる。 40

【0069】

上記モノマー混合物（I）の水性媒体中における濃度は、形成されるモノマー乳化物の微粒化適性、重合段階における安定性、水性塗料に適用したときの実用性などの観点から、一般に10～70重量%、特に20～60重量%の範囲内が好適である。

【0070】

モノマー混合物（I）の水性媒体中への微分散は、通常、高エネルギーせん断力を有する分散機を用いて行うことができる。その際に使用しうる該分散機としては、例えば、高圧乳化装置、超音波乳化機、高圧コロイドミル、高圧ホモジナイザー等が挙げられる。これらの分散機は、通常、10～1000MPa、好ましくは50～300MPa程度の高 50

圧下で操作することができる。また、該機械にて分散を行う前に、該モノマー混合物をあらかじめディスパー等で予備乳化してもよい。

【0071】

混合物（I）を上記手法により水性媒体中に微分散させることにより得られるモノマー乳化物中の分散粒子の平均粒子径は、形成塗膜の透明性、耐水性などの観点から、500nm以下、好ましくは80～400nm、さらに好ましくは100～300nmの範囲内が適している。

【0072】

かくして得られるモノマー乳化物の重合は、例えば、ミニエマルジョン重合法に従い、微分散後のモノマー乳化物を攪拌機を備えた反応器に全量仕込み、重合開始剤を添加し、攪拌しながら加熱することにより行うことができる。

10

【0073】

上記重合開始剤としては、油溶性、水溶性のいずれのタイプのものであってもよく、油溶性の重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシドなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物等が挙げられ、また、水溶性の開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物；アゾビス（2-メチルプロピオンニトリル）、アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、4，4'-アゾビス（4-シアノブタン酸）、ジメチルアゾビス（2-メチルプロピオネート）、アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕、アゾビス〔2-メチル-N-〔2-（1-ヒドロキシブチル）]-プロピオンアミド〕などのアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩等が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。また、上記重合開始剤に、必要に応じて、糖、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、アスコルビン酸ナトリウム、鉄錯体等の還元剤を併用し、レドックス重合系としてもよい。

20

【0074】

上記重合開始剤の使用量は、全重合性不飽和モノマー（B）の重量を基準にして、一般に0.1～5重量%、特に0.2～3重量%の範囲内が好ましい。該重合開始剤の添加方法は、特に制限されるものではなく、その種類や量などに応じて適宜選択することができる。例えば、予め混合物（I）又は水性媒体に含ませてもよく、或いは重合時に一括して添加してもよく又は滴下してもよい。

30

【0075】

本発明においては、得られる水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の粒子の機械的安定性を向上させるために、該水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体が酸性基を有する場合には、これを中和剤により中和することが望ましい。該中和剤としては、酸性基を中和できるものであれば特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、ジメチルアミノエタノール、2-メチル-2-アミノ-1-プロパノール、トリエチルアミン、アンモニア水などが挙げられ、これらの中和剤は、中和後の水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体のpHが6.5～9.0程度となるような量で用いることが望ましい。

40

【0076】

以上に述べた本発明の方法によれば、分散樹脂の平均粒子径が500nm以下、好ましくは80～400nm、さらに好ましくは100～300nmの範囲内にある水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体を製造することができる。水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体中の分散樹脂の平均粒子径は、重合前のモノマー乳化物中の分散粒子の平均粒子径に依存する。本発明に従う水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造方法において、重合前の乳化

50

物中の分散粒子の平均粒子径を上記範囲とすることにより、モノマー乳化物中の分散粒子の平均粒子径に対する重合後の水性樹脂分散体中の分散樹脂の平均粒子径の比を、一般に 50 ~ 150 %、特に 60 % 以上且つ 100 % 未満、さらに特に 70 ~ 99 % 範囲内とすることができる。なお、モノマー乳化物中の分散粒子の平均粒子径に対する水性樹脂分散体中の分散樹脂の平均粒子径の比は、下記式に基づいて算出することができる。

【0077】

【数1】

$$\text{平均粒子径の比(\%)} = \frac{\text{水性樹脂分散体中の分散樹脂の平均粒子径 (nm)}}{\text{モノマー乳化物中の分散粒子の平均粒子径 (nm)}} \times 100$$

10

【0078】

平均粒子径の比が上記範囲内であれば、安定に乳化重合を行うことができ、最終的に得られる水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体中の分散樹脂の平均粒子径を上述の範囲内とすることができる、透明性を有する硬化被膜を形成せしめることが可能となる。

【0079】

水性樹脂組成物

本発明により提供される水性樹脂組成物は、以上に述べた如くして得られる水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体を含んでなるものである。

20

【0080】

上記水性樹脂組成物は、ヒドラジン誘導体をさらに含んでなることができる。該ヒドラジン誘導体としては、具体的には、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどの 2 ~ 18 個の炭素原子を有する飽和ジカルボン酸ジヒドラジド；マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのモノオレフィン性不飽和ジカルボン酸ジヒドラジド；フタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジドまたはイソフタル酸ジヒドラジド；ピロメリット酸のジヒドラジド、トリヒドラジドまたはテトラヒドラジド；ニトリロトリヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、1, 2, 4 - ベンゼントリヒドラジド、エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8 - ナフトエ酸テトラヒドラジド；カルボン酸低級アルキルエステル基を有する低重合体をヒドラジンまたはヒドラジン水化物（ヒドラジンヒドラー）と反応させることにより得られるポリヒドラジド；炭酸ジヒドラジドなどのヒドラジド基含有化合物；ビスセミカルバジド；ヘキサメチレンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート又はそれから誘導されるポリイソシアネート化合物に N, N - ジメチルヒドラジンなどの N, N - 置換ヒドラジンや上記例示のヒドラジドを過剰に反応させて得られる多官能セミカルバジド、該ポリイソシアネート化合物とポリエーテルとポリオール類やポリエチレングリコールモノアルキルエーテル類などの親水性基を含む活性水素化合物との反応物中のイソシアネート基に上記例示のジヒドラジドを過剰に反応させて得られる水系多官能セミカルバジド；該多官能セミカルバジドと水系多官能セミカルバジドとの混合物などのセミカルバジド基を有する化合物；ビスアセチルジヒドラゾンなどのヒドラゾン基を有する化合物等が挙げられる。

30

40

【0081】

水性樹脂組成物が上記ヒドラジン誘導体を含有することにより、それから形成される塗膜は、空気中の有害物質、例えばホルムアルデヒドを吸着するので、これらの有害物質の除去のために有用であり、また、水性樹脂分散体がカルボニル基を有する場合には、補助架橋のための架橋剤として作用することができる。

【0082】

上記ヒドラジン誘導体の配合量は、水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の樹脂固形分に対して、一般に 0.01 ~ 10 重量 %、特に 0.1 ~ 8 重量 % の範囲内が望ましい。

50

【 0 0 8 3 】

上記水性樹脂組成物は、必要に応じて、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート、メラミンなどの硬化剤、湿潤剤、消泡剤、可塑剤、造膜助剤、有機溶剤、増粘剤、防腐剤、防かび剤、pH調整剤、硬化触媒、表面調整剤などの添加剤を適宜選択し組み合わせて含有することができる。また、前記で説明したとき金属ドライヤー、紫外線吸収剤、紫外線安定剤を該水性樹脂組成物に含ませることもできる。

【 0 0 8 4 】

かくして、上記水性樹脂組成物は、建築用、自動車外板用、自動車部品用等の塗料用途や印刷インキ等の被覆材、塗料用添加剤、不織布用等の接合剤、接着剤、充填剤、成形材料、レジスト等の種々の用途に使用することができる。

10

【 0 0 8 5 】

水性塗料組成物

本発明はまた、上記の水性樹脂組成物を含んでなる水性塗料組成物を提供するものである。

【 0 0 8 6 】

上記水性塗料組成物は、クリアー塗料として又はエナメル塗料として使用することができる。

【 0 0 8 7 】

エナメル塗料として使用する場合には、顔料分として、塗料分野で既知の着色顔料、光輝性顔料、体質顔料、防錆顔料等を配合することができる。

20

【 0 0 8 8 】

例えば、チタン白を含有する水性塗料組成物の場合、形成塗膜の肉もち感を保持し且つ光沢ある仕上がり外観とするためには、一般に、チタン白を5～25%、好ましくは7～22%の範囲内の体積顔料濃度(PVC)で含有することが望ましい。上記チタン白としては、耐候性の点からルチル型であることが好ましい。ここで「顔料体積濃度」は、塗料中の全樹脂分と全顔料との合計固形分に占めるその顔料分の体積割合である。

【 0 0 8 9 】

本明細書において、顔料の体積を算出する際のもとになる顔料の比重は「塗料原料便覧第6版」(社団法人日本塗料工業会)によるものであり、また、樹脂固形分の比重は1と近似するものとする。

30

【 0 0 9 0 】

上記水性塗料組成物は、水溶性もしくはエマルション型のアクリル樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などの改質用樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、メラミンなどの硬化剤、顔料分散剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、増粘剤、造膜助剤、防腐剤、防カビ剤、凍結防止剤、pH調整剤、フラッシュラスト抑止剤、アルデヒド捕捉剤、層状粘度鉱物、粉状もしくは微粒子状の活性炭、光触媒酸価チタン、ポリアルキレングリコール変性アルキルシリケートなどの低汚染化剤等の添加剤をそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて含有することができる。

40

【 0 0 9 1 】

上記水性塗料組成物は、新しい基材面や旧塗膜面に適用することができ、該基材としては、特に制限されるものではなく、例えば、コンクリート、モルタル、スレート板、PC板、ALC板、セメント珪酸カルシウム板、コンクリートブロック、木材、石材などの無機基材；プラスチックなどの有機基材；鉄、アルミニウムなどの金属基材等が挙げられ、また、旧塗膜としては、これら基材上に設けられたアクリル樹脂系、アクリルウレタン樹脂系、ポリウレタン樹脂系、フッ素樹脂系、シリコンアクリル樹脂系、酢酸ビニル樹脂系、エポキシ樹脂系、アルキド樹脂などの塗膜が挙げられる。これらの被塗面には、水性又は溶剤型の下塗り材を塗布してもよく、必要に応じて、該下塗り材を塗布した後、上記水性塗料組成物を上塗り材として塗布することができる。また、本発明の水性塗料組成物を

50

下塗り材として塗布した後、既知の水性上塗り材を塗布することも可能である。

【0092】

本発明の水性塗料組成物は、水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の脂肪酸成分の鉄面への馴染みがよいことから、鉄基材又は鉄基材上の塗装面の下塗り塗料として適している。特に、建築構造物、鉄橋等を保護する塗料として有用である。

【0093】

上記下塗り材は防錆顔料を含有することが望ましい。該防錆顔料としてはリン酸系顔料が望ましく、リン酸系顔料としては、防食性、光沢などの観点から、高分子界面活性剤の存在下で容易に分散可能なものであることが望ましい。該リン酸系顔料の具体例としては、例えば、リン酸亜鉛、リン・ケイ酸亜鉛、りん酸アルミニウム亜鉛、りん酸カルシウム亜鉛、リン酸カルシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸カルシウム、トリポリリン酸二水素アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、メタリン酸カルシウム、リンモリブデン酸亜鉛、リンモリブデン酸アルミニウムなどが挙げられる。

10

【0094】

また、本発明の水性塗料組成物は、さらに、亜硝酸塩、フィチン酸塩、タンニン酸塩及びポリアミン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物を含むことができる。亜硝酸塩としては、例えば、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸ストロンチウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸アンモニウムなどが挙げられ、フィチン酸塩としては、例えば、フィチン酸ナトリウム、フィチン酸カリウムなどが挙げられ、タンニン酸塩としては、例えば、タンニン酸ナトリウム、タンニン酸カリウム等が挙げられ、ポリアミン化合物としては、例えば、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、プロピレンジアミン四酢酸(PDPA)、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸(DTPMP)及びこれらのアルカリ金属塩、モノアルキルアミンやポリアミン、第四級アンモニウムイオンなどをトリポリリン酸二水素アルミニウムなどの層状りん酸塩にインターカレートしてなる層間化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

20

【0095】

これら塩基性化合物の添加により、水性塗料組成物を金属面に直接塗布した場合に、該金属面の錆が塗膜表面にブリードして点錆などを発生させるのを防止することが可能である。上記塩基性化合物の添加量は、水性塗料組成物の重量を基準にして、一般に0.02~2重量%、特に0.05~1重量%の範囲内が適当である。

30

【0096】

本発明の水性塗料組成物は、例えば、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電塗装、ハケ塗装、ローラー塗装、リシガン、万能ガン等の方法で塗布することができ、また、乾燥方法としては、加熱乾燥、強制乾燥、常温乾燥のいずれであってもよい。本明細書では、40未満の乾燥条件を常温乾燥とし、40以上で且つ80未満の乾燥条件を強制乾燥とし、80以上の乾燥条件を加熱乾燥とする。本発明の水性塗料組成物の塗布量としては、例えば、50~300g/m²の範囲内とすることができる。

40

【実施例】

【0097】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0098】

脂肪酸変性エポキシ樹脂の製造

製造例1

反応容器に、サフラワー油脂肪酸560部及び「EPON 1001」(商品名、ビスフェノール型エポキシ樹脂、分子量1000、エポキシ当量450~500)990重量

50

部を入れ、攪拌しながら反応温度 150 で反応させて、脂肪酸変性エポキシ樹脂 (X) を得た。

製造例 2

反応容器に、サフラワー油脂肪酸 560 部及び「EPICLON EXA 515」(商品名、ノボラック型エポキシ樹脂、分子量 900、エポキシ当量 450) 990 重量部を入れ、攪拌しながら反応温度 150 で反応させて、脂肪酸変性エポキシ樹脂 (Y) を得た。

脂肪酸変性モノマーの製造

製造例 3

10

反応容器に下記成分を入れ、攪拌しながら反応温度 140 で反応させ、脂肪酸変性モノマー (a-1) を得た。エポキシ基とカルボキシル基の反応は残存カルボキシル基の量を測定することにより定量した。反応が完了するまで約 5 時間を要した。

【0099】

アマニ油脂肪酸	280 部
グリシジルメタクリレート	142 部

水性脂肪酸変性エポキシ樹脂分散体の製造

実施例 1

ガラスビーカーに下記成分を入れ、ディスパーにて 2000 rpm で 15 分間攪拌し、予備乳化液を製造した後、この予備乳化液を、高圧エネルギーを加えて流体同士を衝突させる高圧乳化装置にて 100 MPa で高圧処理することにより平均粒子径が 200 nm のモノマー乳化物を得た。

20

【0100】

モノマー乳化物組成

脂肪酸変性エポキシ樹脂 (X)	40 部
スチレン	15 部
メチルメタクリレート	8 部
i - ブチルメタクリレート	14 部
2 - エチルヘキシルアクリレート	15 部
ヒドロキシエチルメタクリレート	7 部
メタクリル酸	1 部
「Newcol 707 SF」(注 1)	10 部
脱イオン水	85 部

30

次いで上記モノマー乳化物をフラスコへ移し、脱イオン水にて固形分濃度が 45 % となるように希釈した。その後 85 まで昇温させ、過硫酸アンモニウム 1.0 部を脱イオン水 15 部に溶解させた開始剤水溶液をフラスコに投入し、温度を 85 に保持しながら 3 時間攪拌した。その後過硫酸アンモニウム 0.3 部を脱イオン水 2.7 部に溶解させた開始剤水溶液をフラスコに添加し、温度を保持しながら 1 時間攪拌した後 40 まで冷却し、ジメチルアミノエタノールで pH を 8.0 に調整し、固形分濃度 40 %、平均粒子径が 200 nm の脂肪酸変性エポキシ樹脂含有樹脂水分散体 (A-1) を得た。

40

【0101】

(注 1) 「Newcol 707 SF」: 商品名、日本乳化剤社製、ポリオキシエチレンアルキルベンゼン

実施例 2 ~ 7 及び比較例 1

モノマー乳化物の配合組成を表 1 に記載のとおりとする以外は上記実施例 1 と同様にして各樹脂水分散体 (A-2) ~ (A-9) を得た。

比較例 2

上記実施例 2 において、高圧乳化の条件を緩和して、重合前の平均粒子径が 1500 nm となるようにする以外は、比較例 1 と同様にして樹脂分散体 (A-9) を得た。この分

50

散体はろ過残さが多かった。ろ過残さを除いてサンプリングし、希釈した試料中の分散樹脂の平均粒子径は200nmであった。

【0102】

【表1】

表1

	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
脂肪酸変性I ⁺ キ樹脂 含有樹脂水分散体	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-8)	(A-9)
脂肪酸変性I ⁺ キ樹脂 (X)	40.0	30.0	15.0			20.0	20.0		30.0
脂肪酸変性I ⁺ キ樹脂 (Y)				30.0	15.0				
「EPON1001」								30	
スチレン	15.0	15.0	18.2	10.0	12.0	20.0	20.0	15.0	15.0
メチルメタクリレート	8.0	5.0	6.1			27.2	26.4	8.0	5.0
i-ブチルメタクリレート	14.0	14.0	17.0	23.0	28.0			14.0	14.0
n-ブチルメタクリレート						10.8	10.8		
2-エチルヘキシルメタクリレート	15.0	7.0	8.5					15.0	7.0
2-エチルヘキシルメタクリレート				10.0					
ヒドロキシエチルメタクリレート	7.0	8.0	9.7	6.0	9.7			7.0	8.0
ヒドロキシロキソニルメタクリレート						4.8	4.8		
ダイアセトンアクリルアミド							0.8		
メタクリル酸	1.0	1.0	1.2	1.0	1.2	1.6	1.6	1.0	1.0
脂肪酸変性モノマー (a-)		20.0	24.3	20.0	24.4	15.6	15.6		20.0
モノマー-乳化物の平均粒子 径 (nm)	200	180	190	180	190	180	190	200	1500
重合性不飽和モノマー/ (脂肪酸)変性I ⁺ キ樹脂	60/40	70/30	85/15	70/30	85/15	80/20	80/20	70/30	70/30
アクリル部Tg	36.2	50.4	50.4	48.2	48.1	62.7	62.3	33.4	50.4
アクリル部sp	8.8	9.0	9.0	8.6	8.6	9.3	9.2	8.8	9.0

10

20

【0103】

水性塗料組成物の製造

実施例8～14及び比較例3～4

容器に下記各成分を順次仕込み、ディスパーで30分間均一になるまで攪拌を続け下記組成の顔料ペーストを得た。その後、該顔料ペースト171.4部に各水性樹脂分散体(A-1)～(A-9)を250部仕込み、「DICNATE1000W」(注9)3.2部、アジピン酸ジヒドロジド3.25部、「TEXANOL」(注10)15部、「SNデフォーマー380」(注8)2部、「アデカノールUH-438」(注4)2部及び亜硝酸ナトリウム0.5部を順次混合し、各水性塗料組成物を得た。

【0104】

顔料ペースト組成

上水	40部
エチレングリコール	2部
「スラオフ72N」(注2)	0.8部
「ノブコサントK」(注3)	2部
「アデカノールUH-438」(注4)	0.8部
「JR-600A」(注5)	102部
「サンライトSL-1500」(注6)	10部
「LFボウセイP-W-2」(注7)	13部
「SNデフォーマー380」(注8)	0.8部

40

(注2)「スラオフ72N」：商品名、武田薬品工業(株)製、防腐剤

50

- (注3)「ノブコサントK」：商品名、サンノブコ社製、顔料分散剤
- (注4)「アデカノールUH-438」：商品名、アデカ社製、増粘剤
- (注5)「JR-600A」：商品名、テイカ社製、チタン白、
比重4.1
- (注6)「サンライトSL-1500」：商品名、竹原化学社製、タンカル、
比重2.7
- (注7)「LFボウセイP-W-2」：商品名、キクチカラー社製、リン酸亜鉛系防錆顔料、比重3.5
- (注8)「SNデフォーマー380」：商品名、サンノブコ社製、消泡剤
- (注9)「DICNATE 1000W」：商品名、大日本インキ社製、金属ドライヤー 10
、Co含有率3.6%
- (注10)「TEXANOL」；商品名、イーストマンケミカル社製、2,2,4-トリ
メチル-1,3-ペンタンジオール モノイソブチレート、造膜助剤

評価試験

上記実施例8～14及び比較例3～4で得られた各水性塗料組成物を下記基準にて評価した。結果を表2に示す。

【0105】

【表2】

表 2

	実施例							比較例	
	8	9	10	11	12	13	14	3	4
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
光沢 (60° G)	86	90	89	90	88	87	89	86	56
乾燥性	○	○	○	○	○	○	◎	△	○
肉もち感	○	◎	○	◎	○	○	○	×	×
耐水性	○	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△
防食性	○	◎	○	◎	○	○	○	△	×

【0106】

(*1) 肉持ち感：

実施例8～14及び比較例3～4で得られた各水性塗料組成物を6ミルドクターブレードを用いてガラス板に塗装し、気温20・相対湿度60%の条件下で乾燥させて各試験塗板を得た。1日後に塗膜外観を目視にて評価した。 30

：肉持感が特に優れる、

○：肉持ち感に優れる、

：肉持ち感に乏しい。

【0107】

(*2) 光沢

下記(*4)と同様にして得た試験塗板の60度グロスを測定した。値が大きい程光沢が良好である。

【0108】

(*3) 乾燥性

下記(*4)と同様にして得た試験塗板の乾燥性を下記基準で評価した。

○：非常に良好、：良好、×：不良。

【0109】

(*4) 耐水性：

JIS K 5410に規定する鋼板(150×70×0.8mm)をキシレンにて脱脂し、その上に、上記各水性塗料組成物を上水で約70KUに希釈して刷毛にて塗布量150g/m²となるように塗装し、気温20・相対湿度60%の条件下で1週間乾燥させて各試験塗板を得た。各試験塗板をJIS K 5400の8.19に準じて耐水性試験(96時間浸漬)に供した。試験後の各塗面を下記基準で評価した。 50

- ：割れ、はがれがなく、また光沢保持率が60%以上である、
- ：割れ、はがれが若干みられ、また光沢保持率が60%以上である、
- ：割れ、はがれが若干みられ、また光沢保持率が60%未満である。

【0110】

(* 5) 防食性 :

素材としてJIS K 5410に規定する鋼板(150×70×0.8mm)をキシレンにて脱脂したものを使用し、これに各水性塗料を上水で約70KUに希釈し、刷毛にて塗付量100g/m²となるように塗装した。

【0111】

さらに、乾燥1日後に2回目の塗装を1回目と同様に行ない、気温20・相対湿度60%の条件下で7日乾燥させて各試験塗板を作成した。これらをJIS K 5621に規定されている耐複合サイクル防食性試験に36サイクル供して、その塗膜面を下記基準で評価した。

- ：塗膜にさびが見られず、ツヤも維持している、
- ：塗膜にさびが認められないがツヤが低下している、
- ：塗膜に一部さびが認められる、
- ×：塗膜の全面にさびが認められる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/02	C 0 9 D 201/02	
C 0 9 D 201/06	C 0 9 D 201/06	

(72)発明者 富田 賢一

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 4J026 AB04 AB05 AC22 BA02 BA05 BA09 BA19 BA20 BA25 BA27
BA29 BA30 BA31 BA32 BA38 BA39 BA43 BA46 BA49 BA50
BB04 DB04 DB08 DB14 DB24 FA04 GA06
4J036 AA01 AD08 AF06 CA20 CA23 JA01 KA04
4J038 CG00 CP101 DB02 DB09 DB21 DB35 GA03 GA06 HA21 HA40
JA43 JB17 KA03 KA05 KA08 KA09 MA08 MA14 NA12