

(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2017-203157  
(P2017-203157A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/20 (2006.01)	C08G 59/20	4C048
C08G 59/02 (2006.01)	C08G 59/02	4J036
C07D 303/36 (2006.01)	C07D 303/36	4J038
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02	
C09D 163/00 (2006.01)	C09D 163/00	

審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-86905 (P2017-86905)  
 (22) 出願日 平成29年4月26日 (2017.4.26)  
 (31) 優先権主張番号 105114294  
 (32) 優先日 平成28年5月9日 (2016.5.9)  
 (33) 優先権主張国 台湾 (TW)  
 (31) 優先権主張番号 105134507  
 (32) 優先日 平成28年10月26日 (2016.10.26)  
 (33) 優先権主張国 台湾 (TW)

(71) 出願人 506253012  
 長春人造樹脂廠股▲ふん▼有限公司  
 台湾台北市松江路301號7樓  
 (74) 代理人 100165663  
 弁理士 加藤 光宏  
 (72) 発明者 陳 嘉祈  
 台湾台北市松江路301號7樓  
 (72) 発明者 ▲呉▼ 佳恩  
 台湾台北市松江路301號7樓  
 (72) 発明者 杜 安邦  
 台湾台北市松江路301號7樓  
 (72) 発明者 ▲黄▼ 坤源  
 台湾台北市松江路301號7樓  
 Fターム(参考) 4C048 AA01 BB09 CC02 UU05 XX01

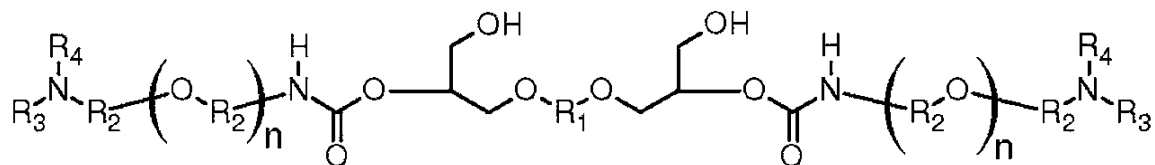
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシヒドロキシウレタンを有するポリエーテル化合物及び水性エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エポキシ樹脂乳液の安定性と凍結融解抵抗性を向上させる更に適当な乳化剤の提供。

【解決手段】 下記構造式で表される構造を有するエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物及び該エポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物を含む水性エポキシ樹脂組成物。該ヒドロキシウレタンを乳化剤として利用することで、優れた安定性と凍結融解抵抗性を有する水性エポキシ樹脂組成物。



【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

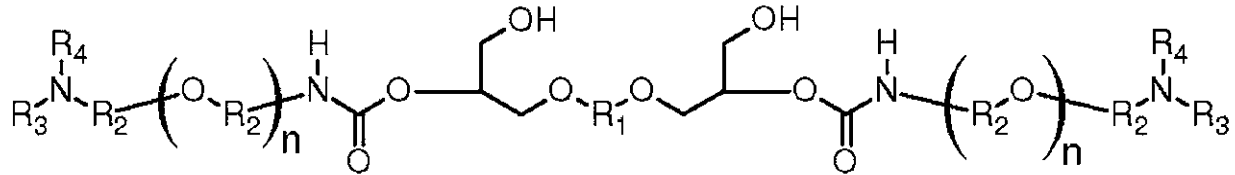
## 【請求項 1】

(a) エポキシ樹脂、(b) ヒドロキシウレタン及び(c) 水を含むことを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記ヒドロキシウレタンはエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物であり、下記構造式(I)、(II)又は(III)

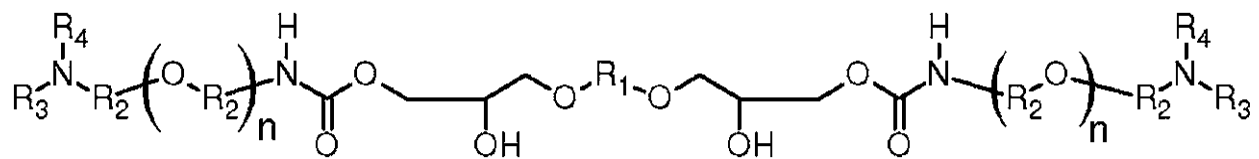
## 【化 1】



10

構造式(I)

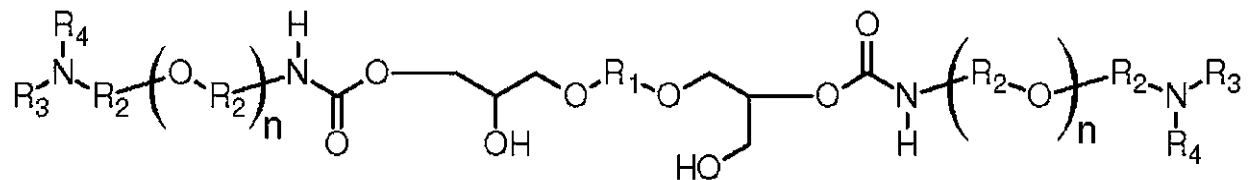
## 【化 2】



20

構造式(II)

## 【化 3】



30

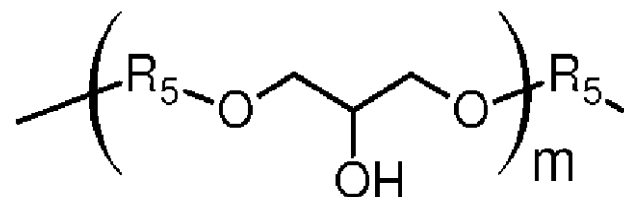
構造式(III)

で表わされる構造を有し、

式中、nは2～70であり、

R<sub>1</sub>はC4～12のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ポリエーテル基又は下記構造式(IV)

## 【化 4】

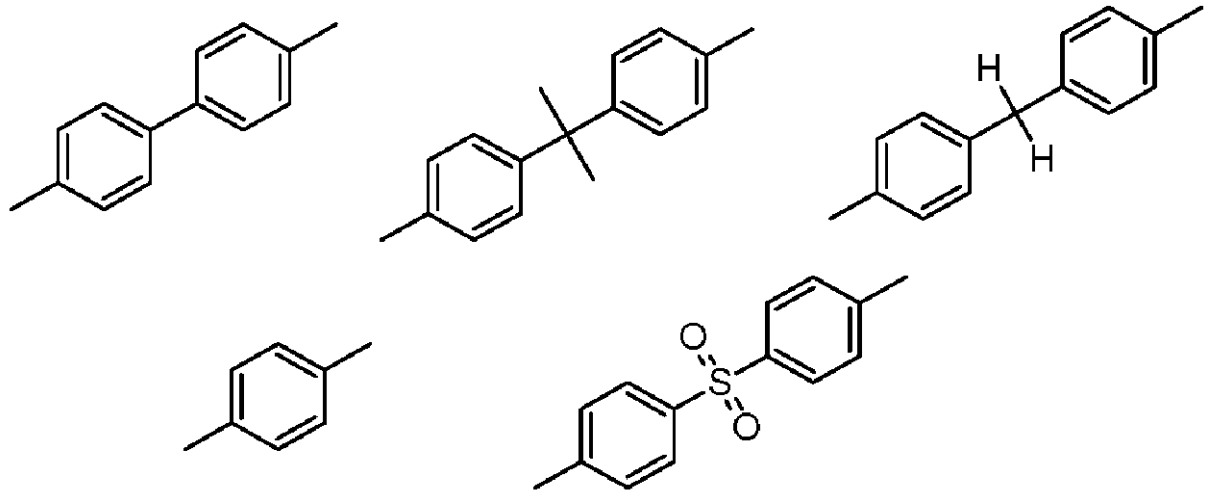


40

構造式(IV)

で表わされる構造であり、式中、mは0～5であり、R<sub>5</sub>は下記構造式

【化 5】



10

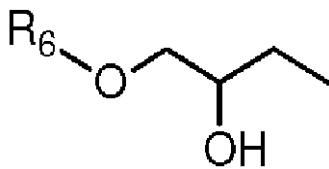
構造式

で表わされる構造であり、

R<sub>2</sub> は C 2 ~ 4 のアルキルであり、R<sub>3</sub> は下記構造式 (V) 又は (VI)

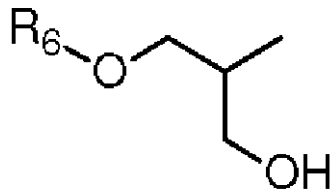
20

【化 6】



構造式 (V)

【化 7】



構造式 (VI)

30

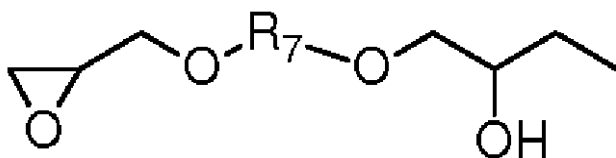
で表わされる構造であり、

式中、R<sub>6</sub> は C 4 ~ 12 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル又はポリエーテル基であり、

40

R<sub>4</sub> は下記構造式 (VII) 又は (VIII)

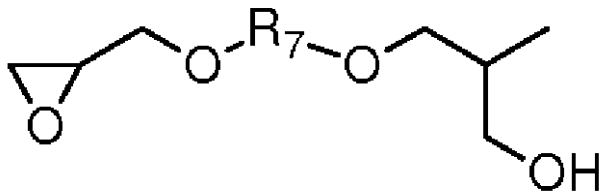
【化 8】



構造式 (VII)

50

【化 9】

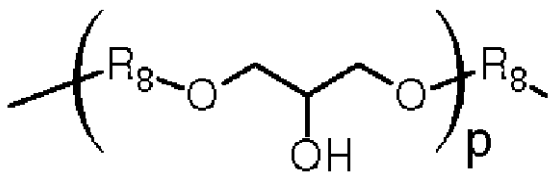


構造式 (VIII)

で表わされる構造であり、

式中、 $R_7$  は C 4 ~ 12 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ポリエーテル基又は下記構造式 (IX)

【化 10】

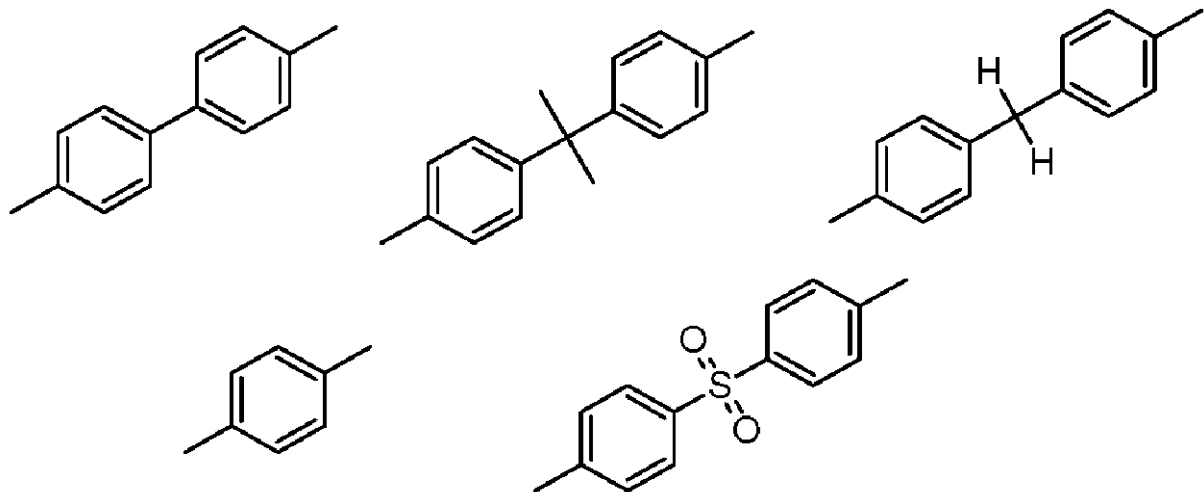


構造式 (IX)

で表される構造であり、式中、 $p$  は 0 ~ 5 であり、

$R_8$  は下記構造式

【化 11】



構造式

で表わされる構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ヒドロキシウレタンは、HLB 値が 4 ~ 17 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ヒドロキシウレタンは、HLB 値が 12 ~ 15 であることを特徴とする請求項 3 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記水性エポキシ樹脂組成物は、更に溶剤を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記

10

20

30

40

50

載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

前記エポキシ樹脂は、水性エポキシ樹脂組成物の総量の 30 ~ 65 wt % を占めることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

前記ヒドロキシウレタンは、水性エポキシ樹脂組成物の総量の 3 ~ 15 wt % を占めることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

前記水は、水性エポキシ樹脂組成物の総量の 30 ~ 65 wt % を占めることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】

前記溶剤は、水性エポキシ樹脂組成物の総量の 1 ~ 20 wt % を占めることを特徴とする請求項 5 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】

前記溶剤は、一以上のアルコール類、エーテル類及びケトン類からなる群から選択されることを特徴とする請求項 5 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

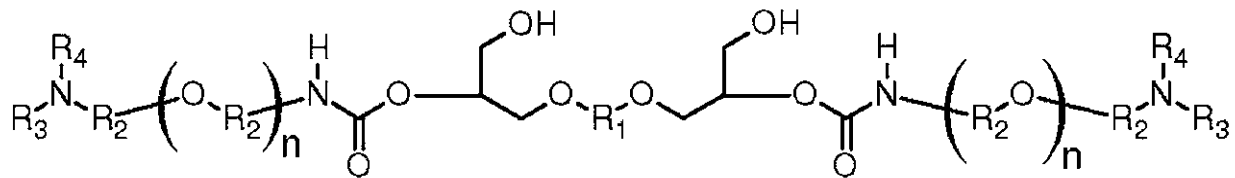
【請求項 11】

塗料として用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】

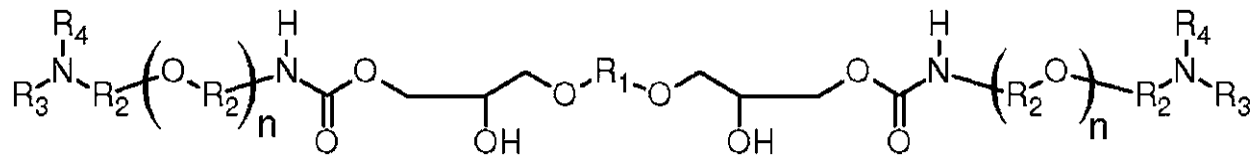
エポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物であって、下記構造式 (I)、(II) 又は (III)

【化 1】



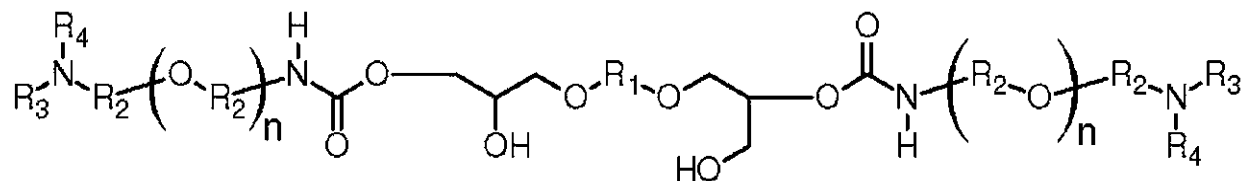
構造式 (I)

【化 2】



構造式 (II)

【化 3】



構造式 (III)

で表わされる構造を有し、

式中、n は 2 ~ 70 であり、

R<sub>1</sub> は C<sub>4</sub> ~ 12 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ポリエーテル基又は下記構造式 (IV)

10

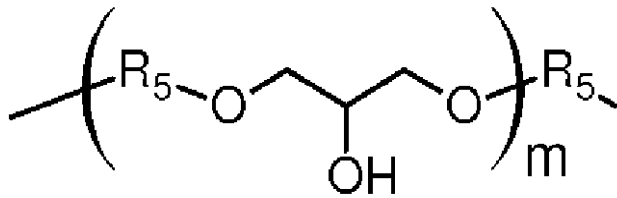
20

30

40

50

【化4】

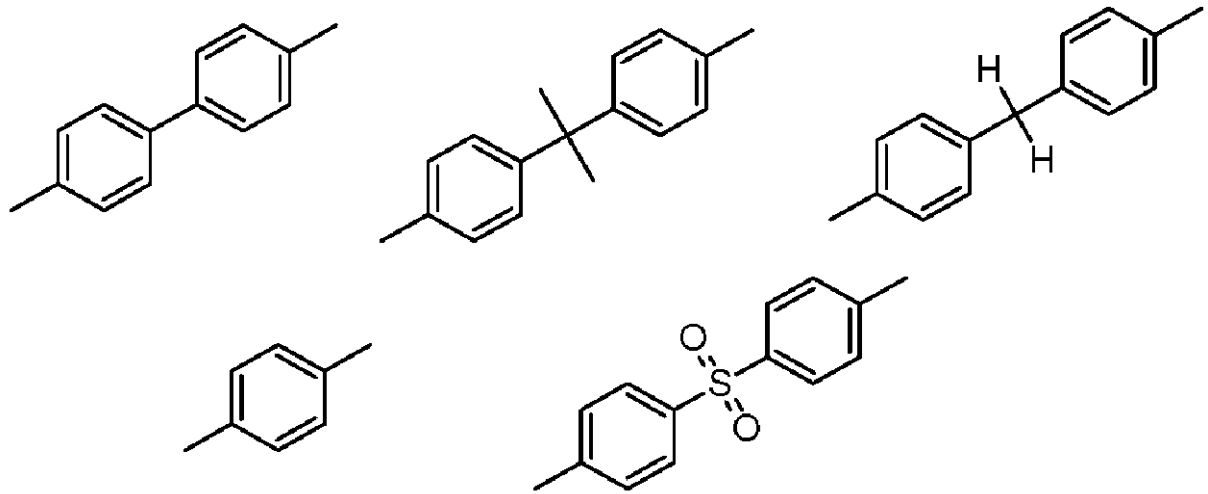


構造式 (IV)

10

で表わされる構造であり、式中、mは0～5であり、R<sub>5</sub>は下記構造式

【化5】



20

構造式

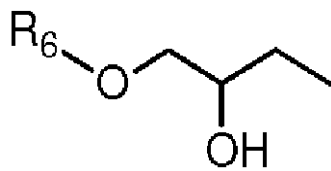
で表わされる構造であり、

R<sub>2</sub>はC2～4のアルキルであり、

R<sub>3</sub>は下記構造式(V)又は(VI)

30

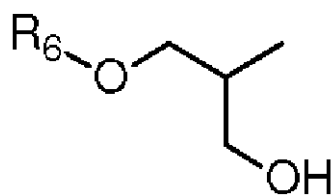
【化6】



構造式 (V)

40

【化7】



構造式 (VI)

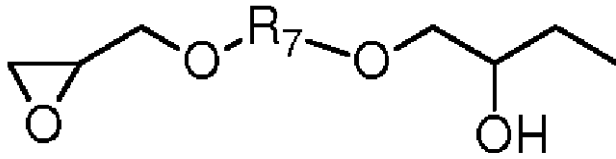
で表わされる構造であり、

50

式中、 $R_6$  は C 4 ~ 12 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル又はポリエーテル基であり、

$R_4$  は下記構造式 (VII) 又は (VIII)

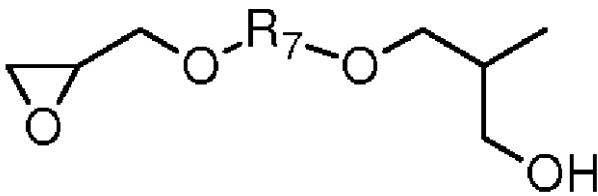
【化 8】



構造式 (VII)

10

【化 9】



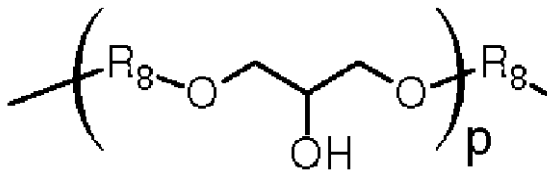
構造式 (VIII)

20

で表わされる構造であり、

式中、 $R_7$  は C 4 ~ 12 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ポリエーテル基又は下記構造式 (IX)

【化 10】

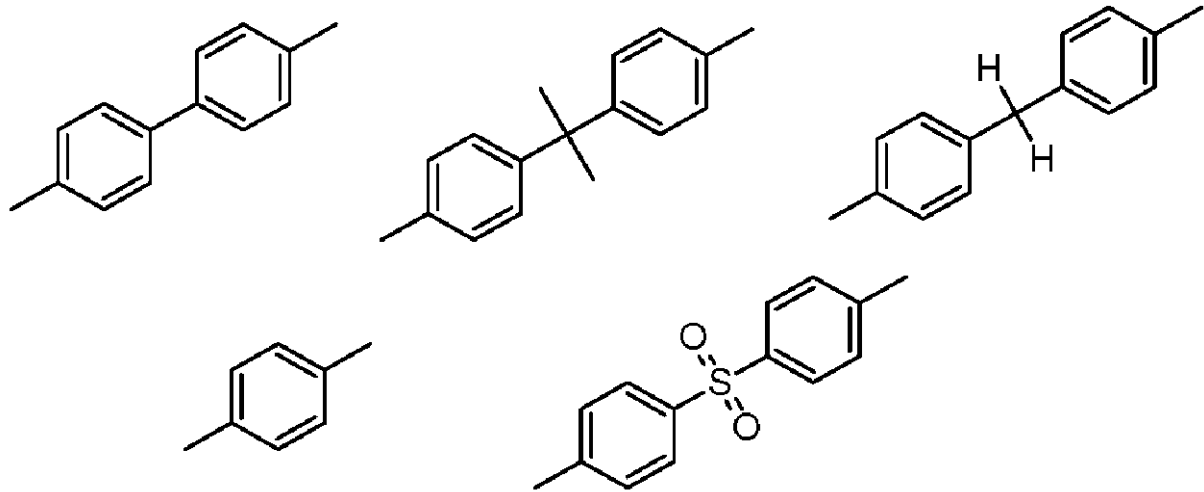


構造式 (IX)

30

で表される構造であり、式中、 $p$  は 0 ~ 5 であり、 $R_8$  は下記構造式

## 【化 1 1】



10

## 構造式

で表わされる構造であることを特徴とするエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物。

## 【請求項 13】

エポキシ樹脂の乳化剤として用いることを特徴とする請求項 1 2 に記載のエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本件出願に係る発明は、新しいエポキシヒドロキシウレタンを有するポリエーテル化合物及び水性エポキシ樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

水性エポキシ樹脂 (waterborne epoxy resin, WER) は、連続相が水であり、分散相がエポキシ樹脂の粒子又は液滴である安定した分散系を指し、主に水性エポキシ樹脂塗料に應用されている。水性エポキシ樹脂塗料と溶剤型エポキシ樹脂塗料の使用原理は類似している。塗布前のエポキシ樹脂は線状構造である。塗布後に架橋反応が発生し、性能の優れた網状の薄膜が形成される。そこで、施工前には室温環境で水性エポキシが化学架橋反応を発生させるための硬化剤を加えなければならない。水性エポキシ樹脂塗料は、例えば、適応性が良い、多くのキャリア材に対し付着力が極めて高い、硬化後の塗膜の収縮が少ない、硬度が高い、耐摩耗性が高い、絶縁性が良い、耐腐食性、耐薬品性、環境に良い、揮発性有機化合物の含有量が少ない、大気汚染の原因とならない、室温や高湿度の環境で硬化させる良好な操作性、合理的な硬化時間、高い架橋密度を確保するといった多くのメリットを持つ。さらに、施工工具を水洗いできるため、利便性に優れている。

40

## 【0003】

エポキシ樹脂は水には溶けず、芳香族炭化水素やケトン類等の有機溶剤にしか溶けない。水性エポキシ樹脂を調製するには、元となる溶剤型エポキシを水性化する。通常は、元のエポキシ樹脂の分子鎖に親水性の分子鎖を導入し、又は乳化剤の効果をもつ成分を導入することで、エポキシ樹脂が水中で溶解又は分散するようにする。水性化の方法の違いにより、調製する水性エポキシ樹脂塗料を自己乳化型水性エポキシ樹脂と外部乳化剤乳化型 (external-emulsifying-agent emulsified)

50

水性エポキシ樹脂に分けられる。

【 0 0 0 4 】

外部の乳化剤を乳化する方法とは、適当な乳化剤を機械で攪拌する等の方法によりエポキシ樹脂、水及び乳化剤を粉碎して混合することで乳液を形成するものである。この方法は工程が簡単で、コストも低いが、水性の安定性に欠けるため、分散相のサイズが大きくなり、成膜性も理想的ではない。そこで、当領域ではエポキシ樹脂乳液の安定性と凍結融解抵抗性を向上させる更に適当な乳化剤が必要である。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

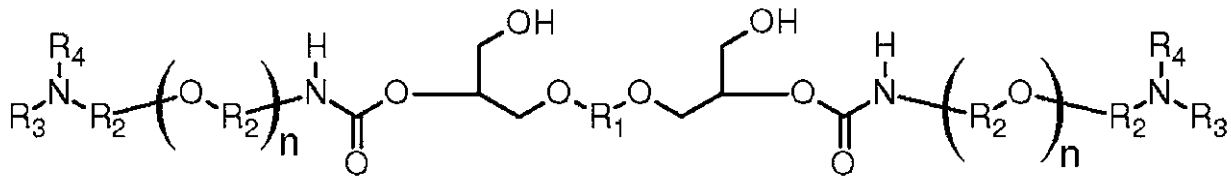
上記問題に鑑み、本発明は、エポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

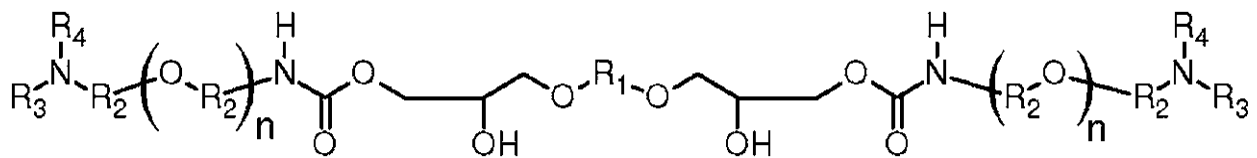
上記課題を解決するために、本発明は、エポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物を提供し、当該エポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物は、下記構造式 ( I )、( I I ) 又は ( I I I )

【 化 1 】



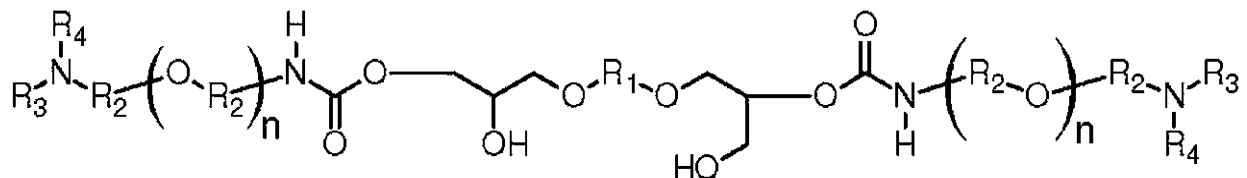
構造式 ( I )

【 化 2 】



構造式 ( I I )

【 化 3 】



構造式 ( I I I )

で表わされる構造を有し、

式中、nは2～70であり、

$R_1$ はC4～12のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ポリエーテル基又は下記構造式 ( I V )

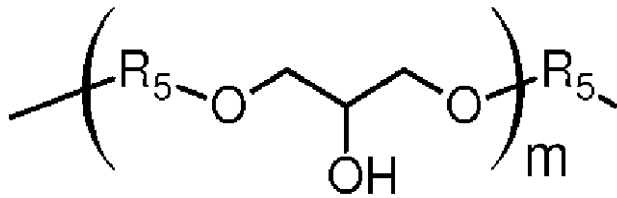
10

20

30

40

【化4】

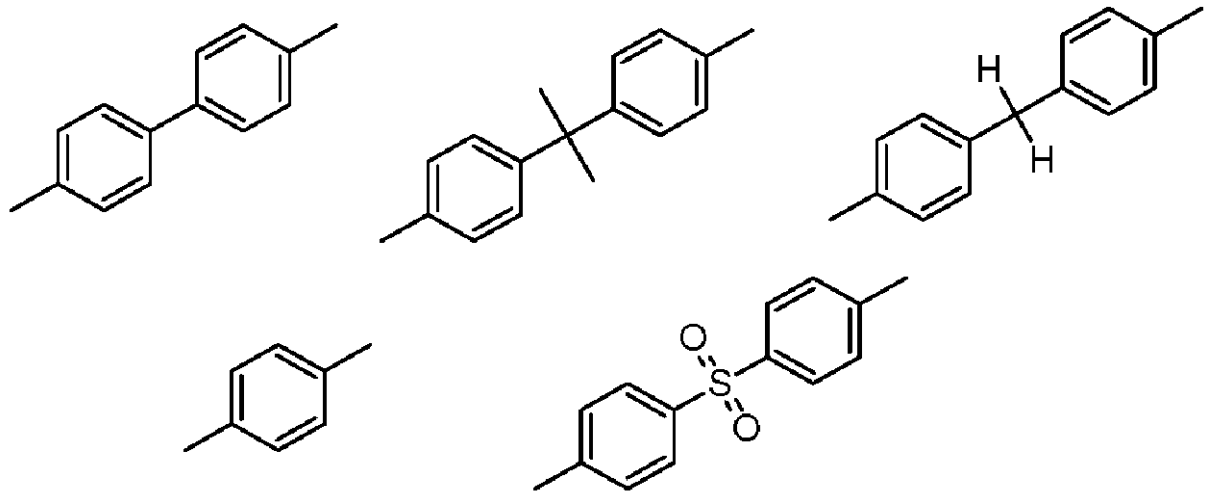


構造式 (IV)

10

で表わされる構造であり、式中、mは0～5であり、R<sub>5</sub>は下記構造式

【化5】



20

構造式

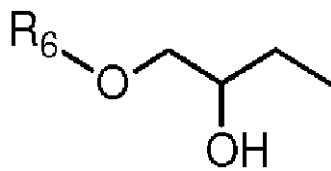
で表わされる構造であり、

R<sub>2</sub>はC2～4のアルキルであり、

R<sub>3</sub>は下記構造式(V)又は(VI)

30

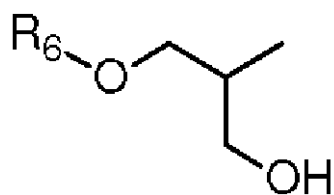
【化6】



構造式 (V)

40

【化7】



構造式 (VI)

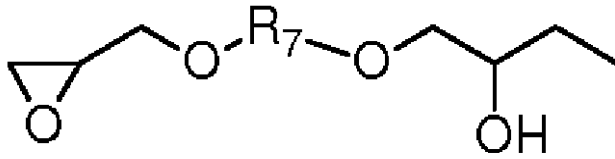
で表わされる構造であり、

50

式中、 $R_6$  は C 4 ~ 12 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル又はポリエーテル基であり、

$R_4$  は下記構造式 (VII) 又は (VIII)

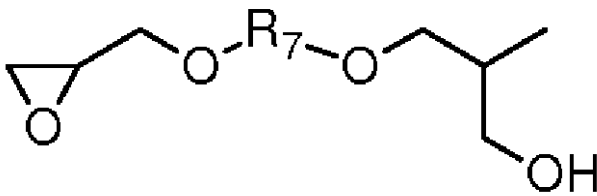
【化 8】



構造式 (VII)

10

【化 9】



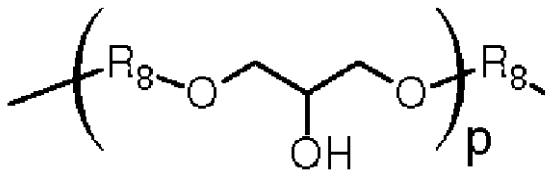
構造式 (VIII)

20

で表わされる構造であり、

式中、 $R_7$  は C 4 ~ 12 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ポリエーテル基又は下記構造式 (IX)

【化 10】

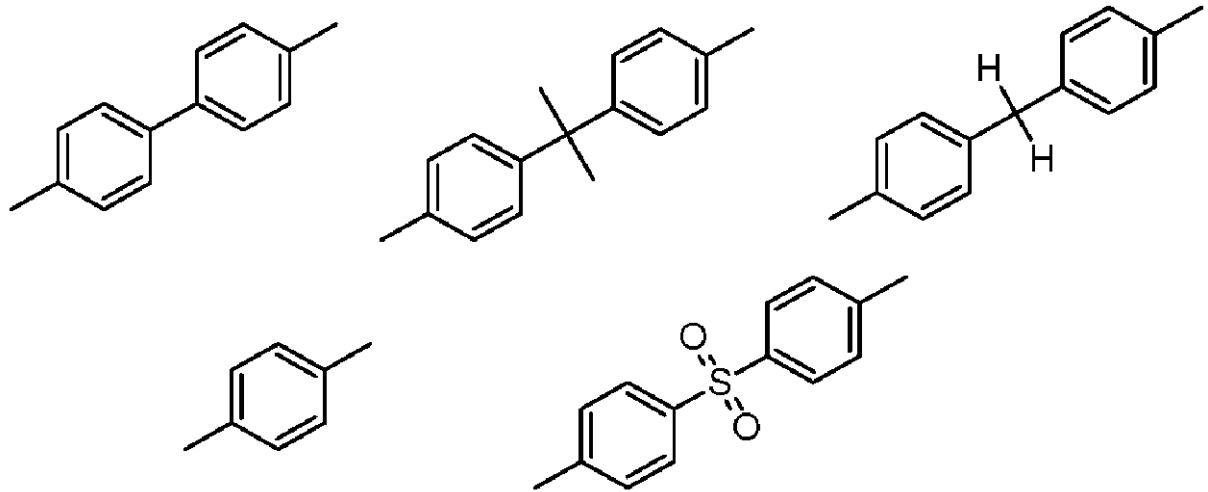


構造式 (IX)

30

で表される構造であり、式中、 $p$  は 0 ~ 5 であり、 $R_8$  は下記構造式

## 【化 1 1】



10

構造式

で表わされる構造である。

## 【0007】

本発明のエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物は、エポキシ樹脂の乳化剤として用いることが好ましい。

20

## 【0008】

本発明はまた、(a)エポキシ樹脂、(b)ヒドロキシウレタン及び(c)水を含むことを特徴とする水性エポキシ樹脂組成物を提供する。

## 【0009】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物において、前記ヒドロキシウレタンはエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物であることが好ましく、さらに前記構造式(I)、(II)又は(III)で表わされる構造を有することがより好ましい。

## 【0010】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物において、前記ヒドロキシウレタンは、HLB値が4~17であることが好ましい。

30

## 【0011】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物において、前記ヒドロキシウレタンは、HLB値が12~15であることが好ましい。

## 【0012】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物において、前記水性エポキシ樹脂組成物は更に溶剤を含むことが好ましい。

## 【0013】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物において、前記エポキシ樹脂は水性エポキシ樹脂組成物の総量の30~65wt%を占めること、前記ヒドロキシウレタンは水性エポキシ樹脂組成物の総量の3~15wt%を占めること、前記水は水性エポキシ樹脂組成物の総量の30~65wt%を占めること、前記溶剤は、水性エポキシ樹脂組成物の総量の1~20wt%を占めることが好ましい。

40

## 【0014】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物において、前記溶剤は、一以上のアルコール類、エーテル類及びケトン類からなる群から選択されることが好ましい。

## 【0015】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、塗料として用いることが好ましい。

## 【0016】

本発明の更なる目的は、エポキシ樹脂とヒドロキシウレタンを混合し、水を加え乳化させ

50

ることエポキシ樹脂を水性化する方法を提供することにある。

【0017】

本発明に係るエポキシ樹脂を水性化する方法において、前記エポキシ樹脂とヒドロキシウレタンは、溶剤の中で混合することが好ましい。

【0018】

本発明に係るエポキシ樹脂を水性化する方法において、前記混合は50～80の条件で行うことが好ましい。

【0019】

本発明に係るエポキシ樹脂を水性化する方法において、前記水は2～10ml/分の速度で加えることが好ましい。

10

【0020】

本発明に係るエポキシ樹脂を水性化する方法において、前記ヒドロキシウレタンポリエーテル化合物は、上述の構造式(I)、(II)又は(III)で表される構造を有することが好ましい。

【発明を実施するための形態】

【0021】

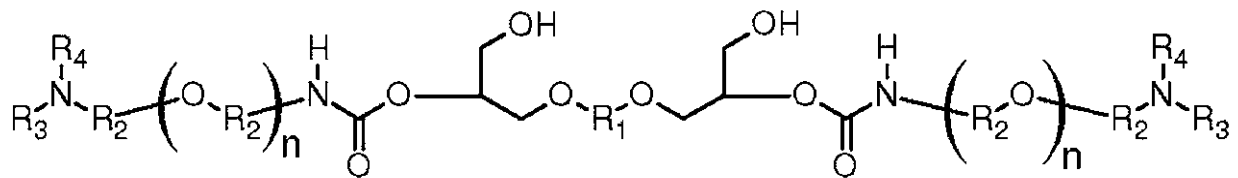
本発明のエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物

【0022】

本発明のエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物は、下記構造式(I)、(II)又は(III)

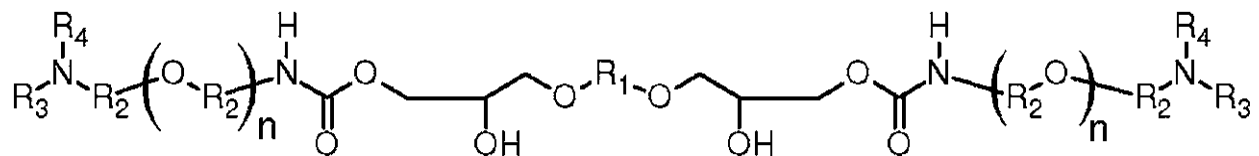
20

【化1】



構造式(I)

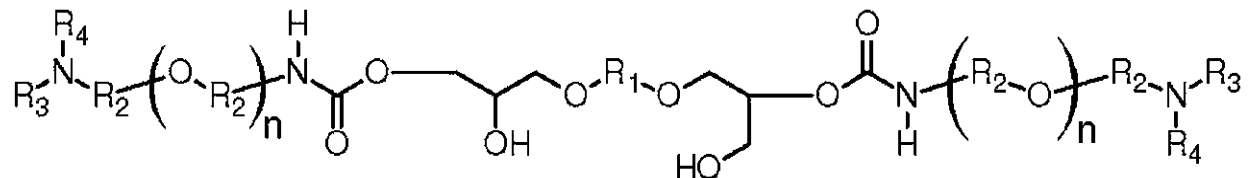
【化2】



構造式(II)

30

【化3】



構造式(III)

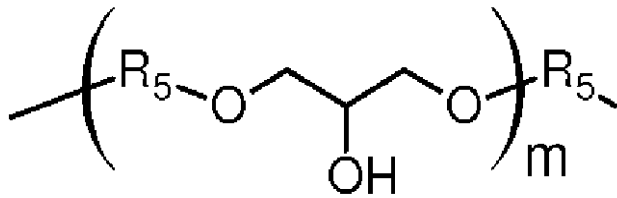
40

で表わされる構造を有し、

式中、nは2～70である。

R<sub>1</sub>はC4～12のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ポリエーテル基又は下記構造式(IV)

【化 4】



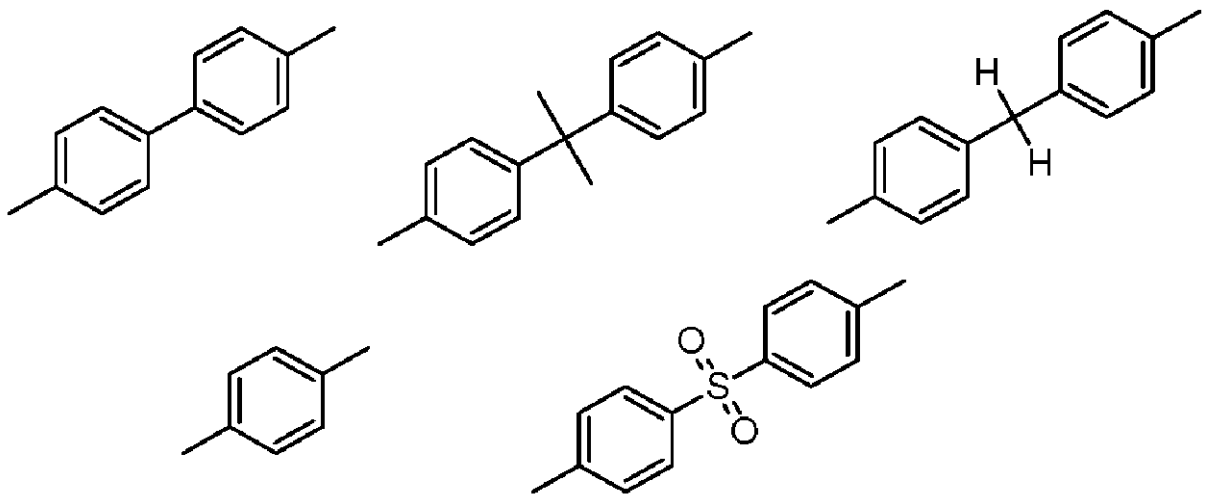
構造式 ( I V )

10

で表わされる構造であり、

式中、mは0～5であり、R<sub>5</sub>は下記構造式

【化 5】



20

構造式

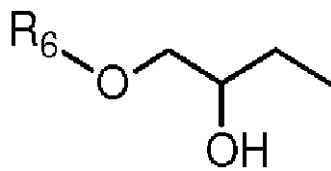
30

で表わされる構造であり、

R<sub>2</sub>はC2～4のアルキルであり、

R<sub>3</sub>は下記構造式 ( V ) 又は ( V I )

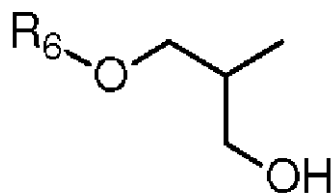
【化 6】



40

構造式 ( V )

【化 7】



構造式 ( V I )

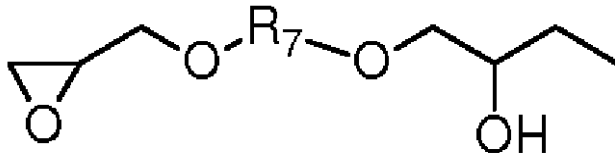
50

で表わされる構造であり、

式中、 $R_6$  は C 4 ~ 1 2 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル又はポリエーテル基であり、

$R_4$  は下記構造式 ( V I I ) 又は ( V I I I )

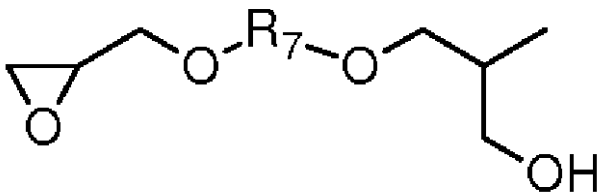
【化 8】



10

構造式 ( V I I )

【化 9】



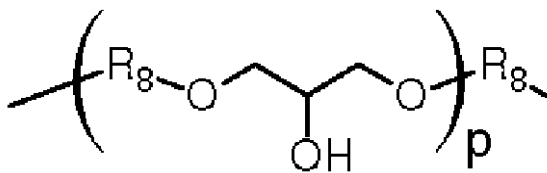
20

構造式 ( V I I I )

で表わされる構造であり、

式中、 $R_7$  は C 4 ~ 1 2 のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ポリエーテル基又は下記構造式 ( I X )

【化 1 0】



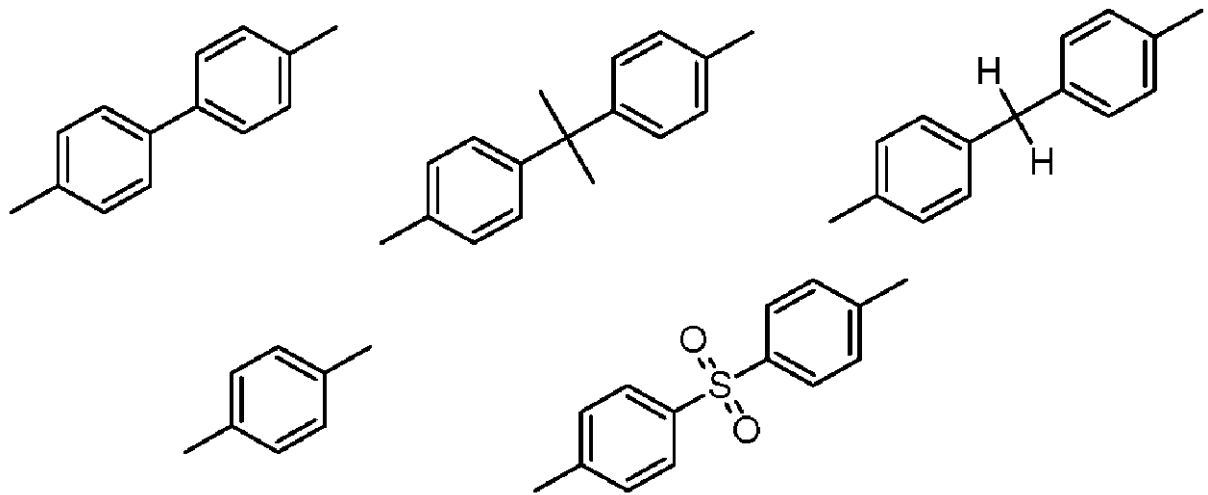
30

構造式 ( I X )

で表わされる構造であり、

式中、 $p$  は 0 ~ 5 であり、 $R_8$  は下記構造式

## 【化 1 1】



構造式

で表わされる構造であることを特徴とするエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物。

## 【0023】

一実施形態では、本発明のエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物は改良したエポキシ官能性界面活性剤である。前記改良したエポキシ官能性界面活性剤はヒドロキシウレタンポリエーテルを50～90、好ましくは60～70、より好ましくは65でAGEと1～3時間、より好ましくは2時間反応させ、更にエポキシ樹脂を入れ60～120、好ましくは90～110、より好ましくは100まで温度を上げ、1～3時間、より好ましくは2時間反応させることで、エポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物が得られる。反応することで同時に本発明の構造式(I)、(II)及び(III)の化合物が生成される。前記AGEはC<sub>12</sub>～C<sub>14</sub>のアルキルグリシジルエーテルであり、単官能基を有するエポキシ樹脂である。

## 【0024】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物

## 【0025】

本発明の更なる目的は、(a)エポキシ樹脂、(b)ヒドロキシウレタン及び(c)水を含む水性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。前記水性エポキシ樹脂組成物はエポキシ樹脂乳液とも称する。

## 【0026】

本発明に用いるエポキシ樹脂としては、公知のエポキシ樹脂を使用することができ、例えば、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジレステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はビスフェノールスルホンから得られるエポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂のポリエポキシプロピルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のポリエポキシプロピルエーテル、ポリプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のような多価アルコールのポリエポキシプロピルエーテル、アジピン酸、フタル酸、ダイマー酸などのポリカルボン酸のポリエポキシプロピルエステル及びポリグリシジルアミン等が挙げられる。その他のエポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリンと少なくとも1.5個の芳香族ヒドロキシルラジカルを含む化合物によって塩基性反応条件で反応し調製したグリシジルエーテルを含む。本発明に適用するエポキシ樹脂の例は上記エポキシ樹脂以外に、単エポキシ樹脂、ジヒドロキシル化合物のジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリカルボン酸のポリグリシジレステル、グリシジ

10

20

30

40

50

ルメタクリレートを含むアクリル樹脂及びそれらの組合せを含む。更に、上記のエポキシ樹脂をビスフェノールAやビスフェノールFのようなポリフェノール類、あるいは、アジピン酸やセバチン酸のようなポリカルボン酸で変性したエポキシ樹脂も好ましく利用できる。これらの中でも、エピクロロヒドリンと分子内に2つのヒドロキシ基を有するフェノール化合物から得られるエポキシ樹脂、具体的には、ビスフェノールAまたはビスフェノールFとエピクロロヒドリンとから得られるエポキシ樹脂がより好ましく利用できる。これらのエポキシ樹脂のエポキシ当量は100～700g/eqであることが好ましく、例えば125～130g/eq、170～180g/eq、490～500g/eq又は275～290g/eq等である。

#### 【0027】

本明細書において、「HLB値」は、親水親油バランス値をいい、界面活性剤の親水又は親油の性能を示すものである。HLB値が大きいほど親水性が強く、HLB値が小さいほど親油性が強い。HLB値は経験式

$$HLB = 7 + 11.7 \log M_w / M_o$$

を用いて計算して得られる。式中、 $M_w$ と $M_o$ はそれぞれ界面活性剤の分子中の親水基と親油基の分子量である。又は、水溶解法を用いてHLB値を推定することができる。試験物を水中に入れた後の性質とHLB値の範囲は下記表1に示すとおり。

【表1】

HLB値推定	試験物を水中に入れた後の性質
1～4	分散しない
3～6	あまり分散しない
6～8	激しく震動すると乳状の分散体になる
8～10	安定した乳白色の分散体
10～13	半透明から透明な分散体
>13	透明な溶液

#### 【0028】

好ましい実施形態では、本発明のヒドロキシウレタンはエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物であり、上述の構造式(I)、(II)又は(III)で表わされる構造を有する。前記ヒドロキシウレタンのHLB値は前記水溶解法により推定する。他の好ましい実施形態では、水性エポキシ樹脂組成物の乳化剤としては、HLB値が大きすぎても小さすぎても、優れた乳化作用は得られない。本発明のヒドロキシウレタンのHLB値の大きさは、出発原料であるポリエーテルアミンに含まれる親水性エチレンオキシド(ethylene oxide, EO)の含有量を利用することで調整することができる。又は、同様のポリエーテルアミンを採用し、その[CC]/[NH<sub>2</sub>]モル比を制御することで調整することもできる。例えば、[CC]/[NH<sub>2</sub>]モル比を0.5～0.75、例えば0.5、0.6、0.66、0.7又は0.75に制御する。実験により、ヒドロキシウレタンのHLB値が4～17の時、エポキシ樹脂乳液は6～16、より好ましくは12～15の時により安定性が高く、水性エポキシ樹脂組成物の安定性及び凍結融解抵抗性が最も優れていることがわかった。

#### 【0029】

好ましい実施形態では、本発明の水性エポキシ樹脂組成物は更に溶剤を含む。本明細書

において、「溶剤」はエポキシ樹脂の軟化点を調整するのに用いる。よって、当業者は、エポキシ樹脂の硬度に基いて、前記溶剤の添加量を調整することができる。添加量が少なければ樹脂の軟化点を調整することができず、添加量が多ければ前記水性エポキシ樹脂組成物の揮発性有機物（VOC）が多くなりすぎてしまう。よって前記溶剤の添加量は水性エポキシ樹脂組成物の総量の1～20wt%、好ましくは3～10wt%、より好ましくは3～7wt%である。当然、エポキシ樹脂そのものには既に適当な軟化点があれば、溶剤を添加しなくてもよい。

#### 【0030】

本発明の溶媒としては、エポキシ樹脂及びヒドロキシウレタンを均一に分散させ、且つこれらに対して不活性である溶剤であれば特に限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、セロソルブアセテート等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、イソブチルセロソルブ、tert-ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；モノエチレングリコールジメチルエーテル、ジグリム、トリグリム等のグリム類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられ、これらの中でも、プロピレングリコールメチルエーテルのようなプロピレングリコールモノアルキルエーテルが最も好ましい。

10

20

#### 【0031】

より好ましい実施形態では、前記エポキシ樹脂は水性エポキシ樹脂組成物の総量の30～65wt%、好ましくは40～60wt%、より好ましくは45～55wt%を占める。

#### 【0032】

より好ましい実施形態では、前記ヒドロキシウレタンは水性エポキシ樹脂組成物の総量の3～15wt%、好ましくは3～7wt%、より好ましくは5～7wt%を占める。

#### 【0033】

より好ましい実施形態では、前記水は水性エポキシ樹脂組成物の総量の30～65wt%、好ましくは40～60wt%、より好ましくは45～50wt%を占める。

30

#### 【0034】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物には、その特性を損なわない範囲で、必要に応じて、他のポリエステル系水性樹脂、アクリル系水性樹脂等の樹脂成分を併用することもできる。また、本発明の水性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、ハジキ防止剤、ダレ止め剤、流展剤、消泡剤、硬化促進剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種添加剤を配合することもできる。本発明の水性エポキシ樹脂組成物の用途としては、特に制限されるものではないが、例えば、塗料、接着剤、繊維集束剤、コンクリートプライマー等が挙げられる。

#### 【0035】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、建築内装用又は外装用水性塗料、無機質建材用水性塗料、鉄部錆止め水性塗料、自動車補修用水性塗料などの汎用用途；自動車用塗料、飲料缶などの工業用途などに用いられる。そのうち、防食性、指触乾燥性に優れることから、鋼構造物や橋梁などの重防食用として鉄部錆止め水性塗料、特に下塗り用の鉄部錆止め水性塗料として好適に用いられる。

40

#### 【0036】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物を塗料用途に用いる場合には、必要に応じて、防錆顔料、着色顔料、体質顔料等の各種顔料や各種添加剤等を配合することが好ましい。前記防錆顔料としては、例えば、亜鉛粉末、リンモリブテン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、クロム酸バリウム、クロム酸アルミニウム、グラファイト等の鱗片状顔料等が挙げられ、着色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、硫化亜鉛

50

、ベンガラが挙げられ、また、体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、カオリン等が挙げられる。

【0037】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物を塗料用を使用する場合における塗装方法については、特に限定されず、ロールコート、スプレー、刷毛、ブレード塗工、バーコーター、浸漬塗装、電着塗装方法にて行う事ができる。塗装後の後処理方法としては、常温乾燥～加熱硬化を行うことができる。加熱硬化する場合の加熱温度は、50～250の範囲が好ましく、60～230の範囲が特に好ましい。加熱時間は、2～30分の範囲が好ましく、5～20分の範囲が特に好ましい。

【0038】

また、本発明の水性エポキシ樹脂組成物を接着剤として使用する場合は、特に限定されず、スプレー、刷毛、ブレード塗工にて基材へ塗布後、基材の接着面を合わせることで行う事ができ、接合部は周囲の固定や圧着する事で強固な接着層を形成することができる。基材としては鋼板、コンクリート、モルタル、木材、樹脂シート、樹脂フィルムが適し、必要に応じて研磨等の物理的処理やコロナ処理等の電気処理、化成処理等の化学処理などの各種表面処理を施した後に塗布すると更に好ましい。

【0039】

本発明のエポキシ樹脂を水性化する方法

【0040】

本発明の更なる目的は、エポキシ樹脂とヒドロキシウレタンを混合し、水を加え乳化させることでエポキシ樹脂を水性化する方法を提供することにある。

【0041】

好ましい実施形態では、前記エポキシ樹脂とヒドロキシウレタンは、まず溶剤の中で混合し、続いて水を加え乳化させる。

【0042】

上述のエポキシ樹脂を水性化する方法のうち、前記ヒドロキシウレタンをエポキシ樹脂の水性分散液中の乳化剤として用いることで、優れた樹脂乳液安定性及び凍結融解抵抗性を持つ水性エポキシ樹脂乳液が観察できた。

【0043】

好ましい実施形態では、前記混合は50～80、より好ましくは60～80の条件で行う。

【0044】

より好ましい実施形態では、前記水は2～10ml/分の速度で加える。これより遅いと乳化にかかる時間が長くなり、これより速いと乳化の効果が悪くなる。

【0045】

より好ましい実施形態では、前記ヒドロキシウレタンはエポキシヒドロキシウレタンポリエーテル化合物であり、上述の構造式(I)、(II)又は(III)で表される構造を有する。

【0046】

以下、調製例及び実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、これらは説明のためのものであり、本発明の技術的範囲を限定するものではない。調製例及び実施例で使用する原料を以下に示す。

【0047】

B D G E 1 2 5 : 長春人造樹脂廠株式会社が生産した1,4-ブタンジオールのポリグリシジルエーテルであり、エポキシ当量は125～130g/eq。

【0048】

B E 1 8 0 : 長春人造樹脂廠株式会社が生産したビスフェノールAのポリグリシジルエーテルであり、エポキシ当量は170～180g/eq。

【0049】

B E 5 0 1 : 長春人造樹脂廠株式会社が生産したビスフェノールAのポリグリシジルエ

10

20

30

40

50

ーテルであり、エポキシ当量は490～500 g / e q。

【0050】

AGE：長春人造樹脂廠株式会社が生産したC<sub>12</sub>～C<sub>14</sub>のアルキルグリシジルエーテルであり、エポキシ当量は275～290 g / e q。

【0051】

ジェファーマインD230：ハンツマン（Huntsman）社生産。

【0052】

ジェファーマインD400：ハンツマン社生産。

【0053】

ジェファーマインD2000：ハンツマン社生産。

【0054】

ジェファーマインED2003：ハンツマン社生産。

【0055】

調製例

【0056】

調製例1-1：BDGE125環状カーボネートの合成

【0057】

100gのBDGE125エポキシ樹脂、0.1～5%の第四級アンモニウム塩を反応装置に入れ、攪拌し150℃まで温度を上昇させ、CO<sub>2</sub>ガスを導入し、5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で4時間反応させることで、BDGE125環状カーボネートが得られる。CO<sub>2</sub>消費量を計算することで、転化率が95%であることが得られる。

【0058】

調製例1-2：BE180環状カーボネートの合成

【0059】

100gのBE180エポキシ樹脂、0.1～5%の第四級アンモニウム塩を反応装置に入れ、攪拌し150℃まで温度を上昇させ、CO<sub>2</sub>ガスを導入し、5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で4時間反応させることで、BE180環状カーボネートが得られる。CO<sub>2</sub>消費量を計算することで、転化率が93%であることが得られる。

【0060】

調製例2：ヒドロキシウレタンポリエーテルの合成

【0061】

調製例1-1のBDGE125環状カーボネートと調製例1-2のBE180環状カーボネートを下記表2に示すとおり異なるポリエーテルアミンと160℃で7時間反応させることでヒドロキシウレタンポリエーテルが得られる。試験配合は下記表2のとおり。

【表2】

サンプル番号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
[CC]/[NH <sub>2</sub> ]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.66	0.75	0.66	0.75
BDGE環状カーボネート	100.00	100.00	100.00	100.00					100.00	100.00		
BE180環状カーボネート					100.00	100.00	100.00	100.00			100.00	100.00
ジェファーマインD230	165.37				107.78							
ジェファーマインD400		317.95				206.57						
ジェファーマインD2000			1416.67				923.30					
ジェファーマインED2003				1584.78				1032.87	1200.60	1056.52	782.48	688.58

10

20

30

40

50

注：[CC]/[NH<sub>2</sub>]は環状カーボネート基/アミン基のモル比

【0062】

調製例3：エポキシ官能基を有するヒドロキシウレタンポリエーテルの合成

【0063】

合成した上述のサンプル番号S01～S12のヒドロキシウレタンポリエーテルを65で特定の量のAGEと2時間反応させ、更にBE180エポキシ樹脂を加え100まで昇温し、2時間反応させることで、エポキシ官能基を有するヒドロキシウレタンポリエーテル(サンプル番号S13～S24。このうち、S13～S18は本願の構造式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物に対応しており、R<sub>1</sub>はブタン基、R<sub>2</sub>はエタン基及びプロパン基、R<sub>3</sub>はAGEから誘導された基、R<sub>4</sub>はBE180から誘導された基である。S19～S24は本願の構造式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物に対応しており、R<sub>1</sub>はBE180から誘導された基、R<sub>2</sub>はエタン基及びプロパン基、R<sub>3</sub>はAGEから誘導された基、R<sub>4</sub>はBE180から誘導された基である。試験配合は下記表3及び表4のとおり。HLB値は水溶解法を用いて推定した。

B D G E 型エポキシ官能基のヒドロキシウレタンポリエーテル

【表3】

サンプル番号		S13	S14	S15	S16	S17	S18
[epoxy]/[AHEW]		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
S01	g	100.00					
S02	g		100.00				
S03	g			100.00			
S04	g				100.00		
S09	g					100.00	
S10	g						100.00
AGE	g	99.24	58.25	14.57	13.07	8.63	5.85
BE180	g	63.35	37.18	9.30	8.35	5.51	4.11
HLB値		8	6	2	15	17	ゲル化したため分析できず

B E 1 8 0 型エポキシ官能基のヒドロキシウレタンポリエーテル

【表 4】

サンプル番号		S19	S20	S21	S22	S23	S24
[epoxy]/[AHEW]		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
S05	g	100.00					
S06	g		100.00				
S07	g			100.00			
S08	g				100.00		
S11	g					100.00	
S12	g						100.00
AGE	g	88.29	54.29	14.31	12.86	8.45	5.72
BE180	g	56.36	34.66	9.14	8.21	5.39	4.01
HLB値		6	4	1	12	14	ゲル化したため分析できず

注 1 : [ A H E W ] はアミン水素当量

注 2 : H L B 値のゲル化は、反応の過程で産物の分子量が大きすぎたためゲル化した現象を指す。

【実施例】

【 0 0 6 4 】

エポキシ官能基を有するヒドロキシウレタンポリエーテルを用いてエポキシ樹脂の水性化試験を行う。

【 0 0 6 5 】

特定の比率の B E 5 0 1 エポキシ樹脂、エポキシ官能基を有するヒドロキシウレタンポリエーテル（サンプル番号 S 1 3 ~ S 2 4 ）を乳化剤とし、プロピレングリコールメチルエーテルを溶剤とし、A G E を希釈剤として粘度を調整し、1 0 0 m l のガラス反応器に入れ、温度を 7 0 に上げ、上述の物質を攪拌し、特定の比率の純水を 2 ~ 1 0 m l / 分の速度で入れ乳化させることで、水性エポキシ樹脂組成物（サンプル番号 S 2 5 ~ S 3 6 ）が得られる。

【 0 0 6 6 】

得られた水性エポキシ樹脂組成物に対し、遠心沈殿法で乳液の安定性を試験した。試験条件は遠心力が 1 6 0 0 G × 5 分間で、安定性を比較した。

【 0 0 6 7 】

得られた水性エポキシ樹脂組成物に対し、- 1 8 の冷凍庫に 1 7 時間置き、取り出して常温で 7 時間置く作業を繰り返し 5 回行い、乳化に層ができたり解乳化（凝集）したりといった現象が現れるか観察した。

【 0 0 6 8 】

実験の結果を下記表 5、表 6 に示す。

10

20

30

40

【表5】

サンプル番号		S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31
BE501	g	43	43	43	43	43	35	55
S13	g	5						
S14	g		5					
S15	g			5				
S16	g				5		3	7
S17	g					5		
プロピレン グリコール メチルエー テル	g	5	5	5	5	5	7	1
AGE	g	5	5	5	5	5	5	5
純水	g	42	42	42	42	42	50	30
乳液の安定 性		OK	OK	NG	OK	OK	OK	OK
乳液の凍結 融解抵抗性		△	△	×	○	×	△	○

10

20

30

【表 6】

サンプル番号		S32	S33	S34	S35	S36
BE501	g	43	43	43	43	43
S19	g	5				
S20	g		5			
S21	g			5		
S22	g				5	
S23	g					5
プロピレン グリコール メチルエー テル	g	5	5	5	5	5
AGE	g	5	5	5	5	5
純水	g	42	42	42	42	42
乳液の安定 性		OK	OK	NG	OK	OK
乳液の凍結 融解抵抗性		・△	・△	・×	・○	・○

10

20

30

注 1：乳液の安定性は、前記乳液に層ができたか樹脂が凝集していないかを基準に、層や凝集が無ければOKと記載し、層や凝集を発現すればNGと記載した。

注 2：○：5回の冷凍解凍試験で乳液に変化なし。

△：3回の冷凍解凍試験で乳液に変化なし。

×：冷凍解凍後、層や凝集が発現された。

## 【0069】

上述の結果から、ヒドロキシウレタンを乳化剤とすれば、エポキシ樹脂組成物を水性化することが可能である。また、ヒドロキシウレタンのHLB値が4～17の時、安定性に優れたエポキシ樹脂乳液が得られ、ヒドロキシウレタンのHLB値が12～15の時、安定性及び凍結融解抵抗性により優れたエポキシ樹脂乳液が得られる。

40

## 【0070】

本発明の水性エポキシ樹脂組成物は、ヒドロキシウレタンを乳化剤とし、エポキシ樹脂組成物を水性化することで、安定性及び凍結融解抵抗性に優れたエポキシ樹脂乳液を得ることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 9 D 175/08 (2006.01) C 0 9 D 175/08

Fターム(参考) 4J036 AA01 AA05 AB01 AB12 AK19 CB26 CD09 CD12 JA01 KA04  
4J038 DB021 DG131 MA08 MA10 NA26