

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5100948号
(P5100948)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012. 12. 19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012. 10. 5)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 33/24 (2006. 01) C O 8 L 33/24
C O 8 K 5/17 (2006. 01) C O 8 K 5/17
C O 8 K 5/24 (2006. 01) C O 8 K 5/24
C O 9 D 133/24 (2006. 01) C O 9 D 133/24

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-505906 (P2002-505906)	(73) 特許権者	312004880
(86) (22) 出願日	平成13年6月29日 (2001. 6. 29)		K Hネオケム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/005622		東京都中央区日本橋室町三丁目2番15号
(87) 国際公開番号	W02002/000788	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成14年1月3日 (2002. 1. 3)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成20年2月1日 (2008. 2. 1)	(74) 代理人	100084146
(31) 優先権主張番号	特願2000-195475 (P2000-195475)		弁理士 山崎 宏
(32) 優先日	平成12年6月29日 (2000. 6. 29)	(74) 代理人	100156122
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 佐藤 剛
		(74) 代理人	100165892
			弁理士 坂田 啓司
		(72) 発明者	中野 芳夫
			三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和 油化株式会社 四日市研究所内

最終頁に続く

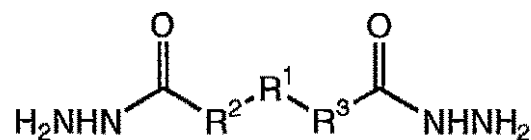
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) ジアセトン (メタ) アクリルアミドであるカルボニル基を含有するビニル系単量体 (a) と、 (メタ) アクリル酸アルキルエステル類または α, β -エチレン性不飽和カルボン酸であるビニル系単量体 (b) とを含む原料から得られるビニル系共重合体の水性分散体、

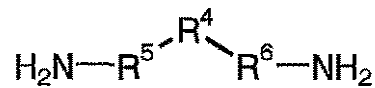
(2) 一般式 (I)



(I)

(式中、R¹ は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐状のアルキレンを表し、R² および R³ は、単結合を表す) で表されるヒドラジド誘導体および

(3) 一般式 (I I)



(II)

(式中、 R^4 は、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐状のアルキレンを表し、 R^5 および R^6 は、単結合を表す) で表されるポリアミン化合物を含有してなる樹脂組成物。

【請求項 2】

ヒドラジド誘導体およびポリアミン化合物におけるそのアミノ基およびイミノ基の総量が、ビニル系共重合体中のカルボニル基およびアルデヒド基の総量に対して 0.1 ～ 1.0 当量である請求の範囲 1 に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 3】

ビニル系共重合体の原料において、全ビニル系単量体中、ビニル系単量体 (a) 含量が 0.1 ～ 30 重量%であり、ビニル系単量体 (b) 含量が 70 ～ 99.9 重量%である請求の範囲 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

ビニル系単量体 (a) がジアセトンアクリルアミドであり、ビニル系単量体 (b) がメタクリル酸、アクリル酸ブチルまたはメタクリル酸メチルであり、一般式 (I) で表されるヒドラジド誘導体がアジピン酸ジヒドラジドであり、かつ、一般式 (II) で表されるポリアミン化合物がヘキサメチレンジアミンである、請求の範囲 1 ～ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

20

【請求項 5】

請求の範囲 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

【請求項 6】

請求の範囲 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物を含有してなる塗料。

【請求項 7】

請求の範囲 1 ～ 4 のいずれかに記載のビニル系共重合体を含む成分と請求の範囲 1 ～ 4 のいずれかに記載のヒドラジド誘導体およびポリアミン化合物を含む成分からなる二液型塗料。

【発明の詳細な説明】

30

技術分野

本発明は架橋効率、耐溶剤性もしくは耐水性に優れた塗料、接着剤またはインキ等の用途として有用な樹脂組成物に関する。

背景技術

カルボニル基を有するビニル系共重合体とポリヒドラジドからなる組成物は、常温架橋型の樹脂として、塗料、接着剤等の用途に有用であることが知られている。

例えば、特公昭 58-20991 号公報は、カルボニル基を有する単量体を共重合して得られるカルボニル基含有エマルジョンに、分子中に少なくとも 2 個のヒドラジン残基を有する化合物を配合してなる水性樹脂エマルジョンを開示している。該エマルジョンは、常温で架橋可能であり一液型の塗料として用いることができるという優れた特性を有している。

40

しかしながら、該公報の実施例に開示されているようなアジピン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジドを使用した水性樹脂エマルジョンにより形成される塗膜は、耐溶剤性、耐水性および耐候性に劣るという問題点を有している。

また、特公昭 50-17213 号公報には、分子中にカルボニル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体からなるビニル系共重合体に、ポリアミンを反応させて得られる共重合体と、アミノプラスト樹脂あるいは／およびエポキシ樹脂とからなる熱硬化性被覆組成物が開示されている。

発明の開示

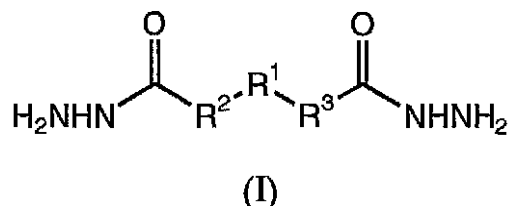
本発明の目的は、架橋効率、耐溶剤性、耐水性または力学特性に優れた硬化物を与える樹

50

脂組成物を提供することにある。

本発明は、(1) 少なくとも1個のカルボニル基またはアルデヒド基を含有するビニル系単量体(a)と、これとは別の共重合可能なビニル系単量体(b)とを含む原料から得られるビニル系共重合体、

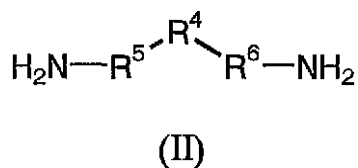
(2) 一般式(I)



10

(式中、 R^1 は、置換もしくは非置換のフェニレン、置換もしくは非置換のシクロヘキシレンまたはアルキレンを表し、 R^2 および R^3 は、同一または異なって単結合またはアルキレンを表す)で表されるヒドラジド誘導体またはそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたヒドラジド誘導体および

(3) 一般式(II)



20

(式中、 R^4 は、置換もしくは非置換のフェニレン、置換もしくは非置換のシクロヘキシレンまたはアルキレンを表し、 R^5 および R^6 は、同一または異なって単結合またはアルキレンを表す)で表されるポリアミン化合物またはそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたポリアミン化合物を含有してなる樹脂組成物を提供する。

以下、一般式(I)で表されるヒドラジド誘導体を単にヒドラジド誘導体と、一般式(II)で表されるポリアミン化合物を単にポリアミン化合物と表現することもある。

また、少なくとも1個のカルボニル基またはアルデヒド基を含有するビニル系単量体(a)と、これとは別の共重合可能なビニル系単量体(b)とを含む原料から得られるビニル系共重合体を本発明におけるビニル系共重合体と表現することもある。

30

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式(I)および(II)の基の定義において、アルキレンとしては炭素数1~12の直鎖または分岐状のアルキレンがあげられ、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ドデシレン等があげられる。

また、置換フェニレン、置換シクロヘキシレンの置換基としては、低級アルキル、ハロゲン原子等があげられ、その置換数は1~4である。低級アルキルとしては、炭素数1~8の直鎖または分岐状のアルキルがあげられ、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等があげられる。また、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子があげられる。

40

ヒドラジド誘導体の中でも、 R^1 がアルキレンであり、 R^2 および R^3 が単結合であるものが好ましい。また、ポリアミン化合物の中でも、 R^4 がアルキレンであり、 R^5 および R^6 が単結合であるものが好ましい。

以下、%は、特にことわりのない限り、重量%を意味する。また、(メタ)アクリレートという表記は、メタアクリレートおよびアクリレートを意味する。また、同様に、各(メタ)アクリル酸誘導体もメタアクリル酸誘導体およびアクリル酸誘導体を意味する。

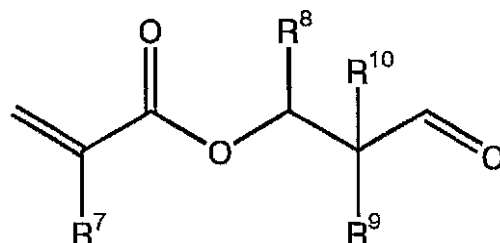
本発明におけるビニル系共重合体の製造には、少なくとも1個のカルボニル基またはアルデヒド基を含有するビニル系単量体(a)〔以下、単量体(a)ということもある〕が用いられる。この単量体(a)は、重合体中に導入することにより架橋を可能にする成分で

50

あり、少なくとも1個のカルボニル基またはアルデヒド基および重合可能な二重結合を有する単量体であり、そのカルボニル基の部分がカルボキシル基、カルバモイル基、またはエステル基以外であるものが好ましい。

単量体(a)の具体例としては、アクロレイン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルメチルケトン、ビニルイソブチルケトン、(メタ)アクリルアミドピバリンアルデヒド、ジアセトン(メタ)アクリレート、アセトニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートアセチルアセテート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、ブタンジオール-1-(メタ)アクリレート-4-アセチルアセテート、(メタ)アクリルアミドメチルアニスアルデヒド、および下記一般式(III)で表される(メタ)アクリロイルオキシプロパナール誘導体等があげられる。

10



(III)

20

(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、同一または異なって、水素原子または低級アルキルを表す)

ここで低級アルキルとしては前記と同様のものがあげられる。

一般式(III)で表される(メタ)アクリロイルオキシプロパナール誘導体としては、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} が炭素数1~4のアルキルである誘導体が好ましい。

前記の単量体(a)の中では、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミドまたはビニルメチルケトンが好ましい。また、単量体(a)は、一種類だけでなく、二種類以上を使用することもでき、この場合に得られるビニル系共重合体も、本発明におけるビニル系共重合体に含まれる。

本発明におけるビニル系共重合体の製造に用いられる共重合可能なビニル系単量体(b)

30

[以下、単量体(b)ということもある]としては、分子内に少なくとも1個の重合可能な二重結合を有するものの中から目的に応じて任意に選ぶことができる。

単量体(b)の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の炭素数1~18のアルコールと(メタ)アクリル酸からなる(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物類、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)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート等のグリコールジ(メタ)アクリレート類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、 β -(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有ビニル単量体、1-[3-(メタ)アクリロキシプロピル]-1,1,3,3-ペンタメチルジシロキサン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキサン)シラン、AK-5[シリコーンマクロモノマー、東亜合成化学工業(株)製]等のシロキサン含有ビニル単量体、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピ

40

50

ルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジエトキシシラン等の加水分解性シリル基含有ビニル単量体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸等の α , β -エチレン性不飽和カルボン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アマニ油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ひまし油脂肪酸等の重合性二重結合含有カルボン酸とエポキシ樹脂もしくは化合物との反応により得られるビニル単量体等のエポキシ基含有ビニル単量体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アマニ油脂肪酸、トール油脂肪酸もしくは脱水ひまし油脂肪酸等の多塩基性不飽和カルボン酸またはそれらの一価もしくは多価アルコールのエステル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートメチルクロライド塩、アリル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、マクロモノマーAS-6、AN-6、AA-6、AB-6〔東亜合成化学工業(株)製〕等の公知のビニル系単量体等があげられる。

また、ビニル系単量体(b)に酸性基または塩基性基を導入した単量体〔単量体(b-1)と表現することもある〕を使用し、さらに導入された酸性基または塩基性基を中和することにより、得られる重合体に水溶性が付与される。この場合、酸性基としては、カルボキシル基、スルホ基、ホスホ基等があげられ、塩基性基としては一級、二級、三級アミノ基等があげられる。また、導入された酸性基または塩基性基を中和するための中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン類、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルコールアミン類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミン、モルホリン、ピリジン等の含N複素環化合物等の塩基性化合物または、塩酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸等の有機酸またはフェノール等の酸性化合物をあげることができる。

単量体(b-1)の使用量は、他の単量体の種類や使用量等により変化するため特には限定されないが、通常、全単量体中、0.005~3.0ミリモル/g、好ましくは、0.01~2.0ミリモル/gである。

また、単量体(b)は、一種類だけでなく、二種類以上を使用することもでき、この場合に得られるビニル系共重合体も、本発明におけるビニル系共重合体の概念に含まれる。

本発明におけるビニル系共重合体の原料において、全ビニル系単量体中、単量体(a)含量が0.1~30%であり、単量体(b)含量が99.9~70%であることが好ましく、さらには単量体(a)含量が1~10%であり、単量体(b)含量が99~90%であるのがより好ましい。単量体(a)含量が0.1%以上であると架橋効率、耐溶剤性または耐水性に優れ、30重量%以下であると塗膜が脆くなりにくい。

本発明におけるビニル系共重合体は、例えば、懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法等の公知の重合方法で単量体(a)と単量体(b)とを共重合させることにより製造できるが、中でも乳化重合法を用いると共重合体を含む重合反応液をそのまま水性分散体として使用することができるので好ましい。

乳化重合法としては、公知の方法を用いることができ、通常、乳化剤および重合開始剤を用いる方法で乳化重合を行う。また、公知の多層乳化重合分散体の層間の単量体組成を変化させ、コアシェル型分散体を得る方法、あるいは徐々に単量体組成を変化させるパワーフィード型重合を用いることもできる。

乳化剤としては、アニオン性、カチオン性または非イオン性のもの、または高分子乳化剤等があげられる。その具体例としては、例えば、高級アルコール硫酸エステル類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロックポリマ

10

20

30

40

50

一、ソルビタン誘導体等の非イオン性界面活性剤等があげられるが、これらに限定されるものではない。また、高分子乳化剤としては、ポリビニルアルコールやヒドロキシエチルセルロース等があげられる。乳化剤の使用量は、単量体の種類等の条件により適宜設定することができ特に限定されないが、通常、全ビニル系単量体の使用量に対して0.1～10%使用される。

重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物等が用いられる。また、上記の重合開始剤に還元作用を有する金属イオン、亜硫酸ナトリウム、メルカプタン等の還元成分を組み合わせたレドックス型開始剤が好ましい。重合開始剤は、通常、全ビニル系単量体の使用量に対して、0.1～5.0モル%使用される。

また、乳化重合に際しては、必要に応じて、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を使用することもできる。重合温度は特に制限はないが、通常、40～100℃、好ましくは60～90℃である。

。乳化重合により得られるビニル系共重合体の分散液は、分散液に安定性を付与するために重合終了後、塩基によりpHを6.5～9.5にすることが好ましい。このような塩基としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等があげられる。

また、ビニル系共重合体を溶液重合法により製造する場合の溶剤としては、本発明で用いる単量体および重合体を溶解するものであればいずれも用いることができる。この溶剤の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、プロピレングリコールメチルエーテル等のグリコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等があげられる。

溶液重合法における反応温度は、通常、40℃～溶媒の沸点である。

溶液重合法により製造する場合は、前記と同様な重合開始剤または前記と同様な連鎖移動剤を用いてもよい。

本発明の樹脂組成物は、水を含んでいることが好ましく、本発明におけるビニル系共重合体が水中に分散している状態（水性分散体）か、水または水と溶剤の混合物に溶解している状態（水溶性樹脂）で存在しているのが好ましい。

本発明の樹脂組成物において、本発明におけるビニル系共重合体が水中に分散している場合は、該ビニル系共重合体のガラス転移温度（T_g）は、-10～50℃であるのが好ましく、0～35℃であるのがより好ましい。T_gが-10℃以上であると、塗膜の硬さや耐ブロッキング性に優れる。T_gが50℃以下であると、基材に対する密着性に優れる。該ビニル系共重合体のT_gは、ビニル系単量体の種類、比率を変えることにより調整することができる。

本発明におけるビニル系共重合体の重量平均分子量は10,000～2,000,000であることが好ましく、80,000～1,500,000であることがより好ましい。分子量が10,000以上であると、塗膜の強度、耐衝撃性等に優れる。また、分子量が2,000,000以下であると、造膜性が優れる。該ビニル系共重合体の重量平均分子量は、通常、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等により測定される。

本発明におけるビニル系共重合体の水性分散体または水溶性樹脂は、単量体（a）と単量体（b）とを共重合させるための重合反応後、重合反応液に必要な応じて、水、溶剤、乳

10

20

30

40

50

化剤等を添加することにより得られる。この際、溶剤としては、重合体が水溶性樹脂または水性分散体中で安定であればいずれも用いることができる。この場合の溶剤としては、前記の溶液重合法に使用される溶剤と同様のものがあげられ、その使用量は特に限定はされないが、水に対して、30重量%以下であるのが好ましい。

乳化剤としては、前記のアニオン性、カチオン性または非イオン性のもの、あるいは高分子乳化剤等を用いることができる。乳化剤は本発明におけるビニル系共重合体に対して0.1～10%使用される。本発明におけるビニル系共重合体が水中に分散している場合は、固形分（重合体）を30～70%を含んでいることが好ましい。固形分が30%以上であると塗装時に十分な膜厚を得ることが容易になり、また、70%以下であると粘度が低く、操作性が良好である。

また、前記した単量体（b）の中で、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸、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）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオール（メタ）アクリレート等のグリコールジ（メタ）アクリレート類、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有ビニル単量体、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルジエトキシシラン等の加水分解性シリル基含有ビニル単量体等を用いた場合、得られるビニル系共重合体は、必要に応じて、他の重合体と結合させることが可能であり、他の重合体と結合したビニル系共重合体も本発明におけるビニル系共重合体の概念に含まれる。ここで、他の重合体としては、ビニル系共重合体と結合が可能である官能基を有していれば特に限定されない。他の重合体の例としては、例えば、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン樹脂、ポリジメチルシロキサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアミン、ポリブタジエン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、水溶性セルロースエーテル等があげられる。該重合体としては、重量平均分子量500～200,000のものが好ましく使用される。また、結合させる他の重合体として水溶性をもつものを用いることにより、本発明におけるビニル系共重合体の水溶性を調節することも可能である。

ヒドラジド誘導体は、市販品として購入することも可能であるが、公知の方法により合成して入手することも可能である。

例えば、ジカルボン酸のジアルキルエステルとヒドラジン誘導体とを公知の方法〔オーガニック・シンセシス（Org. Synth.），IV，819（1963）〕により反応させることによりヒドラジド誘導体を得ることができる。原料であるジカルボン酸のジアルキルエステルは、市販品として購入することができる。

また、ポリアミン化合物は、通常、市販品として購入することができる。

また、本発明の樹脂組成物を一液型の塗料や接着剤に使用する場合、その貯蔵安定性を向上させるために、ヒドラジド誘導体およびポリアミン化合物をそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護された誘導体として使用してもよい。ここで、低分子カルボニル化合物としては、炭素数3～10のものが好ましい。また、本明細書中において、アミノ基とは、ポリアミン化合物のアミノ基以外に、ヒドラジド誘導体のヒドラジド基の末端にあるアミノ基も含まれる。

該アミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたヒドラジド誘導体またはポリアミン化合物を使用する場合は、公知の方法、例えば、特開昭60-38468号公報に記載された方法に準じて、モノアルデヒドまたはモノケトン等の低分子カルボニル化合物と上記のヒドラジド誘導体またはポリアミン化合物とを予め、反応させたものを使用することができる。また、本発明におけるビニル系共重合体を含む溶液にモノアルデヒドまたはモノケトンおよびヒドラジド誘導体またはポリアミン化合物を添加してもよい。また、モノアル

10

20

30

40

50

デヒドとしては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等、モノケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、イソプロピルメチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等の沸点30～200℃のものが好ましく使用される。低分子カルボニル化合物は、通常、ヒドラジド誘導体またはポリアミン化合物のアミノ基に対して、5当量以上使用される。

本発明の樹脂組成物は、本発明におけるビニル系共重合体にヒドラジド誘導体またはそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたヒドラジド誘導体およびポリアミン化合物またはそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたポリアミン化合物を添加し、混合等することにより得ることができる。この場合、添加の順序、方法等は特に限定されない。

本発明においてヒドラジド誘導体またはそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたヒドラジド誘導体およびポリアミン化合物またはそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたポリアミン化合物は、そのアミノ基およびイミノ基の総量が本発明におけるビニル系共重合体中のカルボニル基およびアルデヒド基の総量に対して、0.1～10当量となるように使用されるのが好ましく、さらには0.2～2当量が好ましく、さらには0.2～1.5当量が好ましく、さらには0.5～1.2当量となるように使用されるのがより好ましい。カルボニル基およびアルデヒド基の総量に対してのアミノ基およびイミノ基の比が0.1当量以上であるとより耐溶剤性、耐水性が向上し、10当量以下であると経済的な点で有利である。また、ここでイミノ基とは低分子カルボニル化合物で保護されたヒドラジド誘導体またはポリアミン化合物のアミノ基のことである。

また、ヒドラジド誘導体またはそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたヒドラジド誘導体とポリアミン化合物またはそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたポリアミン化合物の使用量の好ましい比率（当量比）は、通常、1/99～99/1であるが、5/95～70/30であるのが好ましく、さらには、10/90～60/40であるのがより好ましい。

本発明の樹脂組成物は、公知の被覆用水性分散体、例えば、ウレタンエマルジョン〔例えば、ネオレッツ：アイシーアイレジンズ社製、サンキュアー：ビーエフグッドリッチ社製〕、アクリルシリコン系エマルジョン、フッ素系エマルジョン等、または水性アルキッド樹脂、水性アクリル樹脂、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を少量成分として含有しても差し支えない。また、それらの樹脂架橋剤、例えばメラミン樹脂、水溶性イソシアネート等を含有してもよい。

ヒドラジド誘導体およびポリアミン化合物を使用する場合、本発明の樹脂組成物は、通常、室温～約100℃で乾燥させることにより、硬化させることが可能である。また、そのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたヒドラジド誘導体およびそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたポリアミン化合物を使用する場合は、硬化温度が20～200℃であるのが好ましく、さらには50～80℃であるのがより好ましい。

本発明の樹脂組成物を塗料として使用する場合は、有機顔料、無機顔料等の各種着色剤、紫外線吸収剤、顔料分散剤、レベリング剤、増粘剤等を必要に応じて添加して使用することができる。顔料の分散に際しては、顔料分散剤を用いてペイントシェーカー、ポールミル等で分散してもよいが、市販の分散済みの加工顔料を使用してもよい。

また、本発明の塗料は、ヒドラジド誘導体およびポリアミン化合物を使用する場合は、本発明におけるビニル系共重合体を含む成分とヒドラジド誘導体およびポリアミン化合物を含む成分とからなる二液型塗料として、そのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたヒドラジド誘導体およびそのアミノ基が低分子カルボニル化合物で保護されたポリアミン化合物を使用する場合は、一液型塗料として使用することが好ましい。

本発明の樹脂組成物を含有してなる塗料は、低粘度であり常用のハケ塗り、スプレー塗装に適用することができる。また、硬化条件としては常温乾燥から加熱乾燥まで幅広い条件を選ぶことが可能である。被塗物としては、金属、木材、プラスチック、無機質素材、コンクリート、アスファルト等が好ましい。

本発明の樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、架橋効率、耐溶剤性、耐水性または

10

20

30

40

50

力学特性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

次に実施例、比較例および参考例を示すが、これらの例で用いられる部、％は、特に記載のない限りそれぞれ重量部、重量％を表す。

参考例 1：水性分散体の合成

温度調節器、還流管、窒素管および攪拌モーターのついた 1 L のセパラブルフラスコに脱イオン水 470 g を入れ、ウォーターバスで 70℃ に昇温した。

ビーカーに、アクアロン HS-10 [第一工業製薬（株）製] を 13.5 部と、ダイアセトンアクリルアミド（DAAM）10.4 部、メタクリル酸メチル（MMA）188.6 部、アクリル酸ブチル（BA）230.6 部、メタクリル酸（MAA）6.9 部のビニル系単量体を混合し、ビニル系単量体混合液を準備をした。一方、他のビーカーに、過硫酸アンモニウム 0.8 g を脱イオン水 80.0 g に溶解させておいた。

セパラブルフラスコの中の脱イオン水の温度が 70℃ になったときに、予め準備したビニル系単量体の混合液の 2/10 を投入し、さらに過硫酸アンモニウム水溶液を全量、投入した。初期重合後、残りのビニル系単量体の混合液を 2 時間で滴下した。滴下終了後、80℃ に昇温し、2 時間熟成した。熟成後、冷却し、アンモニア水で pH 9.0 に調整し、100 メッシュのろ布を用いてろ過を行った。得られたビニル重合体の水性分散体中の固形分は 44.9 重量％であった。

実施例 1

参考例 1 で得た水性分散体 100 部に、アジピン酸ジヒドラジド（ADH）0.41 部および 1,6-ジアミノヘキサン（DAH）0.09 部を添加し、水性樹脂組成物を得た（参考例 1 で得た水性分散体中のカルボニル基 1 モルに対して、アミノ基の総和がモル当量で 1.0 となるように調整した）。

実施例 2～3

実施例 1 と同様に、表 1 の成分を配合し、樹脂組成物を得た。

表 1：実施例 1～3 および比較例 1、2 の樹脂組成物の各成分の配合量

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
アジピン酸ジヒドラジド (ADH)	0.41 部	0.27 部	0.14 部	0.54 部	—
1,6-ジアミノヘキサン (DAH)	0.09 部	0.18 部	0.27 部	—	0.36 部
水性分散体	100 部	100 部	100 部	100 部	100 部

比較例 1

参考例 1 で得た水性分散体 100 部に、アジピン酸ジヒドラジド（ADH）0.54 部を添加し、水性樹脂組成物を得た（参考例 1 で得た水性分散体中のカルボニル基 1 モルに対してアミノ基がモル当量で 1.0 となるように調整した）。

比較例 2

参考例 1 で得た水性分散体 100 部に、1,6-ジアミノヘキサン（DAH）0.36 部を添加し、水性樹脂組成物を得た（参考例 1 で得た水性分散体中のカルボニル基 1 モルに対してアミノ基がモル当量で 1.0 となるように調整した）。

実施例 1～3、比較例 1、2 の各水性樹脂組成物をバーコーター 126 番を用いて磷酸亜鉛処理鋼板およびガラス板に塗布した。これを室温で 7 日間乾燥させて塗膜を得て、以下に説明する方法で評価を行った。評価結果を表 2 に示す。鉛筆硬度：磷酸亜鉛処理鋼板に塗布した試料を用いて J I S K 5400 に規定される鉛筆引っかかり試験を実施し、塗膜の破壊による評価を行った。

付着性：磷酸亜鉛処理鋼板に塗布した試料を用いて J I S K 5400 に規定される基盤目テープ法を実施した。塗膜に基盤目の切込みを 1 mm 間隔で入れ、その後セロハンテープで剥離した。100 個のます目のうち、剥離せずに残ったます目の数を評価点とし、以下の基準でランクづけした。

◎：非剥離面積 90％以上

○：非剥離面積 50％以上 90％未満

×：非剥離面積 50 % 未満

架橋度：塗膜約 1 g を精秤し、テトラヒドロフランを用いて還流下、ソックスレー抽出を行った。抽出残分を精秤し、仕込み重量との比の百分率をゲル分率として求め、以下の基準でランクづけした。

◎：ゲル分率 90 % 以上

○：ゲル分率 50 % 以上 90 % 未満

×：ゲル分率 50 % 未満

耐溶剤性：磷酸亜鉛処理鋼板に塗布した試料の塗面をキシロールで浸したガーゼで 500 g 荷重下、ラビングテストを行った。鋼板面が露出するまでの往復ラビング回数により、以下のランクづけをした。

◎：70 回以上

○：40 回以上 70 回未満

×：40 回未満

耐水性：J I S K 5400 の方法に準じて、耐水性試験を行った。具体的には、ガラス板に塗布した試料を 23℃ の水槽に浸漬した。72 時間後引き上げ、外観を目視で観察し、以下のランクづけをした。

◎：異常なし

○：わずかに白化が見られる

×：白化

耐温水性：ガラス板に塗布した試料を 50℃ の水槽に浸漬した。24 時間後引き上げ、外観を目視で観察し、以下のランクづけをした。

◎：異常なし

○：わずかに白化が見られる

×：白化

力学特性：ガラス板に塗布した膜厚 100 μm の塗膜を剥離し、短冊形状試験片 5 × 50 mm を作成した。引張試験機（オートグラフ）の条件は、引っ張りスピード 50 mm / 分、標線間距離 10 mm、チャック間距離 40 mm である。引っ張り強度、伸びについて測定を行った（実施例 3 については未測定である）。

表－2 塗膜の評価結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
鉛筆硬度	H	H	H	H	H
付着性	◎	◎	◎	◎	◎
架橋度	◎	◎	◎	◎	×
耐溶剤性	◎	◎	◎	◎	×
耐水性	◎	◎	◎	×	◎
耐温水性	◎	◎	◎	×	◎
引張り強度(Mpa)	11.8	11.6	-	10.5	3.2
伸び (%)	339	374	-	294	338

表－2 より本発明の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物が架橋効率、耐溶剤性、耐水性および力学特性に優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明により、架橋効率、耐溶剤性、耐水性または力学特性に優れた硬化物を与える樹脂組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 村田 繁

三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四日市研究所内

(72)発明者 小西 章平

三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社 四日市研究所内

(72)発明者 堀田 巖

東京都千代田区大手町一丁目6番1号 協和醗酵工業株式会社 本社内

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平11-348417 (JP, A)

特開2000-191881 (JP, A)

特開2000-198856 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L101/00, C08L33/00, C09D133/00