

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7608847号
(P7608847)

(45)発行日 令和7年1月7日(2025.1.7)

(24)登録日 令和6年12月23日(2024.12.23)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 59/50 (2006.01)

C 0 8 G 59/14 (2006.01)

C 0 9 D 163/00 (2006.01)

C 0 8 G 59/50

C 0 8 G 59/14

C 0 9 D 163/00

請求項の数 4 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-11423(P2021-11423)	(73)特許権者	000004466
(22)出願日	令和3年1月27日(2021.1.27)		三菱瓦斯化学株式会社
(65)公開番号	特開2022-114932(P2022-114932 A)	(74)代理人	東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
(43)公開日	令和4年8月8日(2022.8.8)		110002620
審査請求日	令和5年11月30日(2023.11.30)	(72)発明者	弁理士法人大谷特許事務所
			花岡 拓磨
		(72)発明者	神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号
			三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
		(72)発明者	井比 幸也
			岡山県倉敷市水島海岸通 3 番 1 0 号 三
			菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
		審査官	小森 勇

最終頁に続く

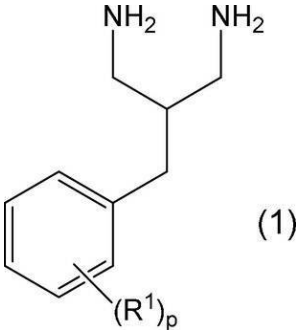
(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、及び塗料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるジアミンの変性体を含有するエポキシ樹脂硬化剤であって、

【化 1】



10

（式（１）中、R¹は炭素数１～８のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、又は炭素数７～１３のアラルキル基を表す。pは０～３の数である。）

前記一般式（１）で表されるジアミンの変性体が、前記一般式（１）で表されるジアミンと、２つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物との反応生成物を含み、

前記反応生成物は、前記エポキシ化合物中のエポキシ基数に対する前記ジアミン中の活性水素数（ジアミン中の活性水素数／エポキシ化合物中のエポキシ基数）が５０／１～４

20

／ 1 となるように、前記ジアミンと前記エポキシ化合物とを反応させたものである、エポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 2】

前記一般式 (1) で表されるジアミンが 2 - ベンジルプロパン - 1 , 3 - ジアミンである、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 3】

エポキシ樹脂と、請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ樹脂硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のエポキシ樹脂組成物を含有する塗料。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、エポキシ樹脂硬化剤及び該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物、並びに塗料に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

ポリアミンをエポキシ樹脂硬化剤として用いたエポキシ樹脂組成物は、船舶・橋梁・陸海上鉄構築物用の防食塗料等の塗料分野、コンクリート構造物のライニング・補強・補修材、建築物の床材、上下水道のライニング、舗装材、接着剤等の土木・建築分野に広く利用されている。

20

ポリアミンを変性した化合物もエポキシ樹脂硬化剤として有用である。例えば特許文献 1 には、メタキシリレンジアミン、イソホロンジアミン等のポリアミンと、アルデヒド類、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を芳香環上の置換基として 2 個以上有するアルキルフェノール類とをマンニッヒ反応により縮合させて得られる化合物をエポキシ樹脂硬化剤として含むエポキシ樹脂組成物が、得られる硬化物の耐酸性に優れ、特に橋脚の補強、コンクリートの混和物等の土木分野、床材、塗料、接着剤等として好適に用いられることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【 0 0 0 3 】

【文献】特開 2 0 0 7 - 2 7 7 5 0 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

塗料用のエポキシ樹脂硬化剤は、得られる塗膜の耐水性、塗膜外観、及び耐薬品性等が良好であることが重要である。特許文献 1 の開示技術では、塗膜の耐酸性、耐衝撃性、平滑性、外観等の評価も行われているが、耐水性については検討されておらず、未だ改善の余地があった。例えばイソホロンジアミン又はその変性体をエポキシ樹脂硬化剤として用いると、耐水性が低いため水滴によって白化しやすいという欠点がある。

40

本発明の課題は、耐水性及び耐薬品性に優れる塗膜を形成できるエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、及び塗料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

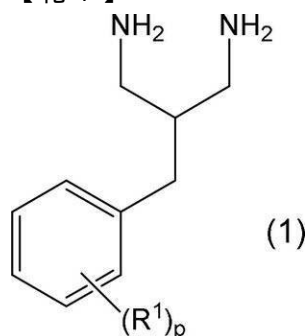
本発明者らは、所定のアミン系化合物又はその変性体を含有するエポキシ樹脂硬化剤、及び該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、下記に関する。

[1] 下記一般式 (1) で表されるジアミン又はその変性体を含有するエポキシ樹脂硬化剤。

50

【化 1】



10

(式(1)中、 R^1 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数7～13のアラルキル基を表す。 p は0～3の数である。)

[2] 前記変性体が、前記一般式(1)で表されるジアミンと、少なくとも1つのエポキシ基を有するエポキシ化合物との反応生成物である、上記[1]に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[3] 前記一般式(1)で表されるジアミンが2-ベンジルプロパン-1,3-ジアミンである、上記[1]又は[2]に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[4] エポキシ樹脂と、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂硬化剤とを含有するエポキシ樹脂組成物。

20

[5] 上記[4]に記載のエポキシ樹脂組成物を含有する塗料。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、耐水性及び耐薬品性に優れる塗膜を形成できるエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物を提供できる。該エポキシ樹脂組成物は、船舶塗料、重防食塗料、タンク用塗料、パイプ内装用塗料、外装用塗料、床材用塗料等の各種塗料に好適に用いられる。

【発明を実施するための形態】

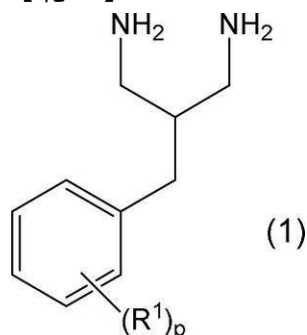
【0007】

[エポキシ樹脂硬化剤]

30

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、下記一般式(1)で表されるジアミン又はその変性体を含有するエポキシ樹脂硬化剤である。

【化 2】



40

(式(1)中、 R^1 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数7～13のアラルキル基を表す。 p は0～3の数である。)

上記エポキシ樹脂硬化剤を用いることにより、耐水性及び耐薬品性に優れる塗膜を形成できるエポキシ樹脂組成物を提供することができる。以下、本発明のエポキシ樹脂硬化剤を単に「本発明の硬化剤」ともいう。

【0008】

本発明の硬化剤をエポキシ樹脂組成物に用いることで、耐水性及び耐薬品性に優れる塗膜を形成できる理由については定かではないが、硬化剤に含まれる、一般式(1)で表さ

50

れるジアミン又はその変性体がベンジルプロパンジアミン構造を有することで、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性が向上したものと考えられる。

【 0 0 0 9 】

< 一般式 (1) で表されるジアミン >

前記一般式 (1) の R^1 において、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、及び各種オクチル基等が挙げられる。ここでいう「各種」とは、直鎖及びあらゆる分岐鎖のものを含むことを示す。

炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。

10

炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。

形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点、エポキシ樹脂との相溶性の観点、及び入手性の観点から、前記一般式 (1) の R^1 は、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。

一般式 (1) における p が 2 又は 3 である場合、 R^1 はすべて同一でもよく、互いに異なってもよい。

【 0 0 1 0 】

一般式 (1) 中、 p は 0 ~ 3 の数であり、好ましくは 0 ~ 1、より好ましくは 0 である。

20

【 0 0 1 1 】

前記一般式 (1) で表されるジアミンは、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点、エポキシ樹脂との相溶性の観点、及び入手性の観点から、一般式 (1) における p が 0 である、2 - ベンジルプロパン - 1, 3 - ジアミンであることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

< 一般式 (1) で表されるジアミンの製造方法 >

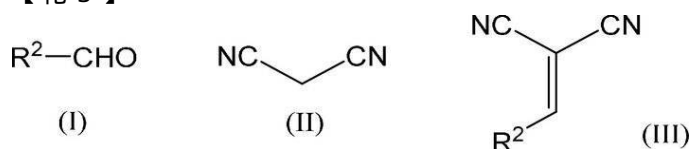
前記一般式 (1) で表されるジアミンは、下記工程 1 及び工程 2 を順に有する方法により製造することが好ましい。該方法により、ジアミンを効率よく製造することができる。

工程 1 : 下記一般式 (I) で表されるアルデヒド化合物と、下記式 (II) で表されるマロノニトリルとを脱水縮合反応させて、下記一般式 (III) で表される不飽和ニトリル化合物を得る工程

30

工程 2 : 前記一般式 (III) で表される不飽和ニトリル化合物を、少なくとも 1 種の触媒の存在下で水素化する工程

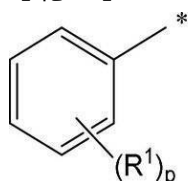
【 化 3 】



上記式中、 R^2 は下記構造で表される置換基である。

40

【 化 4 】



(R^1 及び p は前記と同じである。 * は結合箇所を示す。)

【 0 0 1 3 】

(工程 1)

50

工程 1 では、前記一般式 (I) で表されるアルデヒド化合物と、前記式 (I I) で表されるマロノニトリルとを脱水縮合反応させて、前記一般式 (I I I) で表される不飽和ニトリル化合物を得る。

アルデヒド化合物とマロノニトリルとの脱水縮合反応は、クネーフェナーゲル縮合によって常法により行うことができ、好ましくは触媒存在下で、アルデヒド化合物とマロノニトリルとを反応させる。該反応は溶媒中で行ってもよく、無溶媒で行うこともできる。

触媒としては、塩化ジルコニル、ピペリジン等の塩基性触媒が好ましい。

反応条件は特に制限されないが、常圧において、通常 20 ~ 40 の温度下で行うことができる。反応終了後は、例えば反応液を冷却して、一般式 (I I I) で表される不飽和ニトリル化合物を沈殿させ、回収することができる。

10

【 0 0 1 4 】

(工程 2)

工程 2 では、工程 1 で得られた前記一般式 (I I I) で表される不飽和ニトリル化合物を、少なくとも 1 種の触媒の存在下で水素化する。工程 2 を経て、前記一般式 (1) で表されるジアミンを得ることができる。

工程 2 における水素化は、一段階又は多段階で実施することができる。前記一般式 (1) で表されるジアミンを高収率で製造する観点からは、工程 2 における水素化は二段階で実施することが好ましい。この場合、第一段階においては前記一般式 (I I I) で表される不飽和ニトリル化合物の不飽和結合部分を水素化し、第二段階において、 $-CN$ を還元して $-CH_2NH_2$ に変換する。

20

【 0 0 1 5 】

前記一般式 (1) で表されるジアミンを高収率で製造するために、工程 2 における水素化は、テトラヒドロフラン等の溶媒中で行うことが好ましい。

また工程 2 の水素化では、好ましくは触媒としてパラジウム及びコバルトからなる群から選ばれる少なくとも 1 種をベースとする水素化触媒を用いる。工程 2 における水素化を二段階で実施する場合、前記一般式 (1) で表されるジアミンを高収率で製造する観点から、水素化の第一段階においてはパラジウム触媒を用いることが好ましく、水素化の第二段階においては、ラネータイプの触媒を用いることが好ましい。

工程 2 の反応条件は適宜選択することができるが、反応効率向上の観点から、水素化の第一段階は、好ましくは温度 20 ~ 120 及び圧力 2 ~ 30 MPa、より好ましくは温度 40 ~ 100 及び圧力 2 . 5 ~ 15 MPa、さらに好ましくは温度 60 ~ 90 及び圧力 3 ~ 10 MPa の範囲で選択される。また水素化の第二段階は、好ましくは温度 20 ~ 120 及び圧力 2 ~ 30 MPa、好ましくは温度 50 ~ 115 及び圧力 5 ~ 20 MPa、さらに好ましくは温度 80 ~ 110 及び圧力 5 ~ 15 MPa の範囲で選択される。

30

水素化を多段階で行う場合、各段階は、異なる触媒帯域を有する 1 つの反応器で行ってもよく、複数の反応器で行うこともできる。

【 0 0 1 6 】

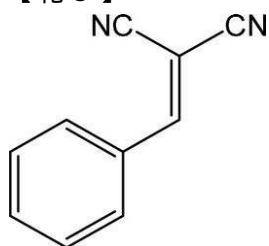
上記水素化により得られた反応液を蒸留等により精製することで、前記一般式 (1) で表されるジアミンを単離することができる。

【 0 0 1 7 】

40

なお、前記一般式 (1) で表されるジアミンが 2 - ベンジルプロパン - 1 , 3 - ジアミンである場合、2 - ベンジルプロパン - 1 , 3 - ジアミンは、下記構造式で表されるベンザルマロノニトリルを出発原料とし、これを水素化することによっても得ることができる。ベンザルマロノニトリルの水素化及びその後の精製は、前記工程 2 に記載の方法と同様の方法で行うことができる。

【化 5】



【0018】

< 一般式 (1) で表されるジアミンの変性体 >

10

一般式 (1) で表されるジアミンの変性体の具体例としては、一般式 (1) で表されるジアミンと、少なくとも 1 つのエポキシ基を有するエポキシ化合物、不飽和炭化水素化合物、カルボン酸又はその誘導体等とを反応させた反応生成物；一般式 (1) で表されるジアミンと、フェノール化合物及びアルデヒド化合物とを反応させたマンニッヒ反応物；一般式 (1) で表されるジアミンと、ケトン化合物とを反応させたケトイミン（ケチミン）；等が挙げられる。

これらの中でも、一般式 (1) で表されるジアミンの変性体としては、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点から、好ましくは、一般式 (1) で表されるジアミンと、少なくとも 1 つのエポキシ基を有するエポキシ化合物との反応生成物である。なお、本明細書において、一般式 (1) で表されるジアミンと、少なくとも 1 つのエポキシ基を有するエポキシ化合物との反応生成物とは、該ジアミンと該エポキシ化合物との反応により得られる生成物であって、該ジアミンと該エポキシ化合物との反応物（アダクト）を含む反応組成物を意味する。以下、該反応生成物を単に「前記反応生成物」ともいう。

20

【0019】

前記反応生成物に用いるエポキシ化合物は、少なくとも 1 つのエポキシ基を有する化合物であればよく、2 つ以上有する化合物がより好ましい。

該エポキシ化合物の具体例としては、エピクロロヒドリン、ブチルジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3 - プロパンジオールジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ピフェノールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシアントラセンジグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルグリコールウリル、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有する多官能エポキシ樹脂、1, 3 - ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミノ基を有する多官能エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミノ基を有する多官能エポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミノ基及びノ又はグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、ビスフェノール F から誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂、及びレゾルシノールから誘導されたグリシジルオキシ基を 2 つ以上有する多官能エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

30

40

形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点、及び硬化性の観点からは、エポキシ化合物としては分子中に芳香環又は脂環式構造を含む化合物がより好ましく、分子中に芳香環を含む化合物がさらに好ましく、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂がよりさらに好ましい。

【0020】

前記反応生成物は、一般式 (1) で表されるジアミンとエポキシ化合物とを公知の方法で開環付加反応させることにより得られる。例えば、反応器内に前記一般式 (1) で表されるジアミンを仕込み、ここに、エポキシ化合物を一括添加、又は滴下等により分割添加

50

して加熱し、反応させる方法が挙げられる。該付加反応は窒素ガス等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

【0021】

一般式(1)で表されるジアミンとエポキシ化合物の使用量は、得られる反応生成物が活性水素を有するアミノ基を含有するような比率であれば特に制限されないが、得られる反応生成物がエポキシ樹脂硬化剤としての機能を発現する観点から、当該付加反応においては、エポキシ化合物のエポキシ当量に対して過剰量のジアミンを用いることが好ましい。具体的には、エポキシ化合物中のエポキシ基数に対するジアミン中の活性水素数(ジアミン中の活性水素数/エポキシ化合物中のエポキシ基数)が、好ましくは50/1~4/1、より好ましくは20/1~4/1となるように、ジアミンとエポキシ化合物とを使用する。

10

【0022】

付加反応時の温度及び反応時間は適宜選択できるが、反応速度及び生産性、並びに原料の分解等を防止する観点からは、付加反応時の温度は好ましくは50~150、より好ましくは70~120である。また反応時間は、エポキシ化合物の添加が終了してから、好ましくは0.5~12時間、より好ましくは1~6時間である。

【0023】

本発明の硬化剤は、前記一般式(1)で表されるジアミン又はその変性体からなる硬化剤でもよく、他の硬化剤成分を含有してもよい。他の硬化剤成分としては、前記一般式(1)で表されるジアミン及びその変性体以外のポリアミン化合物が挙げられる。

20

但し、本発明の硬化剤中の前記一般式(1)で表されるジアミン及びその変性体の含有量は、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点から、硬化剤中の全硬化剤成分に対し、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上、よりさらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。

【0024】

本発明の硬化剤は、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点から、前記一般式(1)で表されるジアミンの変性体を含有することが好ましく、一般式(1)で表されるジアミンと、少なくとも1つのエポキシ基を有するエポキシ化合物との反応生成物を含有することがより好ましい。本発明の硬化剤が前記一般式(1)で表されるジアミンの変性体として前記反応組成物を含有する場合、本発明の硬化剤中の該反応生成物の含有量は、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点から、硬化剤中の全硬化剤成分に対し、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上、よりさらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。

30

硬化剤中の硬化剤成分とは、硬化剤中に含まれる、エポキシ樹脂中のエポキシ基と反応し得る活性水素を2つ以上有する成分を意味し、硬化剤中の全硬化剤成分に対する前記反応生成物の質量%とは、硬化剤中に含まれる硬化性成分の総量に対する前記反応生成物の含有割合をいう。

【0025】

40

また本発明の硬化剤には、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに公知の硬化促進剤、ベンジルアルコール等の非反応性希釈剤等を配合してもよい。

【0026】

本発明の硬化剤中の硬化剤成分の活性水素当量は、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点から、好ましくは40以上であり、硬化性向上の観点から、好ましくは150以下、より好ましくは130以下である。活性水素当量(以下「AHEW」ともいう)とは、エポキシ樹脂硬化剤の活性水素1モルあたりの質量である。

また本発明の硬化剤の活性水素当量は、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性向上の観点から、好ましくは60以上、より好ましくは80以上であり、硬化性向上の観点から、好ましくは150以下、より好ましくは130以下である。本発明の硬化剤に前記非反応

50

性希釈剤を配合する場合には、該希釈剤を含む硬化剤の A H E W がこの範囲となることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

[エポキシ樹脂組成物]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、前記エポキシ樹脂硬化剤とを含有する。本発明のエポキシ樹脂組成物により形成される塗膜は耐水性及び耐薬品性が高く、例えば塗料として好適に用いられる。

【 0 0 2 8 】

< エポキシ樹脂 >

エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂は、飽和又は不飽和の脂肪族化合物や脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物のいずれであってもよい。耐水性の高い硬化物を得る観点からは、芳香環又は脂環式構造を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましい。

当該エポキシ樹脂の具体例としては、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、パラキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、1, 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、1, 4 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミノ基及びノ又はグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノール F から誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂及びレゾルシノールから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂が挙げられる。上記のエポキシ樹脂は、2 種以上混合して用いることもできる。

【 0 0 2 9 】

上記の中でも、耐水性の高い硬化物を得る観点から、エポキシ樹脂としてはメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、パラキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、及びビスフェノール F から誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を主成分とするものが好ましく、耐水性の高い硬化物を得る観点、入手性及び経済性の観点から、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂を主成分とするものがより好ましい。

なお、ここでいう「主成分」とは、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の成分を含みうることを意味し、好ましくは全体の 5 0 ~ 1 0 0 質量%、より好ましくは 7 0 ~ 1 0 0 質量%、さらに好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 質量%を意味する。

【 0 0 3 0 】

本発明のエポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂硬化剤の含有量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数の比 (エポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数 / エポキシ樹脂中のエポキシ基数) が、好ましくは 1 / 0 . 5 ~ 1 / 2、より好ましくは 1 / 0 . 7 5 ~ 1 / 1 . 5、さらに好ましくは 1 / 0 . 8 ~ 1 / 1 . 2 となる量である。

【 0 0 3 1 】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに、充填材、可塑剤などの改質成分、揺変剤などの流動調整成分、顔料、レベリング剤、粘着付与剤、エラストマー微粒子等のその他の成分を用途に応じて含有させてもよい。

但し、本発明の効果を有効に得る観点から、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤の合計量は、好ましくは 5 0 質量%以上、より好ましくは 7 0 質量%以上、さらに好ましくは 8 0 質量%以上、よりさらに好ましくは 9 0 質量%以上、よりさらに好ましくは 9 5 質量%以上であり、1 0 0 質量%であってもよい。

【 0 0 3 2 】

本発明のエポキシ樹脂組成物の調製方法には特に制限はなく、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及び必要に応じ他の成分を公知の方法及び装置を用いて混合し、製造することができる。エポキシ樹脂組成物に含まれる各成分の混合順序にも特に制限はなく、前記エポキシ樹脂硬化剤を調製した後、これをエポキシ樹脂と混合してもよく、エポキシ樹脂硬化剤を構成する各成分、並びにその他の成分と、エポキシ樹脂とを同時に混合して調製してもよい。

【 0 0 3 3 】

〔 塗料 〕

本発明は、前記エポキシ樹脂組成物を含有する塗料を提供する。本発明の塗料は、前記エポキシ樹脂組成物を含有することにより、形成される塗膜の耐水性及び耐薬品性が良好になる。当該塗料としては、例えば、船舶塗料、重防食塗料、タンク用塗料、パイプ内装用塗料、外装用塗料、床材用塗料等が挙げられる。

10

【 0 0 3 4 】

本発明の塗料中のエポキシ樹脂組成物の含有量は、耐水性及び耐薬品性向上の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、よりさらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。

【 実施例 】

【 0 0 3 5 】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物の評価は、以下の方法に従って行った。

20

【 0 0 3 6 】

< 指触乾燥 >

基材としてリン酸亜鉛処理鉄板（パルテック（株）製；SPCC-SDPB-N1440.8×70×150mm）を用いた。23℃、50%RH条件下で、基材上に各例のエポキシ樹脂組成物をアプリケーションャーを用いて塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の塗膜厚み：200μm）。この塗膜を23℃、50%RH条件下で保存し、1日経過後に指触により以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

30

E×：優秀（約50Nの力で親指を押し付けた際も塗膜のべたつきがなく、指紋の残存もなし）

G：良好（約50Nの力で親指を押し付けた際に塗膜のべたつきはないが、指触後の指紋の残存あり）

F：可（約50Nの力で親指を押し付けた際に塗膜のべたつきあり）

P：不良（約5Nの力で親指を押し付けた際に塗膜のべたつきあり）

【 0 0 3 7 】

< 鉛筆硬度 >

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鉄板）上にエポキシ樹脂組成物を塗布して塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200μm）。この塗膜を23℃、50%RH条件下で保存し、1日経過後にJIS K5600-5-4：1999に準拠して鉛筆硬度を測定した。結果を表1に示す。

40

【 0 0 3 8 】

< 耐水スポット試験 >

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鉄板）上にエポキシ樹脂組成物を塗布して塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200μm）。この塗膜を23℃、50%RH条件下で保存し、1、2、7日経過後に塗膜表面にスポイトで純水を2～3滴滴下し、その箇所を50mLスクリュウ管瓶で蓋をした。24時間経過後に水を拭き取り、外観を目視観察して、以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

E×：変化なし

50

G：わずかに変化はあるが、良好

F：変化あり

【0039】

< RCI 硬化速度 >

ガラス板（太佑機材（株）製 25×348×2.0mm）上に、23、50% R.H. 条件下、各例のエポキシ樹脂組成物を76μmのアプリケーターを用いて塗布し、塗膜を形成した。塗膜を形成したガラス板を塗料乾燥時間測定器（太佑機材（株）製）にセットし、測定器の針が塗膜表面を引っかいた際の条痕を観察して、各乾燥段階（指触乾燥、半乾燥、完全乾燥）への到達時間を以下の基準で測定した。結果を表1に示す。時間が短い方が、硬化速度が速いことを示す。

10

指触乾燥（Set to Touch）：ガラス板上に針の跡が残り始める時間

半乾燥（Dust Free）：針の跡が塗膜の中から塗膜表面上に浮き出てくる時間

完全乾燥（Dry through）：塗膜上に針の跡が残らなくなる時間

【0040】

< 塗膜の外観 >

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鉄板）上にエポキシ樹脂組成物を塗布して塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200μm）。得られた塗膜の1日経過後の外観を目視観察して、透明性及び光沢性を以下の基準で評価した。

（透明性）

Ex：濁りがない

G：わずかに濁りがあるが、使用上問題ない

F：白濁している

20

（光沢性）

Ex：光沢あり

G：やや光沢が劣るが、使用上問題ない

F：光沢なし

【0041】

< 耐薬品性 >

基材としてリン酸亜鉛処理鉄板（パルテック（株）製；SPCC-SDPB-N1440.8×70×150mm）を用いた。基材上に各例のエポキシ樹脂組成物をアプリケーターを用いて塗布して塗膜を形成し（塗布直後の塗膜厚み：200μm）、非塗装部を錆止め塗料（関西ペイント（株）製「ミリオンブライマー」及び「ミリオンクリヤー」）でシールして試験片を作製した。この試験片を23、50% R.H. 条件下で保存し、14日経過後の試験片について次の方法で耐薬品性評価を行った。

30

【0042】

（トルエン耐性）

トルエンを1Lのポリ容器に注ぎ入れ、前記試験片を約80mm浸漬させ、23条件下で1、2、及び3週間経過後に外観を目視観察して、以下の基準で評価した。

Ex：変化なし

G：わずかに変化はあるが、良好

F：変化あり

40

【0043】

（塩水噴霧下での塗膜のクロスカット試験）

前記試験片の塗膜表面に、JIS K5600-7-9：2006に準拠してカッターナイフを用いて長さ50mmの対角状に交差する2本の切り込みを入れたクロスカット試験片を作製した。

塩水噴霧試験機（スガ試験機（株）製「STP-90」、槽内温度35℃）にクロスカット試験片を設置した。塩水（濃度5質量%）を噴霧し続けて、1、2、及び3週間経過後に外観を目視観察し、クロスカット部位で発生した基材上の錆幅（mm）を確認した。錆幅が小さいほど防食性に優れることを示す。

50

【 0 0 4 4 】

製造例 1 (2 - ベンジルプロパン - 1 , 3 - ジアミン (B P D A) の合成)

ベンザルマロノニトリルを出発原料として用い、下記手順にて水素化を行った。

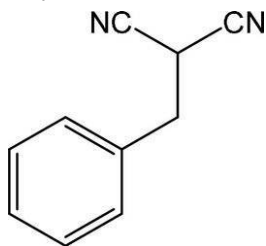
(水素化第一段階)

アルゴン置換した 2 0 0 m L オートクレープに、ベンザルマロノニトリル (東京化成工業 (株) 製) 8 . 0 g を加えた。次いで、該オートクレープ内に溶媒としてテトラヒドロフラン 8 0 g 、及び水素化触媒として 1 0 % - P d / C (エヌ・イー ケムキャット製) 2 . 0 g を添加して密閉し、オートクレープ内を加圧条件下で水素置換した。水素置換は、圧力 2 M P a で 1 回、1 M P a で 2 回行った。

系内を水素で 5 M P a まで昇圧した後、昇温しながら 3 0 0 r p m で撹拌を開始した。7 5 に達した時点を反応開始として約 3 時間撹拌を継続し、水素吸収が見られなくなった時点で反応終了とし、加熱・撹拌を停止して放冷した。

圧力を下げた後、オートクレープ内を開放し、反応液をろ過してろ液を回収した。回収したろ液をガスクロマトグラフィー (G C) にて分析したところ、下記構造で表されるベンザルマロノニトリルの部分水素化物の、G C 面積 % 換算での収率は 5 0 % であった。

【 化 6 】



【 0 0 4 5 】

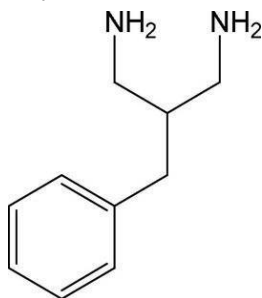
(水素化第二段階)

次に、アルゴン置換した 2 0 0 m L オートクレープに、前記ベンザルマロノニトリルの部分水素化物を含むろ液 3 0 . 0 g 、及びテトラヒドロフラン 4 9 . 4 g を添加した。次いで、水素化触媒であるラネーコバルト (R a n e y 2 7 2 4 、 W . R . G r a c e 製) を 6 . 5 g はかり取り、該オートクレープ内に添加し、オートクレープ内を加圧条件下で水素置換した。水素置換は、圧力 2 M P a で 1 回、1 M P a で 2 回行った。

系内を水素で 8 M P a まで昇圧した後、昇温しながら 3 0 0 r p m で撹拌を開始した。1 0 0 に達した時点を反応開始として約 5 時間撹拌を継続し、水素吸収が見られなくなった時点で反応終了とし、加熱・撹拌を停止して放冷した。

圧力を下げた後、オートクレープ内を開放し、系内をテトラヒドロフランで洗浄しながら反応液を回収した。回収した反応液をガスクロマトグラフィー (G C) にて分析し、ベンザルマロノニトリルの部分水素化物を出発物質としての G C 面積 % 換算で、下記構造で表される 2 - ベンジルプロパン - 1 , 3 - ジアミンが理論量生成していることを確認した。該反応液をさらに蒸留精製し、B P D A を得た。B P D A の A H E W は 4 1 である。

【 化 7 】



【 0 0 4 6 】

製造例 2 (B P D A とエポキシ化合物との反応生成物の合成)

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積 100 mL のセパラルフラスコに、製造例 1 で得られた B P D A 8 . 2 g を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 80 に昇温した。80 に保ちながら、エポキシ化合物として、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂（三菱ケミカル（株）製「j E R 8 2 8」、エポキシ当量：186 g / 当量）37 . 2 g（エポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数 / エポキシ化合物中のエポキシ基数 = 8 / 1 となる量）を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、100 に昇温して 2 時間反応を行い、B P D A と j E R 8 2 8 との反応生成物（A H E W 7 3）を得た。

【0047】

比較製造例 1（イソホロンジアミンとエポキシ化合物との反応生成物の合成）

10

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積 100 mL のセパラルフラスコに、イソホロンジアミン 8 . 5 g を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 80 に昇温した。80 に保ちながら、エポキシ化合物として、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能エポキシ樹脂（三菱ケミカル（株）製「j E R 8 2 8」、エポキシ当量：186 g / 当量）37 . 2 g（エポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数 / エポキシ化合物中のエポキシ基数 = 8 / 1 となる量）を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、100 に昇温して 2 時間反応を行い、イソホロンジアミンと j E R 8 2 8 との反応生成物（A H E W 7 5）を得た。

【0048】

実施例 1（エポキシ樹脂組成物の調製、評価）

20

製造例 2 で得られた反応生成物に対し、非反応性希釈剤であるベンジルアルコールを全体量の 40 質量%となる量を添加して希釈し、前記反応生成物の濃度が 60 質量%のエポキシ樹脂硬化剤 A（A H E W 1 2 2）を得た。

エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂として、ビスフェノール A から誘導されたグリシジルオキシ基を有する多官能液状エポキシ樹脂（三菱ケミカル（株）製「j E R 8 2 8」、エポキシ当量 186 g / 当量）を使用した。該エポキシ樹脂と硬化剤 A とを、エポキシ樹脂中のエポキシ基数に対する硬化剤中の活性水素数の比（硬化剤中の活性水素数 / エポキシ樹脂中のエポキシ基数）が 1 / 1 となるよう配合して混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、前述の方法で各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【0049】

比較例 1（比較用エポキシ樹脂組成物の調製、評価）

比較製造例 1 で得られた反応生成物に対し、非反応性希釈剤であるベンジルアルコールを全体量の 40 質量%となる量を添加して希釈し、前記反応生成物の濃度が 60 質量%の比較用エポキシ樹脂硬化剤 a（A H E W 1 2 5）を得た。

実施例 1 において、エポキシ樹脂硬化剤 A に替えて該エポキシ樹脂硬化剤 a を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、前記評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0050】

40

【表 1】

表 1

			実施例1	比較例1
エポキシ樹脂組成物の配合	主剤	種類	jER828	jER828
		配合量(g)	100	100
	硬化剤	種類	硬化剤A	硬化剤a
		反応生成物の種類	BPDAとjER828との反応生成物	IPDAとjER828との反応生成物
		反応生成物の含有量(質量%)	60	60
		配合量(g)	66	67
	硬化剤中の活性水素数/主剤エポキシ樹脂中のエポキシ基数		1/1	1/1
評価結果	指触乾燥 (1d)		Ex	Ex
	鉛筆硬度 (1d)		H	H
	耐水スポット (1d/2d/7d)		G/Ex/Ex	F/F/F
	RCI硬化時間(分:秒)	Set to Touch	2:45	2:15
		Dust Free	3:45	4:15
		Dry through	5:00	6:45
	塗膜の外観	透明性	Ex	Ex
		光沢性	Ex	Ex
	耐薬品性(1w/2w/3w)	トルエン	Ex/Ex/Ex	F/F/F
		塩水噴霧下での塗膜のクロスカット試験-クロスカット部位の錆幅 (mm)	1/1.5/1.5	2/2.5/5

【 0 0 5 1 】

表 1 より、本発明のエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物は、得られる塗膜の耐水性及び耐薬品性が良好であることがわかる。また硬化性、塗膜外観も良好であった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 2 】

本発明によれば、耐水性及び耐薬品性に優れる塗膜を形成できるエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物を提供できる。該エポキシ樹脂組成物は、船舶塗料、重防食塗料、タンク用塗料、パイプ内装用塗料、外装用塗料、床材用塗料等の各種塗料に好適に用いられる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表 2 0 1 7 - 5 1 2 8 3 0 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 0 0 5 1 6 3 3 (U S , A 1)
特表 2 0 1 7 - 5 3 0 2 1 3 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 0 8 9 3 3 (J P , A)
特開昭 4 8 - 0 0 4 6 0 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 9 6 8 6 8 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 9 D 1 6 3 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)