(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3630487号
(P3630487)
(45)発行日　平成17年3月16日(2005.3.16)　(24)登録日　平成16年12月24日(2004.12.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08G 59/50	C08G 59/50	
C08F 2/22	C08F 2/22	
C08F 2/44	C08F 2/44	B
C08K 5/13	C08K 5/13	
C08K 5/3447	C08K 5/3447	

請求項の数 2　(全 20 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-348268
(22)出願日　平成7年12月19日(1995.12.19)
(65)公開番号　特開平9-169832
(43)公開日　平成9年6月30日(1997.6.30)
審査請求日　平成14年12月12日(2002.12.12)

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(74)代理人　100068238
弁理士　清水　猛
(74)代理人　100095902
弁理士　伊藤　穣
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(72)発明者　大塚　雅彦
神奈川県川崎市川崎区夜光１丁目３番１号
旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性樹脂分散体組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）エポキシ樹脂を含有する水性分散体と、（Ｂ）イミダゾール化合物、（Ｃ）アミノフェノール化合物を必須成分とすることを特徴とする水性樹脂分散体組成物。
【請求項２】
エポキシ樹脂を含有する水性分散体が、エポキシ樹脂存在下ラジカル重合性モノマーを乳化重合して得られる重合体であることを特徴とする請求項１記載の水性樹脂分散体組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、エポキシ樹脂を含有する水性分散体とイミダゾール系硬化剤からなる組成物に関するものであり、さらに詳しくは、主剤と硬化剤との混合後のポットライフが長く、常温硬化性とのバランスが優れているばかりでなく、硬化後に優れた接着力、耐熱性、耐水性、耐溶剤性を与える組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、省資源、地球環境に優しい材料の開発が進められている。特に溶剤の排出によるＶＯＣ規制等から、溶剤を使用する塗料、接着剤の分野では脱溶剤の動きが積極的である。溶剤系の代替として挙げられている材料の中で、特に開発が行われているのは水性化であ

る。この水性化の代表的なものとして、エマルジョンが挙げられ、例えば熱可塑性のアクリルエマルジョン、酢ビエマルジョン、エチレン酢ビエマルジョン等が挙げられる。しかし、高度の接着力、耐熱性、耐水性、耐溶剤性が要求される用途においては、未だ溶剤系を使用せざるを得ない状況である。
これに対して、従来の熱可塑性エマルジョンではなく、熱硬化性のエポキシ樹脂を水性化して使用したり、また熱可塑性エマルジョンとの組み合わせで上記の課題を解決する試みが進められている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、エポキシ樹脂のエマルジョンはそのものを単独で使用することがなく、通常は硬化剤を添加し硬化させることによって初めて性能が発揮される。したがって、一般的にはエポキシ樹脂を含有する水性分散体の主剤と硬化剤との２液となり、その場合、熱可塑性エマルジョンでは問題とはならない主剤と硬化剤とを混合した後のポットライフが問題となる。ここでいう「ポットライフ」とは、主剤と硬化剤とを混合したあとの初期物性が保持される時間を示すものである。
【０００４】
エポキシ樹脂を常温硬化させる硬化剤は、多くはそのポットライフが１時間以内である。その場合、１時間以内に作業が終了するよう仕込み量・作業量の限定を行うことによってポットライフの問題を回避している。逆に言えばポットライフが長い硬化剤、例えばイミダゾール系の硬化剤を使用した場合、常温硬化で物性を発現させようとした場合、その硬化に長時間を必要とする。したがって常温硬化性を維持し、ポットライフを延長させる配合系が強く望まれている。
【０００５】
これに対して、例えば特開昭５８－２７７６８号公報では硬化剤のイミダゾール類とフェノール水分散体とからなる配合系の開示がある。
この改良より従来イミダゾール硬化剤の持つ良好なポットライフ維持しつつ、常温硬化性の問題をかなり解決してきている。しかしながら、現在求められているより高度な硬化物性、および常温硬化とポットライフとの硬化性バランスを取ることが困難であった。
【０００６】
【問題を解決するための手段】
本発明者は前記課題を解決するために種々検討した結果、イミダゾール化合物とアミノフェノール化合物とを組み合わせることにより、上記課題を克服することを見い出し、本発明を完成するに至った。
すなわち、本発明は：
（Ａ）エポキシ樹脂を含有する水性分散体と、（Ｂ）イミダゾール化合物、（Ｃ）アミノフェノール化合物を必須成分とする水性樹脂分散体組成物を提供するものであり、エポキシ樹脂を含有する水性分散体が、エポキシ樹脂存在下ラジカル重合性モノマーを乳化重合して得られる重合体を提供するものである。
【０００７】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明のエポキシ樹脂を含有する水性分散体とは、１分子中に１個以上のエポキシ基を有する化合物、又はこれを含有してなる物質が水中に分散している分散体を指す。例えば、界面活性剤存在下にエポキシ樹脂を水中で分散させるエポキシエマルジョンや、エポキシ樹脂存在下ラジカル重合性モノマーを乳化重合して得られるエポキシ変性アクリルエマルジョンが挙げられる。
本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、例えばグリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリシジルアミン類、線状脂肪族エポキサイド類、脂環族エポキサイドなどが挙げられる。
【０００８】
（イ）グリシジルエーテル類としては、芳香族グリシジルエーテル、脂肪族グリシジルエ

ーテルが挙げられ、芳香族グリシジルエーテルとしては例えばビスフェノールのジグリシジルエーテル、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル、ビフェノールのジグリシジルエーテルが挙げられる。該ビスフェノールのジグリシジルエーテルとしては、例えばビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、ビスフェノールＳ、テトラメチルビスフェノールＡ、テトラブロモビスフェノールＡなどのジグリシジルエーテルが挙げられ、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテルとしては、例えばフェノールノボラック、クレゾールノボラック、ブロム化フェノールノボラックなどのポリグリシジルエーテルが挙げられ、ビフェノールのジグリシジルエーテルとしては、例えばビフェノール、テトラメチルビフェノールのジグリシジルエーテルが挙げられる。脂肪族グリシジルエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、テトラメチレングリコールなどのグリシジルエーテルが挙げられる。

【０００９】

（ロ）グリシジルエステル類としては、芳香族グリシジルエステル、脂環式グリシジルエステルなどが挙げられる。芳香族グリシジルエステルとしては、例えばフタル酸、テレフタル酸。イソフタル酸などのジグリシジルエステルが挙げられ、脂環式グリシジルエステルとしては例えばヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸などのグリシジルエステルが挙げられる。

（ハ）グリシジルアミン類としては、例えばテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、トリグリシジルアミノフェールなどが挙げられる。

【００１０】

（ニ）線状脂肪族エポキサイド類としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油などが挙げられる。

（ホ）脂環族エポキサイドとしては、例えば３，４エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、３，４エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレートなどが挙げられる。

【００１１】

これらのエポキシ樹脂の末端をアクリル酸またはメタクリル酸等の一塩基酸で一部反応させたものでもよい。

エポキシ樹脂は単独で使用してもよく２種類以上を組み合わせてもよい。好ましいエポキシ樹脂は耐熱性、耐水性の観点からグリシジルエーテル類であり、さらに好ましくはビスフェノールのジグリシジルエーテルであり、とくに好ましくはビフェノールＡ、ビフェノールＦのジグリシジルエーテルである。エポキシ樹脂のエポキシ当量は１００～１０００の範囲ものを用いることができ、常温硬化性、耐熱性、耐水性の観点から好ましくは１５０～３０００であり、さらに好ましくは１７０～１０００の範囲である。

【００１２】

エポキシエマルジョンは通常エポキシ樹脂と水と界面活性剤とを存在させ、せん断力がかかる分散機によりエポキシ樹脂を微粒化して得ることができる。使用される界面活性剤としてはイオン性、非イオン性の界面活性剤が挙げられ、イオン性界面活性剤としてはアニオン性、カチオン性、両性が挙げられる。

本発明において、エポキシ樹脂の存在下ラジカル重合性モノマーを乳化重合して得られるエポキシ変性アクリルエマルジョンは、例えば次の様にして得ることができる。

【００１３】

即ち、従来公知の乳化重合技術、ラジカル重合性モノマー、ラジカル重合開始剤、水、界面活性剤の存在下によって行われる。本発明の場合、例えばエポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーとを予め室温または加温下で十分に撹拌を行うことによって均一に溶解させ、これに界面活性剤、分散剤、保護コロイド、水溶性高分子等と水及びラジカル重合開始剤を加えて乳化分散液としたのち重合する方法が挙げられる。この方法以外にも例えば、エポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーを別個に乳化分散させ重合に供する方法、エポキシ樹脂のみを乳化分散させラジカル重合性モノマーを直接重合させる方法等が挙げられ、ま

た重合開始剤の添加方法も乳化分散液と一緒に添加させたり、別個に添加させたりすることもできる。乳化重合時にラジカル重合性モノマーとエポキシ樹脂とは反応しても、反応しなくてもよい。好ましくは反応しないほうがよい。

【００１４】

エポキシ樹脂には先に挙げたものを使用することができる。またラジカル重合性モノマーとしては次のものを使用することができる。

例えば、芳香族不飽和化合物、α，β－不飽和モノカルボン酸アルキルエステル、不飽和カルボン酸、等を挙げることができる。

芳香族不飽和化合物としては、例えばスチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる

α，β－不飽和モノカルボン酸のアルキルエステルとしては、例えばアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルが挙げられる。

【００１５】

アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなどが挙げられる。

不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、モノアルキルイタコネート等が挙げられる。

【００１６】

上記以外のラジカル重合性モノマーも必要に応じて組み合わせてもよい。例えば、

水酸基含有モノマー、例えば２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、

アミド基含有モノマー、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド、

メチロール基含有モノマー、例えばＮ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、ジメチロールアクリルアミド、ジメチロールメタクリルアミド、

アルコキシメチル基含有モノマー、例えばＮ－メトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－メトキシメチルメタクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルメタクリルアミド、

エポキシ基含有モノマー、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、

多官能性モノマー、例えばジビニルベンゼン、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレート、ポリオキシプロピレンジアクリレート、ポリオキシプロピレンジメタクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、

α，β－エチレン性不飽和ジカルボン酸のモノまたはジエステル、例えばマレイン酸モノまたはジブチル、フマル酸モノまたはジオクチル、

ビニルエステル例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、

不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、

オレフィン、例えばブタジエン、イソプレン、

塩素含有ビニルモノマー、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレンなどを挙げ

ることができる。

【００１７】

ラジカル重合性モノマーは単独で使用してもよく、また２種以上の混合物であってもよい。好ましくは、芳香族不飽和化合物、α，β－不飽和モノカルボン酸のアルキルエステル、不飽和モノカルボン酸の組み合わせを必須成分とするのがよい。さらに好ましくは、芳香族不飽和化合物としてはスチレンが挙げられ、、α，β－不飽和モノカルボン酸のアルキルエステルとしてはエチルアクリレート、ブチルアクリレート、、２－エチルヘキシルアクリレートが挙げられ、不飽和モノカルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

【００１８】

ラジカル重合性モノマーで好ましい芳香族不飽和化合物、α，β－不飽和モノカルボン酸アルキルエステル、および不飽和モノカルボン酸の組成比としては、芳香族不飽和化合物が２０～８０重量％、α，β－不飽和モノカルボン酸のアルキルエステルが２０～８０重量％、不飽和モノカルボン酸が０．１～２０重量％の範囲である。

【００１９】

アクリルポリマーのＴｇは目的に応じて設定すればよい。ここで言うＴｇとは、エポキシ樹脂を除いた全モノマーからの計算値を意味する。好ましくは、－５０℃から８０℃の範囲である。－５０℃未満では硬化物の耐熱性が不十分であり、８０℃を越えると成膜性が不十分となる。さらに好ましくは－４０℃から５０℃の範囲である。

【００２０】

本発明においてエポキシ樹脂とラジカル重合性モノマーとの比率は、エポキシ樹脂１～６０重量部に対してラジカル重合性モノマーが４０～９９重量部の範囲である。エポキシ樹脂が１重量部未満だと耐熱性、耐水性が不良であり、また６０重量部を越えると初期接着性が不良となる。好ましくはエポキシ樹脂が５～５５重量部に対してラジカル重合性モノマーが４５～９５重量部の範囲である。

【００２１】

使用する界面活性剤としては、先に挙げたイオン性、非イオン性の界面活性剤があり、イオン性界面活性剤としてはアニオン性、カチオン性、両性が挙げられる。アニオン性界面活性剤としては、例えば脂肪酸、高級アルコールの硫酸エステル塩、液体脂肪油の硫酸エステル塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アマイドの硫酸塩、脂肪族アルコールのリン酸エステル、二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪族アミドのスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ホルマリン縮合ナフタリンスルホン酸塩等が挙げられ、カチオン性界面活性剤としては、例えば第一アミン塩、第二アミン塩、第三アミン塩、第四アンモニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられ、両性界面活性剤としては例えばカルボン酸塩型、硫酸エステル塩型、スルホン酸塩型、リン酸エステル塩等が挙げられる。

【００２２】

非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等が挙げられる。また上記で挙げた非反応性の界面活性剤以外にも反応性の界面活性剤も使用することができる。反応性界面活性剤としては一分子中にラジカル重合性の官能基を有しかつスルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル塩基から選ばれる一個以上の官能基を有するもの、または一分子中にラジカル重合性の官能基を有しかつポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン複合タイプのアルキルエーテルまたはアルコールを有するものである。これらの界面活性剤は一種でも、また２種以上と組み合わせて使用してもよい。

【００２３】

分散剤、保護コロイド、水溶性高分子としては、例えばポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、スチレン－マレイイン酸共重合体塩、スチレン－アクリル酸共重合体塩、スチレン－メタクリル酸共重合体塩、水溶性アクリル酸エステル共重合体塩、水溶性メタクリル酸エス

テル共重合体塩、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリルアミド共重合体、ポリメタクリルアミド共重合体等が挙げられる。

【００２４】

重合開始剤としては、水溶性、油溶性の重合開始剤が使用できる。水溶性の重合開始剤としては、例えば過硫酸塩、過酸化物、水溶性のアゾビス化合物、過酸化物－還元剤のレドックス系等が挙げられ、過硫酸塩としては例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリム、等が挙げられ、過酸化物としては例えば過酸化水素、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシドが挙げられ、水溶性アゾビス化合物としては、例えば２，２’－アゾビス（Ｎ－ヒドロキシエチルイソブチルアミド）、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩化水素、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタン酸）等が挙げられ、過酸化物－還元剤のレドックス系としては、例えば先の過酸化物に亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、Ｌ－アスコルビン酸、およびその塩、第一銅塩、第一鉄塩等の還元剤の添加が挙げられる。

【００２５】

油溶性の重合開始剤としては例えば過酸化物、油溶性のアゾビス化合物等が挙げられ、過酸化物としては、例えば過酸化ジブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンハイドロ過酸化物等が挙げられ、油溶性のアゾビス化合物としては、例えば２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス－２－メチルブチロニトリル、２，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。

【００２６】

本発明の重合では必要に応じてリン酸水素ナトリウムや炭酸水素ナトリウム等のｐＨ調整剤、ｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタンや低分子ハロゲン化合物等の分子量調整剤、キレート化剤、可塑剤、有機溶剤等を乳化重合の前・中・後に添加することができる。

重合温度は例えば０～１００℃で特に３０～９０℃の範囲が好ましく、不活性雰囲気中、常圧下または必要に応じて加圧下で行われる。

【００２７】

本発明に使用されるイミダゾール化合物とは、代表的には室井宗一、石村秀一著「入門エポキシ樹脂」新高分子文庫（１９８８）のページ９９表３．８に示されるものを指し、例えば２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルメチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、およびそれらの変性品が挙げられる。変性品としては例えば、アクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エポキシ化合物、エポキシ樹脂等との反応物、および各種有機酸との塩等を挙げることができる。

【００２８】

これらのイミダゾール化合物は一種または二種以上と組み合わせてもよい。好ましくは２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾールである。イミダゾール化合物の添加量は、硬化性・硬化物性に応じて決められるが、好ましくはエポキシ樹脂を含有する水分散体中のエポキシ樹脂量に対して、０．１～３０部がよく、さらに好ましくは１～２０部の範囲である。０．１未満では常温硬化性が充分ではなく、３０部を越えるとポットライフが不良となる。

【００２９】

本発明で使用されるアミノフェノール化合物とは、アミノ基を有するフェノール化合物を指し、アミノ基は１級、２級、３級のいずれでもよく、またフェノール性ＯＨ基は１個以上あればよい。例えば２－アミノフェノール、４－アミノフェノール、４－ジメチルアミノフェノール、２，４，６－トリスジメチルアミノメチルフェノール、ジメチルアミノメ

チルフェノール等が挙げられ、好ましくは２，４，６－トリスジメチルアミノメチルフェノール、ジメチルアミノメチルフェノールである。
アミノフェノール化合物の添加量は、使用されるエポキシ樹脂に対して０．１～２０部であり、好ましくは０．５～１０部の範囲である。０．１部未満では硬化性の向上が認められず、２０部を越えるとポットライフが不良となる。

【００３０】

本発明の水系樹脂組成物には必要に応じて、エポキシ樹脂の硬化性向上のために、イミダゾール化合物、アミノフェノール化合物以外のエポキシ樹脂用硬化剤、性能向上のためにラテックス、タッキファイヤーやゴム成分、硬化性能をさらに向上させるためにメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などのアミノ樹脂やレゾール型またはノボラック型のフェノール樹脂を添加してもよい。また、さらなるポットライフと常温硬化性とのバランスを図るために、無機酸、有機酸、カルボン酸ポリマー等を添加してもよい。さらに殺菌剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、流動調整剤、増粘剤、ｐＨ調整剤、界面活性剤、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等を添加してもよい。

【００３１】

エポキシ樹脂用硬化剤としては、例えばポリアミン、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン、ルイス酸錯体等が挙げられる。
ポリアミン系硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドが挙げられ、脂肪族ポリアミンとしては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンやこれらの変性品等が挙げられる。

【００３２】

脂環族ポリアミンとしては、例えばイソホロンジアミン、メンタンジアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、３、９－ビス（３－アミノプロピル）２、４、８１０－テトラオキサスピロ（５、５）ウンデカンアダクト、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタンやこれらの変性品等が挙げられる。

【００３３】

芳香族ポリアミンとしては、例えばｍ－キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ｍ－フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホンやこれらの変性品等が挙げられる。
ポリアミドとしては、例えばダイマー酸等のジカルボン酸と先のポリアミンとの縮合品が挙げられる。
その他ポリアミンとしてはジシアンジミド、アジピン酸ジヒドラジッド等が挙げられる。

【００３４】

酸無水物としては例えば、１官能性として無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸やこれらの変性品が挙げられ、
２官能性として無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸やこれらの変性品が挙げられる。
ポリフェノールとしては、例えばノボラック型のフェノール樹脂、レゾール型のフェノール樹脂等が挙げられる。

【００３５】

ポリメルカプタンとしては、例えばチオグリコール酸と多価アルコールとの縮合物やポリサルファイド等が挙げられる。
ルイス酸錯体としては、例えば三フッ化ホウ素のアミン錯体などを挙げることができる。
性能を向上させるためのラテックスとしては、アクリルラテックス、スチレンブタジエンラテックス、クロロプレンラテックス、ウレタンラテックス、エチレン酢ビラテックス、酢ビラテックス等が挙げられる。

【００３６】

タッキファイヤーとしては、例えばロジン系、ロジン誘導体系、テルペン樹脂系、テルペ

ン誘導体系等の天然系タッキファイヤーや、石油樹脂系、スチレン樹脂系、クマロンインデン樹脂系、フェノール樹脂系、キシレン樹脂系の合成樹脂系のタッキファイヤー等が挙げられる。これらのタッキファイヤーは水分散または水溶液の形で添加することが好ましい。ゴム成分としては、例えば液状ニトリルゴム、シリコンゴム等が挙げられる。

【００３７】

無機酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられ、有機酸としては例えば一塩基酸の蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等、多塩基酸のシュウ酸、マロン酸コハク酸、グルタル酸、クエン酸等、又先に挙げた不飽和カルボン酸等が挙げられる。カルボン酸ポリマーとしては、例えばカルボキシル基を有するポリマーを指し例えばカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸を重合することにより得られる。分子量は任意であるが、５００００を越えると硬化剤との組み合わせにおいて粘度が高くなり取り扱いができなくなる。また５００以下では耐水性が不良となる。好ましい分子量としては１０００から２００００の範囲である。

カルボン酸ポリマーの酸価は、好ましくは２００から７５０であり、２００未満ではポットライフが延長されず、７５０を越えるとアミンとの組み合わせにより粘度が上昇し実用的ではない。さらに好ましくは３００から６００の範囲である。

【００３８】

本発明の水性樹脂組成物を、例えば接着剤として応用する場合、先ず本発明の全成分を混合しその後被着体に塗布し、塗布面を張り合わせた後硬化させる方法、また一方の被着体に本発明の（Ａ）エポキシ樹脂を含有する水性分散体を塗布し、もう一方の被着体に本発明の（Ｂ）と（Ｃ）とからなる成分を塗布し、該両被着体の塗布面を重ね合わせた後硬化させる方法、また被着体の一方に本発明の（Ａ）エポキシ樹脂を含有する水性分散体を塗布し、その後本発明の（Ｂ）と（Ｃ）とからなる成分を更に塗布し、もう一方の被着体を重ね合わせた後硬化させる方法等を用いることができる。これらの硬化方法を取る場合、塗布後常温または加熱により水を揮散した後、常温で硬化を進めてもよく、また加熱により硬化を進めてもよい。また、塗布後水を揮散せずに被着体を張り合わせ、常温または加熱により硬化を進めてもよい。

【００３９】

本発明の水性樹脂組成物は、接着剤、粘着剤はもとより、塗料、印刷インキ、ガスバリヤ性包装材料、加工紙、繊維加工剤、建築材料などに使用することができる。接着剤としては、例えば木材、合板、パーティクルボード、石膏ボード、鉄、アルミ等の金属、プラスチックフィルム、プラスチックフォーム、プラスチックの不織布、皮革、木綿、麻等の布、ガラス繊維、ガラス布、ＦＲＰ等の接着が挙げられる。粘着剤分野としては例えばテープ、ラベル、壁紙、床材等が挙げられ、塗料分野としては、例えばコンクリート、木材、金属、フロアポリッシュ等が挙げられ、繊維加工剤としては、例えば不織布、カーペット、電気植毛布、積層布、タイヤコード等が挙げられ、建築材料としては例えばシーリング材、ラテックスセメント、防水材等が挙げられる。

【００４０】

【実施例】

以下に本発明の実施例を説明するが、これらは本発明の範囲を何ら制限するものではない。なお、特に指定のない限り部は重量基準とする。

（参考例１～１０）

（１）エポキシ樹脂エマルジョンの調整

表１に示すエポキシ樹脂，界面活性剤と水とをホモミキサーを使用して均一に分散させ作製した。エポキシ樹脂エマルジョンの粘度を表１に併せて示す。

【００４１】

（２）エポキシ変性アクリルエマルジョンの調整

表２に示すラジカル重合性モノマーとエポキシ樹脂の混合物１０００部に、エマルゲン９５０［花王（株）製、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル］の２５％水溶液８０部、レベノールＷＺ［花王（株）製、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテ硫酸ナト

リウム］の２５％水溶液４０部、過硫酸アンモニウム２部、蒸留水４３０部を添加し、ホモミキサーで撹拌を行いプレ乳化物を作製した。別に撹拌機付きフラスコに蒸留水４００部、エマルゲン９５０の２５％水溶液２０部を仕込み、８０℃に昇温し、過硫酸アンモニウム１部を水５０部に溶解したものを添加する。これに、前記プレ乳化物を４時間かけて連続滴下する。その後過硫酸アンモニウム０．５部を水５０部に溶解したものを添加し、同温度で１時間重合を続けた。その後３０℃以下まで冷却し、２５％濃度のアンモニア水でｐＨを７に調整して固型分５０％のエマルションを得た。重合後の粘度、及びアクリルポリマーの計算Ｔｇを表２に併せて示す。

【００４２】

（実施例１～２０）

（３）評価方法および評価結果

（イ）配合品の作製

参考例１～１０で得たエマルジョンに表３～表５に示す配合を行った。配合方法は、イミダゾール化合物とアミノフェノール化合物とを予め混合し、その後エポキシ樹脂含水性分散体にその混合物を投入した。

【００４３】

（ロ）ポットライフの評価

ポットライフの評価は、配合品の配合直後と３０℃で８ｈｒ放置した後のａ．配合品の粘度変化率の測定と、ｂ．接着性能の測定を行った。これらの結果は表６～表７に併せて示した。

ａ．粘度変化

Ｂ型粘度計を使用して、２５℃での粘度を測定し、その変化率を求めた。変化率２００％以内を合格と判定する。

ｂ．接着性能

【００４４】

＜塗布・接着＞

増粘剤により配合品の粘度を１００Ｐｓに調整した後、ワイヤーバー＃７５を用いて１インチ幅の９号キャンバスに塗布し、２０℃で２０分乾燥させる。その後、配合品が乾燥した面を張り合わせ、４．５ｋｇのローラーを１回往復させた。

＜初期接着強さ＞

張り合わせた後２０℃で１時間放置したサンプルを用い、テンシロン引っ張り試験機でハクリ強さを測定した。２．０ｋｇ／ｉｎｃｈ以上を合格と判定する。引っ張り速度は５０ｍｍ／ｍｉｎとした。

【００４５】

＜養生接着強さ＞

張り合わせた後２０℃で３日放置したサンプルを用い、テンシロン引っ張り試験機で１８０°ハクリ強さを測定した。４．０ｋｇ／ｉｎｃｈ以上を合格と判定する。引っ張り速度は５０ｍｍ／ｍｉｎとした。

＜耐熱クリープ＞

張り合わせた後２０℃で３日放置したサンプルを、８０℃雰囲気下で２００ｇの重りを使用して引っ張り、２４時間放置後に重りが落下しなければ合格とし、落下の場合不合格と判定した。

【００４６】

＜耐水性＞

張り合わせた後２０℃で３日放置したサンプルを、蒸留水に１日浸漬させ、その後速やかにテンシロン引っ張り試験機でハクリ強さを測定した。２．０ｋｇ／ｉｎｃｈ以上を合格と判定する。引っ張り速度は５０ｍｍ／ｍｉｎとした。

（比較例１～５）

表８に配合を、表９にその結果を示す。評価法は実施例と同様に行った。

【００４７】

【表１】

表 1

	参考例	
	1	2
エポキシ樹脂A	５００	
エポキシ樹脂B		５０
界面活性剤A	４０	４０
界面活性剤B	４０	４０
水	４２０	４２０
粘度(cps)	３００	４００

(注)
エポキシ樹脂A：旭チバ㈱製　アラルダイトＡＥＲ２６０
ビスフェノールA型　エポキシ当量１９０
エポキシ樹脂B：ダウケミカル日本㈱製　Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３８
フェノールノボラック型　エポキシ当量１８０
界面活性剤A　：花王㈱製　エマルゲン９５０（２５%水溶液）
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
界面活性剤B　：花王㈱製　レベノールＷＺ（２５%水溶液）
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム

【００４８】
【表２】

【００４９】
【表３】

表２

	参考例							
	3	4	5	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂A	100	300	500	300	300	300	200	200
B								200
C							100	
St	200	200	150	100	400	160	200	180
MMA						40		
n-BA	670	480	340	580	280	480	480	400
MAA	30	20	10	20	20	20	20	20
粘度 (CPS)	3500	3000	2500	3500	3000	4000	2000	2500
Tg (℃)	−28	−20	−20	−38	19	−20	−20	−19

(注)：
エポキシ樹脂A：旭チバ(株)製　アラルダイトＡＥＲ２６０　ビスフェノールA型　エポキシ当量１９０
エポキシ樹脂B：ダウケミカル日本(株)製　Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３８　フェノールノボラック型　エポキシ当量１８０
エポキシ樹脂C：旭チバ(株)製　アラルダイトＡＥＲ６０７１　ビスフェノールA型　エポキシ当量４５０
Ｓｔ：スチレン、MMA：メチルメタクリレート、n-ＢＡ：n-ブチルアクリレート、ＭＡＡ：メタクリル酸

40 30 20 10

表 3

	実施例			
	1	2	3	4
参考例1	100	100		
参考例2			100	100
イミダゾールA	2．5	5	2．5	5
アンカミンK54	2	2	2	2
アクリルラテックス	100	100	100	100
水	20	20	20	20

イミダゾールA：四国化成工業㈱製　2－メチルイミダゾール
アンカミンK54：ACIジャパンリミテッド製　トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール
アクリルラテックス：旭化成工業㈱製　S－9018　固形分60%

【００５０】
【表４】

表４

	実施例								
	5	6	7	8	9	10	11	12	13
参考例10	100	100	100	100	100	100	100	100	100
イミダゾールA	1.0	2.0	3.0	2.0			2.0	2.0	2.0
イミダゾールB					2.0	3.0			
アンカミンK54	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5			
アンカミン1110							1.0	2.0	3.0
水	10	10	10	10	10	10	10	10	10

イミダゾールB：四国化成工業㈱製　2－エチル－4－メチルイミダゾール
アンカミン1110：ACIジャパンリミテッド製　ジメチルアミノメチルフェノール

【００５１】
【表５】

表５

	実施例										
	14	15	16	17	18	19	20				
参考例3	100										
参考例4		100									
参考例5			100								
参考例6				100							
参考例7					100						
参考例8						100					
参考例9							100				
イミダゾールA	0.5	1.5	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
アンカミン1110	0.25	0.75	1.25	0.75	0.75	0.75	0.75				
水	10	10	10	10	10	10	10				

【００５２】
【表６】

【００５３】
【表７】

表 6

	粘度変化率（%）	接着性能						
		配合直後				３０℃／８ｈｒ放置後		
		初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ	耐水性	初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ
実施例1	１２０	2．６	４．６	合格	３．１	２．５	４．３	合格
実施例2	１８０	３．１	４．９	合格	３．２	２．８	４．７	合格
実施例3	１００	２．７	５．５	合格	３．１	２．６	５．１	合格
実施例4	２００	３．０	６．０	合格	３．６	２．９	５．５	合格
実施例5	５０	３．２	５．５	合格	３．８	３．１	５．２	合格
実施例6	８０	３．３	６．０	合格	４．２	３．２	５．８	合格
実施例7	１２０	３．３	６．５	合格	４．５	３．２	６．０	合格
実施例8	１００	３．５	６．４	合格	４．３	３．４	６．０	合格
実施例9	８０	３．０	６．０	合格	４．１	３．０	５．７	合格
実施例１０	１００	３．１	６．３	合格	４．５	２．９	５．９	合格
実施例１１	７０	３．３	６．０	合格	４．２	３．０	５．８	合格
実施例１２	８０	３．４	６．２	合格	４．５	２．９	５．７	合格
実施例１３	９０	３．４	６．５	合格	５．０	２．９	５．７	合格

表７

	粘度変化率（%）	接着性能							
		配合直後				３０℃／８ｈｒ放置後			
		初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ	耐水性	初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ
実施例１４	３０	３．６	４．８	合格	３．０	３．４	４．６	合格
実施例１５	６０	３．５	５．５	合格	３．５	３．２	５．２	合格
実施例１６	１００	３．１	７．０	合格	４．２	３．０	６．５	合格
実施例１７	８０	３．６	５．４	合格	３．２	３．０	５．２	合格
実施例１８	８０	３．０	６．５	合格	５．５	２．９	５．９	合格
実施例１９	１００	３．２	６．０	合格	５．４	３．０	５．７	合格
実施例２０	５０	３．７	６．８	合格	５．８	３．３	６．５	合格

【００５４】
【表８】

表 8

	比較例				
	1	2	3	4	5
参考例4	100	100	100	100	100
イミダゾールA	1．5	6．0			1．5
アンカミン1110			0．75	4．5	
フェノール樹脂水分散体					50
水	10	10	10	10	10

フェノール樹脂水分散体：昭和高分子㈱製　ショウノールCKE−2370

【００５５】
【表９】

表９

	粘度変化率（%）	接着性能							
		配合直後				30℃／8hr放置後			
		初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ	耐水性	初期接着強さ	養生接着強さ	耐熱クリープ
比較例1	20	3.2	4.0	不合格	4.5	3.0	3.4	不合格
比較例2	ゲル化	3.0	6.0	合格	1.5	---	---	---
比較例3	40	3.0	3.3	不合格	0.2	3.1	3.2	不合格
比較例4	ゲル化	3.0	7.0	合格	5.8	---	---	---
比較例5	40	2.9	3.5	不合格	1.0	3.1	3.2	不合格

【００５６】

【発明の効果】

本発明から得られる水性樹脂分散体組成物は、イミダゾール化合物とアミノフェノール化合物とを組み合わせたため、イミダゾール化合物が有するポットライフを維持しつつ、常温でのエポキシ樹脂の硬化もスムーズに進行するため、養生後の接着力、耐熱性、耐水性

のレベルも高い。また高度のコンタクト性をも有している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	
C08L 63/00	C08L 63/00	C

審査官　加賀　直人

(56)参考文献　特開昭５８－０２７７６８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０１２０２３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２１２４１７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１５１０２５（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－１０６５８６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１４５２１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１３０３３２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－００２３２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０２５９８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１５７５６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 59/00-59/72
C08F 2/22-2/30
C08F 2/44
C08L 63/00-63/10