

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7363810号
(P7363810)

(45)発行日 令和5年10月18日(2023.10.18)

(24)登録日 令和5年10月10日(2023.10.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 59/50 (2006.01)

C 0 8 G 59/50

C 0 8 L 63/00 (2006.01)

C 0 8 L 63/00

C

C 0 8 K 3/013(2018.01)

C 0 8 K 3/013

C 0 9 D 163/00 (2006.01)

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 5/02 (2006.01)

C 0 9 D 5/02

請求項の数 9 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-558226(P2020-558226)
 (86)(22)出願日 令和1年11月1日(2019.11.1)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2019/043029
 (87)国際公開番号 WO2020/110601
 (87)国際公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)
 審査請求日 令和4年9月5日(2022.9.5)
 (31)優先権主張番号 特願2018-220453(P2018-220453)
 (32)優先日 平成30年11月26日(2018.11.26)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (74)代理人 110002620
 弁理士法人大谷特許事務所
 (72)発明者 花岡 拓磨
 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
 審査官 藤井 明子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水系エポキシ樹脂(A)、エピクロロヒドリンと下記一般式(1)で示されるアミン化合物との反応生成物(b1)を含む硬化剤組成物(B)、及び顔料(C)を配合した水系エポキシ樹脂組成物であって、

該水系エポキシ樹脂組成物中の(A)成分と(B)成分との含有量比が、[(A)成分中のエポキシ基数/(B)成分中の活性アミン水素数]として1/0.8~1/0.5である、水系エポキシ樹脂組成物。

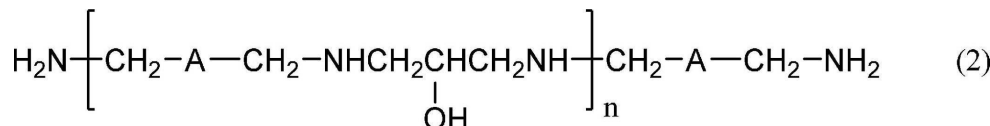


(式(1)中、Aは1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、又は1,4-フェニレン基である。)

【請求項2】

前記反応生成物(b1)が下記一般式(2)で示される化合物を5.0質量%以上含む、請求項1に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

【化1】



(式(2)中、Aは前記と同じである。nは1~12の数である。)

10

20

【請求項 3】

前記反応生成物 (b 1) 中の、前記一般式 (2) で示される化合物及び前記一般式 (1) で示されるアミン化合物の合計量に対する前記一般式 (1) で示されるアミン化合物の割合が 20 ~ 35 質量%である、請求項 2 に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

前記硬化剤組成物 (B) が水を 1 ~ 80 質量%含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記水系エポキシ樹脂 (A) と、前記硬化剤組成物 (B) 中の硬化剤成分との合計含有量が 50 質量%以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

10

【請求項 6】

前記顔料 (C) が無機顔料である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

前記顔料 (C) の含有量が 5 ~ 50 質量%である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

防食用塗料である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物の硬化物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水系エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミン、並びに、ポリアミンとアルケニル化合物やエポキシ化合物等との付加反応により得られる化合物は、エポキシ樹脂硬化剤として有用であることが知られている。これらのエポキシ樹脂硬化剤を利用したエポキシ樹脂組成物は、船舶・橋梁・陸海上鉄構造物用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・クラック補修材・シーリング材・注入材・プライマー・スクリッド・トップコート・FRP補強、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、ダイアタッチ材、絶縁封止剤等の電気・電子分野、繊維強化プラスチック分野に広く利用されている。

30

【0003】

塗料分野においては近年、環境面、安全面から溶剤規制が強化されており、塗料の水系化の検討が進められている。エポキシ樹脂系塗料の水系化とは、例えばエポキシ樹脂に乳化剤と水を添加してエマルジョン化した水系エポキシ樹脂を主剤として使用するというものである。

【0004】

特許文献 1 には、実質的にメタキシリレンジアミンを含まないエピクロロヒドリン - メタキシリレンジアミン反応生成物と、可塑剤アルコール及び水性アルコール溶媒を含むグループから選択された少なくとも 1 つの液状水酸基 - 官能性融点降下剤 (liquid hydroxy l-functional melting point depressant) とを含むエポキシ硬化試薬組成物、並びに、該エポキシ硬化試薬組成物をエポキシ樹脂水分散体と組み合わせて用いることが開示されている。

40

特許文献 2 には、スチレンと所定のアミン化合物との反応物を含む反応組成物を含有する水系エポキシ樹脂用硬化剤、及び、該硬化剤と水系エポキシ樹脂とを含有する水系エポキシ樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0005】

【文献】特表2001-502378号公報
国際公開第2018/096868号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

水系エポキシ樹脂組成物において、さらなる機能向上が望まれている。一般に水系エポキシ樹脂組成物は非水系と比較して高粘度になりやすいことから、より低粘度で作業性に優れる水系エポキシ樹脂組成物が求められる。また、例えば水系エポキシ樹脂組成物を防食用塗料に用いる場合は耐薬品性が良好であることが要求される。耐薬品性の中でも塩水防食性としては、塩水に長時間曝されても外観変化が少なく、被塗装面の錆発生を防止できることが重要である。

10

また水系エポキシ樹脂組成物を塗料として用いる場合には、着色性、隠蔽性を付与するために顔料等を含ませることがある。しかしながら顔料を含ませた場合には、被塗装面に対する水系エポキシ樹脂組成物の塗膜の密着性は低下する傾向がある。塗膜の密着性が低下することで、例えば塩水に長時間曝された際に塗膜が剥離しやすくなり、十分な塩水防食性が得られないという問題が生じる。

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、作業性が良好で、塗膜の密着性及び耐薬品性、特に塩水防食性に優れる水系エポキシ樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

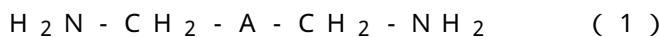
【0008】

本発明者は水系エポキシ樹脂と、所定の構造を有するエポキシ樹脂硬化剤組成物とを所定の割合で配合した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。

本発明は、下記[1]～[11]に関する。

[1]水系エポキシ樹脂(A)、及びエピクロロヒドリンと下記一般式(1)で示されるアミン化合物との反応生成物(b1)を含む硬化剤組成物(B)を配合した水系エポキシ樹脂組成物であって、該水系エポキシ樹脂組成物中の(A)成分と(B)成分との含有量比が、[(A)成分中のエポキシ基数/(B)成分中の活性アミン水素数]として1/1.1～1/0.3である、水系エポキシ樹脂組成物。

30



(式(1)中、Aは1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、又は1,4-フェニレン基である。)

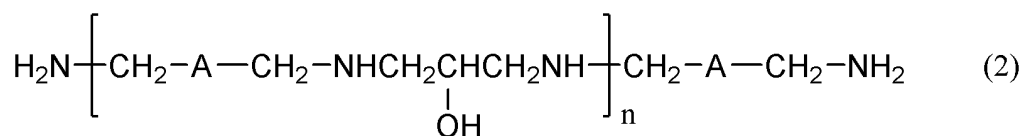
[2]前記[(A)成分中のエポキシ基数/(B)成分中の活性アミン水素数]が1/0.8～1/0.5である、上記[1]に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

[3]さらに顔料(C)を配合した、上記[1]又は[2]に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

[4]前記反応生成物(b1)が下記一般式(2)で示される化合物を主成分として含む、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

40

【化1】



(式(2)中、Aは前記と同じである。nは1～12の数である。)

[5]前記反応生成物(b1)中の、前記一般式(2)で示される化合物及び前記一般式(1)で示されるアミン化合物の合計量に対する前記一般式(1)で示されるアミン化合物の割合が20～35質量%である、上記[4]に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

50

[6] 前記硬化剤組成物 (B) が水を 1 ~ 80 質量% 含有する、上記 [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

[7] 前記水系エポキシ樹脂 (A) と、前記硬化剤組成物 (B) 中の硬化剤成分との合計含有量が 50 質量% 以上である、上記 [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

[8] 前記顔料 (C) が無機顔料である、上記 [3] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

[9] 前記顔料 (C) の含有量が 5 ~ 50 質量% である、上記 [3] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。

[10] 防食用塗料である、上記 [1] ~ [9] のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物。 10

[11] 上記 [1] ~ [10] のいずれか 1 項に記載の水系エポキシ樹脂組成物の硬化物。

【発明の効果】

【0009】

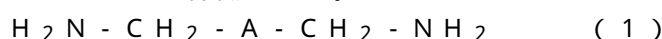
本発明の水系エポキシ樹脂組成物は、水系であるため環境面や安全面において好適であり、粘度が低く作業性が良好で、顔料を含有させた場合でも、塗膜の密着性及び耐薬品性、特に塩水防食性に優れる。該水系エポキシ樹脂組成物は防食用塗料等の各種塗料、接着剤、床材、封止剤、ポリマーセメントモルタル、ガスバリアコーティング、プライマー、スクリーン、トップコート、シーリング材、クラック補修材、コンクリート材等にも好適に用いられる。 20

【発明を実施するための形態】

【0010】

[水系エポキシ樹脂組成物]

本発明の水系エポキシ樹脂組成物 (以下、単に「本発明の組成物」ともいう) は、水系エポキシ樹脂 (A)、及びエピクロロヒドリンと下記一般式 (1) で示されるアミン化合物との反応生成物 (b1) を含む硬化剤組成物 (B) を配合した水系エポキシ樹脂組成物であり、該水系エポキシ樹脂組成物中の (A) 成分と (B) 成分との含有量比が、[(A) 成分中のエポキシ基数 / (B) 成分中の活性アミン水素数] として 1 / 1 . 1 ~ 1 / 0 . 3 であることを特徴とする。



(式 (1) 中、A は 1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、又は 1, 4 - フェニレン基である。) 30

本発明の組成物は上記 (A) 成分及び (B) 成分を上記割合で配合することにより、低粘度で作業性が良好であり、得られる塗膜が密着性及び耐薬品性、特に塩水防食性に優れるものとなる。また、後述するように顔料を含有させた場合であっても塗膜の密着性を良好に維持することができるので、防食性が長期間発現する。

以下、本発明の組成物を構成する各成分について説明する。

【0011】

< 水系エポキシ樹脂 (A) >

本発明の組成物は、主剤として水系エポキシ樹脂 (A) を含有する。本明細書において「水系エポキシ樹脂」とは、水溶性エポキシ樹脂、又は、水分散液 (エマルジョン) の状態で用いられるエポキシ樹脂をいう。本発明に用いられる (A) 成分としてはエポキシ樹脂エマルジョンが好ましい。以下、(A) 成分として好適なエポキシ樹脂エマルジョンについて説明する。 40

【0012】

エポキシ樹脂エマルジョンは、例えば、エポキシ樹脂を水中に乳化分散したものが挙げられ、エポキシ樹脂、乳化剤、及び水を含有するエポキシ樹脂エマルジョンであることが好ましい。

エポキシ樹脂エマルジョンに用いられるエポキシ樹脂は、硬化剤組成物 (B) 中の硬化剤成分が有する活性水素と反応するグリシジル基を有し、かつ水中に乳化分散することが 50

可能なエポキシ樹脂であればよい。得られる塗膜の硬度、耐水性及び耐薬品性の観点からは、分子内に芳香環又は脂環式構造を含むエポキシ樹脂であることが好ましい。

エポキシ樹脂エマルジョンに用いられる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、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、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なる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂が挙げられる。

10

【0013】

この中でも、得られる塗膜の硬度、耐水性及び耐薬品性の観点から、エポキシ樹脂エマルジョンに用いられるエポキシ樹脂は、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、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より好ましく、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エポキシ樹脂を主成分とするものがよりさらに好ましい。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50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%を意味する。

20

【0014】

エポキシ樹脂エマルジョンに用いるエポキシ樹脂は、固体エポキシ樹脂、液状エポキシ樹脂のいずれでもよい。本発明において「固体エポキシ樹脂」とは、室温(25℃)で固体のエポキシ樹脂を意味し、「液状エポキシ樹脂」とは、室温(25℃)で液状のエポキシ樹脂を意味する。

30

【0015】

エポキシ樹脂エマルジョンに用いるエポキシ樹脂のエポキシ当量は、得られる水系エポキシ樹脂組成物の塗膜の硬度、耐水性及び耐薬品性の観点から、好ましくは150g/当量以上であり、水系エポキシ樹脂組成物の低粘度性や硬化性の観点から、好ましくは1000g/当量以下、より好ましくは800g/当量以下である。

エポキシ樹脂を乳化剤の存在下で分散媒中に分散させたエポキシ樹脂エマルジョンの場合、当該エマルジョンから分散媒を除いた成分(すなわち、エポキシ樹脂及び乳化剤を含む固形分)のエポキシ当量も上記範囲であることが好ましい。

エポキシ樹脂エマルジョンに用いるエポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0016】

エポキシ樹脂エマルジョンにおけるエポキシ樹脂の濃度は特に制限されないが、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、通常、80質量%以下である。

【0017】

エポキシ樹脂エマルジョンに用いられる乳化剤は、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤、及び反応性基を有する反応性基含有乳化剤のいずれも用いることができる。硬化剤の選択幅が広いという点からはノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、及び反応性基含有乳化剤からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、ノニオン性乳化剤がより好ましい。

50

ノニオン性乳化剤としては、例えば、ポリエーテル系化合物、エステル系化合物、アルカノールアミド系化合物等を挙げることができる。乳化剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】

エポキシ樹脂エマルジョン中の乳化剤の含有量は、エポキシ樹脂100質量部に対し、好ましくは0.1～40質量部、より好ましくは0.5～30質量部、さらに好ましくは1～20質量部である。エポキシ樹脂100質量部に対し、乳化剤が0.1質量部以上であればエポキシ樹脂の乳化安定性が良好であり、40質量部以下であれば、得られる水系エポキシ樹脂組成物の塗膜の硬度、耐水性、耐薬品性、外観等を良好に維持することができる。

10

【0019】

(A)成分であるエポキシ樹脂エマルジョンはエポキシ樹脂、乳化剤、及び水以外の成分を含有していてもよいが、エポキシ樹脂、乳化剤、及び水の合計含有量が好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、上限は100質量%である。

エポキシ樹脂、乳化剤、及び水以外の成分としては、水性溶剤が挙げられる。当該水性溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール等のプロトン性極性溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤等が挙げられ、これらを1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。上記の中でも、(A)成分を低粘度化して作業性を良好にする観点からはプロトン性極性溶剤が好ましい。

20

【0020】

(A)成分として用いることができる市販のエポキシ樹脂エマルジョンとして、三菱ケミカル(株)製のjERシリーズ「W2801」、「W2821R70」、「W3435R67」、「W8735R70」、「W1155R55」、「W5654R45」、(株)ADEKA製の「EM-101-50」、DIC(株)製の「EPICLON EXA-8610」、Huntsman Advanced Materials製のAralditeシリーズ「PZ 3901」、「PZ 3921」、「PZ 3961-1」、Olin製の「DER 915」、「DER 917」、Hexion製のEPIREZシリーズ「Resin 3520-WY-55」、「Resin 6520-WH-53」等の市販品を挙げることができる。

30

【0021】

<硬化剤組成物(B)>

本発明の組成物は、(B)成分としてエピクロロヒドリンと下記一般式(1)で示されるアミン化合物との反応生成物(b1)を含む硬化剤組成物を配合したものである。



(式(1)中、Aは1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、又は1,4-フェニレン基である。)

40

本発明の組成物は(B)成分として当該硬化剤組成物を配合することにより、低粘度で作業性が良好であり、顔料を含有させた場合であっても、得られる塗膜が密着性及び耐薬品性、特に塩水防食性に優れるものとなる。

【0022】

(反応生成物(b1))

反応生成物(b1)は、エピクロロヒドリンと前記一般式(1)で示されるアミン化合物との反応生成物である。

前記式(1)中、Aは1,3-フェニレン基又は1,4-フェニレン基であることが好ましく、1,3-フェニレン基であることがより好ましい。すなわち、前記一般式(1)

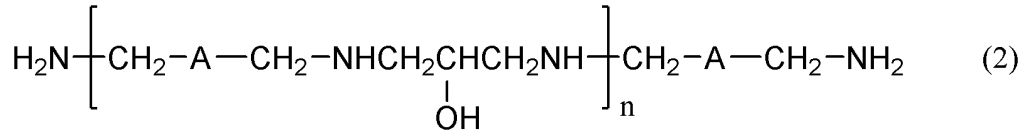
50

で示されるアミン化合物は、オルトキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン（MXDA）、及びパラキシリレンジアミン（PXDA）からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、メタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、メタキシリレンジアミンがより好ましい。

【0023】

反応生成物（b1）は、下記一般式（2）で示される化合物を主成分として含むことが好ましい。ここでいう「主成分」とは、反応生成物（b1）中の全構成成分を100質量%とした場合、その含有量が50質量%以上である成分をいう。

【化2】



10

（式（2）中、Aは前記と同じである。nは1～12の数である。）

反応生成物（b1）中の上記一般式（2）で示される化合物の含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは72質量%以上である。また、上限は100質量%である。

また、硬化剤としての良好な硬化性能を得る観点からは、上記一般式（2）で示される化合物の中でも、n=1の化合物が占める割合が高いことが好ましい。反応生成物（b1）中の、上記一般式（2）で示されるn=1の化合物の含有量としては、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。

20

反応生成物（b1）中の上記一般式（2）で示される化合物の含有量、及び上記一般式（2）で示される化合物の組成は、ガスクロマトグラフィー（GC）分析及びゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）分析により求めることができる。

【0024】

反応生成物（b1）の活性水素当量（AHEW）は、好ましくは100以下であり、より好ましくは90以下、さらに好ましくは80以下である。反応生成物（b1）のAHEWが100以下であると、本発明の組成物への配合量が少なくとも高い硬化性を発現する。反応生成物（b1）のAHEWは、製造容易性などの観点から、好ましくは45以上であり、より好ましくは50以上である。反応生成物（b1）のAHEWは、例えば滴定法で求められる。

30

【0025】

また、反応生成物（b1）中の、前記一般式（2）で示される化合物及び前記一般式（1）で示されるアミン化合物の合計量に対する前記一般式（1）で示されるアミン化合物の割合は、好ましくは20～35質量%、より好ましくは24～28質量%である。反応生成物（b1）中の前記一般式（1）で示されるアミン化合物（すなわち、原料ジアミン）の含有量が20質量%以上であると、水性エポキシ樹脂組成物の低粘度化が容易になり作業性が向上し、35質量%以下であると、水系エポキシ樹脂組成物の塗膜の耐水性が良好になる。

40

【0026】

反応生成物（b1）はエピクロロヒドリンと前記一般式（1）で示されるジアミン（以下「原料ジアミン」ともいう）とを反応させることにより得られる。

エピクロロヒドリンと原料ジアミンとの反応は公知の方法で行うことができ、その方法は特に制限されないが、反応効率の観点から、塩基性触媒の存在下で行われることが好ましい。塩基性触媒としてはアルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムからなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、水酸化ナトリウムがさらに好ましい。アルカリ金属水酸化物は固体状態で用いても、水溶液の状態でもよいが、水溶液の状態でも用いることがより好ましい。アルカリ金属水酸化物水溶液の濃度は、好ましくは30～55質量%の範囲である。

50

【0027】

エピクロロヒドリンと原料ジアミンとの反応において、塩基性触媒の使用量はエピクロロヒドリンと等モル程度であることが好ましく、使用するエピクロロヒドリン1モルに対し好ましくは0.7~2.0モル、より好ましくは0.8~1.5モル、さらに好ましくは0.9~1.2モルである。

【0028】

エピクロロヒドリンと原料ジアミンの使用量は、前記一般式(2)で示される化合物のうちn=1の化合物を高選択率で得る観点から、エピクロロヒドリン1モルに対する原料ジアミンのモル比が、好ましくは1.5~12モル、より好ましくは1.5~6.0モル、さらに好ましくは1.8~3.0モルとなる範囲である。

10

【0029】

エピクロロヒドリンと原料ジアミンとの反応は、あらかじめ原料ジアミンと塩基性触媒とを混合し、次いでエピクロロヒドリンを添加して反応させることが好ましい。例えば反応器内に原料ジアミンと塩基性触媒とを仕込み、窒素ガス等の不活性雰囲気下で攪拌しながら加熱して、ここにエピクロロヒドリンを添加して反応させる。エピクロロヒドリンの添加方法には特に制限はないが、例えば、反応器内に滴下漏斗や送液ポンプを使用してエピクロロヒドリンを添加する方法等が挙げられる。

エピクロロヒドリンの添加時の温度は、好ましくは40~100、より好ましくは50~80である。エピクロロヒドリンの添加終了後、反応効率向上のために反応温度を上げてよく、反応時の温度は、好ましくは55~120である。反応温度が55以上であれば、エピクロロヒドリンと原料ジアミンとの付加反応が効率よく進行する。

20

反応時間には特に制限はなく、通常、エピクロロヒドリンの添加が終了してから、好ましくは10分~6時間、より好ましくは20分~4時間である。上記反応時間が10分以上であれば未反応原料の残存が少なく、6時間以下であれば生産性の点で有利である。

【0030】

反応終了後、得られた反応液中には、エピクロロヒドリンと原料ジアミンとの付加反応物、未反応の原料ジアミン、塩基性触媒、並びに、上記反応により生成した水と塩とが含まれる。当該塩は、例えば塩基性触媒としてアルカリ金属水酸化物を用いた場合にはアルカリ金属塩化物が生成する。

塩基性触媒は、その種類に応じて、濾過、水洗、吸着等により除去することができる。上記反応により生成した水の除去は、例えば100以下の温度において減圧条件下で行うことができる。また、上記反応により生成した塩は濾過等により除去することができる。

30

【0031】

上記のようにして反応液から塩基性触媒、水及び塩を除去し、反応生成物(b1)が得られる。さらに、必要に応じ未反応の原料ジアミンを除去する操作を行ってもよい。

【0032】

硬化剤組成物(B)は、さらに、反応生成物(b1)以外の他の硬化剤成分を含有してもよい。当該「他の硬化剤成分」としては、反応生成物(b1)及び原料ジアミン以外のポリアミン化合物又はその変性体が挙げられる。

また硬化剤組成物(B)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、非反応性希釈剤等を配合してもよい。硬化促進剤としては、例えばトリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルアルコール、サリチル酸、亜リン酸トリフェニル、スチレン化フェノール、ビスフェノールA、N,N'-ビス(3-(ジメチルアミノ)プロピル)ウレア、及び、「チオコールLP-3」(東レ・ファインケミカル(株)製)等のメルカプタン末端ポリサルファイド化合物が挙げられる。

40

但し硬化剤組成物(B)に含まれる反応生成物(b1)の含有量は、本発明の効果をj得る観点から、硬化剤成分全量に対し、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。また、上限は100質量%である。

【0033】

硬化剤組成物(B)の活性水素当量(AHEW)は、好ましくは800以下であり、よ

50

り好ましくは500以下、さらに好ましくは400以下である。当該AHEWが低い方が、水系エポキシ樹脂組成物への配合量が少なくても高い硬化性を発現する。一方で、水系エポキシ樹脂組成物の塗膜において優れた硬度及び耐薬品性を得る観点からは、硬化剤組成物(B)のAHEWは、好ましくは45以上、より好ましくは70以上である。なお、硬化剤組成物(B)のAHEWとは、(B)成分が溶液又は分散液である場合、有姿としてのAHEWを意味する。

【0034】

硬化剤組成物(B)は、本発明の組成物を低粘度化して作業性を向上させるために、さらに共溶媒を含有してもよい。共溶媒としては水又は水性溶剤が挙げられ、環境面及び安全面の観点で水が好ましい。

硬化剤組成物(B)が共溶媒として水を含有する場合、硬化剤組成物(B)中の水の含有量は、本発明の組成物を低粘度化して作業性を向上させる観点から、好ましくは1~80質量%、より好ましくは15~70質量%、さらに好ましくは30~60質量%である。

【0035】

(含有量比)

本発明の水系エポキシ樹脂組成物中の(A)成分と(B)成分との含有量比は、[(A)成分中のエポキシ基数/(B)成分中の活性アミン水素数]として1/1.1~1/0.3であり、好ましくは1/0.8~1/0.5である。上記含有量比が1/1.1~1/0.3の範囲であると、得られる塗膜の密着性及び耐薬品性、特に塩水防食性に優れる。また、当該組成物にさらに顔料を含有させた場合でも塗膜の密着性及び耐薬品性を維持することができる。

塗膜の密着性及び耐薬品性、並びに硬化性の観点から、上記[(A)成分中のエポキシ基数/(B)成分中の活性アミン水素数]は、より好ましくは1/0.8~1/0.6である。

【0036】

また、本発明の水系エポキシ樹脂組成物中、水系エポキシ樹脂(A)と、硬化剤組成物(B)中の硬化剤成分との合計含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上である。上記含有量が50質量%以上であれば、得られる塗膜の密着性及び耐薬品性、並びに硬化速度の点で有利である。また、上記含有量の上限は100質量%であり、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下であり、顔料(C)等をさらに配合する場合は、さらに好ましくは95質量%以下、よりさらに好ましくは90質量%以下、よりさらに好ましくは85質量%以下である。ここで「硬化剤組成物(B)中の硬化剤成分」とは、活性アミン水素を有する成分を意味する。

【0037】

<顔料(C)>

本発明の組成物には、(C)成分として、さらに顔料を配合してもよい。顔料の種類には特に制限はなく、組成物の用途に応じて有機顔料、無機顔料のいずれも用いることができ、これらを併用してもよい。

有機顔料としては、例えば、アゾレーキ、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、及びキノフタロン顔料等の多環式顔料、塩基性染料型レーキ、及び酸性染料型レーキ等の染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等が挙げられる。

無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等の無機白色顔料の他、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラック等が挙げられる。

例えば本発明の組成物を防食用塗料等の各種塗料に適用する場合は、耐候性及び隠蔽性の観点から無機顔料が好ましく、無機白色顔料がより好ましく、酸化チタンがさらに好ましい。

上記顔料は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

20

30

40

50

【0038】

本発明の組成物に顔料(C)を配合する場合、その含有量は、本発明の組成物中、好ましくは1~50質量%、より好ましくは5~50質量%、さらに好ましくは10~40質量%、よりさらに好ましくは15~35質量%である。当該含有量が1質量%以上であれば着色性を付与することができ、50質量%以下であれば得られる塗膜の密着性、耐薬品性、硬化性を維持できる。

【0039】

本発明の水系エポキシ樹脂組成物には、さらに、顔料(C)以外の充填材、可塑剤などの改質成分、揺変剤などの流動調整成分、レベリング剤、分散剤、消泡剤、粘着付与剤等のその他の成分を用途に応じて含有させてもよい。

本発明の水系エポキシ樹脂組成物の製造方法には特に制限はなく、水系エポキシ樹脂(A)、硬化剤組成物(B)、及び必要に応じ顔料(C)並びに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。

水系エポキシ樹脂(A)としてエポキシ樹脂、乳化剤、及び水を含有するエポキシ樹脂エマルジョンを用いる場合、まず、エポキシ樹脂エマルジョンの原料となるエポキシ樹脂及び乳化剤と前記硬化剤組成物(B)とを配合して混合し、次いで、水を分割添加して混合することにより水系エポキシ樹脂組成物を調製してもよい。この操作により、エポキシ樹脂(A)を水中に乳化分散すると同時に水系エポキシ樹脂組成物を調製することができる。エポキシ樹脂の分散状態が良好な組成物を得ることができる。

【0040】

本発明の水系エポキシ樹脂組成物中の水の含有量は、好ましくは5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上である。水の含有量の上限值は水系エポキシ樹脂組成物の濃度により適宜調整できるが、通常は80質量%以下であり、好ましくは70質量%以下である。

また、本発明の組成物は前述した水性溶剤以外の有機溶剤を含まないことが好ましく、その含有量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは2質量%以下である。

【0041】

<用途>

本発明の水系エポキシ樹脂組成物は硬化性が良好で、得られる塗膜は密着性及び耐薬品性、特に塩水防食性に優れることから、防食用塗料等の各種塗料、接着剤、床材、封止剤、ポリマーセメントモルタル、ガスバリアコーティング、プライマー、スクリード、トップコート、シーリング材、クラック補修材、コンクリート材等に好適に用いられる。防食用塗料は、例えば船舶、橋梁、工場等の建築物、その他陸海上鉄構築物の塗装に用いられる。

【0042】

[硬化物]

本発明の水系エポキシ樹脂組成物の硬化物(以下、単に「本発明の硬化物」ともいう)は、上述した本発明の水系エポキシ樹脂組成物を公知の方法で硬化させたものである。水系エポキシ樹脂組成物の硬化条件は用途、形態に応じて適宜選択され、特に限定されない。

本発明の硬化物の形態も特に限定されず、用途に応じて選択することができる。例えば水系エポキシ樹脂組成物が防食用塗料である場合、当該水系エポキシ樹脂組成物の硬化物は通常、膜状の硬化物である。本発明の硬化物が膜状の硬化物であると、優れた硬度及び耐薬品性、特に塩水防食性を発揮できる点で好ましい。

【実施例】

【0043】

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、水系エポキシ樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

【0044】

(粘度)

硬化剤組成物の 25 における粘度は、東機産業（株）製の E 型粘度計「TVE - 22 H 型粘度計 コンプレートタイプ」を用いて測定した。

【0045】

（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 - SD PB - N1440 . 8 × 70 × 150 mm）を用いた。基材上に各例の水系エポキシ樹脂組成物をアプリケーションを用いて塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の塗膜厚み：200 μm）。この塗膜を 23、50% R . H . 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。

E x : 優秀（約 50 N 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）

10

G : 良好（約 50 N 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 50 N 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 5 N の力で親指を押し付けた際に塗膜のべたつきあり）

【0046】

（鉛筆硬度）

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鉄板）上に各例の水系エポキシ樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200 μm）。この塗膜を 23、50% R . H . 条件下で保存し、1、2、7 日経過後に J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 : 1 9 9 9 に

20

準拠して鉛筆硬度を測定した。

【0047】

（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）上に各例の水系エポキシ樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200 μm）。この塗膜を 23、50% R . H . 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 50 mL スクリュー管瓶で蓋をした。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。

E x : 優秀（全く変化なし）

G : 良好（わずかに変化はあるが、使用上問題なし）

30

F : 可（やや白化あり）

P : 不良（白化）

【0048】

（硬化速度（RCI））

ガラス板（太佑機材（株）製 25 × 348 × 2 . 0 mm）上に、23、50% R . H . 条件下、各例の水系エポキシ樹脂組成物を 76 μm のアプリケーションを用いて塗布し、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（Set to Touch、Dust Free、Dry Through）への到達時間を以下の基準で測定した。時間が短い方が、硬化速度が速いことを示す。

40

Set to Touch : ガラス板上に針の跡が残り始める時間

Dust Free : 針が塗膜の中から塗膜表面上に浮き出てくる時間

Dry Through : 塗膜上の針の跡が残らなくなる時間

【0049】

（塗膜外観）

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鉄板）上に各例の水系エポキシ樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した（塗布直後の厚み：200 μm）。この塗膜を 23、50% R . H . 条件下で保存し、7 日経過後の塗膜の外観を目視観察して、平滑性を以下の基準で評価した。

<平滑性>

50

- E x : 優秀 (凹凸がない)
- G : 良好 (わずかに凹凸があるが、使用上問題なし)
- F : 可 (一部に凹凸がある)
- P : 不良 (ハジキがある、又は全面に凹凸がある)

【0050】

(耐薬品性)

前記と同様の方法で基材(リン酸亜鉛処理鉄板)上に各例の水系エポキシ樹脂組成物を塗布して塗膜を形成し(塗布直後の厚み: 200 μm)、非塗装部を錆止め塗料(関西ペイント(株)製ミリオンプライマー、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耐薬品性評価を行った。

10

<5%塩水噴霧試験>

塩水噴霧試験機(スガ試験機(株)製「STP-90」、槽内温度35)に上記試験片を設置し、塩水(濃度5質量%)を噴霧し続けて、1、2、3、4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。なお点錆の発生の有無は、塗膜と接している基材表面を目視観察することにより確認した。

- E x : 基材上に点錆の発生がなく、塗膜外観も変化なし
- G : 基材上に少量の点錆が発生しているが、使用上問題なし
- F : 基材上に点錆が発生している
- P : 基材上に多量の点錆が発生している

20

<クロスカット試験>

前記と同様の方法で基材(リン酸亜鉛処理鉄板)上に各例の水系エポキシ樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した(塗布直後の厚み: 200 μm)。この塗膜を23、50% R.H.条件下で保存し、14日経過後の塗膜表面に、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)に上記試験片を設置し、塩水(濃度5質量%)を噴霧し続けて、1、2、3、4週間経過後に外観を目視観察して、塗膜の剥離の有無を確認した。塗膜が剥離していないものについては、クロスカット部位で発生した基材の錆幅(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。

30

【0051】

製造例1(顔料含有水系エポキシ樹脂1の製造)

表1に示す量の各成分を配合して攪拌し、顔料(C)である酸化チタンを分散させて、水系エポキシ樹脂(A)及び顔料(C)を配合した主剤組成物である顔料含有水系エポキシ樹脂1を得た。表1に示す配合量(g)及び質量%は、いずれも有姿である。

【0052】

【表1】

表1

	配合量(g)	質量%
(A) 水系エポキシ樹脂 PZ3961-1 *1	100.00	62.39
(C) 無機白色顔料(酸化チタン) *2	43.24	26.98
分散剤 *3	2.30	1.44
消泡剤 *4	0.74	0.46
水性溶剤(1-メキシ-2-プロパノール)	1.37	0.86
純水	12.64	7.89
計	160.29	100.00

40

【0053】

50

表 1 において使用した成分を以下に示す。

* 1 : HUNTSMAN Advanced Materials 社製「Araldite PZ 3961-1」、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固体エポキシ樹脂の水系エマルジョン、エポキシ当量 (固形分) : 503 g / 当量、固形分濃度 : 53 質量%、水含有量 : 40 質量%、メトキシプロパノール含有量 : 7 質量%

* 2 : 石原産業 (株) 製「CR-97」、白色酸化チタン (ルチル型)、平均粒径 : 0.25 μm

* 3 : ビックケミー・ジャパン (株) 製「DisperBYK-2081」

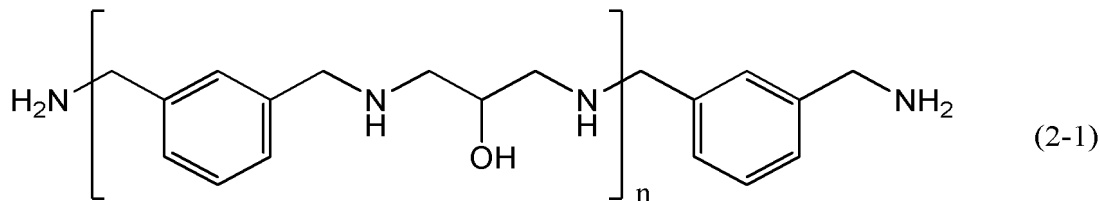
* 4 : 楠本化成 (株) 製「ディスパロン AQ-530S」

【0054】

製造例 2 (硬化剤組成物「G-328W」の製造)

水系エポキシ樹脂硬化剤「Gaskamine 328」(エピクロロヒドリンとメタキシリレンジアミン (MXDA) との反応生成物、三菱瓦斯化学 (株) 製、MXDA 含有量 : 26.7 質量%、下記式 (2-1) で示される化合物の含有量 : 73.3 質量% (n は 1 ~ 12 の数であり、n = 1 の化合物の含有量は 20.9 質量%である)、AHEW : 55) と純水とを質量比 50 / 50 で混合して、硬化剤組成物「G-328W」を得た。25 における G-328W の粘度は 33 mPa・s であった。

【化 3】



【0055】

製造例 3 (比較用硬化剤組成物「NX-8101W」の製造)

水系エポキシ樹脂硬化剤「Cardolite NX-8101」(Cardolite Corporation 製、固形分濃度 : 50 質量%、AHEW (有姿) : 270) と純水とを質量比 67 / 33 で混合して、比較用硬化剤組成物「NX-8101W」を得た。

25 における NX-8101W の粘度は 6,510 mPa・s であった。

【0056】

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 (水系エポキシ樹脂組成物の製造及び評価)

製造例 1 で得られた、水系エポキシ樹脂 (A) 及び顔料 (C) を配合した主剤組成物である顔料含有水系エポキシ樹脂 1 と、製造例 2 で得られた硬化剤組成物である「G-328W」とを表 2 に示す割合で混合して水系エポキシ樹脂組成物を調製した。得られた水系エポキシ樹脂組成物を用いて、前記評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0057】

比較例 2

製造例 1 で得られた顔料含有水系エポキシ樹脂 1 と、製造例 3 で得られた硬化剤組成物である「NX-8101W」とを表 2 に示す割合で混合して水系エポキシ樹脂組成物を調製した。得られた水系エポキシ樹脂組成物を用いて、前記評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0058】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

			実施例					比較例		
			1	2	3	4	5	1	2	
樹脂組成物配合	主剤組成物	種類	顔料含有水系エポキシ樹脂1							
		配合量 (g)	100	100	100	100	100	100	100	
	硬化剤組成物	種類	G-328W	G-328W	G-328W	G-328W	G-328W	G-328W	NX-8101W	
		配合量 (g)	3.7	4.4	5.1	5.9	7.4	8.8	21.2	
		水系エポキシ樹脂(A)と、硬化剤組成物中の硬化剤成分との合計含有量 (質量%)	61.9	61.9	61.8	61.7	61.5	61.4	63.2	
評価結果		顔料(HC)の含有量 (質量%)	26.0	25.8	25.7	25.5	25.1	24.8	22.3	
		エポキシ基数/活性アミン水素数	1/0.5	1/0.6	1/0.7	1/0.8	1/1	1/1.2	1/0.8	
		指触乾燥 (1日経過後)	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	
		鉛筆硬度 (1/2/7日経過後)	HB/F/H	HB/HB/H	H/H/H	H/H/H	H/H/H	H/H/3H	HB/HB/F	
		耐水スポット (1/2/7日経過後)	F/F/F	F/F/F	F/F/F	F/F/F	F/F/F	F/F/F	F/F/F	
	硬化速度 (RCI)	Set to Touch (時間:分)	0:01	0:01	0:01	0:01	0:01	0:01	0:01	
		Dust Free (時間:分)	1:00	1:00	1:00	0:45	0:30	1:00	1:00	
		Dry Through (時間:分)	6:00	3:30	3:30	3:00	3:15	2:00	3:15	
	塗膜外観	平滑性	G	G	G	G	G	G	G	
	耐薬品性	5%塩水噴霧 (1/2/3/4週経過後)	G/G/G/G	Ex/Ex/G/G	G/G/G/G	G/G/G/G	G/G/F/F	G/G/-/-	Ex/-/-/-	
クロスカット試験-剥離の有無 (1/2/3/4週経過後)		剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	2週経過後に剥離	1週経過後に剥離		
クロスカット試験-クロスカット部位の錯幅 (mm) (1/2/3/4週経過後)		≤1/≤1/1/1	≤1/1/1/2	1/1/2/2	≤1/1/2/2	≤1/1/1/1	≤1/-/-/-	-		

10

20

【0059】

実施例 6

主剤として水系エポキシ樹脂「Araldite PZ 3961-1」(HUNTSMAN Advanced Materials社製)、硬化剤組成物として製造例2で得られた硬化剤組成物である「G-328W」を用いた。主剤と硬化剤組成物とを表3に示す割合で混合して水系エポキシ樹脂組成物を調製した。得られた水系エポキシ樹脂組成物を用いて、前記評価を行った。結果を表3に示す。

【0060】

参考例 1

実施例2において、硬化剤組成物「G-328W」に替えて、硬化剤組成物として「Gaskamine 240」(スチレンとMXDAとの反応生成物、三菱瓦斯化学(株)製)を使用し、主剤と硬化剤組成物とを表3に示す割合で混合して水系エポキシ樹脂組成物を調製した。得られた水系エポキシ樹脂組成物を用いて、前記評価を行った。結果を表3に示す。

【0061】

参考例 2

実施例6において、硬化剤組成物「G-328W」に替えて、硬化剤組成物として「Gaskamine 240」(スチレンとMXDAとの反応生成物、三菱瓦斯化学(株)製)を使用し、主剤と硬化剤組成物とを表3に示す割合で混合して水系エポキシ樹脂組成物を調製した。得られた水系エポキシ樹脂組成物を用いて、前記評価を行った。結果を表3に示す。

【0062】

30

40

50

【表 3】

表 3

			実施例			参考例	
			2	5	6	1	2
樹脂組成物配合	主剤又は主剤組成物	種類	顔料含有水系エポキシ樹脂1	顔料含有水系エポキシ樹脂1	水系エポキシ樹脂 PZ3961-1	顔料含有水系エポキシ樹脂1	水系エポキシ樹脂 PZ3961-1
		配合量 (g)	100	100	100	100	100
	硬化剤組成物	種類	G-328W	G-328W	G-328W	G-240	G-240
		配合量 (g)	4.4	7.4	5.1	6.8	11
	水系エポキシ樹脂(A)と、硬化剤組成物中の硬化剤成分との合計含有量 (質量%)		61.9	61.5	97.6	64.8	100
	顔料(C)の含有量 (質量%)		25.8	25.1	0	25.3	0
エポキシ基数/活性アミン水素数		1/0.6	1/1	1/0.6	1/1	1/1	
評価結果	指触乾燥 (1日経過後)		Ex	Ex	Ex	Ex	Ex
	鉛筆硬度 (1/2/7日経過後)		HB/HB/H	H/H/H	F/F/H	HB/F/H	H/H/H
	耐水スポット(1/2/7日経過後)		F/F/F	F/F/F	F/F/F	F/F/F	Ex/Ex/Ex
	硬化速度 (RCI)	Set to Touch (時間:分)	0:01	0:01	0:01	0:01	0:01
		Dust Free (時間:分)	1:00	0:30	2:00	1:30	2:45
		Dry Through (時間:分)	3:30	3:15	5:15	6:00	20:00
	塗膜外観	平滑性	G	G	G	G	G
	耐薬品性	5%塩水噴霧 (1/2/3/4週経過後)	Ex/Ex/G/G	G/G/F/F	G/G/F/F	P/P/P/P	Ex/Ex/G/G
		クロスカット試験-剥離の有無 (1/2/3/4週経過後)	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし
		クロスカット試験-クロスカット部位の錆幅 (mm) (1/2/3/4週経過後)	≤1/1/1/2	≤1/1/1/1	≤1/1/1/1	2/3/3/4	1/2/2/2

10

20

【0063】

表 3 において使用した成分を以下に示す。

30

< 主剤組成物 >

顔料含有水系エポキシ樹脂 1 :

製造例 1 で得られた、水系エポキシ樹脂 (A) 及び顔料 (C) を配合した主剤組成物

< 主剤 (水系エポキシ樹脂 (A)) >

水系エポキシ樹脂 P Z 3 9 6 1 - 1 :

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固体エポキシ樹脂の水系エマルジョン (HUNTSMAN Advanced Materials 社製「Araldite P Z 3 9 6 1 - 1」、エポキシ当量 (固形分) : 5 0 3 g / 当量、固形分濃度 : 5 3 質量 %、水含有量 : 4 0 質量 %、メトキシプロパノール含有量 : 7 質量 %)

【0064】

< 硬化剤組成物 >

G - 3 2 8 W :

製造例 2 で得られた硬化剤組成物

【0065】

< 硬化剤組成物 (参考例用) >

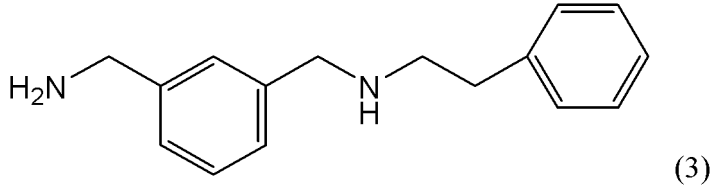
G - 2 4 0 :

スチレンとMXDAとの反応生成物 (三菱瓦斯化学 (株) 製「Gaskamine 2 4 0」、MXDA含有量 : < 1 質量 %、下記式 (3) で示される化合物の含有量 : 4 9 質量 %、AHEW : 1 0 3)

40

50

【化 4】



【 0 0 6 6 】

表 2 に示すように、比較例 1、2 の水系エポキシ樹脂組成物と比較して、実施例 1 ~ 5 の水系エポキシ樹脂組成物からなる塗膜は 5 % 塩水噴霧条件下でのクロスカット試験において基材からの剥離が起こり難く、塗膜を形成した基材の錆の発生も少なく防食性に優れる。さらに表 3 に示すように、本発明の水系エポキシ樹脂組成物からなる塗膜は顔料の有無によらず、5 % 塩水噴霧条件下での防食性が高い。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 7 】

本発明の水系エポキシ樹脂組成物は、水系であるため環境面や安全面において好適であり、粘度が低く作業性が良好で、顔料を含有させた場合でも、塗膜の密着性及び耐薬品性、特に塩水防食性に優れる。該水系エポキシ樹脂組成物は防食用塗料等の各種塗料、接着剤、床材、封止剤、ポリマーセメントモルタル、ガスバリアコーティング、プライマー、スクリーン、トップコート、シーリング材、クラック補修材、コンクリート材等にも好適に用いられる。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 9 D 5/08 (2006.01)

F I

C 0 9 D 5/08

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 8 / 0 9 6 8 6 8 (W O , A 1)

特開 2 0 0 1 - 1 5 2 1 2 4 (J P , A)

特表 2 0 1 0 - 5 3 9 3 1 4 (J P , A)

特表 2 0 0 1 - 5 0 2 3 7 8 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 7 5 7 4 0 (W O , A 1)

特開平 0 8 - 1 2 7 6 3 7 (J P , A)

特開平 0 5 - 1 7 8 9 6 7 (J P , A)

特開 2 0 1 8 - 0 8 3 9 0 5 (J P , A)

特表 2 0 1 5 - 5 1 1 9 8 3 (J P , A)

(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 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0、1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0