

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-180850
(P2023-180850A)

(43)公開日 令和5年12月21日(2023.12.21)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 59/50 (2006.01)	C 0 8 G 59/50	4 J 0 3 6
C 0 9 D 7/63 (2018.01)	C 0 9 D 7/63	4 J 0 3 8
C 0 9 D 171/00 (2006.01)	C 0 9 D 171/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全15頁)

(21)出願番号	特願2022-94490(P2022-94490)	(71)出願人	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
(22)出願日	令和4年6月10日(2022.6.10)	(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
		(72)発明者	横尾 知磨 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
		(72)発明者	井比 幸也 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
		(72)発明者	白井 慎洋

最終頁に続く

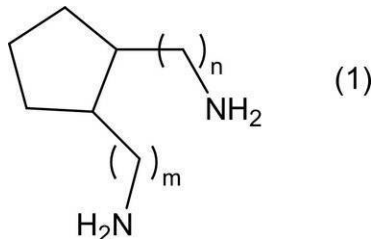
(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物及び塗料

(57)【要約】

【課題】硬化が速く、低粘度であり、且つ高硬度の塗膜を形成し得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。

【解決手段】下記成分(A)及び成分(B)を含有するエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、並びにこれらを含有する塗料である。

(A) 下記一般式(1)で示されるジアミン又はその変性体



式(1)中、m及びnはそれぞれ独立に、0~4の数である。

(B) 前記成分(A)以外の、環構造を有するポリアミン又はその変性体

【選択図】なし

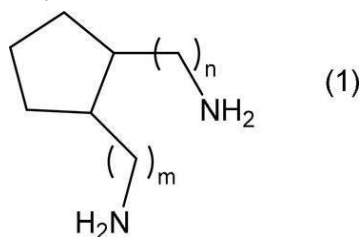
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分 (A) 及び成分 (B) を含有するエポキシ樹脂硬化剤。

(A) 下記一般式 (1) で示されるジアミン又はその変性体

【化 1】



10

式 (1) 中、 m 及び n はそれぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の数である。

(B) 前記成分 (A) 以外の、環構造を有するポリアミン又はその変性体

【請求項 2】

前記成分 (B) が脂環式構造を有するポリアミン又はその変性体である、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 3】

前記成分 (B) がイソホロンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、又はこれらの変性体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 2 に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

20

【請求項 4】

前記一般式 (1) で示されるジアミンが 2-アミノメチルシクロペンチルアミンである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 5】

前記エポキシ樹脂硬化剤中の前記成分 (A) と前記成分 (B) とのモル比が $1 / 99 \sim 99 / 1$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 6】

エポキシ樹脂と、請求項 1 ~ 5 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。

30

【請求項 7】

請求項 6 のエポキシ樹脂組成物を含む塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物及びこれを含む塗料に関する。

【背景技術】

【0002】

各種ポリアミン化合物はエポキシ樹脂硬化剤として広く知られている。ポリアミン化合物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・陸海上鉄構造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・建築分野にも利用されている。

40

【0003】

ポリアミンをエポキシ化合物等で変性した化合物(変性ポリアミン)も、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。例えば特許文献 1 には、室温で固体であるポリフェノールのポリグリシジルエーテルと、第 1 級アミノ基のうち少なくとも 1 個は脂環式環内のエンド型炭素原子に結合している脂環式又は脂環式脂肪族ジ第 1 級ジアミンとを所定の割合で反応させた付加物が、エポキシ樹脂用硬化剤として好適であることが開示されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公昭50-1600号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

変性ポリアミンは未変性のポリアミンと比較して粘度が上昇し取り扱い性が低下することがあるが、特許文献1には、前記付加物の粘性を低下させるために、トリメチル-ヘキサメチレンジアミン等を用いることも記載されている。

10

ここで、エポキシ樹脂組成物の各種用途の中でも塗料用のエポキシ樹脂組成物は、得られる塗膜の外観、耐水性、硬度等の塗膜物性が良好であることが重要である。しかしながら特許文献1の開示技術では、エポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物の硬化速度の低下及び粘度上昇を抑えながら、高硬度の塗膜を得ることについては改善の余地があった。

本発明の課題は、硬化が速く、低粘度であり、且つ高硬度の塗膜を形成し得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】

【0006】

本発明者らは、所定構造の脂環式ジアミン又はその変性体と、環構造を有する他のポリアミン又はその変性体とを含有するエポキシ樹脂硬化剤が、上記課題を解決できることを見出した。

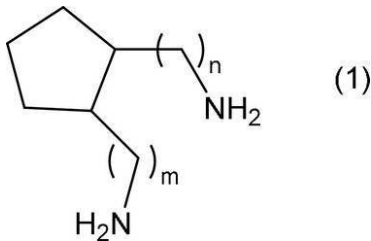
20

すなわち本発明は、下記に関する。

[1] 下記成分(A)及び成分(B)を含有するエポキシ樹脂硬化剤。

(A) 下記一般式(1)で示されるジアミン又はその変性体

【化1】



30

式(1)中、m及びnはそれぞれ独立に、0~4の数である。

(B) 前記成分(A)以外の、環構造を有するポリアミン又はその変性体

[2] エポキシ樹脂と、上記[1]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。

[3] 上記[2]に記載のエポキシ樹脂組成物を含む塗料。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、硬化が速く、低粘度であり、且つ高硬度の塗膜を形成し得るエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、及びその硬化物を提供できる。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

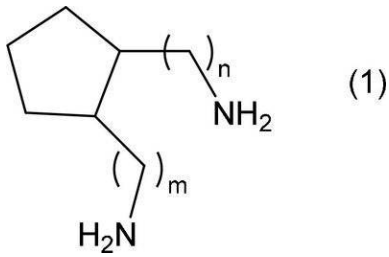
[エポキシ樹脂硬化剤]

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、下記成分(A)及び成分(B)を含有する。

(A) 下記一般式(1)で示されるジアミン又はその変性体

50

【化 2】



式 (1) 中、 m 及び n はそれぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の数である。

10

(B) 前記成分 (A) 以外の、環構造を有するポリアミン又はその変性体

上記エポキシ樹脂硬化剤を用いることにより、硬化が速く、低粘度であり、且つ高硬度の塗膜を形成し得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。

【 0 0 0 9 】

本発明の硬化剤をエポキシ樹脂組成物に用いることで上記効果が得られる理由については定かではないが、次のように考えられる。

本発明の硬化剤は成分 (A) を含有することにより低粘度化が可能になり、さらにエポキシ樹脂組成物に用いた際には、該エポキシ樹脂組成物の硬化物である塗膜において高硬度が得られると考えられる。

20

しかしながらエポキシ樹脂硬化剤として成分 (A) を単独で用いた場合、硬化速度が遅くなる傾向があり、この点で改善の余地がある。また特許文献 1 の開示技術のように、エポキシ樹脂硬化剤において、成分 (A) と、トリメチル - ヘキサメチレンジアミン等の鎖状ジアミンとを併用した場合には、硬化速度、及び、エポキシ樹脂組成物の硬化物である塗膜の硬度が低下する懸念がある。

本発明においては、成分 (A) と、環構造を有するポリアミン又はその変性体である成分 (B) とを共に含有するエポキシ樹脂硬化剤とすることで、成分 (A) 由来の低粘度性と塗膜の高硬度とを維持しつつ、硬化速度を高めることができたと考えられる。

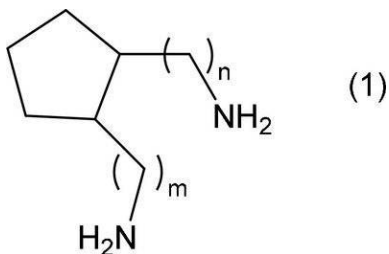
【 0 0 1 0 】

< 成分 (A) : 一般式 (1) で示されるジアミン又はその変性体 >

30

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、成分 (A) として、下記一般式 (1) で示されるジアミン又はその変性体を含有する。

【化 3】



式 (1) 中、 m 及び n はそれぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の数である。

速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、式 (1) において、 m 及び n は、好ましくは $0 \sim 3$ 、より好ましくは $0 \sim 2$ 、さらに好ましくは 0 又は 1 である。但し、速硬化性及び低粘度性向上の観点から、式 (1) において、好ましくは、 m 及び n の両方が 0 になる場合は除かれる。

速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、式 (1) における m は 0 であり、 n は $1 \sim 4$ 、好ましくは $1 \sim 3$ 、より好ましくは 1 又は 2 、さらに好ましくは 1 である。

40

【 0 0 1 1 】

50

前記一般式(1)で示されるジアミンの具体例としては、1,2-ジアミノシクロペンタン、1,2-ビス(アミノメチル)シクロペンタン、1,2-ビス(アミノエチル)シクロペンタン、1,2-ビス(アミノプロピル)シクロペンタン、1,2-ビス(アミノブチル)シクロペンタン、2-アミノメチルシクロペンチルアミン、2-アミノエチルシクロペンチルアミン、2-アミノプロピルシクロペンチルアミン、2-アミノブチルシクロペンチルアミン等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

上記の中でも、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、前記一般式(1)で示されるジアミンは、好ましくは2-アミノメチルシクロペンチルアミン、2-アミノエチルシクロペンチルアミン、2-アミノプロピルシクロペンチルアミン、及び2-アミノブチルシクロペンチルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは2-アミノメチルシクロペンチルアミン及び2-アミノエチルシクロペンチルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくは2-アミノメチルシクロペンチルアミンである。

10

【0012】

成分(A)は、前記一般式(1)で示されるジアミンであってもよく、該ジアミンの変性体でもよい。

一般式(1)で示されるジアミンの変性体の具体例としては、一般式(1)で示されるジアミンのマンニヒ変性物、エポキシ変性物、マイケル付加物、マイケル付加・重縮合物、スチレン変性物、ポリアミド変性物等が挙げられる。

これらの中でも、一般式(1)で示されるジアミンの変性体としては、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、好ましくは、一般式(1)で示されるジアミンのエポキシ変性物が好ましい。

20

一般式(1)で示されるジアミンのエポキシ変性物は、一般式(1)で示されるジアミンと、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)で示されるジアミンと、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、一般式(1)で示されるジアミンのエポキシ変性物を単に「前記エポキシ変性物」ともいう。

【0013】

前記エポキシ変性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/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て用いることができる。

30

40

速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点からは、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

50

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。

【0014】

前記エポキシ変性物は、一般式(1)で示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)で示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で行うことが好ましい。

【0015】

一般式(1)で示されるジアミンとエポキシ化合物の仕込み量は、得られるエポキシ変性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、得られるエポキシ変性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

【0016】

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。

20

【0017】

成分(A)は、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、前記一般式(1)で示されるジアミンの変性体を含有することが好ましく、前記一般式(1)で示されるジアミンのエポキシ変性物を含有することがより好ましい。成分(A)が前記一般式(1)で示されるジアミンのエポキシ変性物を含有する場合、成分(A)中の該エポキシ変性物の含有量は、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、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%以下である。

30

【0018】

<成分(B):成分(A)以外の、環構造を有するポリアミン又はその変性体>

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、成分(B)として、前記成分(A)以外の、環構造を有するポリアミン又はその変性体を含有する。

該ポリアミンは、分子内に少なくとも1つの環構造と少なくとも2つのアミノ基とを有する化合物(非変性体)である。

前記ポリアミンが有する環構造の環員炭素数は、低粘度性を担保する観点から、好ましくは5~20、より好ましくは5~12、さらに好ましくは5~8、よりさらに好ましくは5~6、よりさらに好ましくは6である。

40

【0019】

前記ポリアミンが有する環構造としては、脂環式構造、芳香環、及び複素環式構造を挙げることができる。

脂環式構造とは脂環式炭化水素から誘導される環構造を意味する。当該脂環式構造は飽和であっても不飽和であってもよく、単環であっても多環であってもよい。また、当該脂環式構造は置換基を有していてもよい。当該置換基としては例えば、炭素数1~8のアルキル基、水酸基、炭素数1~8のアルコキシ基等が挙げられる。

当該脂環式構造としては、シクロアルカン環、シクロアルケン環、ピシクロアルカン環、ピシクロアルケン環、及びトリシクロアルカン環等が例示されるが、これらに限定されない。これらの中でも、好ましくはシクロアルカン環、より好ましくは炭素数5~8のシ

50

クロアルカン環、さらに好ましくはシクロプロパン環及びシクロヘキサン環からなる群から選ばれる少なくとも1種、よりさらに好ましくはシクロヘキサン環である。

【0020】

芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及びテトラセン環が例示されるが、これらに限定されない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはベンゼン環である。

【0021】

複素環式構造としては、環構造を構成する元素として窒素原子を少なくとも1つ含む環構造が好ましく、ピペラジン環、ピペリジン環、ピリジン環、ピリミジン環等が挙げられる。

10

【0022】

前記ポリアミンが有するアミノ基の数は好ましくは2~4、より好ましくは2である。アミノ基は環構造に直結していてもよいが、硬化速度向上の観点からは、環構造に直結していないアミノ基を少なくとも1つ有することが好ましい。

【0023】

前記ポリアミンの具体例としては、オルトキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン(MXDA)、パラキシリレンジアミン(PXDA)等の芳香環含有脂肪族ポリアミン；イソホロンジアミン(IPDA)、メンセンジアミン、ノルボルナンジアミン、トリシクロデカンジアミン、アダマンタンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、1,2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-メチルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-3,6-ジエチルシクロヘキサン、ジアミノジエチルメチルシクロヘキサン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン)、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂環式構造を有するポリアミン；フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジエチルトルエンジアミン、2,2'-ジエチル-4,4'-メチレンジアニリン等の芳香族ポリアミン；N-アミノエチルピペラジン、N,N'-ビス(アミノエチル)ピペラジン等の複素環式構造を有するポリアミンが挙げられ、これらのうち1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

30

【0024】

前記ポリアミンの変性体としては、前記ポリアミンのマンニッヒ変性物、エポキシ変性物、マイケル付加物、マイケル付加・重縮合物、スチレン変性物、ポリアミド変性物等が挙げられ、前記ポリアミンのエポキシ変性物が好ましい。

前記ポリアミンのエポキシ変性物は、前記ポリアミン、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り、該エポキシ化合物、エポキシ変性物の製造方法、並びにそれらの好ましい範囲は、成分(A)の、ジアミンのエポキシ変性物の説明において記載した内容と同様である。

【0025】

なお、本発明の硬化剤において、成分(A)が前記一般式(1)で示されるジアミンのエポキシ変性物であり、成分(B)が環構造を有するポリアミンのエポキシ変性物である場合には、前記一般式(1)で示されるジアミン及び前記環構造を有するポリアミンの混合物と、前記エポキシ化合物とを反応させることにより、成分(A)と成分(B)との混合物を製造することもできる。

40

【0026】

上記の中でも、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、成分(B)は脂環式構造を有するポリアミン又はその変性体であることが好ましく、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、ノルボルナンジアミン、トリシクロデカンジアミン、アダマンタンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、1,2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1

50

、3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの、1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルシクロヘキサンの、1, 4 - ジアミノ - 3, 6 - ジエチルシクロヘキサンの、ジアミノジエチルメチルシクロヘキサンの、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン(ビス(4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)メタン)、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、又はこれらの変性体がより好ましく、イソホロンジアミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの、又はこれらの変性体からなる群から選ばれる少なくとも1種がさらに好ましく、イソホロンジアミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンの、又はこれらのエポキシ変性物がよりさらに好ましく、イソホロンジアミンのエポキシ変性物、及び1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンのエポキシ変性物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことがよりさらに好ましく、速硬化性及び低粘度性の観点からは、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンのエポキシ変性物を含むことがよりさらに好ましい。

10

成分(B)がイソホロンジアミンのエポキシ変性物、及び1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンのエポキシ変性物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する場合、成分(B)中の該エポキシ変性物の含有量は、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、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%以下である。

20

【0027】

本発明のエポキシ樹脂硬化剤中の成分(A)と成分(B)とのモル比は、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度のバランスの観点から、好ましくは1/99~99/1、より好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20、よりさらに好ましくは30/70~70/30、よりさらに好ましくは40/60~60/40である。

【0028】

本発明の硬化剤は、成分(A)及び成分(B)からなるエポキシ樹脂硬化剤でもよく、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、成分(A)及び成分(B)以外のポリアミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。

30

但し、本発明の硬化剤中の成分(A)及び成分(B)の合計含有量は、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、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%以下である。

硬化剤中の全硬化剤成分とは、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つ以上有する成分の総量を意味する。

【0029】

本発明の硬化剤の活性水素当量は、塗膜の硬度向上の観点から、好ましくは25以上であり、低粘度性、速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。

40

【0030】

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は低粘度であり、例えば、該エポキシ樹脂硬化剤の濃度60質量%のベンジルアルコール溶液の25における粘度は、好ましくは1,800 mPa・s以下、より好ましくは1,500 mPa・s以下、さらに好ましくは1,200 mPa・s以下である。該粘度の下限は特に制限されないが、通常、50 mPa・s以上である。

エポキシ樹脂硬化剤の濃度60質量%のベンジルアルコール溶液の25における粘度はE型粘度計を用いて測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定で

50

きる。

【0031】

[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は前記エポキシ樹脂硬化剤を含有することから、硬化が速く、低粘度であり、且つ高硬度の塗膜を形成し得る。

【0032】

<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。高硬度の塗膜を得る観点からは、エポキシ樹脂は、芳香環又は脂環式構造を分子内に含むことが好ましい。 10

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/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。 20

【0033】

上記の中でも、高硬度の塗膜を得る観点から、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、高硬度の塗膜を得る観点、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。 30

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。

【0034】

本発明のエポキシ樹脂組成物中の主剤であるエポキシ樹脂の含有量は、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、好ましくは30~90質量%、より好ましくは40~80質量%、さらに好ましくは50~75質量%である。

【0035】

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1/0.75~1/1.5、さらに好ましくは1/0.8~1/1.2となる量である。 40

また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、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、好ましくは10~70質量%、より好ましくは15~50質量%、さらに好ましくは15~35質量%である。

【0036】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに公知の硬 50

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。

【0037】

また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含有量は、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%以上であり、100質量%以下である。

【0038】

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成分(A)、成分(B)、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。

10

【0039】

[塗料]

本発明は、前記エポキシ樹脂組成物を含む塗料を提供する。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、硬化が速く、低粘度であり、且つ高硬度の塗膜を形成し得る。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。

20

【0040】

本発明の塗料中のエポキシ樹脂組成物の含有量は、速硬化性、低粘度性、及び塗膜の硬度向上の観点から、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%以下である。

【実施例】

【0041】

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(塗膜)の評価は、以下の方法に従って行った。

30

【0042】

<指触乾燥>

基材としてリン酸亜鉛処理鋼板(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、2、7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。

E x : 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)

40

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)

【0043】

<鉛筆硬度>

前記と同様の方法で基材(リン酸亜鉛処理鋼板)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。

50

【 0 0 4 4 】

< 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：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スクリーン管瓶で蓋をした。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 x : 変化なし

G : わずかに変化はあるが、良好

F : 変化あり

10

【 0 0 4 5 】

< R C I 硬化時間 >

ガラス板（太佑機材（株）製 25 × 348 × 2.0 mm）上に、23、50% R.H.条件下、各例のエポキシ樹脂組成物を76 μm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。

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

20

完全乾燥（Dry through）：塗膜上に針の跡が残らなくなる時間

【 0 0 4 6 】

< 塗膜の外観 >

前記と同様の方法で基材（リン酸亜鉛処理鋼板）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：200 μm）。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、平滑性、及び光沢性を以下の基準で評価した。

（透明性）

E x : 優秀（濁りなし）

G : 良好（わずかに濁りがあるが、使用上問題なし）

F : 可（やや白濁あり）

30

P : 不良（白濁）

（平滑性）

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）

（光沢性）

E x : 優秀（光沢あり）

G : 良好（やや光沢が劣るが、使用上問題なし）

F : 可（光沢が少ない）

40

P : 不良（光沢なし）

【 0 0 4 7 】

< 硬化剤溶液の粘度 >

各例のエポキシ樹脂硬化剤溶液の25における粘度は、E型粘度計「TVE-22H型粘度計 コンプレートタイプ」（東機産業（株）製）を用いて測定した。

【 0 0 4 8 】

実施例1（エポキシ樹脂硬化剤溶液及びエポキシ樹脂組成物の調製、評価）

（エポキシ樹脂硬化剤溶液Aの調製）

原料ジアミンとして2-アミノメチルシクロペンチルアミン（以下AMCPAと表記）

及び1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（三菱瓦斯化学（株）製、1,3-B

50

A C) を用い、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 : 1 8 6 g / 当量) を用いて、以下の要領で、エポキシ樹脂硬化剤である、A M C P A と 1 , 3 - B A C (モル比 5 0 / 5 0) のエポキシ変性物を得た。

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 1 リットルのセパラブルフラスコに、2 - アミノメチルシクロペンチルアミン 2 2 8 g と 1 , 3 - ビス (アミノメチル) シクロヘキサン 2 8 4 g を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 8 0 に昇温した。8 0 に保ちながら、エポキシ化合物 (三菱ケミカル (株) 製「j E R 8 2 8」) 3 7 2 g を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 0 0 に昇温して 2 時間反応を行い、A M C P A と 1 , 3 - B A C (モル比 5 0 / 5 0) のエポキシ変性物を得た。なお、原料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は 8 / 1 である。

10

【 0 0 4 9 】

得られたエポキシ変性物に、非反応性希釈剤であるベンジルアルコールを全体量の 4 0 質量 % となる量を添加して希釈し、前記エポキシ変性物の濃度が 6 0 質量 % のエポキシ樹脂硬化剤溶液 A を得た。該エポキシ樹脂硬化剤溶液 A (ベンジルアルコールを含む全量) の活性水素当量 (A H E W) は 1 0 5 であった。

【 0 0 5 0 】

(エポキシ樹脂組成物の調製)

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 1 8 6 g / 当量) を使用した。該エポキシ樹脂と、上記エポキシ樹脂硬化剤溶液 A とを、エポキシ樹脂中のエポキシ基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 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。

20

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。

【 0 0 5 1 】

実施例 2

(エポキシ樹脂硬化剤溶液 B の調製)

実施例 1 において、A M C P A の使用量を 2 2 8 g に変更し、さらに 1 , 3 - B A C に替えて、イソホロンジアミン (I P D A) を 3 4 0 g 用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、エポキシ樹脂硬化剤である、A M C P A と I P D A (モル比 5 0 / 5 0) のエポキシ変性物を得た。ここに非反応性希釈剤であるベンジルアルコールを全体量の 4 0 質量 % となる量を添加して希釈し、前記エポキシ変性物の濃度が 6 0 質量 % のエポキシ樹脂硬化剤溶液 B を得た。該エポキシ樹脂硬化剤溶液 B (ベンジルアルコールを含む全量) の活性水素当量は 1 1 2 であった。

30

【 0 0 5 2 】

(エポキシ樹脂組成物の調製)

実施例 1 において、エポキシ樹脂硬化剤溶液 A に替えて、エポキシ樹脂硬化剤溶液 B 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、前述の方法で各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 5 3 】

比較例 1

(比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 a の調製)

実施例 1 において、A M C P A 2 2 8 g 及び 1 , 3 - B A C 2 8 4 g に替えて、1 , 3 - B A C 5 6 8 g のみを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、エポキシ樹脂硬化剤である、1 , 3 - B A C のエポキシ変性物を得た。ここに非反応性希釈剤であるベンジルアルコールを全体量の 4 0 質量 % となる量を添加して希釈し、前記エポキシ変性物の濃度が 6 0 質量 % の比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 a を得た。該比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 a (ベンジルアルコールを含む全量) の活性水素当量は 1 1 2 であった。

50

【 0 0 5 4 】

(エポキシ樹脂組成物の調製)

実施例 1 において、エポキシ樹脂硬化剤溶液 A に替えて、比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 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、前述の方法で各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

比較例 2

(比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 b の調製)

比較例 1 において、1, 3 - B A C 5 6 8 g に替えて、I P D A 6 8 0 g を用いたこと以外は、比較例 1 と同様の方法で、エポキシ樹脂硬化剤である、I P D A のエポキシ変性物を得た。ここに非反応性希釈剤であるベンジルアルコールを全体量の 4 0 質量%となる量を添加して希釈し、前記エポキシ変性物の濃度が 6 0 質量%の比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 b を得た。該比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 b (ベンジルアルコールを含む全量)の活性水素当量は 1 2 5 であった。

10

【 0 0 5 6 】

(エポキシ樹脂組成物の調製)

比較例 1 において、比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 a に替えて、比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 b を用いたこと以外は、比較例 1 と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、前述の方法で各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

比較例 3

(比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 c の調製)

比較例 1 において、1, 3 - B A C 5 6 8 g に替えて、1, 3 - B A C 2 8 4 g 及び I P D A 3 4 0 g を用いたこと以外は、比較例 1 と同様の方法で、エポキシ樹脂硬化剤である、1, 3 - B A C と I P D A (モル比 5 0 / 5 0) のエポキシ変性物を得た。ここに非反応性希釈剤であるベンジルアルコールを全体量の 4 0 質量%となる量を添加して希釈し、前記エポキシ変性物の濃度が 6 0 質量%の比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 c を得た。該比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 c (ベンジルアルコールを含む全量)の活性水素当量は 1 1 9 であった。

20

【 0 0 5 8 】

(エポキシ樹脂組成物の調製)

比較例 1 において、比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 a に替えて、比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 c を用いたこと以外は、比較例 1 と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、前述の方法で各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 5 9 】

比較例 4

(比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 d の調製)

実施例 1 において、1, 3 - B A C に替えて、トリメチルヘキサメチレンジアミンを 3 1 6 g 用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、エポキシ樹脂硬化剤である、A M C P A とトリメチルヘキサメチレンジアミン (モル比 5 0 / 5 0) のエポキシ変性物を得た。ここに非反応性希釈剤であるベンジルアルコールを全体量の 4 0 質量%となる量を添加して希釈し、前記エポキシ変性物の濃度が 6 0 質量%の比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 d を得た。該比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 d (ベンジルアルコールを含む全量)の活性水素当量は 1 0 9 であった。

40

【 0 0 6 0 】

(エポキシ樹脂組成物の調製)

実施例 1 において、エポキシ樹脂硬化剤溶液 A に替えて、比較エポキシ樹脂硬化剤溶液 d 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、前述の方法で各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

50

【表 1】

表 1

			実施例		比較例				
			1	2	1	2	3	4	
主剤エポキシ樹脂			jER828	jER828	jER828	jER828	jER828	jER828	
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物	成分(A)	種類	AMCPA-エポキシ変性物	AMCPA-エポキシ変性物	—	—	—	AMCPA-エポキシ変性物	
		原料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	8/1	8/1	—	—	—	8/1	
	成分(B)	種類	1,3-BAC-エポキシ変性物	IPDA-エポキシ変性物	1,3-BAC-エポキシ変性物	IPDA-エポキシ変性物	1,3-BAC/IPDA(モル比50/50)-エポキシ変性物	—	
		原料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	8/1	8/1	8/1	8/1	8/1	—	
	他のポリアミン変性体	種類	—	—	—	—	—	トリメチルヘキサメチレンジアミン-エポキシ変性物	
		原料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	—	—	—	—	—	8/1	
	モル比(A)/(B)			50/50	50/50	0/100	0/100	0/100	100/0
	ベンジルアルコール (質量%)			40	40	40	40	40	40
	硬化剤溶液のAHEW			105	112	112	125	119	109
	硬化剤溶液の粘度(mPa・s) 25°C			870	1160	1090	1700	1380	530
エポキシ樹脂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	1/1	1/1	1/1	1/1	
主剤エポキシ樹脂の含有量 (質量%)			63.9	62.4	62.4	59.8	61.0	63.1	
エポキシ樹脂硬化剤の含有量 (質量%)			21.6	22.6	22.6	24.1	23.4	22.2	
主剤エポキシ樹脂+エポキシ樹脂硬化剤の合計含有量 (質量%)			85.6	85.0	85.0	83.9	84.4	85.2	
評 価 結 果	指触乾燥 (1d/2d/7d)			Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	
	鉛筆硬度 (1d/2d/7d)			H/H/2H	H/2H/2H	H/H/H	H/H/2H	H/H/H	F/H/H
	耐水スポット (1d/2d/7d)			F/F/F	F/F/F	F/F/F	F/F/F	F/F/F	F/F/F
	RCI硬化時間 (分:秒)	Set to Touch		2:00	2:30	1:00	2:15	1:45	1:45
		Dust Free		2:30	4:15	2:15	4:15	3:00	3:30
		Dry through		4:00	6:30	3:30	6:45	3:45	>24
	外観	透明性		Ex	Ex	Ex	Ex	Ex	Ex
		平滑性		F	G	F	Ex	G	G
光沢性		G	G	Ex	Ex	Ex	Ex		

10

20

30

【 0 0 6 2 】

表 1 より、本発明のエポキシ樹脂硬化剤は速硬化性及び低粘度性を有する。また、該硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物により形成される塗膜は、硬化時間 (Dry through) が短く、7日経過後に鉛筆硬度が 2H に到達しており、硬度が高いことがわかる。これに対し本比較例のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物は、硬化速度、低粘度性、塗膜の硬度のいずれかが劣る結果となった。

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 0 6 3 】

本発明によれば、硬化が速く、低粘度であり、且つ高硬度の塗膜を形成し得るエポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、及びその硬化物を提供できる。

40

