

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7596356号  
(P7596356)

(45)発行日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(24)登録日 令和6年11月29日(2024.11.29)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 G 59/40 (2006.01) C 0 8 G 59/40  
C 0 8 G 59/20 (2006.01) C 0 8 G 59/20  
C 0 8 G 59/68 (2006.01) C 0 8 G 59/68

請求項の数 19 (全17頁)

(21)出願番号	特願2022-503827(P2022-503827)	(73)特許権者	515160552 ブルー キューブ アイピー エルエルシー アメリカ合衆国, ミズーリ 6 3 1 0 5 、クレイトン, カロンデレット プラザ 1 9 0 , スイート 1 5 3 0
(86)(22)出願日	令和2年7月17日(2020.7.17)	(74)代理人	110000855 弁理士法人浅村特許事務所
(65)公表番号	特表2022-551216(P2022-551216 A)	(72)発明者	シュロエツ、マルクス ドイツ連邦共和国、オクセンハウゼン、 バウム アルテン ホックゲリヒト . 6 / 3
(43)公表日	令和4年12月8日(2022.12.8)	(72)発明者	グルンヴァルト、フィリップ ドイツ連邦共和国、ビーベラッハノリー ス、コールスライン 9 7
(86)国際出願番号	PCT/US2020/042583	審査官	小森 勇
(87)国際公開番号	WO2021/016101		
(87)国際公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)		
審査請求日	令和5年7月10日(2023.7.10)		
(31)優先権主張番号	62/876,248		
(32)優先日	令和1年7月19日(2019.7.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ粉体塗料用のフェノール系硬化剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- ( a ) 5 0 重量% ~ 8 5 重量%の量のノボラック樹脂成分 ;
- ( b ) 5 重量% ~ 3 0 重量%の量の液状または半固形エポキシ樹脂 ; および
- ( c ) 1 0 重量% ~ 3 5 重量%の量のエポキシ化ポリアルキレングリコール

の反応生成物を含む、固形硬化剤組成物であって、  
前記ノボラック樹脂が、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂およびそれらの混合物からなる群から選択される、組成物。

【請求項 2】

前記ノボラック樹脂がフェノールノボラック樹脂を含む、請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3】

前記ノボラック樹脂がクレゾールノボラック樹脂を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記液状または半固形エポキシ樹脂が、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記エポキシ化ポリアルキレングリコールが、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールのジグリシジルエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 か

ら 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記エポキシ化ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコールのジグリシジルエーテルを含む、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記エポキシ化ポリアルキレングリコールがポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテルを含む、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 8】

重合触媒をさらに含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記重合触媒が n - メチルモルホリンを含む、請求項 8 に記載の組成物。

10

【請求項 10】

前記ノボラック樹脂を 6.0 重量% ~ 7.5 重量% の量で含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記液状または半固形エポキシ樹脂を 1.0 重量% ~ 2.0 重量% の量で含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記エポキシ化ポリアルキレングリコールを 1.5 重量% ~ 約 2.5 重量% の量で含む、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 13】

重合触媒を 0.001 重量% ~ 2 重量% の量で含む、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

硬化剤組成物を調製する方法であって、

( a ) 5.0 重量% ~ 8.5 重量% の量のノボラック樹脂成分であって、前記ノボラック樹脂が、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂およびそれらの混合物からなる群から選択される、前記ノボラック樹脂成分；

( b ) 5 重量% ~ 3.0 重量% の量の液状または半固形エポキシ樹脂；および

( c ) 1.0 重量% ~ 3.5 重量% の量のエポキシ化ポリアルキレングリコール；

を含む反応混合物を形成するステップと、

前記反応混合物の反応生成物を単離するステップとを含む、方法。

30

【請求項 15】

前記反応生成物が固形または半固形である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

( a ) 少なくとも 1 種の固形または半固形エポキシ樹脂；および

( b ) 請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の硬化剤組成物

を含む、硬化可能型組成物。

【請求項 17】

前記固形または半固形エポキシ樹脂の前記硬化剤組成物に対する当量比が、 $1 : 0.5 \sim 1 : 1.5$  である、請求項 16 に記載の硬化可能型組成物。

40

【請求項 18】

前記固形または半固形エポキシ樹脂が、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジルエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 16 に記載の硬化可能型組成物。

【請求項 19】

前記固形または半固形エポキシ樹脂がノボラックエポキシ樹脂を含む、請求項 16 に記載の硬化可能型組成物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 1 】

従来のプロセスでは、エポキシ粉体塗料は、固形エポキシ樹脂を、ビスフェノールA（「BPA」）の低～中分子量の付加物を含む硬化剤と、液状エポキシ樹脂（しばしばモノマーBPAを含有する）と反応させることによって調製される。これらの従来のプロセスは、測定可能な量の未反応BPAを含有する固形粉体塗料をしばしばもたらす。

## 【 0 0 0 2 】

BPAに関する健康上の懸念および世界中の政府機関によって採用されている関連規制の増加に照らすと、未反応BPAの含有量が減少したエポキシ樹脂用の硬化剤として有用な固形組成物を提供することが望ましい。

## 【 0 0 0 3 】

フェノールノボラック樹脂およびその調製プロセスは周知であり、天然にはBPAを含まない。残念なことに、ノボラック樹脂に由来する硬化剤の使用は、望ましくない低融点を有するか、高官能化されすぎているか、またはその両方である製品をもたらすことが多く、したがって粉体塗装としての使用には好ましくない。

## 【 0 0 0 4 】

したがって、エポキシ樹脂用の硬化剤として有用な固形組成物を提供することが望ましい。ここで、組成物は従来の硬化剤と比較して未反応BPAの含有量が減少しているが、ノボラック由来の硬化剤の使用に一般的に関連する欠点に煩わされない。

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 0 5 】

(a) ノボラック樹脂成分、(b) エポキシ樹脂、および(c) エポキシ化ポリアルキレングリコールの反応生成物を含む固形硬化剤組成物が本明細書で提供される。

## 【 0 0 0 6 】

(1) (a) ノボラック樹脂成分、(b) 液状エポキシ樹脂、および(c) エポキシ化ポリアルキレングリコールを含む反応混合物を形成するステップと、(2) 反応混合物の反応生成物を単離するステップとを含む、硬化剤組成物を調製する方法も本明細書で提供される。

## 【 0 0 0 7 】

本明細書に記載の少なくとも1種のエポキシ樹脂および硬化剤組成物を含む硬化可能型組成物も本明細書で提供される。

他の記載と重複するが、以下に本発明の諸態様を示す。ただし、本発明は以下に限定されない。

## [ 1 ]

- (a) ノボラック樹脂成分；  
 (b) 液状または半固形エポキシ樹脂；および  
 (c) エポキシ化ポリアルキレングリコール  
 の反応生成物を含む、固形硬化剤組成物。

## [ 2 ]

前記ノボラック樹脂が、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、レゾルシノールノボラック樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択される、[ 1 ]に記載の組成物。

## [ 3 ]

前記ノボラック樹脂がフェノールノボラック樹脂を含む、[ 2 ]に記載の組成物。

## [ 4 ]

前記ノボラック樹脂がクレゾールノボラック樹脂を含む、[ 2 ]に記載の組成物。

## [ 5 ]

前記ノボラック樹脂がレゾルシノールノボラック樹脂を含む、[ 2 ]に記載の組成物。

## [ 6 ]

前記液状または半固形エポキシ樹脂が、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択され

10

20

30

40

50

る、[ 1 ] から [ 5 ] のいずれかに記載の組成物。

[ 7 ]

前記エポキシ化ポリアルキレングリコールが、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールのジグリシジルエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、[ 1 ] から [ 6 ] のいずれかに記載の組成物。

[ 8 ]

前記エポキシ化ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコールのジグリシジルエーテルを含む、[ 7 ] に記載の組成物。

[ 9 ]

前記エポキシ化ポリアルキレングリコールがポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテルを含む、[ 7 ] に記載の組成物。

[ 10 ]

重合触媒をさらに含む、[ 1 ] から [ 9 ] のいずれかに記載の組成物。

[ 11 ]

前記重合触媒が n - メチルモルホリンを含む、[ 10 ] に記載の組成物。

[ 12 ]

前記ノボラック樹脂を約 20 重量% ~ 約 90 重量%、約 50 重量% ~ 約 85 重量%、または約 60 重量% ~ 約 75 重量%の量で含む、[ 1 ] から [ 11 ] のいずれかに記載の組成物。

[ 13 ]

前記液状または半固形エポキシ樹脂を約 5 重量% ~ 約 50 重量%、約 5 重量% ~ 約 30 重量%、または約 10 重量% ~ 約 20 重量%の量で含む、[ 1 ] から [ 12 ] のいずれかに記載の組成物。

[ 14 ]

前記エポキシ化ポリアルキレングリコールを約 5 重量% ~ 約 50 重量%、約 10 重量% ~ 約 35 重量%、または約 15 重量% ~ 約 25 重量%の量で含む、[ 1 ] から [ 13 ] のいずれかに記載の組成物。

[ 15 ]

重合触媒を約 0.001 重量% ~ 約 2 重量%、または約 0.01 重量% ~ 約 0.5 重量%の量で含む、[ 1 ] から [ 14 ] のいずれかに記載の組成物。

[ 16 ]

硬化剤組成物を調製する方法であって、

( a ) ノボラック樹脂成分；

( b ) 液状または半固形エポキシ樹脂；および

( c ) エポキシ化ポリアルキレングリコール；

を含む反応混合物を形成するステップと、

前記反応混合物の反応生成物を単離するステップとを含む、方法。

[ 17 ]

前記反応生成物が固形または半固形である、[ 16 ] に記載の方法。

[ 18 ]

( a ) 少なくとも 1 種の固形または半固形エポキシ樹脂；および

( b ) [ 1 ] から [ 15 ] のいずれかに記載の硬化剤組成物

を含む、硬化可能型組成物。

[ 19 ]

前記固形または半固形エポキシ樹脂の前記硬化剤組成物に対する当量比が、約 1 : 0.5 ~ 約 1 : 1.5、約 1 : 0.8 ~ 約 1 : 1.2、または約 1 : 0.9 ~ 約 1 : 1.1 である、[ 18 ] に記載の硬化可能型組成物。

[ 20 ]

前記固形または半固形エポキシ樹脂が、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビ

10

20

30

40

50

スフェノールFのジグリシジルエーテル、およびそれらの混合物からなる群から選択される、[ 18 ]に記載の硬化可能型組成物。

[ 21 ]

前記固形または半固形エポキシ樹脂がノボラックエポキシ樹脂を含む、[ 18 ]に記載の硬化可能型組成物。

【 0008 】

本開示のこれらおよび他の態様は、以下でさらに詳細に説明される。

【 発明を実施するための形態 】

【 0009 】

( a ) ノボラック樹脂、( b ) エポキシ樹脂、および( c ) エポキシ化ポリアルキレングリコールの反応生成物を含む固形硬化剤組成物が本明細書で提供される。好ましい実施形態では、固形硬化剤組成物は、成分( a )、( b )、および( c )の付加物を含む。いくつかの実施形態では、固形硬化剤は、( d ) 1種以上の追加の成分をさらに含む反応混合物から誘導されてもよく、これについては以下でさらに詳細に説明される。

10

【 0010 】

( a ) ノボラック樹脂

硬化剤組成物の成分( a )は、少なくとも1種のノボラック樹脂を含む。例えば、ノボラック樹脂は、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、レゾルシノールノボラック樹脂、およびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

【 0011 】

ノボラック樹脂は、フェノール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾールなどのフェノールとアルデヒドとの酸触媒反応によって調製されるフェノール系樹脂のカテゴリーである。ノボラック樹脂の非限定的な例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂(例えば、o - クレゾール、m - クレゾール、またはp - クレゾールノボラック樹脂)、およびレゾルシノールノボラック樹脂が挙げられる。

20

【 0012 】

ノボラック樹脂を調製するために使用され得るアルデヒドの例としては、脂肪族アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドまたはグリオキサール；不飽和脂肪族アルデヒド、例えばアクロレイン；芳香族アルデヒド、例えばベンズアルデヒドまたはヒドロキシベンズアルデヒド；および不飽和芳香族アルデヒド、例えばシンナムアルデヒドが挙げられる。単独でまたは組み合わせで使用され得る非限定的な例としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、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、トリメチルアセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、シクロヘキサンカルボアルデヒド、フルフラール、フリルアクロレイン、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、フェニルプロピルアルデヒド、o - ヒドロキシベンズアルデヒド、m - ヒドロキシベンズアルデヒド、p - ヒドロキシベンズアルデヒド、o - メチルベンズアルデヒド、m - メチルベンズアルデヒド、p - メチルベンズアルデヒド、o - クロロベンズアルデヒド、m - クロロベンズアルデヒド、p - クロロベンズアルデヒド、およびシンナムアルデヒドが挙げられる。典型的には、アルデヒドはホルムアルデヒドである。

30

【 0013 】

( b ) エポキシ樹脂

硬化剤組成物の成分( b )は、任意の周知のエポキシ樹脂であり得る。本明細書で 사용되는場合、「エポキシ樹脂」という用語は、1分子当たり1つ以上のビスナルエポキシ基、すなわち1分子当たり少なくとも1つの1, 2 - エポキシ基を有する組成物を意味する。一般に、エポキシ樹脂化合物は、少なくとも1つの1, 2 - エポキシ基を有する飽和または不飽和脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式化合物であり得る。そのような化合物は、所望であれば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、エーテル基、低級アルキルなどの1つ以上の非干渉性の置換基で置換することができる。

40

50

## 【0014】

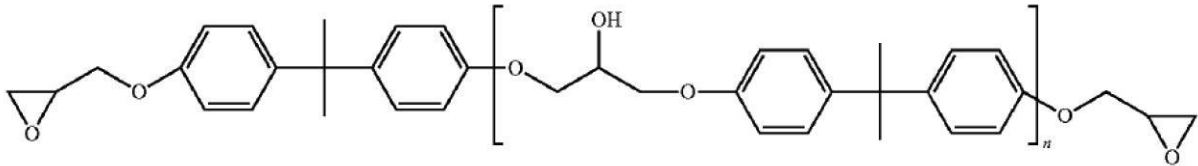
本発明において有用なエポキシ樹脂は、モノエポキシド、ジエポキシド、ポリエポキシドまたはそれらの混合物を含み得る。本発明の実施に有用な例示的な化合物は、1967年にニューヨークのMcGraw-Hillによって出版されたH. E. LeeおよびK. NevilleによるHandbook of Epoxy Resins; および米国特許第4,066,628号(これらの両方は参照により本明細書に組み込まれる)に記載されている。

## 【0015】

少なくとも1つのビスナルエポキシ基を有する化合物は、2つのビスナルエポキシ基を有する化合物を含み得る。例えば、本発明の実施において使用することができる特に有用な化合物は、以下の式を有するエポキシ樹脂である：

10

## 【化1】



式中、nは一般に0以上、好ましくは0～約100、より好ましくは約0.1～約50の平均値を有する。

20

## 【0016】

本発明で有用なエポキシ樹脂は、例えば、多価フェノールおよび多価アルコールのグリシジルポリエーテルを含み得る。本発明の例示として、本発明で使用され得る公知のエポキシ樹脂の例としては、例えば、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールAP(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン)、ビスフェノールF、ビスフェノールK、テトラプロモビスフェノールA、フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂、アルキル置換フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、クレゾール-ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン置換フェノール樹脂、テトラメチルピフェノール、テトラメチル-テトラプロモピフェノール、テトラメチルトリプロモピフェノール、テトラクロロビスフェノールAのジグリシジルエーテル；およびそれらの任意の組合せが挙げられる。

30

## 【0017】

本発明において特に有用なジエポキシドの例には、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、および2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般にテトラプロモビスフェノールAと呼ばれる)のジグリシジルエーテルが含まれる。任意の2種以上のジエポキシドの混合物も本発明の実施において使用することができる。

## 【0018】

本発明の実施において用いることができる他のジエポキシドには、米国特許第5,246,751号；同第5,115,075号；同第5,089,588号；同第4,480,082号および同第4,438,254号(これらはすべて、参照により本明細書に組み込まれる)に記載されているものなどの二価フェノールのジグリシジルエーテル；または米国特許第5,171,820号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載されているものなどのジカルボン酸のジグリシジルエステルが含まれる。他の適切なジエポキシドには、例えば、ジグリシジルオキシイソプロピリデン-ビスフェノール系エポキシ樹脂、例えば、D. E. R. (登録商標)300および600シリーズエポキシ樹脂として商業的に公知なものが含まれ、これらはOlin Corporationから入手可能な製品である。

40

## 【0019】

50

本発明の実施において用いることができるエポキシ樹脂にはまた、二価フェノールのジグリシジルエーテルと二価フェノールとの反応によって、または二価フェノールとエピクロロヒドリン（「タフィー（t a f f y）樹脂」としても公知）との反応によって調製されるエポキシ樹脂が含まれる。

【0020】

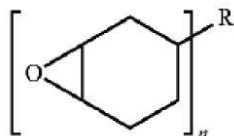
本発明において有用な好ましいエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル；4，4'-スルホニルジフェノール；4，4'-オキシジフェノール；4，4'-ジヒドロキシベンゾフェノン；レゾルシノール；ヒドロキノン；9，9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン；4，4'-ジヒドロキシビフェニルまたは4，4'-ジヒドロキシ- -メチルスチルベン、および前述のジカルボン酸のジグリシジルエーテルが挙げられる。

10

【0021】

本発明の実施において使用することができる他の有用なエポキシド化合物は、脂環式エポキシドである。脂環式エポキシドは、例えば以下の一般式によって示されるように、炭素環内の2つのビシナル原子に結合したエポキシ酸素を有する飽和炭素環からなる：

【化2】



20

式中、Rは1個以上のヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素基（例えば、これらに限定されないが、C l、B r、およびS）、または炭素と安定な結合を形成する原子もしくは原子群（例えば、これらに限定されないが、S i、PおよびB）であり、nは1以上である。

【0022】

脂環式エポキシドは、モノエポキシド、ジエポキシド、ポリエポキシド、またはそれらの混合物であってもよい。例えば、米国特許第3，686，359号（参照により本明細書に組み込まれる）に記載されている脂環式エポキシドのいずれかを本発明で使用してもよい。例示として、本発明で使用され得る脂環式エポキシドには、例えば、（3，4-エポキシシクロヘキシル-メチル）-3，4-エポキシ-シクロヘキサンカルボキシレート、ビス-（3，4-エポキシシクロヘキシル）アジパート、一酸化ビニルシクロヘキセンおよびそれらの混合物が含まれる。

30

【0023】

エポキシ樹脂は、好ましくは液状エポキシ樹脂である。いくつかの実施形態では、エポキシ樹脂は半固形であってもよい。

【0024】

（c）エポキシ化ポリアルキレングリコール

硬化剤組成物の成分（c）は、エポキシ化ポリアルキレングリコールを含む。そのような化合物は、例えば、ポリアルキレングリコールをエピクロロヒドリンと反応させることによって調製することができる。

40

【0025】

ポリアルキレングリコールの非限定的な例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリブチレングリコールが挙げられる。これらの例示的な化合物と上記のエピクロロヒドリンとの反応により、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル（「D G E P E G」）、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル（「D G E P P G」）、およびポリブチレングリコールのジグリシジルエーテル（「D G E P B G」）がそれぞれ得られる。したがって、エポキシ化ポリアルキレングリコールの非限定的な例としては、D G E P E G、D G E P P G、D G E P B G、およびそれらの組合せが挙げられる。

50

## 【 0 0 2 6 】

## ( d ) 任意の成分

硬化剤組成物は、1種以上の任意の成分をさらに含む反応混合物から誘導されてもよい。例えば、反応混合物は、重合触媒（促進剤とも呼ばれ得る）を含み得る。好ましい重合触媒は、n - メチルモルホリン（「NMM」）である。

## 【 0 0 2 7 】

いくつかの実施形態では、反応混合物は、1種以上の粘度調整剤、加工助剤、安定剤、およびそれらの混合物をさらに含む。

## 【 0 0 2 8 】

## 硬化剤組成物の調製

本明細書に記載の硬化剤組成物は、( a ) ノボラック樹脂、( b ) 液状エポキシ樹脂、および( c ) エポキシ化ポリアルキレングリコールの反応生成物である。硬化剤組成物がある特定の成分を含有または含むものとして本明細書に記載されている場合、硬化剤組成物は、列挙された成分を含有する反応混合物の反応生成物であることが理解されよう。

## 【 0 0 2 9 】

硬化剤組成物は、好ましくはノボラック樹脂( a ) を約20重量% ~ 約90重量%の量で含む。より好ましくは、硬化剤組成物は、好ましくはノボラック樹脂( a ) を約50重量% ~ 約85重量%、またはさらにより好ましくは約60重量% ~ 約75重量%の量で含む。

## 【 0 0 3 0 】

硬化剤組成物は、好ましくは液状エポキシ樹脂( b ) を約5重量% ~ 約50重量%の量で含む。より好ましくは、硬化剤組成物は、好ましくは、液状エポキシ樹脂( b ) を約5重量% ~ 約30重量%、またはさらにより好ましくは約10重量% ~ 約20重量%の量で含む。

## 【 0 0 3 1 】

硬化剤組成物は、好ましくは、エポキシ化ポリアルキレングリコール( c ) を約5重量% ~ 約50重量%の量で含む。より好ましくは、硬化剤組成物は、好ましくはエポキシ化ポリアルキレングリコール( c ) を約10重量% ~ 約35重量%、またはさらにより好ましくは約15重量% ~ 約25重量%の量で含む。

## 【 0 0 3 2 】

上記のように、硬化剤組成物は、( d ) 1種以上の追加の成分をさらに含んでもよい。いくつかの実施形態では、硬化剤組成物は、重合触媒（例えば、n - メチルモルホリン）を約0.001重量% ~ 約2重量%、より好ましくは約0.01重量% ~ 約0.5重量%の量で含む。

## 【 0 0 3 3 】

## 硬化可能型組成物

( I ) 少なくとも1種のエポキシ樹脂および( I I ) 上記の硬化剤組成物を含む硬化可能型組成物も本明細書で提供される。硬化可能型組成物は、以下にさらに詳細に説明されるように、1種以上の任意の添加剤を追加で含んでもよい。

## 【 0 0 3 4 】

## エポキシ樹脂

## 【 0 0 3 5 】

硬化可能型組成物は、少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂成分( I ) を含む。エポキシ樹脂成分は、当業者に公知の任意のエポキシ樹脂化合物を含み得る。エポキシ樹脂成分は、単一のエポキシ樹脂化合物、または組み合わせて使用される2種以上のエポキシ化合物の混合物を含んでもよい。

## 【 0 0 3 6 】

エポキシ樹脂成分は、好ましくは固形エポキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態では、エポキシ樹脂成分は、半固形エポキシ樹脂を含んでもよい。

## 【 0 0 3 7 】

10

20

30

40

50

エポキシ樹脂の非限定的な例としては、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾール-ノボラックエポキシ樹脂、ビフェニルエポキシ樹脂、多官能型エポキシ樹脂、ナフタレンエポキシ樹脂、ジビニルベンゼンジオキシド、2-グリシジルフェニルグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、多芳香族樹脂型エポキシ樹脂、およびそれらの混合物が挙げられる。エポキシ樹脂の他の非限定的な例としては、トリメチルプロパンエポキシド、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ジグリシジル-1,2-シクロヘキサジカルボキシレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、パラアミノフェノールのトリグリシジルエーテル、テトラプロモビスフェノールAのジグリシジルエーテルなどのハロゲン（例えば、塩素または臭素）含有エポキシ樹脂、エポキシ化フェノールノボラック、エポキシ化ビスフェノールAノボラック、オキサゾリドン変性エポキシ樹脂、エポキシ末端ポリオキサゾリドン、およびそれらの混合物が挙げられる。

10

#### 【0038】

適切な市販のエポキシ樹脂化合物としては、Olin Corporationから市販されているエポキシ樹脂のD.E.R.（商標）300シリーズ、D.E.N.（商標）400シリーズ、D.E.R.（商標）500シリーズ、D.E.R.（商標）600シリーズおよびD.E.R.（商標）700シリーズが挙げられる。エポキシ樹脂の他の非限定的な例としては、D.E.R.331（ビスフェノールAジグリシジルエーテル、BADGE）、D.E.R.354（ビスフェノールFジグリシジルエーテル）、D.E.R.324（希釈変性エポキシ樹脂）などの液状エポキシ樹脂（LER）、他の低粘度エポキシ樹脂ブレンド、および他の周知のエポキシ樹脂ならびに上記の既知のエポキシ樹脂のブレンドまたは混合物が挙げられ得る。D.E.R.324、D.E.R.330、D.E.R.331、D.E.R.332、およびD.E.R.354は、Olin Corporationから市販されているエポキシ樹脂である。他の市販のエポキシ樹脂化合物としては、例えば、700未満の分子量を有するBADGEが挙げられ得る。非限定的な例として、硬化可能型組成物は、約170～約190のエポキシド当量、約10Pasの粘度、および約1.2g/ccの密度を有するビスフェノールAのジグリシジルエーテル（DGE BPA）であるD.E.R.331などの液状エポキシ樹脂を含んでもよい。

20

30

#### 【0039】

硬化剤組成物

#### 【0040】

硬化可能型組成物は、硬化剤組成物（II）をさらに含み、これは上記で詳細に説明したように選択することができる。

#### 【0041】

一般に、硬化剤組成物（II）に対するエポキシ樹脂成分（I）の当量比は、塗料または熱硬化性樹脂を形成するのに十分である。硬化剤組成物に対するエポキシ樹脂の当量比は、エポキシ/硬化剤が約1エポキシ当量対1ヒドロキシル当量の比となるようなものである。好ましくは、エポキシ当量対ヒドロキシル当量比は、約1:0.5～約1:1.5、より好ましくは約1:0.8～約1:1.2、さらにより好ましくは約1:0.9～約1:1.1である。上記範囲外の任意の濃度を使用すると、形成されるネットワークが弱くなる可能性があるため、あまり好ましくない。

40

#### 【0042】

任意の添加剤

#### 【0043】

塗料組成物は、熱硬化性または塗料組成物を調製するために一般的に使用される1種以上の任意の添加剤をさらに含んでもよい。任意の化合物または添加剤の非限定的な例としては、分散剤添加剤、デフォーマー添加剤、流動添加剤、触媒、溶媒、充填剤、顔料、強

50

化剤、柔軟化剤、加工助剤、流動調整剤、接着促進剤、希釈剤、安定剤、可塑剤、触媒失活剤、難燃剤、芳香族炭化水素樹脂、コールタールピッチ、石油ピッチ、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック、炭素繊維、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0044】

好ましくは、硬化可能型組成物は、任意の化合物または添加剤を約0重量%～約5重量%の量で含む。例えば、任意の化合物または添加剤の量は、約0重量%～約5重量%、約0.1重量%～約2.5重量%、または約0.1重量%～約1重量%の範囲であり得る。

【0045】

他の目的および特徴は、部分的に明らかであり、以下で部分的に指摘される。

【実施例】

【0046】

以下の非限定的な例は、本開示をさらに説明するために提供される。

【0047】

例1：一般的な調製方法

【0048】

特記しない限り、以下の一般的な調製方法を使用して、以下の各例の硬化剤組成物を調製した。

【0049】

ノボラック樹脂を反応容器に仕込み、120 で溶融させる。次いで、液状エポキシ樹脂およびエポキシ化ポリアルキレングリコールを添加し、溶解する。反応容器を100 に冷却し、NMMを添加し、温度を150 に上昇させる。発熱反応が開始し、温度が170～180 に上昇する。発熱が終わった後、温度を150 で30分間維持し、その後、温度を130 まで冷却し、反応生成物を排出する。

【0050】

例2：実験用組成物

【0051】

上記の例1に記載の方法を使用して硬化剤組成物を調製し、様々な特性について試験した。各実験用組成物の成分を以下の表1a～表1dに示す。指定(C)は比較組成物を示し、指定(I)は本明細書で提供される本発明の組成物を示す。

【0052】

D.E.R.331は、Olin Corporationから市販されている液状エポキシ樹脂である。

【0053】

XZ95380は、Olin Corporationから市販されているフェノールノボラック樹脂である。

【0054】

フェノライトKA1160およびフェノライトKA1163は、DIC Corporationから市販されているクレゾールノボラック樹脂である。

【0055】

D.E.R.732(P)は、Olin Corporationから市販されているポリアルキレンジグリシジルエーテルである。

【0056】

D.E.R.742は、Olin Corporationから市販されている脂肪族ポリグリシジルエーテルである。

10

20

30

40

50

【表 1 a】

表 1 a

成分	実験用硬化剤組成物					
	1(C)	2(C)	3(C)	4(I)	5(C)	6(C)
D. E. R. 331	53.32%	23.8%	32.9%	29.53%	—	—
レゾルシノール	46.55%	—	14.36%		36.05%	56.79%
XZ95380	—	76.08%	52.58%	59.03%	—	—
フェノライトKA1163	—	—	—	—	—	—
フェノライトKA1160	—	—	—	—	—	—
D. E. R. 742						43.13%
D. E. R. 732(P)	—	—	—	11.32%	63.8%	—
NMM	0.13%	0.12%	0.16%	0.12%	0.15%	0.08%
合計	100%	100%	100%	100%	100%	100%

10

【表 1 b】

表 1 b

成分	実験用硬化剤組成物				
	7(C)	8(C)	9(I)	10(I)	11(I)
D. E. R. 331	—	—	15%	15%	15%
レゾルシノール	—	—	—	—	—
XZ95380	67.26%	82.73%	65%	—	—
フェノライトKA1163	—		—	—	65%
フェノライトKA1160	—	—	—	65%	—
D. E. R. 742	17.14%				
D. E. R. 732(P)	32.59%	—	20%	20%	20%
NMM	0.15%	0.13%	0.1%	0.1%	0.1%
合計	100%	100%	100.1%	100.1%	100.1%

20

30

【表 1 c】

表 1 c

成分	実験用硬化剤組成物				
	12(I)	13(I)	14(I)	15(C)	16(I)
D. E. R. 331	15%	25%	5%	35%	28.6%
レゾルシノール	—	—	—	—	—
XZ95380	—	65%	65%	65%	60%
フェノライトKA1163	—	—	—	—	—
フェノライトKA1160	60%	—	—	—	—
D. E. R. 742					
D. E. R. 732(P)	25%	10%	30%		11.4%
NMM	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
合計	100.1%	100.1%	100.1%	100.1%	100.1%

40

50

## 【表 1 d】

表 1 d

成分	実験用硬化剤組成物				
	17(I)	18(I)	19(I)	20(I)	22(I)
D. E. R. 331	21.4%	32.1%	20%	22.9%	25.7%
レゾルシノール	—	—	—	—	—
XZ95380	70%	55%	65%	60%	55%
フェノライトKA1163	—	—	—	—	—
フェノライトKA1160	—	—	—	—	—
D. E. R. 742					
D. E. R. 732(P)	8.6%	12.9%	15%	17.1%	19.3%
NMM	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
合計	100.1%	100.1%	100.1%	100.1%	100.1%

10

## 【0057】

例 3：物理データ

## 【0058】

例 2 で調製した硬化剤組成物を試験して、ガラス転移温度（「T<sub>g</sub>」）、水酸化物当量（「OHEW」）、Mettler 軟化点（「MSP」）、および 150 °C での ICI コーン/プレート粘度を決定した。これらのデータを以下の表 2 a ~ 表 2 d に示す。

20

## 【表 2 a】

表 2 a

	実験用硬化剤組成物					
	1(C)	2(C)	3(C)	4(I)	5(C)	6(C)
T <sub>g</sub> [°C]				57.7		42
OHEQ[g/eq]	253	207	219	308	330	201
MSP[°C]	72.9	94	87.2	111.9	固形ではない	73.2
150°Cでの粘度[mPa・s]	240	920	580	14720	40	700

30

## 【表 2 b】

表 2 b

	実験用硬化剤組成物				
	7(C)	8(C)	9(I)	10(I)	11(I)
T <sub>g</sub> [°C]					
OHEQ[g/eq]	221	186	246	325	250
MSP[°C]	73.5	92.1	85.9	95.6	—
150°Cでの粘度[mPa・s]	220	1060	760	1520	—

40

50

## 【表 2 c】

表 2 c

	実験用硬化剤組成物				
	12(I)	13(I)	14(I)	15(C)	16(I)
Tg[°C]		58	43	71.6	60
OHEQ[g/eq]	366	263			
MSP[°C]	93.3	98.4	76.3	115.5	108.1
150°Cでの粘度[mPa・s]	—	2120	240	8320	5840

10

## 【表 2 d】

表 2 d

	実験用硬化剤組成物				
	17(I)	18(I)	19(I)	20(I)	22(I)
Tg[°C]	56	—	53	56	56
OHEQ[g/eq]					
MSP[°C]	92.1	—	92.3	96.6	111.3
150°Cでの粘度[mPa・s]	790	—	1040	2160	10880

20

## 【0059】

例 4：実験用硬化剤を使用する粉体組成物

## 【0060】

例 2 で調製した硬化剤組成物を使用して、固形エポキシ粉体組成物を調製した。各固形エポキシ粉体組成物の成分を以下の表 3 a および表 3 b に示す。

## 【0061】

D . E . R . 6 6 4 U E は、O l i n C o r p o r a t i o n から市販されている固形エポキシ樹脂である。

30

## 【0062】

D . E . H . 8 5 は、O l i n C o r p o r a t i o n から市販されている従来の硬化剤組成物である。

## 【0063】

実験用硬化剤 4、9、10、13 および 17 を上記の例 3 に記載のように調製した。

## 【0064】

E p i c u r e P 1 0 1 は、H e x i o n から市販されている促進剤である。

## 【0065】

D y h a r d M I A - 5 は、A l z C h e m から市販されている促進剤である。

## 【0066】

R e s i f l o w P L - 2 0 0 は、W o r l e e C h e m i c a l から市販されている流動調整剤である。

40

## 【0067】

ベンゾインは、A r c o s から純度 9 8 % の化学物質として入手可能である。

50

## 【表 3】

表 3

成分	実験用粉体組成物					
	1(C)	2(I)	3(I)	4(I)	5(I)	6(I)
D. E. R. 664UE	72.9%	72.9%	72.9%	72.8%	75.3%	76.8%
D. E. H. 85	22.4%	—	—	—	—	—
実験用硬化剤9	—	22.4%	—	—	—	—
実験用硬化剤10	—	—	22.4%	—	—	—
実験用硬化剤4	—	—	—	22.5%	—	—
実験用硬化剤13	—	—	—	—	20%	—
実験用硬化剤17	—	—	—	—	—	18.5%
Epicure P101	2%	2%	2%	—	—	—
Dyhard MIA-5	—	—	—	2%	2%	2%
Resiflow PL-200	2%	2%	2%	2%	2%	2%
ベンゾイン	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%	0.7%
合計	100%	100%	100%	100%	100%	100%

10

20

## 【0068】

例 5：物理データ

## 【0069】

例 4 で調製した粉体組成物を試験して、それらのガラス転移温度およびゲル化時間を決定した。これらのデータを以下の表 4 に示す。

## 【表 4】

表 4

	実験用粉体組成物					
	1(C)	2(I)	3(I)	4(I)	5(I)	6(I)
ゲル化時間 [分]	2	4.25	1.33	1.3	2.2	2
Tg[°C]	101.7	87.0	95.1	89.8	94.2	94.4

30

## 【0070】

表 4 に示す結果に関して、商業的に許容可能なゲル化時間は、一般に 8 分以下と考えられることに留意すべきである。未反応 BPA を含まない本発明の硬化剤を利用する本発明の組成物 2 ~ 7 は、従来の BPA 含有硬化剤を使用する比較組成物 1 に匹敵する商業的に許容可能なゲル化時間を示す。本発明の組成物 2 ~ 7 はそれぞれ、商業的に許容可能なガラス転移温度（すなわち、85 より高い Tg）も示す。

40

## 【0071】

例 6：粉体塗装特性

## 【0072】

例 4 で調製した粉体組成物を試験して、粉体塗料としてのそれらの使用に関連する特性を決定した。これらのデータを以下の表 5 a ~ 表 5 d に示す。

50

## 【表 5 a】

表 5 a

	粉体組成物1			
	160℃	180℃	200℃	220℃
ストービング温度	160℃	180℃	200℃	220℃
層厚[μm]	90	80	70	85
ペンデュラム硬度(ケーニツヒ)[秒]	196	150	181	201
マンドレル曲げ	—	—	—	—
エリクセンカップリング試験[mm]	11	12	13	12
耐ラビング(アセトン50往復)	OK	OK	OK	OK
クロスハッチ	—	—	—	—

10

## 【表 5 b】

表 5 b

	粉体組成物2			
	160℃	180℃	200℃	220℃
ストービング温度	160℃	180℃	200℃	220℃
層厚[μm]	70	80	80	80
ペンデュラム硬度(ケーニツヒ)[秒]	240	169	196	191
マンドレル曲げ	—	—	—	—
エリクセンカップリング試験[mm]	8.5	11	12	12
耐ラビング(アセトン50往復)	十分でない	OK	OK	OK
クロスハッチ	—	—	—	—

20

## 【表 5 c】

表 5 c

	粉体組成物3			
	160℃	180℃	200℃	220℃
ストービング温度	160℃	180℃	200℃	220℃
層厚[μm]	60	85	80	80
ペンデュラム硬度(ケーニツヒ)[秒]	192	190	202	198
マンドレル曲げ	—	—	—	—
エリクセンカップリング試験[mm]	11	12	12	12
耐ラビング(アセトン50往復)	OK	OK	OK	OK
クロスハッチ	—	—	—	—

30

40

50

## 【表 5 d】

表 5 d

	粉体組成物4		粉体組成物5		粉体組成物6	
	155℃	165℃	155℃	165℃	155℃	165℃
ストービング温度	155℃	165℃	155℃	165℃	155℃	165℃
層厚[μm]	95	95	110	110	110	110
ペンデュラム硬度 (ケーニッヒ)[秒]	231	226	232	230	237	230
マンドレル曲げ	割れた	OK	1クラック	OK	4クラック	OK
エリクセンカップング試験 [mm]	11	10	12	13	12	11
耐ラビング (アセトン50往復)	OK	OK	OK	OK	OK	OK
クロスハッチ	OK	OK	OK	OK	OK	OK

10

## 【0073】

本開示またはその好ましい実施形態(複数可)の要素を導入する場合、冠詞「ひとつの(a)」、「ひとつの(an)」、「その(the)」、および「その(said)」は、1つ以上の要素があることを意味することを意図している。「含む(comprising)」、「含む(including)」、および「有する(having)」という用語は、包括的であることを意図しており、列挙された要素以外の追加の要素が存在してもよいことを意味する。

20

## 【0074】

上記を考慮すると、本開示のいくつかの目的が達成され、他の有利な結果が達成されることが分かるであろう。

## 【0075】

本開示の範囲から逸脱することなく、上記の製品および方法に様々な変更を加えることができるため、上記の説明に含まれるすべての事項は例示的なものとして解釈されるべきであり、限定的な意味で解釈されるべきではないことが意図される。

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭 6 1 - 2 4 3 8 2 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 0 9 7 5 1 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 2 2 8 0 1 8 ( J P , A )  
特開昭 4 9 - 1 2 0 9 2 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 0 0 2 2 5 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 1 2 6 8 5 9 ( 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