

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-123779

(P2004-123779A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 63/00

C08G 59/50

C09D 163/00

F I

C08L 63/00

C08G 59/50

C09D 163/00

テーマコード (参考)

4J002

4J036

4J038

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-285612(P2002-285612)

(22) 出願日 平成14年9月30日(2002.9.30)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(72) 発明者 山崎 哲也

千葉県千葉市緑区おゆみ野中央1-4-2
-201

(72) 発明者 宮澤 賢史

千葉県市原市五井西2-5-12

(72) 発明者 小林 厚子

千葉県千葉市緑区おゆみ野3-41-1-
301

(72) 発明者 亀山 裕史

千葉県木更津市港南台4-8-27

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂エマルジョン

(57) 【要約】

【課題】エマルジョン化が容易で、塗料の耐水性、耐食性、特に耐酸性が要求される水性塗料用途に好適に用いることができるエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂エマルジョンを提供すること。

【解決手段】ビスフェノール類とエピハロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂(A1)と、2官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンから誘導される固形エポキシ樹脂(A2)と、エポキシ樹脂用硬化剤(B)と、界面活性剤(C)とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物、およびビスフェノール類とエピハロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂(A1)と、2官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンから誘導される固形エポキシ樹脂(A2)と、エポキシ樹脂用硬化剤(B)と、界面活性剤(C)とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂エマルジョン。

【選択図】 なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビスフェノール類とエピハロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂 (A 1) と、2 官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンから誘導される固形エポキシ樹脂 (A 2) と、エポキシ樹脂用硬化剤 (B) と、界面活性剤 (C) とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

液状エポキシ樹脂 (A 1) がビスフェノール A 及び / またはビスフェノール F とエピクロロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

固形エポキシ樹脂 (A 2) がビスフェノール類及び / またはジヒドロキシベンゼン類とエピクロロヒドリンから誘導される固形エポキシ樹脂である請求項 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

固形エポキシ樹脂 (A 2) が、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ハイドロキノン、2 - ターシャリブチルハイドロキノン及び 2, 3, 5 - トリメチルハイドロキノンからなる群から選ばれる 1 種以上の化合物とエピクロロヒドリンから誘導される、エポキシ当量が 450 ~ 1500 g / eq で且つ軟化点が 65 ~ 120 の固形エポキシ樹脂である請求項 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

エポキシ樹脂用硬化剤 (B) が 2 個以上のアミノ基を有する化合物 (b) である請求項 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

2 個以上のアミノ基を有する化合物 (b) がポリアミン類と 2 価以上のフェノール類とエピクロロヒドリンから誘導される化合物とのアダクト物及び / またはポリアミン類とフェノール類とホルムアルデヒドから誘導される化合物とのマンニッヒ変性ポリアミンである請求項 5 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

界面活性剤 (C) の含有量が、液状エポキシ樹脂 (A 1) と固形エポキシ樹脂 (A 2) の合計 100 重量部に対し、0.1 ~ 2.5 重量部である請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

ビスフェノール類とエピハロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂 (A 1) と、2 官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンから誘導される固形エポキシ樹脂 (A 2) と、エポキシ樹脂用硬化剤 (B) と、界面活性剤 (C) とを含有することを特徴とするエポキシ樹脂エマルジョン。

【請求項 9】

液状エポキシ樹脂 (A 1) がビスフェノール A 及び / またはビスフェノール F とエピクロロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂である請求項 8 記載のエポキシ樹脂エマルジョン。

【請求項 10】

固形エポキシ樹脂 (A 2) がビスフェノール類及び / またはジヒドロキシベンゼン類とエピクロロヒドリンから誘導される固形エポキシ樹脂である請求項 9 記載のエポキシ樹脂エマルジョン。

【請求項 11】

固形エポキシ樹脂 (A 2) が、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ハイドロキノン、2 - ターシャリブチルハイドロキノン及び 2, 3, 5 - トリメチルハイドロキノンからなる群から選ばれる 1 種以上の化合物とエピクロロヒドリンから誘導される、エポキシ当量が 450 ~ 1500 g / eq で且つ軟化点が 65 ~ 120 の固形エポキシ樹脂である請求項 9 記載のエポキシ樹脂エマルジョン。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

エポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）が２個以上のアミノ基を有する化合物（ｂ）である請求項 9 記載のエポキシ樹脂エマルジョン。

【請求項 1 3】

２個以上のアミノ基を有する化合物（ｂ）がポリアミン類と２価以上のフェノール類とエピクロルヒドリンから誘導される化合物とのアダクト物及び／またはポリアミン類とフェノール類とホルムアルデヒドから誘導される化合物とのマンニッヒ変性ポリアミンである請求項 1 2 記載のエポキシ樹脂エマルジョン。

【請求項 1 4】

界面活性剤（Ｃ）の含有量が、液状エポキシ樹脂（Ａ１）と固形エポキシ樹脂（Ａ２）の合計 100 重量部に対し、0.1～2.5 重量部である請求項 8～13 のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物。 10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、特定のエポキシ樹脂を用い、特に耐酸性が求められる水性塗料用途に好適に使用することができるエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂エマルジョンに関する。

【0002】**【従来の技術】**

エポキシ樹脂は密着性、耐水性、耐薬品性、耐食性に優れることから、塗料、接着剤、電子・電気部品用などの樹脂として幅広い分野で使用されてきた。最近の環境保護の問題から、このエポキシ樹脂においても水性化の要求が高まっている。この要求を満たすために、従来は界面活性剤を分散剤として多量（エポキシ樹脂 100 重量部に対し 3～57 重量部）に用い、更に有機溶剤を併用して転相し、脱溶剤工程を経て溶剤含有量の少ないエポキシ樹脂エマルジョンを調製している（例えば、特許文献 1 参照。）。 20

【0003】**【特許文献 1】**

特公昭 60 - 31853 号公報（特許請求の範囲、第 7 頁）

【0004】

しかし、前記手法は脱溶剤工程を必要とするために製造時間・コストがかかる。また、得られたエポキシ樹脂エマルジョンを塗料用途に使用した場合には、塗膜中に残っている多量の界面活性剤は耐水性、耐食性の低下を招く原因となり、エポキシ樹脂が本来具備している防食性能が損なわれ、水性塗料用途として満足できるレベルに達していない。 30

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

上記のような実情に鑑み、本発明の課題は、エマルジョン化が容易で、塗料の耐水性、耐食性、特に耐酸性が要求される水性塗料用途に好適に用いることができるエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂エマルジョンを提供することにある。

【0006】**【課題を解決する手段】**

本発明者等はこのような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、液状エポキシ樹脂と特定の固形エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物は、エマルジョン化が容易であり、また、これを水性塗料として使用した場合には耐水性や耐食性、特に耐酸性に優れる硬化塗膜を形成することを見出し、本発明を完成させた。 40

【0007】

すなわち、本発明は、ビスフェノール類とエピハロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂（Ａ１）と、２官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンから誘導される固形エポキシ樹脂（Ａ２）と、エポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）と、界面活性剤（Ｃ）とを含むエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【0008】

更に、本発明は、ビスフェノール類とエピハロヒドリンから誘導される液状エポキシ樹脂（A1）と、2官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンから誘導される固形エポキシ樹脂（A2）と、エポキシ樹脂用硬化剤（B）と、界面活性剤（C）とを含むエポキシ樹脂エマルジョンを提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる液状エポキシ樹脂（A1）としては、ビスフェノール類とエピハロヒドリンとから誘導される25で液状のエポキシ樹脂であれば良く、その構造が特に限定されるものではない。前記ビスフェノール類としては、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S、ビスフェノールAD、テトラプロモビスフェノールA等が挙げられ、これらの中でも、作業性、及びエマルジョン化した際の安定性が良好である点から、ビスフェノールA、ビスフェノールFが好ましい。

10

【0010】

本発明で用いる液状エポキシ樹脂（A1）のエポキシ当量は特に制限されるものではないが、エマルジョンとした時の安定性が良好で、且つ水性塗料として用いた場合の塗膜の耐酸性が良好である点から150～220g/eqの範囲であることが好ましく、これらの効果が顕著である点から、エポキシ当量が165～200g/eqの範囲であることが特に好ましい。

【0011】

前記液状エポキシ樹脂（A1）の製造方法としては、特に制限されるものではなく、種々の方法で製造することができるが、例えば、前記ビスフェノール類とエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル化する方法が挙げられる。

20

【0012】

前記製造方法としては、例えば、前記ビスフェノール類の水酸基の1当量に対し、エピハロヒドリンを0.3～10当量添加し、塩基の存在下に、40～100で常圧または減圧下で、必要に応じて、溶媒を用いて反応を行う手法等を挙げることができる。

【0013】

ここで用いる溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の非プロトン性極性溶媒を挙げることができる。

30

【0014】

また、前記塩基としては、特に限定されるものではないが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。この中でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。また、これらの塩基は水溶液、固形のいずれでも好適に用いられる。

【0015】

本発明で用いるエピハロヒドリンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、エピクロロヒドリン、-メチルエピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、-メチルエピプロモヒドリン等が挙げられる。これらの中でも反応性の点からエピクロロヒドリンが好ましい。

40

【0016】

本発明で用いる固形エポキシ樹脂（A2）としては、2官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンとから誘導される25で固形のエポキシ樹脂であれば良く、その構造が特に限定されるものではない。前記2官能のフェノール系化合物としては、例えば、前述のビスフェノール類、ジヒドロキシベンゼン類が挙げられ、これらは単独でも、2種類以上併用して用いる事もできる。これらの中でも、ビスフェノール類としてはビスフェノールA、ビスフェノールFが好ましく、ジヒドロキシベンゼン類としてはハイドロキノン、2-ターシャリブチルハイドロキノン、2,3,5-トリメチルハイドロキノンが好ましい。また、エピハロヒドリンとしては、前記液状エポキシ樹脂（A1）で用いたものがいずれも

50

挙げられる。

【0017】

本発明で用いる固形エポキシ樹脂(A2)のエポキシ当量は特に制限されるものではないが、エマルジョンとした時の安定性が良好で、且つ水性塗料として用いた場合の塗膜の耐酸性が良好である点から450~1500g/eq、且つ、環球法(5/分昇温法)による軟化点が65~120の範囲であることが好ましく、これらの効果が顕著である点から、エポキシ当量600~1100g/eq、且つ、環球法(5/分昇温法)による軟化点が80~105であることが特に好ましい。

【0018】

本発明で用いる液状エポキシ樹脂(A1)と固形エポキシ樹脂(A2)の配合比は特に制限されるものではないが、エマルジョンの安定性が良好で、かつ作業性に優れる点から、液状エポキシ樹脂(A1)と固形エポキシ樹脂(A2)との重量比(A1)/(A2)が95/5~50/50の範囲であることが好ましく、90/10~60/40の範囲であることが特に好ましい。

【0019】

前記固形エポキシ樹脂(A2)の製造方法としては、特に限定されず種々の方法で製造することができるが、例えば、以下の1~3で示される方法が挙げられる。

1 前記2官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンとを一段で反応させる製造方法。

2 前記ビスフェノール類から誘導されたエポキシ樹脂と前記2官能のフェノール系化合物とを伸長反応させる製造方法。

3 前記2官能のフェノール系化合物から誘導されたエポキシ樹脂とビスフェノール類とを伸長反応させる製造方法。

【0020】

まず、1の製造方法について説明する。

前記2官能のフェノール系化合物とエピハロヒドリンとの反応は、前記液状エポキシ樹脂(A1)の製造方法で述べた手法と同様である。

【0021】

次いで、2の製造方法について説明する。

前記ビスフェノール類から誘導されたエポキシ樹脂としては、ビスフェノールのグリシジルエーテル類であれば特に制限することなく使用することができるが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスクレゾールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂が挙げられ、これらの中でも、耐酸性に優れる硬化塗膜が得られることから、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0022】

ビスフェノール類から誘導されたエポキシ樹脂と前記2官能のフェノール系化合物との伸長反応の方法としては、前記エポキシ樹脂と前記2官能のフェノール系化合物を触媒存在下で、120~220で加熱攪拌して行う方法が好ましい。前記触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、オニウム塩、ホスフィン類、アルカリ金属水酸化物等が挙げられる。また、前記エポキシ樹脂と前記2官能のフェノール系化合物との仕込みの重量比は、所望の固形エポキシ樹脂(A2)のエポキシ当量から算出することが好ましい。

【0023】

次いで、3の製造方法について説明する。

この製造方法としては、例えば、前記2官能のフェノール系化合物から誘導されたエポキシ樹脂とビスフェノール類とを触媒存在下で、120~220で加熱攪拌して反応させる方法が好ましい。ここで用いる触媒は、上記2の伸長反応に用いる触媒と同様のものが好ましい。

【0024】

本発明のエポキシ樹脂組成物またはエポキシ樹脂エマルジョンにおいて必須の成分であるエポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）は、従来からエポキシ樹脂用硬化剤として使用されているものが特に制限なく利用出来るが、例えば、アミン系硬化剤、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリカルボン酸類、ポリカルボン酸無水物類、フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、ジシアンジアミド類、アジピン酸ジヒドラジド等のジヒドラジン等が挙げられる。

【００２５】

これらの中でも、２個以上のアミノ基を有する化合物（ｂ）が好ましく、その構造は２個以上の１～３級アミノ基を有する化合物であれば特に制限されるものではないが、水との相溶性が良好な点から、例えば、ペンタエチレンヘキサミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、メタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン、１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、Ｎ－アミノエチルピペラジン等のポリアミン類、これらの変性物、これらのアミノ基の一部を脂肪族ジカルボン酸と重縮合しアミド化したポリアミドポリアミン類及びその変性物等が挙げられる。

10

【００２６】

前記脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、トール油脂肪酸、リノレン酸、リノール酸等からなるダイマー酸等が挙げられる。

【００２７】

前記変性物としては、液状エポキシ樹脂（Ａ１）と固形エポキシ樹脂（Ａ２）との相溶性、ならびに水性塗料用途における塗膜の乾燥性、耐薬品性、耐食性等が良好な点から、ポリアミン類と２価以上のフェノール類とエピクロルヒドリンから誘導されるエポキシ化合物とのアダクト物、ポリアミン類とフェノール類とホルムアルデヒドから誘導される化合物とのマンニッヒ変性ポリアミンが特に好ましく、これらの硬化剤は１種類で用いることもできるし、２種類以上で併用することも可能である。

20

【００２８】

前記２個以上のアミノ基を有する化合物（ｂ）を本発明のエポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）として用いる場合は、そのままで使用することができるが、２個以上のアミノ基を有する化合物を酸中和後、水を添加して水溶液としたものや、エマルジョン化したものも使用することができる。これらの硬化剤は１種類で用いることもできるし、２種類以上で併用することも可能である。

30

【００２９】

本発明のエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂エマルジョン中のエポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）の配合量は、特に制限されるものではないが、硬化塗膜の耐衝撃性、耐食性等の点から、液状エポキシ樹脂（Ａ１）および固形エポキシ樹脂（Ａ２）のエポキシ基の合計とエポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）の活性水素基のモル比（エポキシ基の合計／活性水素基）が１００／６０～１００／１２０であることが好ましく、１００／８０～１００／１００であることが特に好ましい。

【００３０】

また本発明においては、必要に応じて硬化促進剤を併用することも可能であり、例えば、２，４，６－トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、１，８－ジアザビシクロ〔５，４，０〕ウンデセン（ＤＢＵ）等の第三級アミン類、２－メチル－４－エチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルフォスフィン等のフォスフィン類、フェノール、クレゾール等のフェノール類が挙げられる。

40

【００３１】

本発明で用いる界面活性剤（Ｃ）としては、特に制限されるものではないが、例えば、脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンエーテルリン酸エステル類などの陰イオン性界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルアンモニウムハイドロオキサイド等の両性イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンソル

50

ピタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、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エステル、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル、ポリオキシアルキレンスチレン化フェノールなどの非イオン性界面活性剤が挙げられ、これらの中でも、液状エポキシ樹脂（Ａ１）および固形エポキシ樹脂（Ａ２）との相溶性、及びエポキシ基との非反応性の点から、非イオン性界面活性剤が好ましく、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテルが更に好ましい。

【００３２】

本発明のエポキシ樹脂組成物またはエポキシ樹脂エマルジョン中の界面活性剤（Ｃ）の使用量はエマルジョン化が可能であれば特に制限されるものではないが、液状エポキシ樹脂（Ａ１）および固形エポキシ樹脂（Ａ２）の合計１００重量部に対して０．１重量部以上が好ましく、かつ、水性塗料用途に用いる場合は乾燥塗膜の耐水性が良好な点から、５重量部以下であることが好ましく、２．５重量部以下であることが特に好ましい。

10

【００３３】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、そのままで使用することができ、また使用前に水を添加し混合、攪拌によってエマルジョン化してから使用することもできるが、後述の方法によりエポキシ樹脂エマルジョンとして使用することが好ましい。

【００３４】

本発明のエポキシ樹脂エマルジョンの調製方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、液状エポキシ樹脂（Ａ１）、固形エポキシ樹脂（Ａ２）および界面活性剤（Ｃ）を、温度計、冷却管、攪拌機、邪魔板を備えた容器にそれぞれ仕込み、８０℃に加熱、混合、溶解し樹脂溶液を調製し、さらに、この樹脂溶液を室温から４０℃の範囲に保ち、混合ミキサー等の攪拌装置を用いて、任意の水を添加し混合することによりエマルジョン化し、これにエポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）を添加、混合する方法が挙げられる。

20

【００３５】

また、液状エポキシ樹脂（Ａ１）と固形エポキシ樹脂（Ａ２）をそれぞれエマルジョン化してから両者を混合し、更にエポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）を添加、混合する方法、液状エポキシ樹脂（Ａ１）のエマルジョンに固形エポキシ樹脂（Ａ２）、エポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）を加える方法、固形エポキシ樹脂（Ａ２）のエマルジョンに液状エポキシ樹脂（Ａ１）、エポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）を加える方法でも良い。

【００３６】

エマルジョンの樹脂固形分は特に限定されるものではないが、水性塗料用途に用いる場合は乾燥性、作業性等が良好である点から、３０～８５重量％であることが好ましい。

30

【００３７】

本発明のエポキシ樹脂組成物またはエポキシ樹脂エマルジョンを特に水性塗料用途に用いる場合は、必要に応じ、防錆顔料、着色顔料、体質顔料などの各種フィラーや各種添加剤等を配合することが好ましい。

【００３８】

前記防錆顔料としては亜鉛粉末、リンモリブチン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、クロム酸バリウム、アルミニウム、グラファイト等の鱗片状顔料等、着色顔料としてはカーボンブラック、酸化チタン、硫化亜鉛、ベンガラ等、体質顔料としては硫酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、カオリン等が代表的なものとして挙げられる。これらは１種類で用いることもできるし、２種類以上で併用することも可能である。これらフィラーの配合量は、水性塗料組成物１００重量部中、２０～７０重量部であることが好ましい。

40

【００３９】

前記添加剤としては、例えばハジキ防止剤、ダレ止め剤、流展剤、消泡剤、紫外線吸収剤、分散剤、可塑剤等が代表的なものとして挙げられる。

【００４０】

前記フィラー、添加剤の本発明のエポキシ樹脂組成物またはエポキシ樹脂エマルジョンへの配合方法は、特に限定されないが、例えば、フィラー及び添加剤を混合ミキサー、ポー

50

ルミル等の装置を用いて十分に混練、均一に分散させた顔料ペーストを予め用意し、これと予めエマルジョン化した液状エポキシ樹脂（Ａ１）および固形エポキシ樹脂（Ａ２）とをさらに前記装置を用いて混練、分散した後、所望の濃度に水を用いて調製した後、エポキシ樹脂用硬化剤（Ｂ）を混合することで得ることができる。

【００４１】

【実施例】

以下、本発明を実施例、比較例、応用例及び比較応用例を挙げて更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」、「％」は重量基準である。

【００４２】

合成例１

温度計、適下ロート、冷却管、攪拌機、邪魔板を備えた、下部に分液コック付きの２リットルのセパラブルフラスコに、ビスフェノールＦ ２６２ｇ、ハイドロキノン ８８ｇ、エピクロルヒドリン ２２２ｇ、イソプロピルアルコール １４６ｇ及びメチルイソブチルケトン １４６ｇを仕込み、攪拌して溶解させ、４０℃に加熱した。その後滴下ロートより、２０％水酸化ナトリウム水溶液 ５１２ｇを２時間かけて滴下した。滴下終了後６０分間攪拌を続けた。次に、メチルイソブチルケトン ４８６ｇを追加し、３０分間攪拌後、停止・静置し、下層の食塩水を分液し除いた。次に、水 ２４３ｇ、メチルイソブチルケトン １４６ｇを仕込み、３０分間攪拌後、停止・静置し、下層を分液し除いた。その後、脱水、イソプロパノール回収、濾過を経てメチルイソブチルケトンを蒸留回収し、エポキシ当量 ９７０ｇ／ｅｑ、軟化点 ８５℃（環球法、５℃／分昇温法）の固形エポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂を樹脂１とする。

10

20

【００４３】

合成例２

攪拌機、温度計、冷却器を備えた、２リットルの四つ口フラスコにビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ＥＰＩＣＬＯＮ ８５０－Ｓ（大日本インキ化学工業株式会社製 エポキシ当量＝１８８ｇ／ｅｑ）１４５０ｇ、ビスフェノールＡ ４３５ｇ、２－ターシャルブチルハイドロキノン １００ｇおよび５０％テトラメチルアンモニウムクロライド ０．２ｇを入れて攪拌した後、１４０℃まで約２時間かけ昇温して、更に１４０℃で５時間攪拌し、エポキシ当量＝７２１ｇ／ｅｑ、軟化点（環球法、５℃／分昇温法）９５℃の固形エポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂を樹脂２とする。

30

【００４４】

上記の合成した樹脂１および樹脂２、並びに試験に用いた固形エポキシ樹脂（ＥＰＩＣＬＯＮ ９００－ＩＭ、２０５５、ＡＭ－０４１、ＡＭ－０４６、７０５０ 大日本インキ化学工業株式会社製 ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂）について、そのエポキシ当量と軟化点を表１に示す。

【表１】

表1 固形エポキシ樹脂のエポキシ当量・軟化点

エポキシ樹脂	エポキシ当量 g/eq	軟化点 ℃	樹脂名
合成例1	970	85	樹脂1
合成例2	721	95	樹脂2
EPICLON 900-IM	380	58	樹脂3
EPICLON 2055	620	83	樹脂4
EPICLON AM-041	730	94	樹脂5
EPICLON AM-046	980	103	樹脂6
EPICLON 7050	1950	128	樹脂7

10

20

【0045】

実施例1～7

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製、EPICLON 850、粘度＝12,500 mPa・s（25℃）、エポキシ当量＝188 g/eq）、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂EPICLON 830（大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量170 g/eq）、非イオン系界面活性剤として、ANTOX E PX（日本乳化剤株式会社製）、Newcol 780（60℃）（日本乳化剤株式会社製）をそれぞれ表2-1に示す割合にて混合した。この混合物を100～130℃に加熱した後、表2-1に示す割合で固形エポキシ樹脂を加え、十分に溶解させた。固形樹脂の溶解確認後、温度を下げ、40～50℃において高速攪拌しながら水を分割添加して、不揮発分60%のエマルジョンを得た。それぞれのエマルジョンの粘度（BM粘度計、No.4ローター使用、60回転/分、25℃）を表2-1に示す。

30

【0046】

比較例1、2

エポキシ樹脂として液状エポキシ樹脂EPICLON 850単独またはEPICLON 830単独を用いた以外は実施例と同様にしてエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの粘度を表2-2に示す。

【0047】

【表2】

表 2-1 エマルジョンの調製および粘度

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
エポキシ樹脂 (部)	(A1) #850		70	70	70	70	70	90	70	70
	#830	70								
	(A2) 樹脂1	30								
	樹脂2		30						30	30
	樹脂3			30						
	樹脂4				30					
	樹脂5					30				
	樹脂6						30			
	樹脂7							10		
界面活性剤 (部)	C-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	3.0
	C-2	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	3.0
水(部)		67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	68.0	68.7
粘度 (mPa・s) 25℃24 時間後		950	1,500	900	1,100	1,700	2,500	1,000	1,490	1,470
エマルジョン名		EM-1	EM-2	EM-3	EM-4	EM-5	EM-6	EM-7	EM-8	EM-9

10

20

30

【 0 0 4 8 】

【 表 3 】

表 2-2 エマルジョンの調製および粘度

			比較例			
			1	2	3	4
エポキシ樹脂(部)	(A1)	#850	100	100	100	
		#830				100
界面活性剤(部)	C-1		1.5	2.0	3.0	1.0
	C-2		1.0	1.5	3.0	1.5
水(部)			67.3	68.0	68.7	67.3
粘度 (mPa・s) 25℃24 時間後			500	485	475	250
エマルジョン名			EM-10	EM-11	EM-12	EM-13

10

20

【 0 0 4 9 】

表 2 - 1、2 の脚注

表 2 - 1、2 中の C - 1 , C - 2 は下記の化合物を示す。

C - 1 : A N T O X E P X (日本乳化剤株式会社製) ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル

C - 2 : N e w c o l 7 8 0 (6 0) (日本乳化剤株式会社製) ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル

【 0 0 5 0 】

応用例 1 ~ 1 1 及び比較応用例 1 ~ 5

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 4 で得られたエマルジョン E M 1 ~ 9 及び E M 1 0 ~ 1 3 に表 3 - 1、2 に示す成分を配合し、水性塗料〔水性塗料組成物の不揮発分 7 0 %、水性塗料組成物中のフィラー配合量 3 5 % (P W C = 5 0 %) 〕を調製した。調製した水性塗料を、冷間熱延鋼板: J I S , G , 3 1 4 1 (S P C C , S B)、0 . 8 × 7 0 × 1 5 0 m m のサンドペーパー # 2 4 0 表面処理板にバーコーターにて乾燥膜厚 4 0 μ m になるように塗布し、2 5 × 1 週間養生後、耐水性、耐食性 (5 % 塩酸水溶液、及び 5 % 水酸化ナトリウム水溶液浸漬試験、塩水噴霧試験) の試験を行った。その結果を表 3 - 1、2 下欄に示す。

30

【 0 0 5 1 】

尚、各評価試験は以下の方法に従って行った。

耐水性

40

塗膜を 2 5 の水中に 1 週間浸漬を行った後に、外観を観察した。

: 変化無し

: わずかにブリストー発生

× : 著しいブリストー発生

耐食性

J I S K 5 4 0 0 - 7 , 8 に準拠して塩水噴霧試験 (3 0 0 時間) を行った。また、前記試験片を 5 % 塩酸水溶液と、5 % 水酸化ナトリウム水溶液の薬液に、それぞれ 2 5 、7 日間浸漬した。

: 異常なし、錆なし。

: フクレ発生、錆なし。

50

×：著しいフクレ、錆発生。

【 0 0 5 2 】

【 表 4 】

表 3-1 水性塗料の配合および塗膜物性

		応用例										
配合		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
エマルジョン(部)	EM-1	67	62									
	EM-2			62								
	EM-3				61							
	EM-4					62						
	EM-5						62	62				
	EM-6								63			
	EM-7									60		
	EM-8										62	
	EM-9											62
硬化剤(部)	B-1	10					10					
	B-2		13	13	13	13		13	13	14	13	13
水(部)		15	17	17	18	17	15	17	17	18	17	17
酸化チタン(部)		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
タルク(部)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
炭酸カルシウム(部)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ダレ防止剤(部)		2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
塗膜物性												
耐水性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
耐 5%塩酸溶液		○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	△
耐 5%水酸化ナトリウム水溶液		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐塩水噴霧		○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	△

【 0 0 5 3 】

【 表 5 】

表 3-2 水性塗料の配合および塗膜物性

		比較応用例				
配合		1	2	3	4	5
エマルジョン(部)	EM-10	64	58			
	EM-11			58		
	EM-12				58	
	EM-13					57
硬化剤(部)	B-1	11				
	B-2		15	15	15	16
水(部)		17	19	19	19	19
酸化チタン(部)		35	35	35	35	35
タルク(部)		10	10	10	10	10
炭酸カルシウム(部)		3	3	3	3	3
ダレ防止剤(部)		2	3	2	2	2
塗膜物性						
耐水性		△	△	×	×	×
耐 5%塩酸溶液		×	×	×	×	×
耐 5%水酸化ナトリウム水溶液		○	○	○	×	○
耐塩水噴霧		△	△	△	×	△

10

20

30

【 0 0 5 4 】

表 3 - 1 ~ 2 の脚注

表 3 - 1 ~ 2 中の B - 1、B - 2 は下記の物質を示す。

B - 1 : 脂肪族ポリアミンのアダクト物、ラッカマイド WH - 1 0 8 S、活性水素当量 = 5 7 g / e q (大日本インキ化学工業株式会社製)

B - 2 : マンニヒ変性脂肪族ポリアミン、ラッカマイド WH - 0 4 5、活性水素当量 = 8 2 g / e q (大日本インキ化学工業株式会社製)

40

【 0 0 5 5 】

表 3 - 1 より、本発明のエポキシ樹脂エマルジョンを水性塗料化した応用例 1 ~ 1 1 の塗膜は耐食性、特に耐酸性に優れていた。一方、比較応用例 1 ~ 5 は塗膜の耐食性、特に耐酸性に劣っていた。

【 0 0 5 6 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、塗料の耐水性、耐食性、特に耐酸性が要求される水性塗料用途に好適に用いることができるエポキシ樹脂組成物およびエポキシ樹脂エマルジョンを提供できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CC042 CC052 CD041 CD051 CH013 CH023 EF066 EF076 EF126 EG007
EN036 EN137 EP026 EQ026 EU116 EV247 EW047 FD146 FD317 GH00
HA07
4J036 AA02 AA05 AC05 AD08 AD09 AD21 BA02 DA04 DB18 DB20
DC03 DC31 DC40 FA04 FA06 FA08 FB07 JA01
4J038 DB052 DB061 DB062 JA64 JB01 JB31 JC26 KA03 KA04 KA09
MA08 MA10 NA03 NA04 NA11