

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3535810号
(P3535810)

(45)発行日 平成16年6月7日(2004.6.7)

(24)登録日 平成16年3月19日(2004.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14
C 0 8 F 8/32		C 0 8 F 8/32
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20
	59/42	59/42
	59/50	59/50

請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号	特願2000-176017(P2000-176017)	(73)特許権者	595054936 中国石油股▲分▼有限公司 台湾台北市中華路一段83号
(22)出願日	平成12年6月12日(2000.6.12)	(72)発明者	陳 ▲宗▼文 台湾高雄市黄埔街202巷31号
(65)公開番号	特開2001-48954(P2001-48954A)	(72)発明者	葉 正濤 台湾台北市中山北路6段419巷35号2F
(43)公開日	平成13年2月20日(2001.2.20)	(72)発明者	陳 幹男 台湾台北市光復北路48号3F
審査請求日	平成12年6月12日(2000.6.12)	(72)発明者	林 雲山 台湾台北県淡水鎮学府路32巷10号3F
(31)優先権主張番号	8 8 1 1 3 5 7 3	(74)代理人	100067448 弁理士 下坂 スミ子 (外1名)
(32)優先日	平成11年8月9日(1999.8.9)	審査官	加賀 直人
(33)優先権主張国	台湾 (TW)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョン、及びそれを含む単液型水性混成樹脂硬化システム

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸無水物などでセミエステル化したエポキシ樹脂中のカルボキシル基に第三アミンを反応させて得られた第三アミンカルボン酸塩基を含有するエポキシ樹脂において、第三アミンカルボン酸塩から放出されるラジカルカルボキシ基の反応により形成されかつエポキシ基を含有する水性エポキシ樹脂エマルジョン、及び二重架橋剤としてのポリアジリジンを含むことを特徴とする単液型水性エポキシ樹脂二重硬化システム。

【請求項2】 水性エポキシ樹脂エマルジョンは、ジカルボン酸無水物とエポキシ樹脂のヒドロキシ基とをセミエステル反応させた後、エポキシ樹脂のカルボキシル基を導入し、水性媒体中にて第三アミンで中和してなるカルボキシル基含有の自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンであることを特徴とする請求項1記載の単液型水

2

性エポキシ樹脂二重硬化システム。

【請求項3】 水性エポキシ樹脂エマルジョンは酸無水物などでセミエステル化したエポキシ樹脂中のカルボキシル基に第三アミンカルボン酸塩基を含有するエポキシ樹脂において、第三アミンカルボン酸塩から放出されるラジカルカルボキシ基の反応により形成され、そしてエポキシ基を有するアクリルホモポリマー及び/又はコポリマーを含有することを特徴とする請求項1記載の単液型水性エポキシ樹脂二重硬化システム。

10 【請求項4】 混成樹脂エマルジョン及び二重架橋剤としてのポリアジリジンを含むしてなる単液型水性混成樹脂硬化システムにおいて、該混成樹脂エマルジョンは、ジカルボン酸無水物とエポキシ樹脂のヒドロキシ基とをセミエステル反応させた後、エポキシ樹脂のカルボキシル基を導入し、水性媒体中にて第三アミンで中和してな

るカルボキシル基含有の自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンと、カルボキシル基又はエポキシ基を含有するアクリルホモポリマーエマルジョン、水性ポリウレタンエマルジョン及びエポキシ基とカルボキシル基を含有するアクリルコポリマーエマルジョンよりなる群から選ばれた水性エポキシ樹脂エマルジョンよりなるものの特徴とする単液型水性混成樹脂硬化システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は接着、粘着、パッケージ塗装などの用途に広く使用されているエポキシ樹脂 (EPOXY RESINS) に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、エポキシ樹脂は「二液型」又は A/B 剤の形で利用される。其の利用法は、使用する前にエポキシ樹脂の主剤 (A 剤) と硬化剤 (B 剤) を所定のエポキシ当量と硬化剤を適当な配合割合で混合したものをを用いて硬化させる。エポキシ樹脂を適用する場合、例えば硬化速度等はエポキシ樹脂のエポキシ当量、硬化剤の化学構造と反応のメカニズム、及び A 剤と B 剤の配合割合等によって、その性状が決められる。特に、エポキシ樹脂と硬化剤の配合量を正確に把握する事は当業者に取って最も大きな難題で、特に、工事現場の設備又は人為的要素により、十分に管理できない場合がある。上記のような「二液型」のエポキシ樹脂を利用する場合に上記の問題が多く見られる。そして、高エポキシ当量 (E E W > 2 5 0) のエポキシ樹脂は常温においては固体であり、利用する時には溶剤で液状に調合しなければ、硬化剤を均一に配合する事はできない。従って、この高エポキシ当量のエポキシ樹脂類の加工については、溶剤の使用は避けられず、塗料からの溶剤の放出は経済的でなく、または環境、保全及び衛生的にも大きな問題を抱えている。

【0003】従来、使用されている水性エポキシ樹脂エマルジョンは、乳化剤を従来の溶剤型エポキシ樹脂溶液に添加し、エポキシ樹脂を加水乳化させ、水性エポキシ樹脂エマルジョンとする。但し、配合された乳化剤は水性エポキシ樹脂エマルジョンのミセル限界濃度 (Critical Micella Concentration; 以下 CMC と略称する。) によって制限され、任意に水を配合して希釈、または他の水性エポキシ樹脂エマルジョンとブレンドした場合エマルジョンの凝集現象がよく起る。従って、この乳化剤によって乳化された水性エポキシ樹脂エマルジョンは広く利用されないのが現状である。

【0004】従って、従来の溶剤型樹脂に代って水性エポキシ樹脂エマルジョンを用いる事が世界各国で多く研究されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題及びその手段】本願発明の目的は自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンを提

供する事にある。本願発明のエマルジョンは下記の方法に基づいて製造する事が出来る。市販のエポキシ樹脂に無水ジカルボン酸及び二級ヒドロキシ基によってセミアステル化反応を行った後、エポキシ樹脂に親水性カルボキシ基を導入し、更に少なくとも該カルボン酸と反応できる化学量数の第三アミンを添加する事により、エポキシ樹脂に第三アミンカルボン酸塩の親水基が含まれ、エポキシ樹脂を加水乳化して自己乳化型エポキシ樹脂エマルジョンを形成する。

10 【0006】更に、本発明は単液型の二重硬化水性エポキシ樹脂エマルジョンシステムを提供する事を目的とする、その内容は水性媒質に存在するエポキシ基及び第三アミンカルボン酸塩基を含有する水性エポキシ樹脂エマルジョンと、ポリアジリジン架橋剤を含有するものである。塗布する場合には、水性エポキシ樹脂エマルジョンの第三アミンカルボン酸塩から放出されたラジカルカルボキシ基 (大気中の二酸化炭素の作用による。) はポリアジリジン架橋剤中のアジリジン (Ethylenimine、又は Aziridine と称する。) と通常の固化条件で反応した

20 後、水性エポキシ樹脂エマルジョンの分子間に疎水性アミノ基エステル結合が生成する。生成されたアミノ基はさらにエポキシ樹脂の末端エポキシ基と第 2 開環架橋反応を行った後、水性エポキシ樹脂エマルジョンの二重硬化の目的を達成する。

【0007】更に、水性アクリル樹脂またはポリウレタン (PU) 樹脂にカルボキシ基及びエポキシ基を含有する水性エポキシ樹脂エマルジョン、またはカルボキシル基のみを含む水性エポキシ樹脂エマルジョンはともにこの硬化システムに利用することができ、水性エポキシ樹脂エマルジョンを硬化させる目的を達成することができる。

【0008】更に、本発明は混成樹脂エマルジョンの単液型硬化システムをも提供する、例えば本発明の自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンと上記水性エポキシ樹脂エマルジョンで各種の配合比率を持つ水性混成樹脂エマルジョンを製成し、其の後、ポリアジリジン架橋剤をブレンドし、単液型水性エポキシ樹脂エマルジョン及びその混合樹脂エマルジョンの硬化システムを形成することで製造される。

40 【0009】市販のエポキシ樹脂は、エポキシ当量約 2 5 0 以上、樹脂中反応モノマーの反復数 n 値は 2 であること、常温下において全て固体であり、また、それぞれのエポキシ樹脂分子に平均約 2 個以上の第二アルコールを含有する。本発明はジカルボン酸二無水物、例えば、無水マレイン酸 (Maleic Anhydride)、無水コハク (Succinic Anhydride)、無水マロン酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸等と、エポキシ樹脂の第二アルコールでセミアステル化反応を行い、当量あたりのアルコールをエステル化することにより一当量のアルボン酸が残留する。残留したカルボン酸は第三アミンで中和した

50

後、加水反応により自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンとなる(図1参照)。このような水性エポキシ樹脂エマルジョンはエポキシ基を含有する外、更に親水基のカルボキシル基も含まれる、そして、該水性エポキシ樹脂エマルジョンの親水性はカルボキシル基の濃度で決められる。通常、 $n > 2$ であるとき、生成した水性エポキシ樹脂エマルジョンは水に溶解し、水性エポキシ樹脂エマルジョンの固形量は75%まで(w/w)向上する事ができる。

【0010】本発明は更に自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンを提供する。本発明のエマルジョンは下記の方法に基づいて製造する事が出来る：市販されているエポキシ樹脂に無水ジカルボン酸及び二級ヒドロキシ基を利用してセミアエステル化反応を行った後、エポキシ樹脂に親水性カルボキシ基を導入して、更に少なくとも該カルボン酸と反応できる化学量数の第三アミンを添加する事により、エポキシ樹脂に第三アミンカルボン酸塩の親水基を含ませ、エポキシ樹脂を加水乳化して乳化型エポキシ樹脂エマルジョンを形成する。

【0011】更に、本発明は単液型の二重硬化水性エポキシ樹脂エマルジョンシステムを提供する事を目的とする、その内容は水性媒質に存在するエポキシ基及び第三アミンカルボン酸塩基を含有する水性エポキシ樹脂エマルジョンと、ポリアジリジン架橋剤を含有するものである。塗布する際に、水性エポキシ樹脂エマルジョンの第三アミンカルボン酸塩から放出されるラジカルカルボキシ基(大気中の二酸化炭素の作用による。)はポリアジリジン架橋剤中のアジリジン(Ethylenimine、又はAziridine)と通常の固化条件で反応し、水性エポキシ樹脂エマルジョンの分子間に疎水性アミノ基エステル結合が生成される。この生成されたアミノ基はさらにエポキシ樹脂の末端エポキシ基と第2開環架橋反応を行った後、水性エポキシ樹脂エマルジョンの二重硬化の目的を達成する。

【0012】更に、水性アクリル樹脂またはポリウレタン(PU)樹脂にカルボキシ基及びエポキシ基を含有する水性エポキシ樹脂エマルジョン、またはカルボキシル基のみを含有する水性エポキシ樹脂エマルジョンはともにこの硬化システムを利用して、水性エポキシ樹脂エマルジョンの硬化の目的を達成することができる。

【0013】更に、本発明は混成樹脂エマルジョンの単液型の可硬化システムを提供する、例えば下記の製造方法に基づいて、本発明の自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンと上記の水性エポキシ樹脂エマルジョンとで各種配合比率を持つ水性混合樹脂に調製し、さらに、ポリアジリジン架橋剤を配合して単液型水性エポキシ樹脂エマルジョン及びその混合樹脂の硬化システムとすることができる。

【0014】本発明の図1のように生成された水性エポキシ樹脂エマルジョンは、無水酸のセミアエステル化の程

度によって水性エポキシ樹脂エマルジョンの親水性をコントロールし、そして、上記カルボキシル基の親水基の存在によりエポキシ樹脂の水中での安定性が決まる。従って、これは「自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョン」の重要な官能基である。

【0015】塗布する場合、水性エポキシ樹脂エマルジョンに第三アミンカルボン酸塩から放出されたラジカルカルボキシル基(大気中の二酸化炭素の作用による。)とポリアジリジン架橋剤によって開環反応が行われ、水性エポキシ樹脂エマルジョンのカルボキシル基と架橋剤のアジリジンと反応によりアミノエステルを生成する。(図2及び図3参照)。生成された第二アミンは更に本発明の水性エポキシ樹脂エマルジョンのエポキシ基とエポキシ基の開環架橋反応を行う(図3参照)。

【0016】上記ポリアジリジン架橋剤と“自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョン”の二重架橋反応は、単一の架橋剤で本発明の水性エポキシ樹脂エマルジョンの親水性カルボキシル基の反応により疎水性のアミノエステルを形成する外、生成されたアミノエステルの第二アミンは更に水性エポキシ樹脂エマルジョンの末端エポキシ基と開環反応を行う。従って、本発明は僅か単一の架橋剤で二重架橋の効果を達成することができる。

【0017】特に上記の硬化システムは、硬化反応システムのpHを8~9以上に調整すれば、ポリアジリジン架橋剤と本発明の水性エポキシ樹脂エマルジョンによって安定的な水性エポキシ樹脂エマルジョンとすることができる。

【0018】上記水性エポキシ樹脂エマルジョンは、室温、乾燥下、または反応システムのpHを6.0位かに調整すれば、ポリアジリジン架橋剤は水性エポキシ樹脂エマルジョンのカルボキシル基と開環反応が開始し、アミノエステル類の結合の架橋反応が生じる、該アミノ基は更に次のエポキシ基の開環反応を進める。このような本発明の二重連続の架橋硬化反応、本発明の硬化システムの水性エポキシ樹脂エマルジョンの架橋密度は自由に調整できるので、“自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョン”の製造及び応用に関する選択性は更に増える。

【0019】このような水性エポキシ樹脂エマルジョンと、水性アクリル樹脂、またはPU乳液又はエマルジョン、カルボキシル基、アミノ基及びエポキシ基を含有する樹脂を各比率の条件で混成樹脂エマルジョンを調整し、ポリアジリジン等の架橋剤を利用して水性エポキシ樹脂エマルジョンと類似二重硬化システムを製造する。該水性混合樹脂もこのポリアジリジン架橋剤の架橋反応メカニズムを利用して硬化の目的を達成する。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に挙げた実施例は本発明のより好しい具体例である、但し、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0021】

【実施例1】* 自己乳化アニオン型水性エポキシ樹脂エマルジョン(1)の製造 *

エポキシ樹脂 (EEW 738.25g)、無水コハク酸 6.8g、トルエン120ml及びT-12(ジブチルスズジオクチル酸塩)0.5gを250mlのフラスコに投入し、還流状態(〜120)までに加熱した後、4時間継続加熱攪拌すると、エポキシ樹脂のセミエステル生成物が生成する。冷却された生成物に少量のTHF(テトラヒドロフラン)を添加し、水を入れた後に更に20分攪拌して、未反応の無水コハク酸を洗浄除去する。得られた有機層を真空乾燥し溶剤を除去した後、少量のアセトンに溶解した後、トリエチルアミンで中和する。処理液を30mlの蒸留水の入れているピーカーに徐々に滴入しながら攪拌して、半透明の固体含量約50%の水性エポキシ樹脂エマルジョンを得た。

【0022】

【実施例2】* 自己乳化型アニオン型水性エポキシ樹脂エマルジョンの製造 *

上記無水コハク酸を無水マレイン酸に替える以外、実施例1と同様に自己乳化型アニオン型水性エポキシ樹脂エマルジョンを得ることができる。

【0023】

【実施例3】* 自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンとポリアジリジン架橋剤の硬化反応 *

自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョン100gに、ポリアジリジン架橋剤(UX-900、基立化学株式会社又はCX-100、ICI株式会社製)5phrを添加して、均一に攪拌した後、室温で乾燥した硬化水性エポキシ樹脂エマルジョンは殆ど水に溶解しないものとなり(従来の水性エポキシ樹脂エマルジョンは水溶性である)、また、ゲル含有量も0%から90%以上に上昇された。

【0024】

【実施例4】* 自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンと水性アニオン型PU樹脂とのブレンド *

同一重量配合割合の自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンと、自己乳化型水性アニオン型PUエマルジョン(アミノ基とカルボキシル基の水性PU樹脂)を均一に混合した後、室温で乾燥してエポキシ/PU樹脂の混成樹脂エマルジョンが生成された。生成された混成樹脂エ

* マルジョンのゲル含有量は72%以上である(元来の水性PU又はエポキシ樹脂のゲル含有量は0%である)。

【0025】

【実施例5】* エポキシ/PU水性混成樹脂エマルジョンの架橋硬化反応 *

実施例4のエポキシ/PU水性混成樹脂エマルジョンの配合割合(配合比率=1:1)の如く、混成樹脂エマルジョン100gを5phrのUX-900に配合する、室温乾燥で成膜されたエポキシ/PU架橋混成樹脂エマルジョンのゲル含有量は92%以上に上昇した。

【0026】

【実施例6】* 自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンとカルボキシル基含有するアクリル樹脂の混成樹脂エマルジョンの硬化反応 *

自己乳化型水性エポキシ樹脂エマルジョンに同一重量比率のアクリル酸を含有するアクリル乳液を混合し、水性エポキシ/アクリルの混成樹脂エマルジョンを形成した後、100gの水性エポキシ/アクリル混成樹脂エマルジョンに5phrのUX-900を配合する。乾燥することにより架橋型のエポキシ/アクリル混成樹脂エマルジョンが生成された。樹脂のゲル含有量は88%以上である。

【0027】

【実施例7】* 水性エポキシ樹脂エマルジョンとメチルグリシジルアクリレート(GMA)含有の水性アクリル共重合乳液で形成された混成樹脂エマルジョンの硬化反応 *

本発明の水性エポキシ樹脂エマルジョン(50%固体含有量)とGMA/アクリルコポリマー乳液(40%固体含有量)をそれぞれ100g採り、水相中で均一混合した後、8phrのポリアジリジン架橋剤(UX-900)を加入して、0.5時間攪拌した後、塗布、乾燥成膜させる。其の結果、乾膜のゲル含有量は90%以上である。

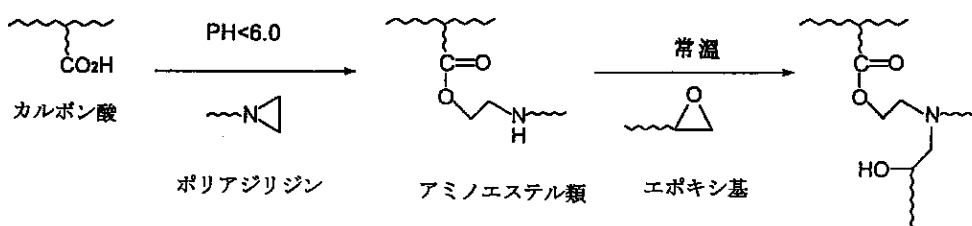
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の自己乳化型水性エポキシ樹脂の製造方法を示す図である。

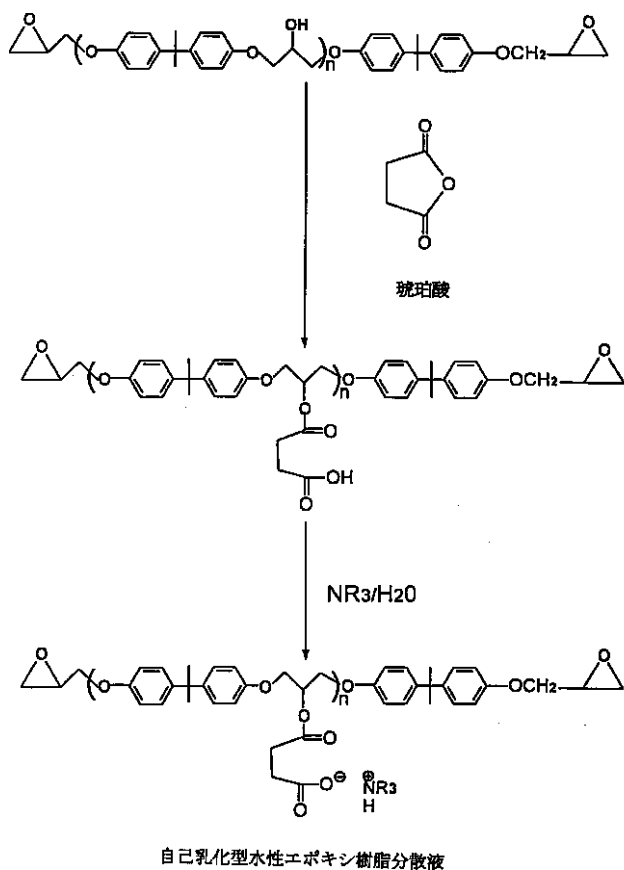
【図2】 本発明の自己乳化型水性エポキシ樹脂の二重反応を示す図である。

【図3】 本発明の架橋剤の架橋反応を示す図である。

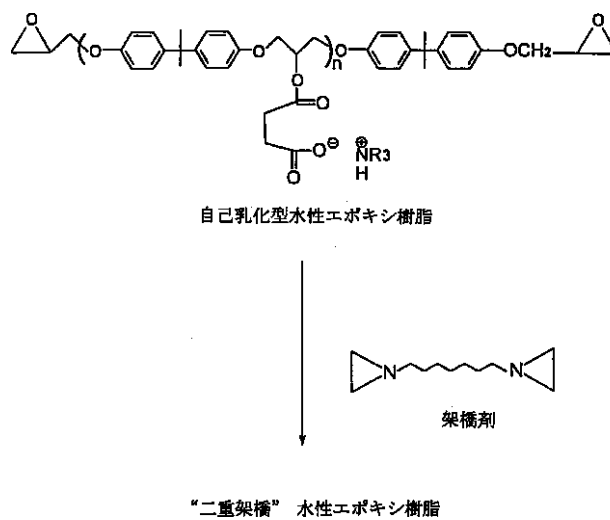
【図3】



【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56) 参考文献

- 特開 昭63 - 27522 (J P , A)
- 特開 昭62 - 86016 (J P , A)
- 特開 昭56 - 53155 (J P , A)
- 特開 平 9 - 104740 (J P , A)
- 特開 平 8 - 257389 (J P , A)
- 特開 平 7 - 10960 (J P , A)
- 特開 平 6 - 9712 (J P , A)
- 特開 平 5 - 301949 (J P , A)
- 特開 平 4 - 168176 (J P , A)
- 特表 昭59 - 501166 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

- C08G 59/00 - 59/72
- C08F 8/32