

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5717229号
(P5717229)

(45) 発行日 平成27年5月13日 (2015. 5. 13)

(24) 登録日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

B 0 5 D 5/00 (2006. 01)**B 0 5 D** 7/24 (2006. 01)**C 0 9 D** 5/02 (2006. 01)**C 0 9 D** 5/08 (2006. 01)**C 0 9 D** 7/12 (2006. 01)

B 0 5 D 5/00 Z

B 0 5 D 7/24 3 0 2 U

B 0 5 D 7/24 3 0 3 C

C 0 9 D 5/02

C 0 9 D 5/08

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-119374 (P2007-119374)
 (22) 出願日 平成19年4月27日 (2007. 4. 27)
 (65) 公開番号 特開2008-272666 (P2008-272666A)
 (43) 公開日 平成20年11月13日 (2008. 11. 13)
 審査請求日 平成22年4月23日 (2010. 4. 23)
 審判番号 不服2014-1184 (P2014-1184/J1)
 審判請求日 平成26年1月23日 (2014. 1. 23)

(73) 特許権者 000001409
 関西ペイント株式会社
 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 (73) 特許権者 301031392
 独立行政法人土木研究所
 茨城県つくば市南原1番地6
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 加納 央
 東京都大田区南六郷3丁目12番1号 関
 西ペイント株式会社内
 (72) 発明者 佐野 真
 東京都大田区南六郷3丁目12番1号 関
 西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントを用いた防食塗装方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材面に水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントを塗装し、そしてさらに形成されるエポキシ樹脂ジンクリッチペイント塗膜上に水性エポキシ下塗り塗料を塗り重ね、そしてさらに形成されるエポキシ樹脂下塗り塗膜面に水性ポリウレタン樹脂塗料を塗り重ねることを含んでなるオール水性塗装システムとする防食塗装方法において、

該水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントが、(I) エポキシ樹脂エマルジョンを含む主剤と、(II) 亜鉛末およびタルクを含む顔料分と、(III) アミン硬化剤の組み合わせからなり、

それらを使用直前に混合して塗装する2液1粉型の水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントであって、

該亜鉛末の含有量が、該ペイント中に含まれるエポキシ樹脂エマルジョンとアミン硬化剤(III)の固形分合計量100質量部あたり400～1500質量部の範囲内にあり、

該顔料分中の亜鉛末およびタルクが、亜鉛末/タルクの質量比で95/5～85/15の範囲内にあり、そしてアミン硬化剤(III)が、その成分の一部として環状構造を有するポリアミンを含んでなることを特徴とする防食塗装方法。

【請求項 2】

エポキシ樹脂エマルジョンが、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(i)をポリオキシアリレンに由来する乳化成分の存在下で水性媒体中に乳化分散してなるものである請求項1に記載の防食塗装方法。

10

20

【請求項 3】

ポリオキシアルキレンに由来する乳化成分が、エポキシ樹脂（i）をアニオン性またはノニオン性のポリオキシアルキレン化合物で変性したポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂である請求項 2 に記載の防食塗装方法。

【請求項 4】

環状構造を有するポリアミンが、ポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂を用いてポリオキシアルキレン変性したものである請求項 1 ～ 3 のいずれか1項に記載の防食塗装方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は、水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントを用いて、常温乾燥または強制乾燥のいずれの条件下でも防食性および硬化性に優れた塗膜を形成することができる防食塗装方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

亜鉛の鉄に対する防食効果は古くからよく知られており、亜鉛末を高濃度で含有するジンクリッチペイントが鋼材の防食塗料として広く使用されている。

【0003】

従来から使用されているジンクリッチペイントは、ビヒクルとして使用される基体樹脂の種類により、有機系ジンクリッチペイントと無機系ジンクリッチペイントに大別される。前者の有機系ジンクリッチペイントにおいてはビヒクルとして主にエポキシ樹脂とアミン硬化剤が使用され、また、後者無機系ジンクリッチペイントにおいてはアルキルシリケート樹脂が使用され、いずれも有機溶剤が必須成分として使用されている。

20

【0004】

一般に、有機系ジンクリッチペイントは、無機系ジンクリッチペイントと比較して、防食性は幾分か不足するものの塗装作業性が良好であり、上塗り適用性に優れていることから、橋梁、船舶、プラント等の鋼材の防食用途に使用されており、品質面では市場ニーズを十分満足している。

【0005】

30

近年、環境問題による規制が厳しくなったことに伴い、塗料分野においても、有機溶剤の使用が強く制限されるようになり、有機溶剤をほとんど含まないジンクリッチペイントの開発が要望されている。

【0006】

しかしながら、亜鉛は水と反応しやすい性質を有するため、亜鉛と水を含む組成物を長期間安定に保つことは困難である。

【0007】

上記要望に対し、例えば、特許文献 1 には、亜鉛末、エポキシ樹脂または水酸基含有樹脂のリン酸エステルおよびバインダーを特定割合で含む亜鉛末含有水系組成物が開示されている。該組成物は貯蔵安定性が良好であり、防食性に優れた塗膜を形成することができるが、常温乾燥の条件で形成された塗膜は硬化性および防食性が不十分であるという問題がある。

40

【特許文献 1】特開平 1 1 - 1 2 4 5 2 0 号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

本発明の目的は、水性のエポキシ樹脂ジンクリッチペイントを用い、常温乾燥および強制乾燥いずれの条件下でも硬化性および防食性が共に優れた塗膜を形成することができる防食塗装方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、今回、エポキシ樹脂エマルジョンを含む主剤を、特定量の亜鉛末および特定のアミン硬化剤と組み合わせ、それらをジンクリッチペイントとして使用することによって、強制乾燥条件下のみならず常温乾燥の条件下でも、硬化性が良好で防食性に優れた塗膜を形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

かくして、本発明は、基材面に水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントを塗装し、そしてさらに必要に応じて、形成されるエポキシ樹脂ジンクリッチペイント塗膜上に水性塗料を塗り重ねることを含んでなる防食塗装方法において、該水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントが、(Ⅰ)エポキシ樹脂エマルジョンを含む主剤と、(Ⅱ)亜鉛末を含む顔料分と、(Ⅲ)アミン硬化剤の組み合わせからなり、それらを使用直前に混合して塗装する2液1粉型の水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントであって、該亜鉛末の含有量が、該ペイント中に含まれるエポキシ樹脂エマルジョンとアミン硬化剤(Ⅲ)の固形分合計量100質量部あたり400～1500質量部の範囲内にあり、そしてアミン硬化剤(Ⅲ)が、その成分の一部として環状構造を有するポリアミンを含んでなることを特徴とする防食塗装方法を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントを用いる防食塗装方法によれば、塗装作業性が良好であり、しかも、強制乾燥条件下のみならず常温乾燥の条件でも硬化性および防食性に優れた防食塗膜を形成することができるので、鋼材などの基材面の美観を長期にわたって維持することができる。

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントを用いる防食塗装方法についてさらに詳細に説明する。

【 0 0 1 3 】

本発明の防食塗装方法が適用される基材面としては、防食を必要とするものであれば特に制限されるものではなく、例えば、鋼構造物の構成部材となる鋼管、鋼管矢板、鋼矢板、鋼板等の鋼材面が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

上記鋼材としては、例えば、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系などのステンレス鋼板；チタンまたはチタン合金板；アルミニウム板；溶融亜鉛または亜鉛合金めっき板等の耐食性鋼材；S P A材、S M A材等の耐候性鋼材などが包含される。

【 0 0 1 5 】

本発明の方法で使用される水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイント（以下、「本発明のペイント」ということがある）は、(Ⅰ)エポキシ樹脂エマルジョンを含む主剤と、(Ⅱ)亜鉛末を含む顔料分と、(Ⅲ)アミン硬化剤の組み合わせからなり、それらを使用直前に混合して塗装する2液1粉型のペイントである。

【 0 0 1 6 】

主剤(Ⅰ)：

主剤(Ⅰ)として使用されるエポキシ樹脂エマルジョンは、エポキシ樹脂(i)が水性媒体中に乳化分散してなるものであり、アニオン性、ノニオン性またはカチオン性のいずれのタイプであってもよいが、塗料貯蔵安定性、形成塗膜の防食性、硬化性などの点から、ノニオン性であることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

該エポキシ樹脂(i)は、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する樹脂であり、形成塗膜の常温における仕上がり性、硬化性、防食性などの点から、通常、エポキシ当量が100～10,000、特に150～5,000、さらに特に160～1,000の範囲内にあり、かつ数平均分子量が200～20,000、特に300～10,000、

10

20

30

40

50

さらに特に 3 2 0 ~ 2 , 0 0 0 の範囲内にあるものが好適である。

【 0 0 1 8 】

エポキシ樹脂 (i) としては、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 A D 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；該ビスフェノール型エポキシ樹脂を二塩基酸等で変性したエポキシエステル樹脂；脂環式エポキシ樹脂；ポリグリコール型エポキシ樹脂；エポキシ基含有アクリル樹脂等が挙げられ、形成塗膜の防食性、付着性などの点から、なかでもビスフェノール型エポキシ樹脂、特にビスフェノール A 型エポキシ樹脂が好適である。

【 0 0 1 9 】

エポキシ樹脂エマルジョン (l) としては、塗料貯蔵安定性、形成塗膜の防食性、硬化性などの点から、エポキシ樹脂 (i) をポリオキシアルキレンに由来する乳化成分の存在下に乳化分散したものが適している。

10

【 0 0 2 0 】

上記ポリオキシアルキレンに由来する乳化成分としては、分子中にポリオキシアルキレン単位を有する化合物が包含され、例えば、アニオン性ポリオキシアルキレン化合物、ノニオン性ポリオキシアルキレン化合物などが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

アニオン性ポリオキシアルキレン化合物としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸アンモニウム等のポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

20

【 0 0 2 2 】

一方、ノニオン性ポリオキシアルキレン化合物としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル化合物；ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル等のポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル化合物；ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリオキシアルキレンアルキルエステル化合物；ポリオキシエチレンアルキルアミン等のポリオキシアルキレンアルキルアミン化合物；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタン化合物、ポリオキシエチレングリコールなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

30

【 0 0 2 3 】

また、上記ポリオキシアルキレンに由来する乳化成分としては、形成塗膜の防食性などの点から、エポキシ樹脂 (i) を上記アニオン性またはノニオン性のポリオキシアルキレン化合物で変性したポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂であることが適している。

40

【 0 0 2 4 】

上記ポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂は、分子中にポリオキシアルキレン単位とエポキシ基を有する樹脂であり、例えば、数平均分子量が 4 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 、特に 6 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 の範囲内のポリオキシエチレングリコール (a) と、水酸基とエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (b) と、1 分子中に活性水素を 1 個有する化合物 (c) と、1 分子中に 2 個以上イソシアネート基を有する化合物 (d) との反応により得られる変性エポキシ樹脂が好適である。

【 0 0 2 5 】

50

水酸基とエポキシ基を有するエポキシ樹脂 (b) としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂が挙げられ、特にビスフェノール A 型エポキシ樹脂が適している。

【0026】

1 分子中に活性水素を 1 個有する化合物 (c) は、上記変性エポキシ樹脂中のイソシアネート基のブロッキングのために使用されるものであり、例えば、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の 1 価アルコール；酢酸、プロピオン酸等の 1 価カルボン酸；エチルメルカプタン等の 1 価チオール；ジエチルアミン等の第 2 級アミン；ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン等の 1 個の 2 級アミノ基またはヒドロキシル基と少なくとも 1 個の第 1 級アミノ基を含有するアミン化合物の第 1 級アミノ基をケトン、アルデヒドもしくはカルボン酸と例えば 100 ~ 230 の温度で加熱反応させることによりアルジミン、ケチミン、オキサゾリンもしくはイミダゾリンに変性した化合物；メチルエチルケトキシムのようなオキシム；フェノール、ノニルフェノール等のフェノール類等が挙げられる。

10

【0027】

これらの活性水素基含有化合物 (c) は、一般に 30 ~ 2,000、好ましくは 30 ~ 200 の範囲内の分子量を有することが望ましい。

【0028】

1 分子中に少なくとも 2 個イソシアネート基を有する化合物 (d) としては、それ自体既知の脂肪族系、脂環族系または芳香族系のポリイソシアネート化合物を使用することができ、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等およびこれらのポリイソシアネート化合物のビウレット化物やイソシアヌレート化物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

20

【0029】

上記ポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂は、それ自体既知の方法に従い、例えば、上記 (a) ~ (d) の各成分を混合し、実質的に未反応のイソシアネート基が存在しなくなるまで反応させることにより製造することができる。

30

【0030】

上記変性エポキシ樹脂を分散安定樹脂として用いて、エポキシ樹脂 (i) を水性媒体中に乳化分散する際のその使用割合は、エポキシ樹脂 (i) / 変性エポキシ樹脂の質量固形分比で 50 / 50 ~ 80 / 20、好ましくは 60 / 40 ~ 75 / 25 の範囲内が適当であり、エポキシ樹脂 (i) および変性エポキシ樹脂に水を加えて混合攪拌することにより、エポキシ樹脂エマルジョンを得ることができる。

【0031】

主剤 (I) は、上記エポキシ樹脂エマルジョンの他に、必要に応じて、エポキシエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂等の改質用樹脂；分散剤、消泡剤、防腐剤、フラッシュラスト抑制剤、増粘剤、造膜助剤等の通常の塗料用添加剤を含むことができる。

40

【0032】

顔料分 (II)：

本発明のペイントにおいて使用される顔料分 (II) は亜鉛末を含有する。その結果、亜鉛末を塗膜中に含ませることができ、その結果、塗膜から基材面に亜鉛が溶出して犠牲陽極作用を発揮し、防食性を向上させることができる。

【0033】

顔料分 (II) の少なくとも一部を構成する亜鉛末としては、ジンクリッチペイントにおいて通常使用されているものが同様に使用可能である。ペイント中での分散性や仕上がりの防食性などの点から、中でも、平均粒径が 10 μ 以下のものが好適である。

【0034】

50

本発明のペイントに使用される顔料分(II)は、亜鉛末に加えて、体質顔料を含むことが形成塗膜の耐水性などの点から好ましい。体質顔料としては、それ自体既知のものを使用することができ、例えば、シリカ、バリタ粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、ホワイトカーボン、珪藻土、タルク、炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、グロスホワイト、タンカルなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは2種以上組み合わせて使用することができる。本発明のペイントにおいて、上記体質顔料としてタルクを使用すると、形成塗膜の耐水性を向上させることができ好適である。特に、板状で、アスペクト比が5～20の範囲内にあるものが好ましい。ここで、アスペクト比は、顔料の平均粒径を厚さで割った値であり、その値が大きい程、顔料が扁平であることを意味する。

10

【0035】

顔料分(II)が体質顔料を含む場合における亜鉛末および体質顔料の配合割合は、亜鉛末/体質顔料質量比で、通常100/0～80/20、特に95/5～85/15の範囲内にあることが耐水性と防食性を両立させる上で好ましい。

【0036】

顔料分(II)には、さらに必要に応じて、防錆顔料および/または着色顔料を配合することができる。上記防錆顔料としては、例えば、リン化鉄、MIO、シアナミド鉛、ジクロロメート、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、メタホウ酸バリウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム等が挙げられ、また、上記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、ベンガラ、シアニン系着色顔料、カーボンブラック、ジルコン粉末等が挙げられる。

20

【0037】

本発明のペイントにおける顔料分(II)の配合割合は、該ペイント中に含まれるエポキシ樹脂エマルジョンとアミン硬化剤(III)の固形分合計量100質量部あたりの亜鉛末の含有量が400～1500質量部、特に700～1200質量部、さらに特に700～1000質量部の範囲内となるように調整することが望ましい。

【0038】

本発明のペイント中に含まれるエポキシ樹脂エマルジョンとアミン硬化剤(III)の固形分合計量100質量部あたりの亜鉛末含有量が400質量部未満では亜鉛の犠牲防食作用が不十分であり、一方、1500質量部を超えると塗膜物性、特に付着性が低下する可能性が高くなる。

30

【0039】

アミン硬化剤(III)：

本発明のペイントにおいては、アミン硬化剤(III)として、その成分の一部として環状構造を有するポリアミンを含んでなるものを使用する。

【0040】

アミン硬化剤(III)が環状構造を有するポリアミンを含むことによって、形成塗膜の常温における硬化性と防食性、さらに耐衝撃性が優れるという顕著な効果を発揮する。

【0041】

環状構造を有するポリアミンを使用することによって上記の如き効果が得られる理由は定かではないが、塗膜形成段階において、アミノ基近傍に存在する環状構造によって亜鉛-アミン錯体の形成が抑制され、ポリアミン中に含まれるアミノ基が主剤(I)中に含まれるエポキシ基と効率的に反応することができ、その結果、架橋塗膜の形成と亜鉛による犠牲防食作用とを両立させることができると推察される。

40

【0042】

このような目的で使用される環状構造(例えば、シクロアルキル環、ベンゼン環、複素環など)を有するポリアミンとしては、例えば、N-アミノエチルピペラジン等のピペラジン類、1,3-ビスアミノエチルシクロヘキサン(1,3-BAC)、イソホロンジアミン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ジ(アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ジ-(アミノシクロヘキシル)プロパ

50

ン、2,4-ジアミノ-シクロヘキサンN,N'-ジエチル-1,4-ジアミノシクロヘキサン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノシクロヘキシルメタン等の脂環族ポリアミン；メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン等を挙げることができる。

【0043】

環状構造を有するポリアミンには、上記の如きポリアミンをそれ自体既知の方法によりアミド化、マンニヒ化もしくはエポキシアダクト化することにより得られる変性ポリアミン類も包含される。さらに、かかるポリアミン類または変性ポリアミン類をアクリロニトリルと反応させることにより得られるシアノエチル化ポリアミンを使用することもできる。

10

【0044】

アミン硬化剤(III)は、本発明のペイントの性能を損なわない範囲で、上記環状構造を有するポリアミン以外のポリアミンを含んでいても差し支えないが、その場合のアミン硬化剤(III)中の上記環状構造を有するポリアミンの含有量は、アミン硬化剤(III)の合計固形分を基準にして、一般に少なくとも10質量%、特に少なくとも20質量%、さらに特に少なくとも30質量%であることが好適である。

【0045】

アミン硬化剤(III)は、水溶性または水分散性であることが望ましく、したがって、上記ポリアミンは、例えば、ポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂などを用いてポリオキシアルキレン変性したものであることが望ましい。

20

【0046】

上記ポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基とポリオキシアルキレン単位を有する化合物であれば特に制限はなく、例えば、数平均分子量が400~20,000の範囲内にあるポリオキシエチレングリコール(a)と、水酸基およびエポキシ基を有する樹脂(b)と、ラクトン類(e)とを反応させることにより得られるものを使用することができる。

【0047】

数平均分子量が400~20,000のポリオキシエチレングリコール(a)ならびに水酸基およびエポキシ基を有する樹脂(b)としては主剤(I)の項で述べたものが同様に使用可能である。

30

【0048】

上記ラクトン類(e)としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

【0049】

上記(a)、(b)および(e)の3成分は、一括して反応させてもよく或いは3成分を任意の順序で逐次反応させてもよい。反応は必要に応じて触媒として BF_3 -アミン錯塩の存在下で行うこともできる。該 BF_3 -アミン錯塩としては、例えば、 BF_3 -ベンジルアミン、 BF_3 -モノエチルアミン、 BF_3 -トリエチルアミン、 BF_3 -プロピルアミン、 BF_3 -アニリン、 BF_3 -ジメチルアニリン等が挙げられる。

【0050】

上記ポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂を用いるポリアミンの変性は、エポキシ基に対し、アミノ基が過剰となるような割合で行うことができ、また、得られるポリオキシアルキレン変性ポリアミンにさらにアクリロニトリルを反応させることによってシアノエチル変性してもよい。ポリアミンを変性するためのポリオキシアルキレン変性エポキシ樹脂は、主剤(I)の項で述べたものを使用することができる。

40

【0051】

アミン硬化剤(III)には必要に応じて水を配合してもよい。その際の水の量は、アミン硬化剤の粘度、ペイントの調合のし易さ、塗装作業などの観点から、ポリアミン/水質量比で、通常10/90~100/0、好ましくは30/70~70/30の範囲内が適当である。

50

【0052】

本発明のペイントにおけるアミン硬化剤(III)の配合割合は、塗膜の硬化性、耐水性などの観点から、主剤(I)中に含まれるエポキシ樹脂エマルジョン中のエポキシ基1当量に対してアミン系硬化剤の活性水素が通常0.5~5当量、特に0.6~3当量、さらに特に0.6~1.2当量の範囲内となるような割合で用いるのが望ましい。

【0053】

本発明の水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントは2液1粉型であり、使用直前に主剤(I)、顔料分(II)およびアミン硬化剤(III)を混合することによって容易に調製することができる。

【0054】

防食塗装方法：

本発明の水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントは、乾燥膜厚で通常20~200 μ m、好ましくは40~150 μ mの範囲内となるようにして前記の基材面に塗装することができる。その塗装は、それ自体既知の塗装手段、例えば、エアスプレー、エアレススプレー、刷毛塗り、ローラー塗り等で行なうことができる。

【0055】

本発明の水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントは、塗装作業性や上塗り適性などに優れているので、該ジンクリッチペイントを塗装した後、下塗り塗料、中塗り塗料および/または上塗り塗料を塗り重ねることができる。特に、本発明の水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイント塗膜層上に水性塗料を塗り重ねることにより、オール水性塗装システムとすることができ、環境に対して配慮しつつ基材面の美観を長期にわたって維持することができる。塗り重ねの可能な水性塗料として、水性エポキシ樹脂塗料、水性ウレタン樹脂塗料、水性アクリル樹脂塗料、水性アクリルシリコン樹脂塗料、水性フッ素樹脂塗料等のそれ自体既知の水性下塗り塗料、水性中塗り塗料または水性上塗り塗料を使用することができ、これらは基材面の種類や塗装環境などに応じてそれぞれ単独でもしくは2種以上の塗料を適宜組み合わせ使用することができる。

【実施例】

【0056】

以下、実施例、比較例を掲げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、下記例中の「部」および「%」はそれぞれ「質量部」および「質量%」を意味する。

【0057】

エポキシ樹脂水分散物の製造

製造例1

温度計、攪拌機および冷却管を備えたガラス製3つ口フラスコに、数平均分子量6000のポリエチレングリコール600g、プロピレングリコールモノメチルエーテル13.5gおよび「JER-828」(商品名、ジャパンエポキシレジン社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190)380gを加え、100で攪拌混合し均一になった後、トリレンジイソシアネート52.2gを加え、2時間反応させた後、120に昇温し、さらに4時間反応させた。そして、イソシアネート価が0.5以下になったことを確認し、プロピレングリコールモノメチルエーテル117gを加えて希釈して分散安定樹脂とした。この分散安定樹脂固形分35部に対して「JER-828」(商品名、ジャパンエポキシレジン社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190)65部を加え、攪拌機で攪拌しながら水を100部加え、エポキシ樹脂水分散物(I-1)を得た。

【0058】

製造例2

製造例1において、プロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりにメチルエチルケトキシム13.1gを用いた以外は製造例1と同様にして反応を行い、エポキシ樹脂水分散物(I-2)を得た。

【 0 0 5 9 】

自己乳化型アミン硬化剤の製造

製造例 3

温度計、攪拌機および冷却管を備えたガラス製 3 つ口フラスコに、メタキシリレンジアミン 1 4 0 g、エポキシ基含有化合物（注） 2 1 0 g および「J E R - 8 2 8」（商品名、ジャパンエポキシレジン製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ等量 1 9 0）1 0 g を加え、9 0℃、2 時間反応させ、水 9 0 g 加えて活性水素当量 1 2 0 の自己乳化型アミン硬化剤（II - 1）を得た。

【 0 0 6 0 】

（注）エポキシ基含有化合物： 温度計、攪拌機および冷却管を備えたガラス製 3 つ口フラスコに、分子量 2 0 0 0 のポリエチレングリコール 2 0 0 0 g、ε - カプロラクトン 2 2 8 g および「J E R - 8 2 8」（商品名、ジャパンエポキシレジン製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 1 9 0）1 9 0 0 g を加え 8 0℃、2 時間反応させた後、3 フッ化ホウ素モノエチルアミン錯塩 6 . 7 g を加え、1 4 0℃、4 時間反応させることにより得た。生成物のエポキシ当量は 4 8 0 であった。

10

【 0 0 6 1 】

製造例 4

製造例 3 において、メタキシリレンジアミンの代わりにイソホロンジアミン 1 4 0 g を用いる以外は製造例 3 と同様にして、活性水素当量 1 2 5 の自己乳化型アミン硬化剤（II - 2）を得た。

20

【 0 0 6 2 】

製造例 5

製造例 3 において、メタキシリレンジアミンの代わりに 1 , 3 - ビスアミノエチルシクロヘキサン 1 4 0 g を用いる以外は製造例 3 と同様にして、活性水素当量 1 2 5 の自己乳化型アミン硬化剤（II - 3）を得た。

【 0 0 6 3 】

水性エポキシ樹脂ジンクリッチペイントの塗装

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3

新しい黒皮鋼板をサンドブラスト処理にて I S O S a 2 . 5 まで処理したサンドブラスト鋼板を基材面とし、下記表 1 に示す組み合わせでエポキシ樹脂水分散物、アミン硬化剤および粉成分（単位：質量部）を混合して得た組成物（A - 1）~（A - 1 0）を、乾燥膜厚が 6 0 ~ 8 0 μ m になるようにエアースプレーで塗布し、2 3℃、5 0 % 相対湿度の条件で 7 日間乾燥し、試験塗板を得、下記の評価試験に供した。その結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 6 4 】

【表 1】

表1

			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
組成物No.			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
配合	エポキシ樹脂 水分散物	I-1	11.3	11.3	11.3		11.6	15.2	13.8
		I-2				11.3			
	アミン硬化 剤	Ⅱ-1	2.7			2.7	2.1	3.6	3.3
		Ⅱ-2		2.7					
		Ⅱ-3			2.7				
		ジエチレントリアミン					0.2		
	粉成分	亜鉛末（注1）	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	75.8	69.1
		タルク（注2）	0	0	0	0	0	5.5	13.8
計			100	100	100	100	100	100	100
塗膜性能		（＊1）防食性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
		（＊2）硬化性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		（＊3）耐衝撃性	50	50	50	50	50	50	50

10

			比較例		
			1	2	3
組成物No.			A-8	A-9	A-10
配合	エポキシ樹脂水分散物	I-1	14	26.7	8.1
		II-1		6.4	1.9
	アミン硬化剤	ジエチレントリアミン	0.7		
		亜鉛末	85.3	66.7	89.9
	粉成分	タルク	0	0	0
		計	100	100	100
塗膜性能		(* 1) 防食性	×	×	◎
		(* 2) 硬化性	×	◎	○
		(* 3) 耐衝撃性	10	50	30

20

【0065】

30

(注1) 亜鉛末：平均粒子径 4 μm

(注2) タルク：アスペクト比 10

(*1) 防食性： JIS Z 2371 塩水噴霧試験に準じて、塩水噴霧に1000時間曝した後の試験塗板に生じたサビ、フクレの発生程度を下記の基準で評価した。

：サビ、フクレなどの異常が無い、

○：サビ、フクレが少し発生、

×

×：サビ、フクレが著しく発生。

(*2) 硬化性： 試験塗板から塗膜を一定量はがし取り、このものをテトラヒドロフラン溶剤に浸漬して、20、24時間放置後、(浸漬後の塗膜の質量/浸漬前の塗膜の質量)×100の計算式を用いてゲル分率を求め、下記の基準で表示する。

40

：ゲル分率70%以上、

○：ゲル分率50%以上で且つ70%未満、

×

×：ゲル分率50%未満。

(*3) 耐衝撃性： 得られた試験塗板について、JIS K-5600-5-3の6(2006)デュポン式耐衝撃性試験に準じて、落錘質量500g、撃心の先端直径1/2インチの条件で試験を行い、塗膜に損傷を生じない最大落錘高さ(cm)を表示する。なお、50cmを最大値とする。

【0066】

オール水性塗装システム仕様

実施例8～14および比較例4～6

50

新しい黒皮鋼板をサンドブラスト処理にてISO Sa 2.5まで処理したサンドブラスト鋼板を基材面とし、表1に記載の組成物(A-1)～(A-11)を乾燥膜厚が60～80μmになるようにエアースプレーで塗布し、23、50%相対湿度の条件で1日間乾燥した後、その塗面上に、水性エポキシ樹脂下塗塗料(アクアエポテクト下塗、関西ペイント社製、商品名)を乾燥膜厚が60μmになるようにエアースプレーで塗装し、23、50%相対湿度の条件で1日間乾燥した後、その塗面上に、水性エポキシ樹脂中塗塗料(アクアエポテクト中塗、関西ペイント社製、商品名)を乾燥膜厚が30μmになるようにエアースプレーで塗装し、23、50%相対湿度の条件で1日間乾燥した後、さらにその塗面上に、水性ポリウレタン樹脂塗料(アクアエポテクト上塗、関西ペイント社製、商品名)を乾燥膜厚が30μmになるようにエアースプレーで塗装し、23、50%相対湿度の条件で7日間乾燥し、オール水性塗装システム用の試験塗板を作製した。

10

【0067】

上記試験塗板について、防食性試験および付着性試験に供した。その結果を下記表2に示す。

【0068】

【表2】

表2

オール水性塗装システム		実施例							比較例		
		8	9	10	11	12	13	14	4	5	6
組成物No.		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
塗膜性能	(*4)防食性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	○
	(*5)付着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×

20

【0069】

(*4)防食性： JIS Z 2371塩水噴霧試験に準じて、塩水噴霧に2000時間曝した後の試験塗板に生じたサビ、フクレの発生程度について下記の基準で評価した。

：サビ、フクレなどの異常が無い、

○：サビ、フクレが少し発生、

×：サビ、フクレが著しく発生。

(*5)付着性： 試験塗板を20の水中に7日間浸漬した後引上げ、JIS K 5600-5.6(2006)クロスカット法に準じて3mm×3mmの升目を25個作成し、その表面に粘着テープを貼付し、急激に剥した後の塗面の残った碁盤目塗膜の個数を記録し、下記の基準で表示する。

30

： 25個、

○： 20～24個、

×： 19個以下。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 163/00 (2006.01) C 0 9 D 7/12
C 2 3 F 11/00 (2006.01) C 0 9 D 163/00
C 2 3 F 11/00 F

(72)発明者 山下 秀人
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
(72)発明者 浜村 寿弘
東京都大田区南六郷3丁目12番1号 関西ペイント株式会社内
(72)発明者 後藤 宏明
東京都大田区南六郷3丁目12番1号 関西ペイント株式会社内
(72)発明者 守屋 進
茨城県つくば市南原1番地6 独立行政法人土木研究所内

合議体

審判長 千葉 成就
審判官 栗林 敏彦
審判官 渡邊 真

(56)参考文献 特開昭52-054724(JP,A)
特開平07-258597(JP,A)
特開昭63-017976(JP,A)
特公平05-052870(JP,B2)
特開平09-176292(JP,A)
特開昭53-073223(JP,A)
特開2001-131476(JP,A)
東京都VOC対策ガイド[屋外塗装編]、日本、東京都環境局環境改善部有害化学物質対策課、平成18年4月

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 , 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0