

明 細 書

発明の名称：

水性塗料組成物ならびに該水性塗料組成物を用いた塗膜形成方法および複層塗膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、水性塗料組成物ならびに該水性塗料組成物を用いた塗膜形成方法および複層塗膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 防食塗料として、アルキド樹脂を主成分とした一液型の溶剤型塗料が一般的に用いられている。一方で、環境面を配慮して水性の防食塗料が望まれている。例えば、水性防食塗料に適したメインバインダーとして、エポキシエステルディスパージョン樹脂が提案されている（非特許文献1参照）。エポキシエステルディスパージョン樹脂は、水溶性アルキド樹脂およびアクリルエマルション樹脂よりも、耐塩水噴霧性、耐湿性、耐水性などに優れていることが報告されている。

[0003] しかし、上記アルキド樹脂は硬化時にホルムアルデヒドが発生するという問題を有する。また、上記エポキシエステルディスパージョン樹脂の防食性は充分ではないという問題を有する。そこで、さらに優れた性能を有する防食塗料が求められている。

[0004] 上記防食塗料により形成される塗膜は、それ単体でももちろん使用可能であるが、さらに別の塗膜を（例えば、防食塗料により形成される塗膜の上に）形成して複層化することによって、更なる塗膜性能向上を図ることができる。ところが、各塗膜間（層間）の密着性が低いと、十分な性能を発揮できないという問題がある。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：「環境にやさしい技術の紹介 環境対応形全水系重防食塗装シ

ステム」，防錆管理，46，No. 1，2002，p. 36-39

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は上記従来課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、防食性に優れた水性塗料組成物を提供することにある。また、優れた防食性を有し、層間密着性に優れた塗膜の形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の水性塗料組成物は、分子量が2000以上のビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂をアミン化合物で変性して得られたアミン変性エポキシ樹脂（A）と、沸点200℃以上で非水溶性である可塑剤（C）とを含む。

好ましい実施形態においては、上記可塑剤（C）の含有量が、上記アミン変性エポキシ樹脂（A）との合計量100質量部に対して、10～30質量部である。

好ましい実施形態においては、上記アミン変性エポキシ樹脂（A）のアミノ基が酸化合物（B）により中和されている。

好ましい実施形態においては、上記アミン変性エポキシ樹脂（A）の中和率が10～80％である。

好ましい実施形態においては、上記アミン変性エポキシ樹脂（A）の変性量が1～10質量％である。

好ましい実施形態においては、上記可塑剤（C）の水溶解度が、100質量部の水に対して10質量部以下である。

本発明の別の局面によれば、塗膜形成方法が提供される。この塗膜形成方法は、基材に、上記水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する。

本発明のさらに別の局面によれば、複層塗膜形成方法が提供される。この複層塗膜形成方法は、基材に、上記水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成後、該塗膜上に上塗り層を形成する。

好ましい実施形態においては、上記水性塗料組成物による塗膜形成後、上記上塗り層形成前に、中塗り層を形成することを含む。

好ましい実施形態においては、上記水性塗料組成物による塗膜形成前に、上記基材に、下塗り層を形成することを含む。

発明の効果

[0008] 本発明の水性塗料組成物によれば、得られる塗膜は剛直なビスフェノール骨格を多く含み、防食性に優れる。元来、ビスフェノール骨格からなるエポキシ樹脂は、分子量に比例して、高い剛直性を有している。剛直性が高いほど防食性は向上するが、ガラス転移点が高くなるため、塗膜の形成が困難になる。本発明によれば、このように、そのままでは塗膜にならない硬い成分と、特定の要件を満たす可塑剤とを組み合わせることにより、優れた防食性を達成する水性塗料組成物を得ることができる。

[0009] 具体的には、本発明の水性塗料組成物により形成される塗膜は、剛直なビスフェノール骨格を多く含むアミン変性エポキシ樹脂が可塑剤を含んだ形で膜化した構造であると推定される。水性塗料組成物に含まれる可塑剤の一部は、造膜（塗装）時および乾燥時に揮発するものの、大部分はアミン変性エポキシ樹脂中に含まれた状態で塗膜を形成していると考えられる。可塑剤は、水溶解度が低く、沸点が高いため、塗膜外に揮発することが極力抑えられている。このことが、より優れた防食性に寄与していると考えられる。また、本発明の水性塗料組成物により形成される塗膜は、他層との密着性に優れている。このため、本発明により形成される複層塗膜は、複層化に基づくさらなる防食性の向上だけでなく、上塗り層が有する機能と防食性とを併せ持つ特性を有することができる。

[0010] 本発明の水性塗料組成物は、水性であることから環境面に優れる。また、酸化重合を利用しないので、ホルムアルデヒドを発生する等の不具合も発生しない。さらに、塗膜形成において硬化剤を用いる必要がないので、一液型として使用することができ、硬化反応性に基づいた貯蔵安定性や作業性の問題が発生しない。このように、分子量の高いエポキシ樹脂そのものを塗膜形

[0014] エポキシ樹脂（変性前）の分子量は、2000以上であり、より好ましくは2000～8500、さらに好ましくは3000～8000である。分子

量が2000未満であると、防食性が低下するおそれがある。分子量が8500を超えると、得られるアミン変性エポキシ樹脂（A）の水への分散または溶解が困難となり、相分離を起こすおそれがある。ここで、「分子量」とは、上記構造式を有しているものとして、エポキシ当量×2で算出される値をいう。

[0015] エポキシ樹脂としては、市販品をそのまま用いてもよいし、上述のとおり、ビスフェノールAとビスフェノールAのジグリシジルエーテルと縮合させて合成したものを用いてもよい。合成方法としては、任意の適切な方法が採用される。具体例として、ビスフェノールAに対してビスフェノールAのジグリシジルエーテルを過剰に配合し、メチルイソブチルケトン等の有機溶剤中で、ジメチルベンジルアミン等の有機塩基を触媒として加熱することにより合成する方法が挙げられる。好ましくは、エポキシ当量を測定することにより反応追跡を行い、目的とする値になった時点で反応を終了させる。アミン化合物による変性がメチルイソブチルケトン等の有機溶剤中で行われること、固形エポキシ樹脂を有機溶剤に溶解させるのに手間がかかること等を考慮すると、エポキシ樹脂を合成することが好ましい。なお、水性塗料組成物は、アミン変性エポキシ樹脂（A）の合成の際に用いられる有機溶剤を含み得るが、実質的に含まないことが好ましい。

[0016] 変性は、代表的には、原料となるエポキシ樹脂のエポキシ基に対して、活性水素を有するアミン化合物を開環付加させることにより行われる。好ましくは、実質的に全部のエポキシ基を変性させる。具体的には、エポキシ基の変性率は、好ましくは90%以上である。

[0017] アミン変性エポキシ樹脂（A）の変性量は、好ましくは1～10質量%であり、より好ましくは3～8質量%である。変性量が1質量%未満であると、アミン変性エポキシ樹脂（A）の水への分散または溶解が困難となり、相分離を起こすおそれがある。変性量が10質量%を超えると、防食性や密着性が低下するおそれがある。また、塗膜を得るための乾燥時間が長くなり過ぎるおそれがある。ここで、「変性量」とは、アミン化合物の量／（エポキ

シ樹脂の量＋アミン化合物の量）で求められる。なお、アミン化合物として後述のジケチミン化物を用いる場合、「アミン化合物の量」は、加水分解後に樹脂中に生成するアミン化合物の量を指す。

[0018] アミン化合物としては、例えば、ブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミンのケチミン化物、ジエチレントリアミンのジケチミン化物等が挙げられる。これらは、単独で、または、2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、好ましくは、ケチミン化物である。ケチミン化物を用いることにより、後述の中和の際に、第1級アミノ基が発現し得、密着性等の塗膜物性が向上する。

[0019] アミン化合物による変性（開環付加）方法としては、任意の適切な方法が採用される。例えば、有機溶剤に原料となるエポキシ樹脂を溶解させて、エポキシ樹脂が有するエポキシ基のほぼ当量のアミン化合物を添加し、その後、必要に応じて、加熱する方法が挙げられる。

[0020] アミン変性エポキシ樹脂（A）は、好ましくは、そのアミノ基が酸化合物（B）により中和されている。良好に、アミン変性エポキシ樹脂（A）を水に分散または溶解させることができるからである。

[0021] 酸化合物（B）としては、例えば、塩酸、硝酸、リン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸等のカルボン酸化合物、スルファミン酸等の有機酸が挙げられる。これらは、単独で、または、2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、好ましくは有機酸であり、特に好ましくはカルボン酸化合物である。得られる水性塗料組成物の防食性（特に、常温で乾燥する場合）が、より優れ得るからである。カルボン酸化合物の中でも、揮発性を考慮すると、酢酸が好ましい。

[0022] 中和率（アミン変性エポキシ樹脂（A）が有するアミノ基の当量に対する酸当量）は、好ましくは10～80%、さらに好ましくは15～80%である。中和率が10%未満であると、アミン変性エポキシ樹脂（A）の水への

分散または溶解が困難となり、相分離を起こすおそれがある。中和率が80%を超えると、耐水性が低下するおそれがある。

[0023] アミン変性エポキシ樹脂（A）が水に分散または溶解するかは、アミン変性エポキシ樹脂（A）の分子量およびアミノ基の量、変性に用いるアミン化合物の種類、用いる酸化合物（B）の種類、酸化合物（B）の配合量（中和率）等を調整することにより決定され得る。好ましくは、アミン変性エポキシ樹脂（A）は、水分散体とされる。アミン変性エポキシ樹脂（A）が水分散体であることにより、防食性により優れ得る。

[0024] 上述のとおり、本発明の水性塗料組成物は可塑剤（C）を含む。可塑剤（C）を用いることにより、エポキシ樹脂の剛直性（防食性）を犠牲にすることなく、防食塗料として十分な性能を有する水性塗料組成物を得ることができる。可塑剤（C）は、上記アミン変性エポキシ樹脂（A）と質量比1：1で混合した際に、アミン変性エポキシ樹脂（A）を溶解し得る。可塑剤（C）の溶解性が充分でないと、相分離等の不具合が発生して、良好に水性塗料組成物が得られないおそれがある。

[0025] 可塑剤（C）は、非水溶性である。可塑剤（C）が非水溶性であることにより、優れた防食性を得ることができる。ここで、「非水溶性」とは、水と自由に混和しない状態をいい、実質的に水に溶けない状態をいう。具体的には、その水溶解度が、100質量部の水に対して10質量部以下であることが好ましい。水溶解度が水100質量部に対して10質量部を超えると、防食性が低下するおそれがある。

[0026] 可塑剤（C）は、室温（25℃）において液状であり、その粘度は、好ましくは1000mPa・s以下、さらに好ましくは500mPa・s以下である。

[0027] 可塑剤（C）の沸点は、好ましくは200℃以上である。可塑剤（C）の沸点が200℃未満であると、防食性が低下するおそれがある。

[0028] 可塑剤（C）の具体例としては、ジエチレングリコールジブチルエーテル（ジブチルジグリコール、DBDG）、エチレングリコールモノフェニルエ

ーテル（フェニルグリコール、PhG）、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル（フェニルジグリコール、PhDG）、エチレングリコールモノベンジルエーテル（ベンジルグリコール、BzG）、プロピレングリコールモノフェニルエーテル（フェニルプロピレングリコール、PhFG）、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル（プロピルプロピレンジグリコール、PFDG）、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（DPnB、ブチルプロピレンジグリコール、BFDG）、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル（TPnB）、ポリプロピレングリコール#1000等のグリコールエーテル系化合物；DBE（二塩基酸エステル）、ジブチルフタレート（DBP）、ジ-2-エチルヘキシルフタレート（DOP）、ジイソノニルフタレート（DINP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）、ジヘプチルフタレート（DHP）、ジ-n-オクチルフタレート（N-DOP）、ブチルベンジルフタレート（BBP）、エチルフタリルエチルグリコレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート（DOA）、ジブチルジグリコールアジペート（BXA）等のカルボン酸エステル系化合物が挙げられる。また、市販品として、ソルベッソ200（エクソン化学社製）が用いられる。これらは、単独で、または、2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、長期安定性を考慮すると、分子中にエステル結合を有しない化合物が好ましく用いられる。また、臭気を考慮すると、グリコールエーテル系化合物が好ましく用いられる。

[0029] 可塑剤（C）の含有量は、アミン変性エポキシ樹脂（A）との合計量（（A）+（C））100質量部に対して、好ましくは10～30質量部、さらに好ましくは15～30質量部である。10質量部未満であると、塗膜にクラックが入るおそれがある。30質量部を超えると、塗膜を得るための乾燥時間が長くなり過ぎるおそれがある。また、水性塗料組成物における可塑剤（C）の含有量は、揮発性有機化合物（VOC）の使用をできるだけ少なくする観点から、好ましくは10質量%以下である。

[0030] 本発明の水性塗料組成物は、好ましくは、水を主成分とした水性媒体を含

む。水性媒体は、水に溶解する有機溶剤を含み得る。当該有機溶剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。VOCの使用をできるだけ少なくする観点から、有機溶剤の量はできるだけ少ないことが好ましい。

[0031] 水性塗料組成物における、アミン変性エポキシ樹脂（A）の含有量と可塑剤（C）の含有量との合計は、好ましくは15～40質量%である。15質量%未満であると、適切な塗膜が得られないおそれがある。40質量%を超えると、塗料の安定性が低下するおそれがある。

[0032] 本発明の水性塗料組成物は、顔料を含み得る。顔料の具体例としては、酸化チタン、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アゾレッド、キナクリドンレッド、ベンズイミダゾロンイエロ等の着色顔料；炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、クレー、タルク等の体質顔料；防錆顔料等が挙げられる。水性塗料組成物における顔料の濃度は、好ましくは10～50質量%である。

[0033] 本発明の水性塗料組成物は、添加剤を含み得る。添加剤の具体例としては、分散剤、粘性調整剤、硬化触媒、表面調整剤、消泡剤、可塑剤、造膜助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、硬化剤等が挙げられる。なお、本発明の水性塗料組成物において硬化剤は必要ないが、塗膜にさらに高いレベルの特性が必要な場合など、適宜、用いることができる。硬化剤としては、例えば、イソシアネート化合物およびメラミン化合物の他に、アミン変性エポキシ樹脂（A）が1級または2級のアミノ基を有する場合、（メタ）アクリロイル基を複数個有する化合物、エポキシ基を複数個有する化合物が使用できる。

[0034] 本発明の水性塗料組成物は、好ましくは、上記アミン変性エポキシ樹脂（A）と可塑剤（C）と水性媒体とを混合することにより得られる。酸化合物（B）を用いる場合、酸化合物（B）は、任意の適切なタイミングで添加される。好ましくは、エポキシ樹脂をアミン化合物で変性して得られたアミン

変性エポキシ樹脂（A）と可塑剤（C）とを混合した後に、酸化合物（B）を添加する。一つの実施形態においては、アミン変性エポキシ樹脂（A）有機溶剤溶液に可塑剤（C）を加え、さらに酸化合物（B）を添加して混合物を調製する。その後、得られた混合物を水性媒体に滴下して、もしくは、得られた混合物に水性媒体を加えて分散または溶解させ、有機溶剤を留去することにより水性塗料組成物を製造する。アミン変性エポキシ樹脂（A）は有機溶剤溶液として得られ得るので、本実施形態のように、最終的には、有機溶剤を留去しておくことが好ましい。

[0035] 上記可塑剤（C）を、アミン変性エポキシ樹脂（A）を製造する際の有機溶剤として用いて、水性塗料組成物に配合することもできる。可塑剤（C）を有機溶剤として用いることにより、全体の有機溶剤の使用量を抑制することができる。水性塗料組成物の製造において、上記その他の成分は、任意の適切なタイミングで添加され得る。

[0036] B. （複層）塗膜形成方法

本発明の水性塗料組成物は、任意の適切な基材に塗装され得る。基材としては、例えば、金属、木材、プラスチック、ゴム、石材、スレート、コンクリート、モルタル、繊維、紙、ガラス、磁器、陶器、フィルム、およびこれらの複合体等が挙げられる。また、例えば、基材がスレート、コンクリート等の無機系基材の場合、予めその表面にシーラーが塗布されていてもよい。特性を考慮すると、好ましくは、金属に適用される。金属としては、例えば、鉄、銅、錫、亜鉛、アルミニウム、ステンレス等が挙げられる。

[0037] 金属を表面（外面および内面）に有する被塗装物としては、例えば、船舶、車両（例えば、鉄道車両、大型車両）、航空機、橋梁、海上構築物、プラント、タンク（例えば、石油タンク）、パイプ、鋼管、鋳鉄管等が挙げられる。上記以外にも、上記水性塗料組成物は、建築物、土木構築物にも適用可能である。

[0038] 塗装方法は、代表的には、上記水性塗料組成物を被塗装物（基材）に塗布し、乾燥する方法が挙げられる。例えば、電着等の工程を必要とせず、簡便

に塗装を行うことができる。塗布方法としては、被塗装物（基材）の種類等に応じて、任意の適切な方法が採用され得る。例えば、刷毛、ローラー、エアスプレー、エアレススプレー、コテ等による塗布や浸漬等が挙げられる。

[0039] 水性塗料組成物の塗布量は、用途等に応じて、任意の適切な塗布量に設定され得る。好ましくは、 $10 \sim 400 \text{ g/m}^2$ である。

[0040] 乾燥方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。好ましくは、自然乾燥または加熱乾燥である。自然乾燥の場合、乾燥時間は、好ましくは2時間以上、さらに好ましくは24時間以上である。

[0041] 水性塗料組成物を塗装して形成される塗膜の厚みは、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ である。厚みが $100 \mu\text{m}$ より厚い場合、塗装時にタレ発生などの不具合が生じるおそれがある。

[0042] 上記水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する前および／または後に、別の塗膜（層）を形成することができる。一つの実施形態においては、上記水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成した後、当該塗膜上に上塗り塗料を塗装して上塗り層を形成する。上塗り層を形成することにより、外観および防食性がさらに向上する。

[0043] 上塗り塗料としては、任意の適切な塗料が採用され得る。例えば、エポキシ／アミン系塗料、2液型ウレタン硬化系塗料、1液型ウレタン硬化系塗料、カルボジイミド硬化系塗料、アルキド樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、アクリルシリコン樹脂系塗料等が挙げられる。上塗り塗料は、溶剤型であってもよく、水性であってもよい。好ましくは、水性である。環境負荷を低減することができるからである。

[0044] 上塗り塗料の塗布量は、塗料の種類および塗装の目的等に応じて、任意の適切な塗布量に設定され得る。好ましくは、 $30 \sim 400 \text{ g/m}^2$ である。上塗り層の厚みは、塗料の種類および塗装の目的等に応じて、任意の適切な厚みに設定され得る。好ましくは、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

[0045] 上記水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する前に、基材に下塗り塗料を塗装して下塗り層を形成してもよい。下塗り層を形成することで防食性によ

り優れ、例えば、橋梁、プラント、タンク等の高い防食性が要求される場合にも充分に対応することができる。

[0046] 下塗り塗料としては、任意の適切な塗料が採用され得る。例えば、有機または無機のジンクリッチ塗料が挙げられる。下塗り塗料は、溶剤型であってもよく、水性であってもよい。好ましくは、水性である。環境負荷を低減することができるからである。

[0047] 下塗り塗料の塗布量は、塗料の種類および塗装の目的等に応じて、任意の適切な塗布量に設定され得る。好ましくは、 $80 \sim 1200 \text{ g/m}^2$ である。下塗り層の厚みは、塗料の種類および塗装の目的等に応じて、任意の適切な厚みに設定され得る。好ましくは、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

[0048] 上記水性塗料組成物を塗布して塗膜を形成した後、当該塗膜上に中塗り塗料を塗装して中塗り層を形成してもよい。中塗り層を形成することにより、防食性により優れ得る。好ましくは、中塗り層の形成後、上記上塗り層を形成する。

[0049] 中塗り塗料としては、任意の適切な塗料が採用され得る。例えば、エポキシ／アミン系塗料、2液型ウレタン硬化系塗料、1液型ウレタン硬化系塗料等が挙げられる。中塗り塗料は、溶剤型であってもよく、水性であってもよい。好ましくは、水性である。環境負荷を低減することができるからである。

[0050] 中塗り塗料の塗布量は、塗料の種類および塗装の目的等に応じて、任意の適切な塗布量に設定され得る。好ましくは、 $20 \sim 400 \text{ g/m}^2$ である。中塗り層の厚みは、塗料の種類および塗装の目的等に応じて、任意の適切な厚みに設定され得る。好ましくは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0051] 上記上塗り塗料、中塗り塗料および下塗り塗料は、顔料、添加剤等を含有一し得る。顔料および添加剤としては、例えば、上記A項で説明した顔料および添加剤が挙げられる。添加される顔料および添加剤の数、種類および量は、目的に応じて適宜選択され得る。

[0052] 上記上塗り塗料、中塗り塗料および下塗り塗料の塗布方法および乾燥方法

は、用いる塗料の種類に応じて、任意の適切な方法が採用され得る。上塗り塗料、中塗り塗料および下塗り塗料の塗布方法および乾燥方法としては、例えば、上記で説明した水性塗料組成物の塗布方法および乾燥方法と同様の方法が挙げられる。

実施例

[0053] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、実施例における部および%は質量基準である。

[0054] [製造例 1] 顔料ペーストの製造

水 10 部、ヒドロキシエチルセルロース 0.1 部、顔料分散剤（ビッケミー社製、商品名「Disperbyk-190」）3 部、タルク 10 部、炭酸カルシウム 8 部、酸化チタン 17 部、カルシウム系防錆顔料 2 部を混合し、ディスパーで 30 分間攪拌することによって、顔料分散ペーストを製造した。

[0055] [実施例 1]

ビスフェノール A のジグリシジルエーテル 1005 部およびビスフェノール A 495 部を、メチルイソブチルケトン（以下、「MIBK」と言う）500 部に溶解した。ここに、ジメチルベンジルアミン 2 部を加えて、エポキシ当量が 1500 になるまで反応を続け、原料となるビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂を得た。

反応終了後、ジブチルアミン 123 部を加え、120℃で 1 時間反応させて、ビスフェノール骨格を有するアミン変性エポキシ樹脂（A）を得た。

可塑剤（C）であるジプロピレングリコール n-ブチルエーテル 286 部（アミン変性エポキシ樹脂（A）との合計に対して 15 質量%）を加えた後、酸化合物（B）の 90%酢酸 3 部を加えて中和を行った（中和率 20%）。90℃に保ったままで攪拌しながら、水 2600 部を徐々に加えて、均一化を行った。さらに減圧下 50℃で、MIBK と水との混合物 1000 部を留去して、クリアタイプの水性塗料組成物（水分散体）を得た。

このクリアタイプの水性塗料組成物 50 部と先の製造例で得られた顔料ペースト 50 部とを混合し、ディスパーで 10 分間攪拌することによって、白色水性塗料組成物を得た。

[0056] [実施例 2]

ビスフェノール A のジグリシジルエーテル 1939 部およびビスフェノール A 1061 部を MIBK 1000 部に溶解した。ここに、ジメチルベンジルアミン 4 部を加えて、エポキシ当量が 3000 になるまで反応を続け、原料となるビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂を得た。

反応終了後、ジエチレントリアミンの MIBK ジケチミン化物（以下、「DETA ジケチミン」と言う）249 部を加え、120℃で 1 時間反応させて、ビスフェノール骨格を有するアミン変性エポキシ樹脂（A）を得た。

可塑剤（C）であるジプロピレングリコール n-ブチルエーテル 1059 部（アミン変性エポキシ樹脂（A）との合計に対して 25 質量%）を加えた後、酸化合物（B）の 90% 酢酸 48 部を加えて中和を行った（中和率 38%）。90℃に保ったままで攪拌しながら、水 4631 部を徐々に加えて、均一化を行った。さらに減圧下 50℃で、MIBK と水との混合物 2324 部を留去して、クリアタイプの水性塗料組成物（水分散体）を得た。さらに、実施例 1 と同様にして、白色水性塗料組成物を得た。

[0057] [実施例 3]

可塑剤（C）として、ジプロピレングリコール n-ブチルエーテルのかわりに DBE（二塩基酸エステル）を同量用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、クリアタイプの水性塗料組成物（水分散体）を調製し、白色水性塗料組成物を得た。

[0058] [実施例 4]

原料となるビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂として、エポキシ当量が 4000 であるエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製、グレード 1010）4000 部を MIBK 1167 部に加熱しながら、ジエタノールアミン 100 部を加え、120℃で 1 時間反応させ、ビスフェノール骨格を

有するアミン変性エポキシ樹脂（A）を得た。

可塑剤（C）であるトリプロピレングリコールn-ブチルエーテル1543部（アミン変性エポキシ樹脂（A）との合計に対して30質量%）を加えた後、酸化合物（B）の90%酢酸38部を加えて中和を行った（中和率60%）。90℃に保ったままで攪拌しながら、水5773部を徐々に加えて、均一化を行った。さらに減圧下50℃で、MIBKと水との混合物2333部を留去して、クリアタイプの水性塗料組成物（水分散体）を得た。さらに、実施例1と同様にして、白色水性塗料組成物を得た。

[0059] [比較例1]

可塑剤（C）として、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテルのかわりにブチルジグリコールを同量用いたこと以外は実施例1と同様にして、白色水性塗料組成物を得た。

[0060] [比較例2]

可塑剤（C）として、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテルのかわりにプロピレングリコールn-ブチルエーテルを同量用いたこと以外は実施例2と同様にして、白色水性塗料組成物を得た。

[0061] [比較例3]

原料となるビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂を、エポキシ当量が925であるエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製、グレード1004）925部に変更したこと以外は実施例1と同様にして、白色水性塗料組成物を得た。

[0062] [比較例4]

実施例1において、原料となるビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂を得る際、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびビスフェノールAの量をそれぞれ528部および410部に変更して、分子量630のポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル563部を用いたこと、および、可塑剤（C）を用いなかったこと以外は同様にして、白色水性塗料組成物を得た。

[0063] 各実施例および比較例で用いた可塑剤（C）の詳細は、以下のとおりである。

ジプロピレングリコール *n*-ブチルエーテル（DPnB）：粘度 5 mPa・s、沸点 229℃、水溶解度 6

DBE：粘度 6 mPa・s、沸点 200℃、水溶解度 5

トリプロピレングリコール *n*-ブチルエーテル（TPnB）：粘度 10 mPa・s、沸点 274℃、水溶解度 3

ブチルジグリコール（BDG）：粘度 5 mPa・s、沸点 230℃、水溶解度 ∞

プロピレングリコール *n*-ブチルエーテル（PnB）：粘度 3 mPa・s、沸点 170℃、水溶解度 6

[0064] <評価>

上記で得られた水性塗料組成物を下記の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

（塗膜外観）

キシレンで脱脂した磨き鋼板に、刷毛を用いて、140 g/m²の量でそれぞれの塗料組成物を塗装し、室温で 24 時間乾燥した。このようにして得られた塗膜の外観を目視で観察し、下記の基準に基づいて判断した。

○：異常なし

×：ワレ（クラック）や剥離が発生

（乾燥時間）

キシレンで脱脂した磨き鋼板に、刷毛を用いて、140 g/m²の量でそれぞれの塗料組成物を塗装し、室温で 24 時間乾燥した。このようにして得られた塗膜に指を押しつけて、乾燥度合いを下記の基準に基づいて判断した。

○：指先にべたつきを感じず、指を離した際に塗膜に指紋跡が残らない

×：指先にべたつきを感じる、もしくは、指を離した際に塗膜に指紋跡が残る

（耐水密着性）

キシレンで脱脂した磨き鋼板に、刷毛を用いて、 140 g/m^2 の量でそれぞれの塗料組成物を塗装し、室温で24時間乾燥を行って試験板を得た。

23℃の水中に試験板を7日間浸漬した後、JIS K 5600-5.6 (2006) クロスカット法に準じて、 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ のマスを 5×5 個形成した。その表面に粘着テープを貼付した後、急激に剥離し、残ったマスの数で下記基準に基づいて判断した。

○：全部のマスが残っている

×：一部のマスが残っている

××：全くマスが残っていない

(防食性)

得られた塗料組成物を、サンドブラスト鋼板に 140 g/m^2 となるように刷毛で塗布し、20℃で7日間乾燥させることにより、試験板を得た。

得られた試験板に対し、JIS K 5600 7-7に定めるサイクル腐食試験を実施し、120サイクル後の塗膜状態を下記基準に基づいて判断した。

試験板の表面に対する塗膜に生じた錆面積の割合

◎：0.05%未満

○：0.05%以上0.1%未満

△：0.1%以上0.3%未満

×：0.3%以上

(貯蔵安定性)

得られた白色水性塗料組成物を、室温で保管した際の、状態変化を目視で観察した。

◎：1ヶ月経過後も変化なし

○：1ヶ月経過後に若干の沈降物あり

×：1日経過後に沈降物あり

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
アミン変性 エポキシ樹脂 (A)	分子量	3000	6000	6000	8000
	アミン化合物	ジブチルアミン	DETA ジケチミン	DETA ジケチミン	ジエタノールアミン
	変性量	8%	3%	3%	3%
酸化合物 (B)	種類	90%酢酸	←	←	←
	中和率	20%	38%	38%	60%
可塑剤 (C)	種類	DPnB グリコールエーテル	DPnB グリコールエーテル	DBE 二塩基酸エステル	TPnB グリコールエーテル
	沸点	229	229	200	274
	溶解度	6	6	5	3
	含有量	15%	25%	25%	30%
評価	塗膜外観	○	○	○	○
	乾燥時間	○	○	○	○
	耐水密着性	○	◎	◎	○
	防食性	◎	◎	◎	◎
	貯蔵安定性	◎	◎	○	◎

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
アミン変性 エポキシ樹脂 (A)	分子量	3000	6000	1850	3000
	アミン化合物	ジブチルアミン	DETA ジケチミン	ジブチルアミン	ジブチルアミン
	変性量	8%	3%	8%	12%
酸化合物 (B)	種類	90%酢酸	←	←	←
	中和率	20%	38%	20%	20%
可塑剤 (C)	種類	BDG グリコール	PnB グリコールエーテル	DPnB グリコールエーテル	—
	沸点	230	170	229	—
	溶解度	∞	6	6	—
	含有量	15%	25%	15%	—
評価	塗膜外観	○	○	○	○
	乾燥時間	○	○	○	○
	耐水密着性	×	×	× ×	×
	防食性	×	×	×	×
	貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎

[0066] 実施例1～4の水性塗料組成物からは、優れた防食性および耐水密着性を有する塗膜が得られたのに対し、比較例の水性塗料組成物では、十分な防食性は得られなかった。

[0067] [実施例A～K] 複層塗膜の形成

基材に、上記実施例1もしくは実施例2の水性塗料組成物を塗装して塗膜

を形成した後、上塗り塗料を塗装して複層塗膜を形成した。

[0068] 用いた上塗り塗料の詳細は以下のとおりである。

[上塗り塗料]

1. 溶剤型エポキシ／アミン系塗料

溶剤型エポキシ／アミン系塗料として、日本ペイント社製、商品名「ハイボン40上塗」を用いた。

2. 溶剤2液型ウレタン系塗料A

溶剤2液型ウレタン系塗料Aとして、日本ペイント社製、商品名「ハイボン50ファイン」を用いた。

3. 溶剤2液型ウレタン系塗料B

溶剤2液型ウレタン系塗料Bとして、日本ペイント社製、商品名「ニッペウレトップエコ」を用いた。

4. 水性エポキシ／アミン系塗料

水性エポキシ／アミン系塗料として、下記製造例2で製造した水性エポキシ／アミン系塗料を用いた。

5. 水性2液型ウレタン系塗料A

水性2液型ウレタン系塗料Aとして、下記製造例3で製造した水性2液型ウレタン系塗料を用いた。

6. 水性2液型ウレタン系塗料B

水性2液型ウレタン系塗料Bとして、日本ペイント社製、商品名「オーデウレトップ」を用いた。

7. 水性エマルション系塗料

水性エマルション系塗料として、日本ペイント社製、商品名「オーデコートG」を用いた。

8. 水性カルボジイミド系塗料

水性カルボジイミド系塗料として、下記製造例4で製造した水性カルボジイミド系塗料を用いた。

[0069] [製造例2] 水性エポキシ／アミン系塗料の製造

イオン交換水 34.5 部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王社製、商品名「ペレックスSS-H」）0.3 部を仕込み、窒素雰囲気のもとで 80℃に昇温した。次いで、モノマーとして、スチレン 14 部、2-エチルヘキシルアクリレート 58 部、メチルメタクリレート 22 部、エチレングリコールジメタクリレート 4 部、およびメタクリル酸 2 部を含み、連鎖移動剤としてラウリルメルカプタン 0.5 部を含むモノマー混合液を調製した。得られたモノマー混合液の酸価は 13 mg KOH/g であった。このモノマー混合液を、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王社製、商品名「ペレックスSS-H」）1.2 部をイオン交換水 50 部に溶解させた乳化剤水溶液中に加え、ミキサーを用いて乳化させてプレエマルジョンを調製した。

このようにして得られたプレエマルジョンと、過硫酸アンモニウム 0.3 部をイオン交換水 13 部に溶解させた開始剤水溶液とを上記セパラブルフラスコに別個の滴下漏斗から同時に滴下した。前者は 120 分間、後者は 150 分間にわたって均等に滴下を開始した。滴下終了後、同温度でさらに 120 分間反応を継続した。冷却後、用いたメタクリル酸の 10 モル%に相当するアンモニア水で中和した。中和物を 200 メッシュの金網で濾過し、アクリルエマルジョン樹脂を得た。

続いて、顔料分散剤（ビックケミー社製、商品名「Disperbyk-190」）1.9 部、消泡剤（ビックケミー社製、商品名「BYK-019」）0.3 部、酸化チタン 18.6 部、炭酸カルシウム 10.9 部、タルク 8.5 部、防錆剤（キクチカラー社製、商品名「LFボウセイPM-303W」）2.9 部、および水 12.1 部を混合し、ディスパーで分散した。

ここに、乳化エポキシ樹脂（ADEKA 社製、商品名「アデカレジンEM-101-50」、エポキシ当量：500 g/当量、固形分 47%）41 部、造膜助剤（チッソ社製、「CS-12」）1.7 部、防錆剤 0.4 部、消泡剤 0.2 部および、先に製造したアクリルエマルジョン樹脂 17 部を混合して、主剤塗料液を得た。

また、水溶性ポリアミン樹脂サンマイド（エアープロダクツ・アンド・ケミカルズ社製、商品名「WH-910」、活性水素当量 135 g/当量（固形分換算）、固形分60%）8.9部と水11.2部とを混合して、硬化剤を得た。

上記主剤塗料液と硬化剤とを混合し、ディスパーで攪拌することによって、水性エポキシ/アミン系塗料を得た。

[0070] [製造例3] 水性2液型ウレタン系塗料の製造

水22部、顔料分散剤（ビックケミー社製、商品名「Disperbyk-190」）6部、酸化チタン70部、消泡剤（ビックケミー社製、商品名「BYK-011」、10%に希釈して使用）1部、ジメチルエタノールアミン水溶液（25質量%）0.4部を混合し、ディスパーで攪拌して、顔料ペーストを得た。

得られた顔料ペースト39部、水性アクリルポリオール（DIC社製、商品名「バーノックWE-306」）58部、表面調整剤（ビックケミー社製、商品名「BYK-346」）0.4部、レベリング剤（ビックケミー社製、商品名「BYK-333」）0.05部、界面活性剤（エアープロダクツ社製、商品名「ダイノール604」）0.4部、粘性調整剤（ローム&ハース社製、商品名「プライマルRM-8W」）0.5部、ジメチルエタノールアミン水溶液（25質量%）0.1部、消泡剤（サンノプロコ社製、商品名「SNディフォーマー373」）2部を混合して、ディスパーで攪拌することにより主剤塗料液を得た。

上記主剤塗料液100部に対し、水分散性ポリイソシアネート（DIC社製、商品名「バーノックDNW-5000」）17部を混合し、ディスパーで攪拌して水性2液型ウレタン系塗料を得た。

[0071] [製造例4] 水性カルボジイミド系塗料の製造

4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート100部を、カルボジイミド化触媒3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド1部の存在下、170℃で8時間反応を行い、1分子中にカルボジイミド基を

約3個有し、両末端にイソシアネート基を有するカルボジイミド化合物（イソシアネート当量450g／当量）を得た。

このカルボジイミド化合物をメチルイソブチルケトンで50質量%に希釈して得られた溶液360部に、ジブチル錫ラウレート0.02部および分子量2000のポリプロピレングリコール165部を加え、85℃で1時間反応させた。続いて、繰り返し単位数15のポリエチレングリコールモノメチルエーテル125部を加え、85℃で1.5時間反応させた。

赤外分光光度計でイソシアネート基の消失を確認した後、イオン交換水920部を加え、攪拌して均一化した。減圧下、40℃でメチルイソブチルケトンおよび水を留去して、有効成分が40質量%になるよう調整して、カルボジイミド当量が825g／当量の水性カルボジイミド硬化剤を得た。

次いで、水6.8部、顔料分散剤（ビックケミー社製、商品名「Disperek-190」）1部、エチレングリコール1部、消泡剤0.2部、硫酸バリウム2部、酸化チタン24部をディスパーで混合分散して得られた顔料ペースト35部と、アクリルエマルション（酸価：30mg KOH／g、固形分：55質量%）35部、水溶性アクリル樹脂（酸価：55mg KOH／g、水酸基価：70mg KOH／g、質量平均分子量：9000、固形分：30質量%）8部、造膜助剤（チッソ社製、商品名「CS-12」）3部、粘性剤1部、消泡剤1部とを加え、主剤塗料液を得た。

得られた主剤塗料液に、先に製造した水性カルボジイミド硬化剤35部を加え、ディスパーで攪拌することにより、水性カルボジイミド系塗料を得た。

[0072] 得られた複層塗膜の耐水密着性を、先の単層塗膜を評価した方法と同じ方法により評価した。

[0073] 基材、塗装条件の詳細とともに評価結果を表2に示す。なお、実施例Aおよび実施例Bで用いた磨き鋼板は、予め、キシレンで脱脂したものであり、実施例Hで用いたスレート板は、予め、その表面に、無機質材用水性シーラー（日本ペイント社製、商品名「ウルトラシーラーIII」）を塗布したも

のである。

[0074] [表2]

		実施例A	実施例B	実施例C	実施例D	実施例E	実施例F
基材		磨き鋼板	磨き鋼板	亜鉛メッキ鋼板	亜鉛メッキ鋼板	アルミニウム板	アルミニウム板
水性塗料組成物	塗料種	実施例1	実施例1	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
	塗布環境	5°C	25°C	5°C	25°C	5°C	25°C
	塗布方法	刷毛	刷毛	刷毛	刷毛	刷毛	刷毛
	塗布量	140g/m ²	140g/m ²	140g/m ²	140g/m ²	100g/m ²	140g/m ²
	乾燥環境	5°C×1日	25°C×1日	5°C×1日	25°C×1日	5°C×1日	25°C×1日
上塗り塗料	塗料種	溶剤型エポキシ/アミン系塗料	溶剤型エポキシ/アミン系塗料	溶剤型2Kウレタン塗料A	溶剤型2Kウレタン塗料A	水性エポキシ/アミン系塗料	水性エポキシ/アミン系塗料
	塗布環境	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
	塗布方法	刷毛	刷毛	刷毛	刷毛	刷毛	刷毛
	塗布量	200g/m ²	200g/m ²	100g/m ²	100g/m ²	140g/m ²	140g/m ²
	乾燥環境	25°C×1日	25°C×1日	25°C×1日	25°C×1日	25°C×1日	25°C×1日
耐水密着性		○	○	○	○	○	○

		実施例G	実施例H	実施例I	実施例J	実施例K
基材		ガラス板	スレート板	プラスチック板	タール鋼板	リン酸亜鉛処理鋼板
水性塗料組成物	塗料種	実施例1	実施例2	実施例2	実施例1	実施例2
	塗布環境	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
	塗布方法	スプレー	ローラー	ローラー	エアレススプレー	エアレススプレー
	塗布量	140g/m ²	250g/m ²	140g/m ²	250g/m ²	140g/m ²
	乾燥環境	25°C×1日	25°C×1日	25°C×1日	80°C×20min	80°C×20min
上塗り塗料	塗料種	水性2Kウレタン系塗料A	水性エマルジョン系塗料	水性カルボジイミド系塗料	溶剤型2Kウレタン塗料B	水性2Kウレタン系塗料B
	塗布環境	25°C	25°C	25°C	25°C	25°C
	塗布方法	スプレー	ローラー	ローラー	エアレススプレー	エアレススプレー
	塗布量	120g/m ²	120g/m ²	120g/m ²	120g/m ²	120g/m ²
	乾燥環境	25°C×1日	25°C×1日	25°C×1日	80°C×20min	80°C×20min
耐水密着性		○	○	○	○	○

[0075] [比較例]

実施例1の水性塗料組成物のかわりに、比較例1～4の水性塗料組成物を用いたこと以外は、実施例Bと同様にして、複層塗膜を得た。

得られた複層塗膜について、耐水密着性を評価したところ、いずれも×であった。

[0076] 表2に示すとおり、いずれの実施例においても、本発明の複層塗膜形成方法により形成された複層塗膜は、耐水密着性に優れていた。本発明の複層塗

膜形成方法により形成された複層塗膜は、耐水密着性および防食性に優れていることから、複層塗膜において、本発明で用いる水性塗料組成物により形成される塗膜と上塗り層との密着性が充分であることが示された。

これに対し、比較例の複層塗膜は、いずれも耐水密着性に劣っていた。これは、比較例の水性塗料組成物により形成された塗膜の性能が不十分であるためであると思われる。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の水性塗料組成物は、例えば、防食塗料として、好適に用いられ得る。具体的には、船舶、車両（例えば、鉄道車両、大型車両）、航空機、橋梁、海上構築物、プラント、タンク（例えば、石油タンク）、パイプ、鋼管、鋳鉄管等に加え、扉や窓枠等の建築物に含まれる金属部分に好適に適用され得る。

請求の範囲

- [請求項1] 分子量が2000以上のビスフェノール骨格を有するエポキシ樹脂をアミン化合物で変性して得られたアミン変性エポキシ樹脂（A）と、
- 沸点200℃以上で非水溶性である可塑剤（C）とを含む、水性塗料組成物。
- [請求項2] 前記可塑剤（C）の含有量が、前記アミン変性エポキシ樹脂（A）との合計量100質量部に対して、10～30質量部である、請求項1に記載の水性塗料組成物。
- [請求項3] 前記アミン変性エポキシ樹脂（A）のアミノ基が酸化合物（B）により中和されている、請求項1または2に記載の水性塗料組成物。
- [請求項4] 前記アミン変性エポキシ樹脂（A）の中和率が10～80%である、請求項3に記載の水性塗料組成物。
- [請求項5] 前記アミン変性エポキシ樹脂（A）の変性量が1～10質量%である、請求項1から4のいずれかに記載の水性塗料組成物。
- [請求項6] 前記可塑剤（C）の水溶解度が、100質量部の水に対して10質量部以下である、請求項1から5のいずれかに記載の水性塗料組成物。
- [請求項7] 基材に、請求項1から6のいずれかに記載の水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成する、塗膜形成方法。
- [請求項8] 基材に、請求項1から6のいずれかに記載の水性塗料組成物を塗装して塗膜を形成後、該塗膜上に上塗り層を形成する、複層塗膜形成方法。
- [請求項9] 前記水性塗料組成物による塗膜形成後、前記上塗り層形成前に、中塗り層を形成することを含む、請求項8に記載の複層塗膜形成方法。
- [請求項10] 前記水性塗料組成物による塗膜形成前に、前記基材に、下塗り層を形成することを含む、請求項8または9に記載の複層塗膜形成方法。