

環境対応変性エポキシ樹脂について



研究開発本部 コーティング事業 SC グループ
内田 智也 UCHIDA TOMOYA

1 はじめに

エポキシ樹脂はその優れた電気特性、物理的、化学的性質から塗料・電気絶縁材料・土木建築材料・接着剤などの幅広い分野で利用されている。

特に塗料用では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の構造に由来する防食性・付着性・耐薬品性・反応性等 **図1** を活かし、種々の硬化剤と組み合わせて使用されている。

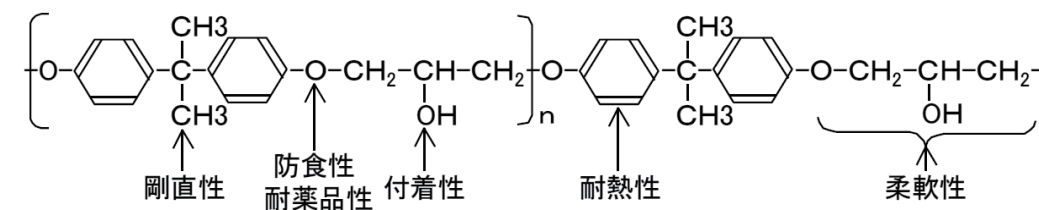


図1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂の構造と特徴

従来のエポキシ樹脂塗料は使用直前に硬化剤と混合する二液型あるいは予め硬化剤を配合した一液焼付け型の形態がほとんどであったため、二液型塗料の使い勝手の悪さや高温焼付け工程でのエネルギー消費の多さから一液ラッカー型のエポキシ樹脂塗料が望まれていた。また近年の溶剤規制強化などから低VOC塗料の要望も強くなっている。

当社ではこのような市場のニーズに応えるべく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を特殊変性した一液ラッカー型変性エポキシ樹脂を開発、上市している。また、環境対応という面から変性エポキシ樹脂のハイソリッド化、水系化に着手し、高硬度・高防錆性を付与する当社独自の技術を開発した。

ここでは変性エポキシ樹脂の特徴を説明するとともに水系変性エポキシ樹脂『モデピクス300シリーズ』について紹介する。

2 当社溶剤系変性エポキシ樹脂の特徴

従来のエポキシ樹脂塗料は、主にビスフェノールA型エポキシ樹脂(低・中分子量)を硬化剤と架橋反応させ塗膜を形成させようというものである。これに対し、当社の変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂をあらかじめ高分子量化(ゲル化し易いエポキシ樹脂の3次元化を抑制しつつ高分子量化し、官能基を付与)しているため、ラッカーとして使用でき、高温焼付けや二液型のような使用直前に硬化剤を混合する煩雑さがなく、優れた密着性や防錆性を示しつつ高い硬度が得られることを特徴とする。また、1級水酸基を有しているため、ポリイソシアネートやメラミン樹脂等との反応性も良好であり、硬化剤と組み合わせることで、さらに高い硬度や耐溶剤性の発現も可能となる。

変性エポキシ樹脂は防錆性、密着性に優れることから塗料やコーティング分野に最適であり、特に建築材料や自動車部品の金属材料等の高温焼付けができない素材に対する常温乾燥型プライマー用として、また焼き付け型塗料としてPCMや建材のプライマーとしても使用されている。また、金属に対する密着性が良いことから、表面処理剤、コーティング剤、接着剤等の分野にも応用ができる **図2**。

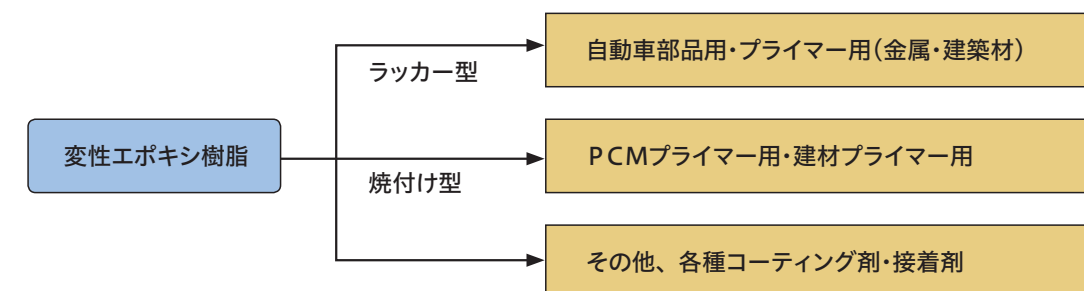


図2 変性エポキシ樹脂の用途

当社では **表1** に示す溶剤系変性エポキシ樹脂を取り揃えており、近年はトルエン、キシレンを含まないTXフリータイプやハイソリッドタイプの樹脂もラインナップしている。

項目	品名	アラキード 9201N	アラキード 9203N	アラキード 9208	KA-1439A	モデピクス 401	KA-1492
色調(ガードナー)		3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	4以下
粘度(ガードナー)		W~Z1	P~U	Z~Z2	X~Z2	X~Z1	Z3~Z7
酸 価		1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下
不揮発分(%)		40±1	40±1	40±1	40±1	40±1	55±2
希釈溶剤組成 (比率)		トルエン 40 MEK 30 PMA 10 IPA 20	トルエン 40 MEK 30 PMA 10 IPA 20	キシレン 70 ブタノール 20 PMA 10	キシレン 50 アノン 50	酢酸ブチル 20 PMA 30 アノン 30 PM 20	キシレン 50 PMA 20 MIBK 10 ブタノール 20
(参考値) Tg		94℃	84℃	84℃	77℃	87℃	56℃
Mw		50,000	30,000	30,000	35,000	30,000	25,000
水酸基価		245	215	215	210	230	200
備 考		高防錆性	溶解性アップ	第2石油類	非鉄素材用	第2石油類 TXフリー	第2石油類 ハイソリッド 非鉄素材用

Tg : ガラス転移温度
Mw : 重量平均分子量

表1 溶剤系変性エポキシ樹脂製品

各種溶剤系変性エポキシ樹脂の特徴は以下のとおりである。

- アラキード 9201N : 高分子量化・官能基付与を行い、密着性・防錆性が良好
- アラキード 9203N : 溶剤希釈性を向上させることで作業性を向上
- アラキード 9208 : 危険物第四類第2石油類に対応
- KA-1439A : アルミ等の非鉄素材に対する密着性が向上
- モデピクス 401 : TXフリー
- KA-1492 : ハイソリッド化し非鉄素材への密着性を向上

3 水系変性エポキシ樹脂モデピクス300シリーズ

塗料は身近に存在し、あらゆる分野の製品に対して使用されるが、近年環境に対する関心が高まっていることから塗料用樹脂に対しても環境への負荷の低減が求められるようになってきている。当社では環境に対する関心の高まりを受け、変性エポキシ樹脂の水系化について開発検討を行ってきた。当社が開発した水系変性エポキシ樹脂300シリーズについて紹介する。

水系の変性エポキシ樹脂としては高い防錆性を有し、一液型で常温乾燥が可能なビニル変性エポキシエステル樹脂がプライマー塗料として多く使用されている。これはエポキシ樹脂に脂肪酸を反応させた、エポキシエステルにカルボキシル基含有ビニルモノマーをグラフト重合し、中和、分散させた樹脂である。不飽和脂肪酸を使用しているため、塗膜形成後、脂肪酸不飽和基の酸化重合により数日かけて強靱な塗膜を形成する。

ところが近年、水性塗料の塗膜に対する要求性能が高まり、防錆性や耐水性のレベルアップとともに高い初期塗膜硬度が求められるようになった。そのため、従来のエポキシエステル系樹脂では、目的の塗膜硬度に到達するのに数日を要するため、初期の塗膜硬度が低く、塗工後すぐに塗工物をピックアップし積み重ねることができないといった問題があった。

当社では、初期塗膜硬度が低い原因となる脂肪酸を使用せずに初期塗膜硬度を高め、防錆性にも優れた水系変性エポキシ樹脂を開発し、上市している（**図3**）。当該水系変性エポキシ樹脂は変性エポキシ樹脂をカルボキシル基を含有するアクリルポリマーで分散させたもので、導入する官能基種、量及び変性方法の工夫により素材への密着性が良好であり、塗膜硬度も高い。

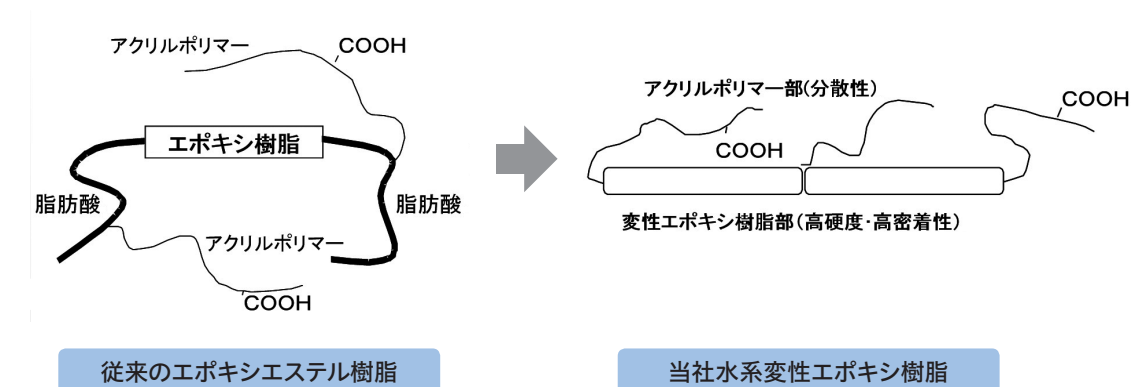


図3 各種樹脂の構造

モデピクス300シリーズは従来のエポキシエステル樹脂と比較して以下の特徴を有する。

- ◆初期塗膜硬度が高く防錆性に優れる
- ◆一液ラッカー型である(二液としての使用も可能)
- ◆耐アルカリ性が良好である(加水分解なし)
- ◆自然発火やホルムアルデヒドの発生がない(非酸化重合型)
- ◆非鉄金属への密着性が良好である

表2 モデピクス300シリーズを示す。

製品名	モデピクス301	モデピクス302	モデピクス303	モデピクス304	モデピクス305	モデピクス305F	モデピクス307
外観	乳褐色液状	乳褐色液状	乳褐色液状	乳褐色液状	乳褐色液状	乳褐色液状	乳褐色液状
粘度 (25°C, mPa・s)	800~1,500	800~1,500	500~2,500	1,000~2,500	500~1,500	800~2,000	1,000~3,000
pH (5%液)	9.5~9.8	9.5~9.8	9.5~9.8	9.5~9.8	9.5~9.8	9.5~9.9	9.5~9.9
不揮発分	33%	33%	33%	35.5%	40%	37.5%	33%
中和剤	トリエチルアミン		アンモニア	トリエチルアミン			
共溶剤※1	A 17%	A 15%	B 17%	A 10%	A 10%	A 10%	A 17%
備考	高Tg 耐溶剤性アップ	標準品	中和剤変更 耐水性アップ	共溶剤減 ^o	高NV 耐水性アップ	防錆性アップ	高Tg 塗膜硬度アップ 耐溶剤性アップ

※1 共溶剤 A: エチレングリコール n-ブチルエーテル
B: エチレングリコール t-ブチルエーテル

表2 モデピクス300シリーズ商品一覧

各製品の特徴は以下のとおりである。

- モデピクス302 : 塗膜硬度と防錆性のバランスが良好
- モデピクス301 : 塗膜硬度が高く、塗膜形成後の耐溶剤性が高い
- モデピクス303 : 塗膜形成後の耐水性が向上
- モデピクス304 : 防食性を維持した低VOCタイプ
- モデピクス305 : 高濃度で樹脂安定性が良好
- モデピクス305F: 防錆性が向上
- モデピクス307 : 防錆性を維持しつつ、塗膜硬度が高い

モデピクス300シリーズの塗膜性能を 表3 に示す。従来のエポキシエステル系樹脂と比較して初期塗膜硬度が高く、同等以上の防錆性（SST20日間）を有する。

	モデピクス301	モデピクス302	モデピクス304	モデピクス305	モデピクス305F	モデピクス307	エポキシエステル系(当社品)
塗膜鉛筆硬度							
塗工 1時間後	B-2B	2B	3B	3B	3B	B	6B
1日後	HB	HB	B	B	B	F	5B
5日後	F	F	B	B	B	F-H	3B
密着性(基盤目)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐衝撃性(cm) (1/2インチ、500g)	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50
耐水性(40°C 10日間)							
外 観	○	○	○	○	○	○	○
白 化	△	△	△	△	△	△	△
密着性(基盤目)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
防錆性(SST)							
10日間	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
20日間	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
耐溶剤性 (キシレンラビング: 回)	70	40	35	35	30	80	40

表3 樹脂恒数及び塗膜評価



塗料配合(wt%)

樹脂(33%)	69	PWC52%、塗料濃度52%
カーボンブラック	2	
防錆顔料	4	被塗物 : 脱脂ガル鋼板、
炭酸カルシウム	6	塗装法 : パーコーター塗工
タルク	13	膜 厚 : 20 ~ 22μm
脱イオン水	6	乾燥条件 : 強制乾燥60°C ×20分
	100	+ 常温(23°C、50% RH)5日間

図4 防錆性(SST)20日

また、表 4 表 5 に鋼板以外に対する密着性の評価結果を示す。非鉄金属やプラスチック
素材への密着性にも優れている。

		密着性(基盤目/100)			密着性(基盤目/100)
SUS303		100	PC		100
アルミ	1050P	100	アクリル		100
	5052P	100	FRP		50
	6063S	100	PP		0
リン酸亜鉛メッキ		100	塩ビ		0

クリアー塗膜評価(モデピクス302: バーコーター塗布)
膜厚:20μm
乾燥:60℃×20分

表 4 非鉄金属への密着性

表 5 プラスチックへの密着性

4 おわりに

変性エポキシ樹脂はその優れた機能と使い易さで幅広い用途で使用されているが、昨今ではVOC規制の厳しさが増している。2015年より中国では塗料1リットルに対し420g以上のVOC成分を含有している場合、課税対象となった。また、アメリカやEUでは1990年頃よりVOC規制が始まっており、海外でのVOC規制は年々厳しくなっている。国内でも規制の強化が進みつつあり、環境に対応する必要が高まっている。今回紹介した水系変性エポキシ樹脂は、溶剤系樹脂と比較して、塗膜性能や乾燥時のエネルギー消費、排水処理等の点で改良の余地はあるものの、今後の国内、海外のVOCに対する規制を踏まえ、水系化へシフトする塗料業界の流れに沿ったものである。当社では今後も市場動向やユーザーからの要望に沿った環境対応品の開発を心掛けていきたい。