

変性エポキシ樹脂の新展開について

化成品事業部 研究開発部 谷本 晋一郎



1 はじめに

エポキシ樹脂はその優れた物理的・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に利用されている。

特に塗料用には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の構造に由来する防錆性・密着性・耐薬品性・反応性等(図-1)を活かして、種々の硬化剤との組み合わせで使用されている。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あらかじ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り、二液型の使い勝手の悪さや高温焼付けのエネルギー消費の観点からこれらの

短所をなくした一液ラッカー型のエポキシ塗料が望まれてきた。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既に開発、上市している。

ここでは当社既存の溶剤系変性エポキシ樹脂の特長の説明とともに、新しく開発した難密着素材向けに密着性を高めた変性エポキシ樹脂「KA-1462P」、および高防錆性に加えて高加工性を付与した変性エポキシ樹脂「KA-1465L」について紹介する。

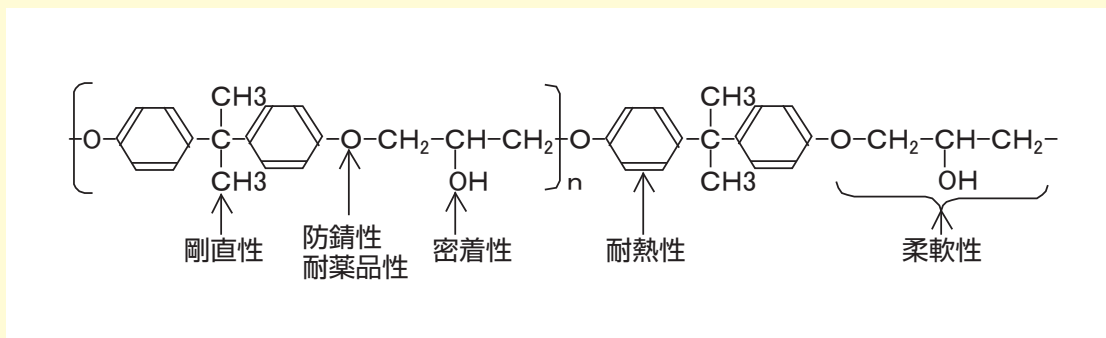


図-1 ビスフェノールA型エポキシ樹脂の構造と特長

2 当社溶剤系変性エポキシ樹脂の特長

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(ゲル化しやすいエポキシ樹脂の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

けや二液型の様な使用直前に硬化剤を混合する様な作業の煩雑性がなく、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長とする。また、1級水酸基も有しているため、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(図-2)。

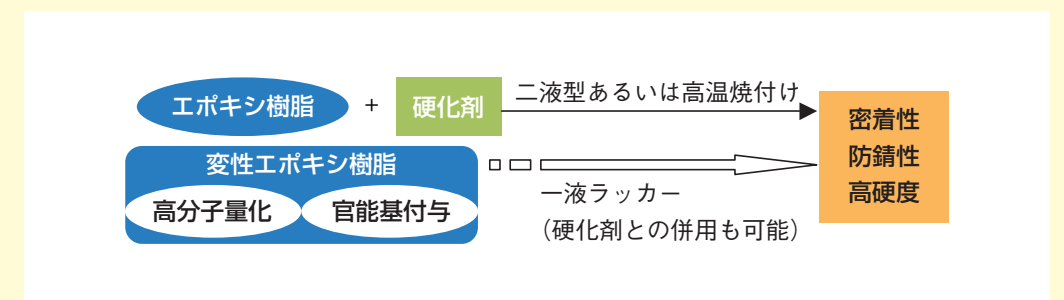


図-2 変性エポキシ樹脂の特長

用途としては防錆性、密着性を要求される塗料分野に最適であり、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塗料用として広く

使用され、焼付け型塗料としてPCMや建材のプライマーとしても使用される。また、金属に対する密着性が特長であることにより、塗料以外の分野(コーティング剤・接着剤)にも応用ができる(図-3)。

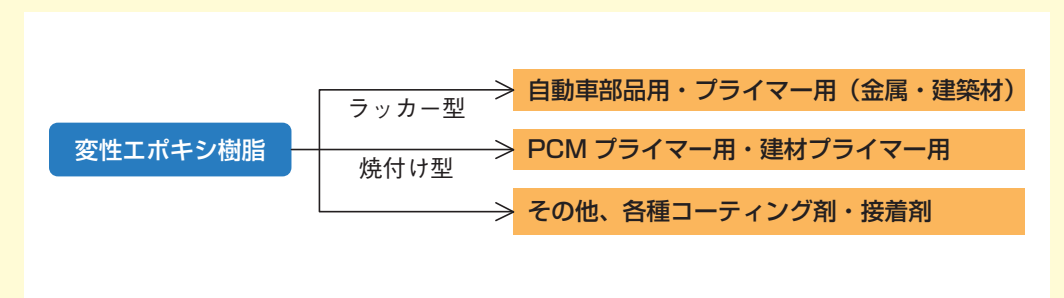


図-3 変性エポキシ樹脂の用途

変性エポキシ樹脂の新展開について

化成事業部 研究開発部
谷本 晋一郎

当社の変性エポキシ樹脂は分子量、官能基および希釈剤の種類により表-1に示した製品をそろえている。

アラキード9201Nは溶剤希釈可能な範囲で高分子量化・官能基付与を行っており、密着性・防錆性が良好な樹脂である。アラキード9203Nは樹脂の溶解性を高め（溶剤希釈性向上）作業性を向上させたものである。アラキード9205は高沸

点溶剤を使用せず、常温乾燥型塗料に適している。アラキード9208は消防法の規制を考慮し、危険物第四類第2石油類に対応させたものである。KA-1439Aとアラキード9212はアルミ等の非鉄素材に対する密着性を向上させたものである。モデビクス401は溶剤への溶解性を工夫しトルエン・キシレンフリー化したものである。

項目	品名	アラキード9201N	アラキード9203N	アラキード9205	アラキード9208	KA-1439A	アラキード9212	モデビクス401
色調(ガードナー)		3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下	3以下
粘度(ガードナー)		W~Z1	P~U	X~Z	Z~Z2	X~Z2	T~W	X~Z2
酸価		1以下	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	40±1	40±1
希釈溶剤組成		トルエン 40 MEK 30 PMA 10 IPA 20	トルエン 40 MEK 30 PMA 10 IPA 20	トルエン 50 キシレン 20 ブタノール 30	キシレン 70 ブタノール 20 PMA 10	キシレン 50 アノン 50	キシレン 50 PMA 20 アノン 20 ブタノール 10	酢ブチ 20 PMA 30 アノン 30 PM 20
(参考値) Tg		94℃	84℃	84℃	84℃	77℃	63℃	87℃
Mw		50,000	30,000	30,000	30,000	35,000	20,000	30,000
水酸基価		245	215	215	215	210	225	230
備考		高防錆性	溶解性アップ	常乾用	第2石油類	非鉄素材用	非鉄素材用	TXフリー

表-1 溶剤系変性エポキシ樹脂商品一覧

3 難密着素材用変性エポキシ樹脂「KA-1462P」

アルミ(Al)合金やマグネシウム(Mg)合金は軽量かつ比強度に優れ、加工性・電磁波シールド性等に優れることから携帯電話やノートパソコン、携帯端末、デジカメなどの小型電子機器の筐体部、自動車部品、建材等に使用されている。これらの防錆プライマー用には非鉄への密着性を高めるために、特に樹脂Tgを下げた素材への濡れ性を良くした樹脂系(KA-1439A等)で展開していたが、近年Mg合金やAl合金6000番台(Al/Mg/Si系 A6063等)で十分な化成処理の行われない用途では汚れや脆弱な酸

化被膜の影響により密着性に乏しくなる状況にあった。この様な背景から、当社従来品からのさらなる密着性レベルアップが求められてきており、従来とは違った新しい樹脂の開発が必要となっていた。

当社ではこういったニーズに対応する形で鋭意検討の結果、従来型変性エポキシ樹脂に対してさらに新たな官能基を導入した「KA-1462P」を開発し(表-2)、これらの難密着素材への密着性を改善することができたので以下に紹介する。

品名	KA-1462P	KA-1439A
色調(ガードナー)	1	1以下
粘度(ガードナー)	X	Y~Z
酸価(ワニス)	7.0	1以下
不揮発分(%)	40.0	40.0
Tg(℃)	90	77
全水酸基価(固形理論値)	220	210
1級水酸基価(固形理論値)	9	9
溶剤組成	キシレン/シクロヘキサノン/PMA =50/40/10	キシレン/シクロヘキサノン =50/50
備考	難密着素材用変性エポキシ樹脂	従来品

表-2 KA-1462P製品性状

表-3に示した様に、従来品KA-1439Aは比較的鉄への密着性は優れた製品であるが、未処理のマグネシウム合金パネルAZ-91Dへの密着性や、アルミニウム合金A6063への2次密着性(耐酸性・耐塩水噴霧性)については不十分である。開発品「KA-1462P」は図-4に示した様にAZ-91Dへの密着性に優れ、

またA6063への2次密着性においても従来品対比で良好な結果を示した。これは図-5に示した様に、「KA-1462P」がKA-1439Aに対して新規な官能基を付与することで高い密着性が得られているものと考えられ、非鉄系難密着素材用コーティング剤を中心に種々の用途に使用できるものと期待している。

被塗物	評価項目	KA-1462P	KA-1439A
AZ-91D	密着性(100:ゴバン目)	100/100	0~20/100
A6063	鉛筆硬度	H	H
	密着性(100:ゴバン目)	100/100	100/100
	耐酸性(23℃×3日)*1 外観	異常なし	フクレ多い(2MD)
A6063	塩水噴霧性(20日間) テープ剥離幅(mm)*2 カット部以外のフクレ	0 若干フクレあり(2F)	テープ幅 フクレ多い(2D)

表-3 KA-1462P塗膜性能

*1: 5%硫酸に23℃×3日浸漬後の外観を確認
*2: クロスカット部片面mm、取り出し1時間後ゼロハンテープ剥離による

塗料配合(wt%)	60	PWC50%、塗料濃度48%
樹脂	3	得られた塗料に硬化剤を混合 樹脂/硬化剤=80/20(固形比)
カーボンブラック	3	硬化剤: サイメル303(メチル化メラミン樹脂 日本サイテック製)
防錆顔料	9	被塗物: AZ-91D、A6063
沈降性バリウム	9	塗装法: バーコート塗り
タルク	16	膜厚: 30~35μm
希釈溶剤	100	乾燥条件: 150℃×20分

変性エポキシ樹脂の 新展開について

化成事業部 研究開発部
谷本 晋一郎

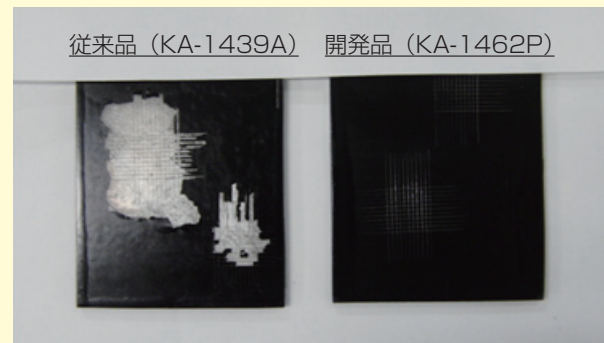


図-4 マグネシウム合金AZ-91D密着性(ゴバン目テープ剥離)

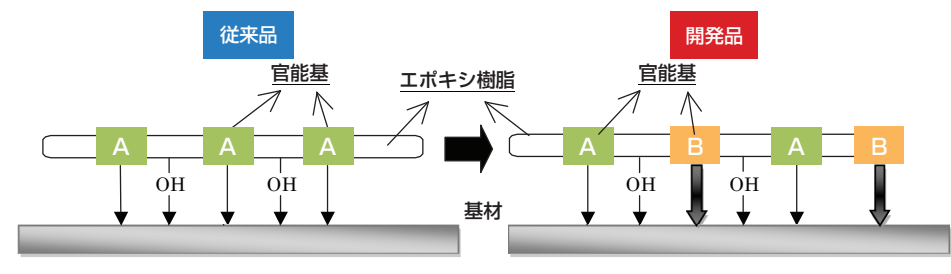


図-5 樹脂骨格

4 高加工型変性エポキシ樹脂「KA-1465L」

変性エポキシ樹脂は基材への密着性や防錆性は優れているが、防錆塗料として一般的に用いられるビスフェノールA型エポキシ樹脂が剛直な構造のため塗膜の加工性は良くない。PCMに代表される厳しい成形加工性が要求される塗装板では加工性の良いポリエステル等が使用されることが多いが、プライマーや1コートの場合、素地への密着性や防

錆性等が不足するため、変性エポキシ樹脂を基本に加工性を高めることができれば有用と考えられる。今回の開発品「KA-1465L」は、焼付けにより自己硬化が可能であり、変性エポキシ樹脂に柔軟な成分を導入することで、加工性と防錆性を兼ね備えた製品が得られたため以下に紹介する(表-4)。

品名	KA-1465L	KA-1439A
恒数 色調 (ガードナー) 粘度 (ガードナー) 不揮発分 (%)	1以下 U-V 40.0	1以下 Y-Z 40.0
参考値 分子量 (Mw) Tg (°C)	50,000 63	35,000 77
溶剤組成	トルエン/MEK/IPA/PMA/シクロヘキサノン =16.8/12.6/8.4/4.2/18.0	キシレン/シクロヘキサノン =50/50
備考	高加工型変性エポキシ樹脂	従来品

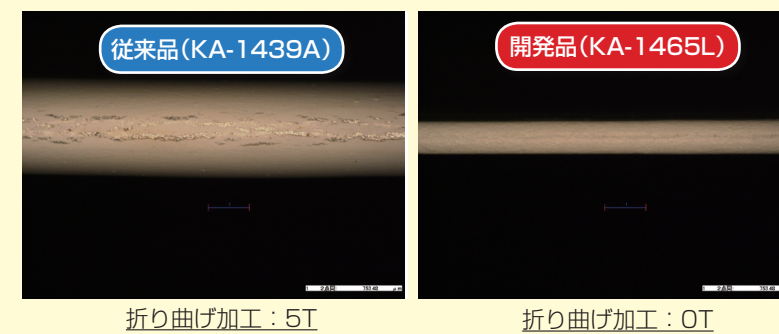
表-4 KA-1465L製品性状

表-5・図-6に示した様に、従来品 (KA-1439A/メラミン硬化)が折り曲げ4~5Tで塗膜ワレ多数発生しており加工性は低いが、開発品「KA-1465L」は高硬度を保ちながら折り曲げ0Tでもワレが生じず、高い加工性を示している。従来品はTgが高い場合、塗膜は固いが脆くなり、加工された際に塗膜が割れやすくなる性質があるのに対し、開発品「KA-1465L」の硬化膜は特殊な柔軟

成分を一定量導入することで、高い硬度を保ちながら高い加工性を得ることができている。また耐溶剤性についても170°C×20分の焼付け条件では無触媒で高い耐性 (MEKラビング100回クリア)を示している。なお、焼付け時間が短く十分な硬化性が得られない場合は触媒の使用で硬化性を高めることも可能である(表-6)。

評価項目	KA-1465L	KA-1439A /メラミン
硬度 (鉛筆硬度)	3H	4H
密着性 (/100:ゴバン目)	100	100
耐溶剤性 (MEKラビング)	100回以上	100回以上
加工性 (折り曲げ)	1T:○ 0T:○	5T:× 4T:×

表-5 KA-1465L塗膜性能1



折り曲げ加工: 5T

折り曲げ加工: 0T

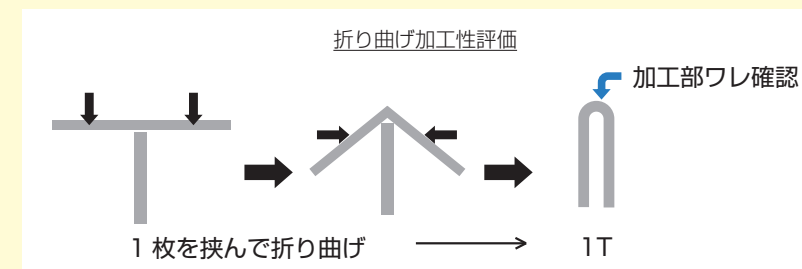


図-6 折り曲げ加工性

	乾燥条件	KA-1465L 触媒なし	KA-1465L 触媒0.5%
MEKラビング (回)	240°C 40秒	5~10回	100回以上
	220°C 40秒	5~10回	50回

表-6 KA-1465L塗膜性能2

加工性: 試験片を万力で折り曲げ、加工部のワレの状態を確認する。間に挟む板(被塗物と同じもの)の枚数で加工性を比較。
良 0T (0枚) > 1T (1枚) ... 5T (5枚) 悪

KA-1465L塗料配合 (wt%)	KA-1439A塗料配合 (wt%)
樹脂 (KA-1465L) 61	樹脂 (KA-1439A) 50
酸化チタン 24	硬化剤 8
希釈溶剤 15	酸化チタン 25
100	希釈溶剤 17
	100

PWC50%、塗料濃度48~50%

被塗物: チンフリースチール (0.3×120×200mm)

塗装法: バーコーター塗工

膜厚: 15~20μm

乾燥条件: 170°C×20分

硬化剤: ユーバン20SE60 (ブチル化メラミン 三井化学製)

触媒: NACURE5225 (キングインダストリー製)

3.0%対固型樹脂

製品をクリア塗工

被塗物: A1050P

塗装法: バーコーター塗工

膜厚: 15~20μm

触媒: ネオスタンU-600 (ビスマス系 日東化成)

固形比0.5%混合

変性エポキシ樹脂の新展開について

化成事業部 研究開発部
谷本 晋一郎

一方、表-7に示した様に「KA-1465L」の防錆性は従来品と同等以上の性能を示しており、良好な防錆性と加工性を両立していることが分かる。

一般にポリエステル樹脂をプライマーに使用した場合は硬度と加工性のトレードオ

フになり、また防錆性は悪くなる場合が多い。本樹脂系であればエポキシ樹脂を基本骨格として加工性を改善しているため、種々の用途において硬度／加工性／密着性／防錆性が高次元でバランスを取れるものと考えられる。

評価項目	KA-1465L	KA-1439A ／メラミン
耐水性 (40℃ × 10日)	○	○
外観	○	○
白化	○	○
密着性 (100 : ゴバン目)	100	100
塩水噴霧性 (10日間)		
錆幅 (mm)*1	0.5 ~ 1	2 ~ 3
テープ剥離幅 (mm)*2	0.5 ~ 2	4
塗膜の割れ (20日間)	なし	なし
錆幅 (mm)*1	0.5 ~ 1.5	3 ~ 4
テープ剥離幅 (mm)*2	2.5 ~ 4	6
塗膜の割れ	なし	なし

*1 : カット部片面mm、

*2 : カット部片面mm、取り出し1時間後セロハンテープ剥離による

表-7 KA-1465L 塗膜性能3

PWC50%、塗料濃度44 ~ 45%
被塗物：脱脂ダル鋼板 (0.8×70×150mm)
塗装法：バーコーター塗工
膜厚：30 ~ 35μm
乾燥条件：150℃ × 20分

硬化剤：ユーバン20SE60 (ブチル化メラミン 三井化学製)
触媒：NACURE5225 (キングインダストリー製)
3.0%対固型樹脂

KA-1465L 塗料配合 (wt%)

樹脂 (KA-1465L)	55
カーボンブラック	3
沈降バリウム	8
タルク	8
リン酸アルミ	3
希釈溶剤	23
	100

KA-1439A 塗料配合 (wt%)

樹脂 (KA-1439A)	45
硬化剤	8
カーボンブラック	3
沈降バリウム	8
タルク	8
リン酸アルミ	3
希釈溶剤	25
	100

5 おわりに

変性エポキシ樹脂はその優れた機能と使いやすさで幅広い用途で使用されているが、市場の要望はより高機能・新機能へと向かっており、今回それらのニーズに対応して開発した新規の変性エポキシ樹脂について紹介を行った。

現在、「KA-1462P」タイプはその高密着性を活かし、各種非鉄素材用を中心に評価が広がりつつある。また、「KA-1465L」タイプもPCM等の分野で

従来のエポキシ樹脂やポリエステル樹脂では対応できない高い加工性ととも、密着性・防錆性を伴う用途や、ポリエステル樹脂で懸念となる耐加水分解性を要する用途にて評価されている。今後もこれらの製品群のレベルアップを含め、新機能性変性エポキシ樹脂という観点で市場のニーズに合った製品の開発を心がけていく所存である。