



日本触媒

おことわり

当製品は、DOW CHEMICAL COMPANY(米国)よりライセンスされたもので、米国商務省の輸出管理規制の対象となり、EAR99に分類されています。そのため当製品を、米国政府が指定する特定の国、地域、団体、個人等に輸出・販売等する場合には、事前に米国政府の許可が必要となる場合がありますので、米国の輸出管理関係法令の遵守を徹底するようにご注意ください。

⚠️ ご注意

- ・本製品を取り扱う際は、本資料および化学品安全シート(SDS)をよく読み、理解していただいた上で、お取り扱いください。
- ・本資料の内容は、本製品の性能・機能の向上などの新たな知見や新しい検査・分析・評価方法の開発などによって将来予告なしに変更することがあります。
- ・記載事項は現時点で入手できた資料、データや情報に基づいて作成しておりますが、記載のデータや評価に関しては、いかなる保証をなすものではありません。また、注意事項は通常の取扱いを対象としたものですので、特別な取扱いをする場合には新たに用途・用法に適した安全対策を実施のうえ、お取り扱い願います。
- ・本資料の内容に関しては万全を期していますが、万一不審な点や誤り記載漏れなどに気付かれたときは、ご連絡をお願いします。
- ・本資料の全部または一部を無断で転載・複製することを禁止致します。
- ・本資料に記載されている用途などを参考にして本資料に記載されている製品をご使用になる場合、第三者の有する当該用途などに関する特許権その他の知的財産の有無にご注意ください。かかる知的財産に関連して発生する問題につきましては、当社は何らの責任を負いません。

お問い合わせ

精密化学品営業部(大阪、東京)へ

株式会社 日本触媒

大阪本社
大阪市中央区高麗橋4-1-1
興銀ビル 〒541-0043
TEL 06-6223-9235
FAX 06-6223-9236

東京本社
東京都千代田区内幸町1-2-2
日比谷ダイビル 〒100-0011
TEL 03-3506-7610
FAX 03-3506-7597

URL <http://www.shokubai.co.jp/>

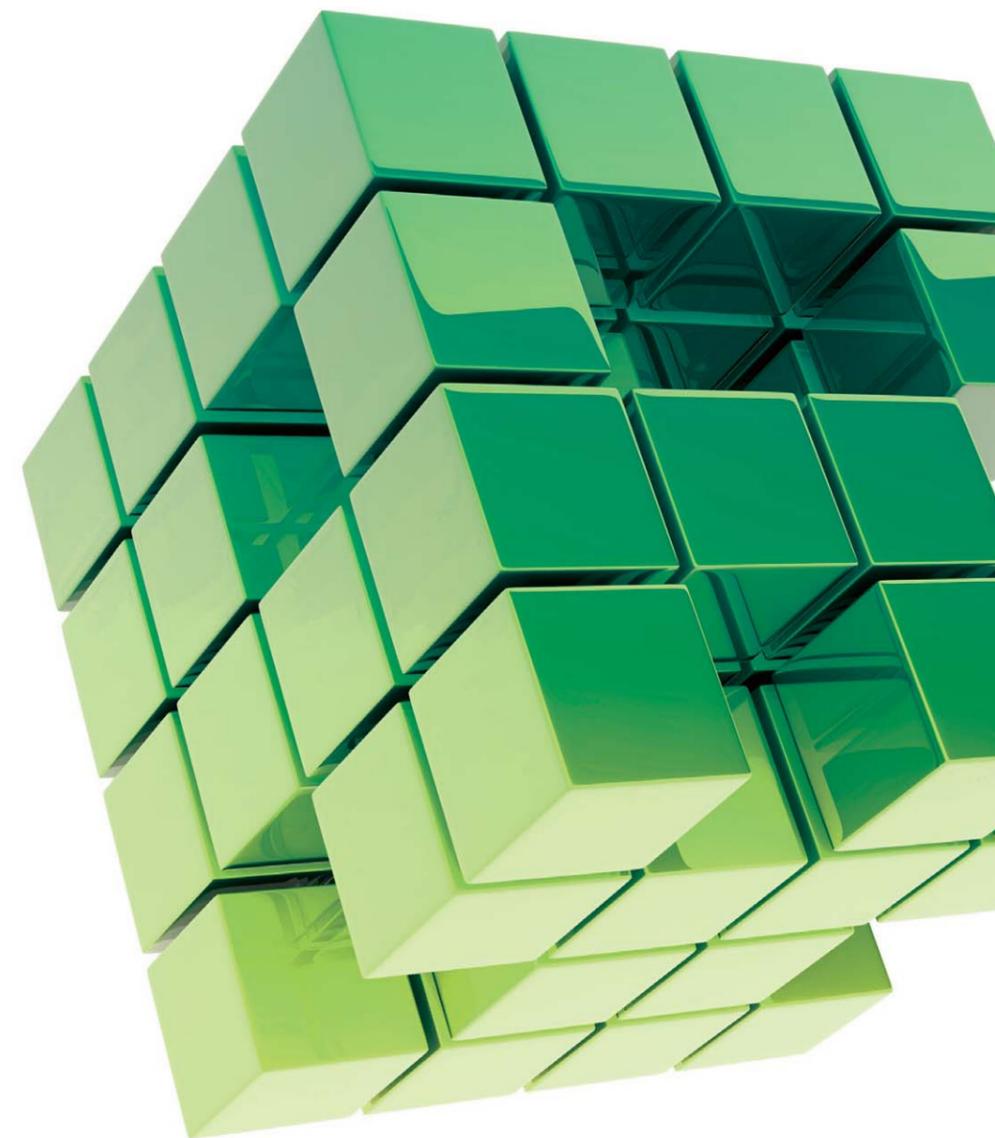


日本触媒

オキサゾリン系反応性ポリマー

エポクロス®

安全性の高い新規な水系高分子架橋材
及び水系密着性改質剤



はじめに

エポクロスは、DOW社(米)の基本技術を基に、当社が蓄積した有機合成・高分子技術を加えることで、1990年に世界で初めて企業化に成功した機能性高分子製品です。

近年、VOC対応・脱溶剤化による水系化の流れが強まり、世界的に環境問題に対処すべく安全性を重視した製品開発に期待が高まっており、当社のエポクロスは様々なお客様にご活用いただいております。

特に架橋剤としては稀にみる高分子タイプであることから、ユニークな架橋剤として市場で認識されております。

本カタログは、エポクロス各製品の特性を紹介し、一例としての技術資料を紹介しております。さらに、詳細な技術資料をご要望の場合、弊社営業担当部署までお問い合わせください。

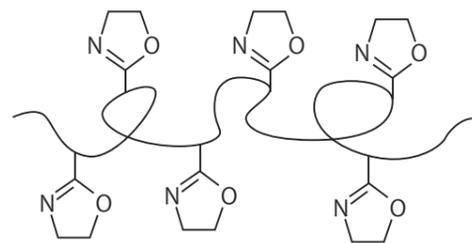
エポクロスの用途



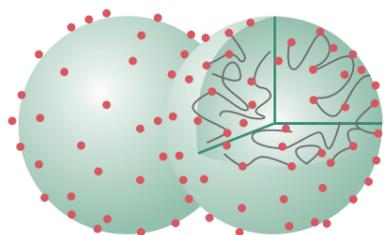
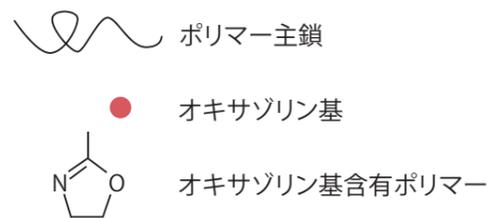
目次

| | |
|----------------------------------|----|
| はじめに | 1 |
| エポクロスとは | 3 |
| 製品の種類、性状および特長 | 4 |
| オキサゾリン基の反応性について | 5 |
| ・カルボキシル基との反応 | 5 |
| ・オキサゾリン基のモデル反応(エチルオキサゾリン/プロピオン酸) | 5 |
| 安全性及び各国法規制 | 6 |
| ・安全性データ | 6 |
| ・各国法規制 | 6 |
| 参考資料 | 7 |
| ・エポクロス添加量とオキサゾリン基量について | 7 |
| ・反応性における中和剤の影響 | 8 |
| ・pHの影響 | 8 |
| ・中和剤の種類の影響 | 8 |
| ・反応性 | 9 |
| ・キシレン膨潤率測定①(硬化温度条件) | 9 |
| ・キシレン膨潤率測定②(室温での硬化) | 9 |
| ・フィルム引張強度試験 | 9 |
| ・反応機構 | 10 |
| ・一液安定性データ① | 10 |
| ・一液安定性データ② | 11 |
| ・密着性改善 | 11 |
| ・密着性改善データ① | 11 |
| ・密着性改善データ② | 12 |
| ・密着性改善データ③ | 12 |
| エポクロス RPS-1005 | 13 |
| ・特徴 | 13 |
| ・用途例 | 13 |
| ・RPS-1005の基本物性 | 14 |

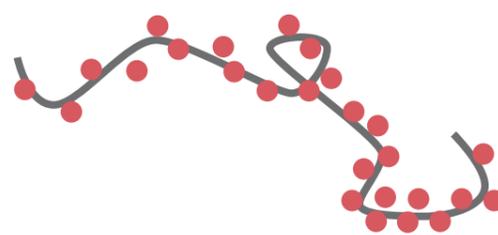
エポクロス®とは



オキサゾリン基含有ポリマー

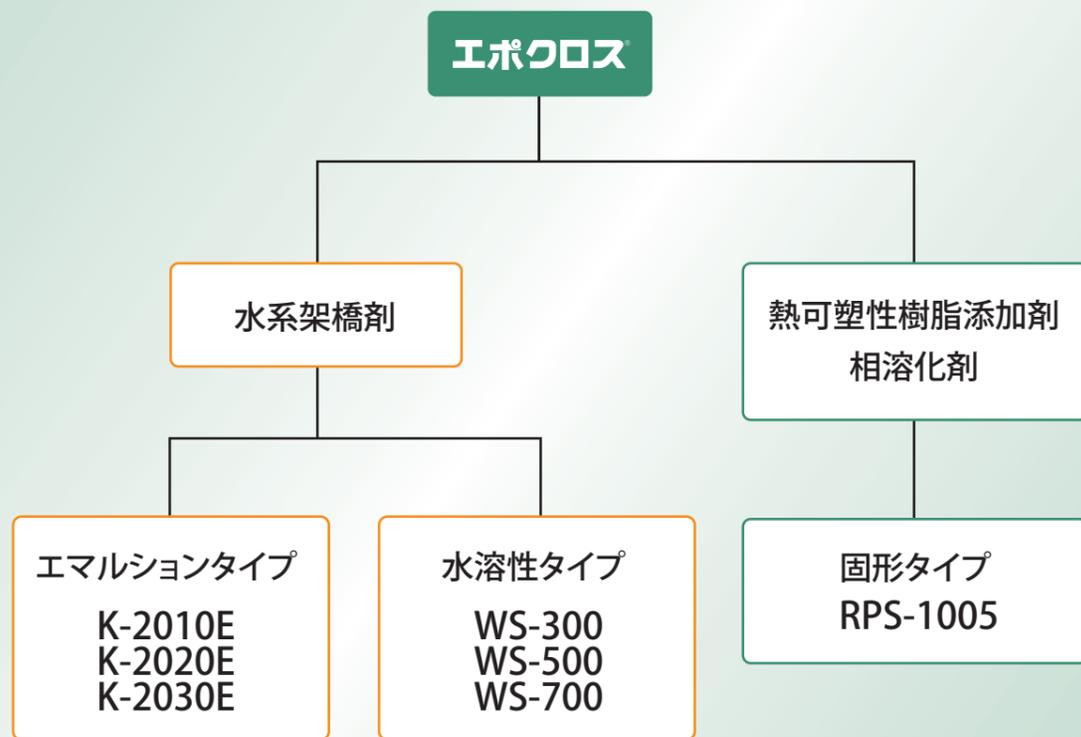


エマルジョンタイプ (K-2000シリーズ)



水溶性タイプ (WSシリーズ)

エポクロスの分類



製品の種類、性状および特長

| 種別 | エマルジョン | | | 水溶性 | | | |
|------------|---|--------------|------------|---|--------------------|-------------------|-------------------|
| シリーズ名 | K-2000 シリーズ | | | WS シリーズ | | | |
| 品番 | K-2010E | K-2020E | K-2030E | WS-300 | WS-500 | WS-700 | |
| 外観 | 乳白色エマルジョン | | | 無色～ 淡赤色液体 | 淡黄色液体 | | |
| 種類 | ソフト タイプ | ミディアム タイプ | ハード タイプ | 高オキサゾリン VOCフリー | 標準 | VOCフリー | |
| 不揮発分(wt%) | 40 | | | 10 | 39 | 25 | |
| 溶媒 | 水 | | | 水 | 水/PM*5 | 水 | |
| pH | 7-9 | | | 7-10 | 8-10 | 7-10 | |
| ポリマー主鎖 | スチレン/アクリル | | | アクリル | | | |
| WPO*1 | 550 | | | 130 | 220 | | |
| オキサゾリン基量*2 | 1.8 | | | 7.7 | 4.5 | | |
| Tg(°C) | -50*3 | 0*3 | 50*3 | 90*3 | 50*4 | 50*4 | |
| 分子量 | Mn | 測定不可 | | | 4×10 ⁴ | 2×10 ⁴ | 2×10 ⁴ |
| | Mw | 測定不可 | | | 12×10 ⁴ | 7×10 ⁴ | 4×10 ⁴ |
| 共通の特長 | <ul style="list-style-type: none"> ・VOCフリー、可使用時間が長い1液タイプ ・Tgにより風合いの調整が可能 ・耐水性、耐溶剤性、耐熱性、およびフィルム強度等が向上 ・ポリエステルへの密着性が良好 ・乾燥性が良好 | | | <ul style="list-style-type: none"> ・可使用時間が長い1液タイプ ・エマルジョンタイプと比較して高反応性 ・耐水性、耐溶剤性、耐熱性、およびフィルム強度等が向上 ・密着性付与 (PET、OPP、PVC etc) ・乾燥性が良好 | | | |

本表記載値は、代表値であり規格値ではありません。

*1 オキサゾリン価 (Weight per oxazoline equivalent: g solid/eq.): 理論値

*2 オキサゾリン基量 (mmol/g, solid): 理論値

*3 計算値

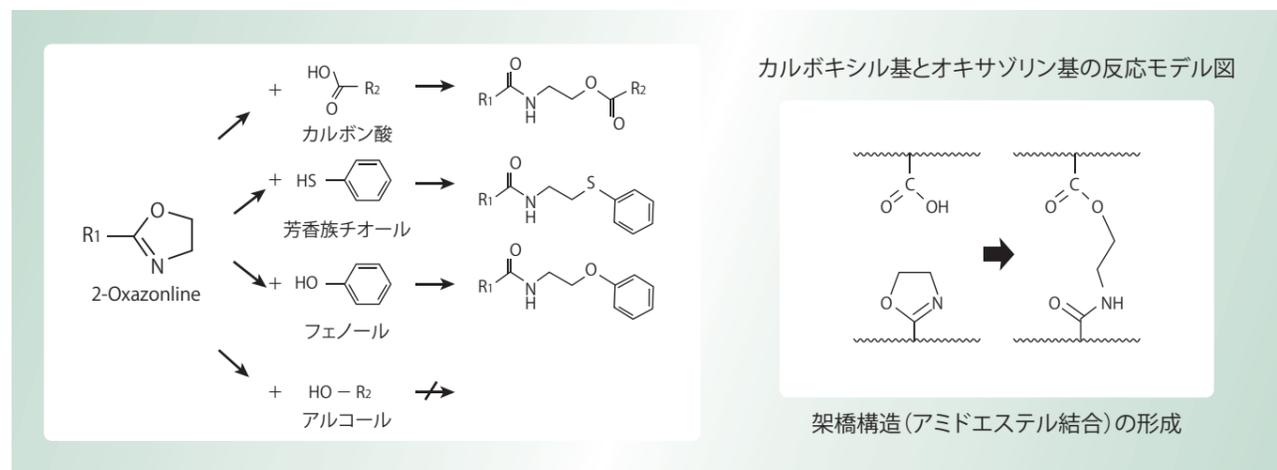
*4 実測値

*5 PM=1-メトキシ-2-プロパノール

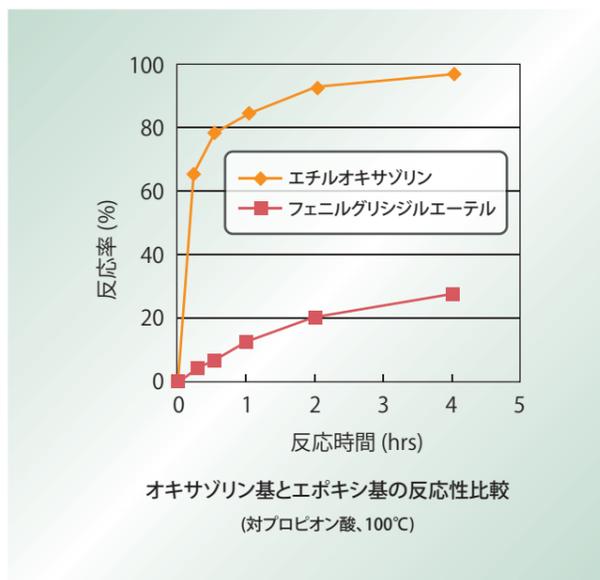
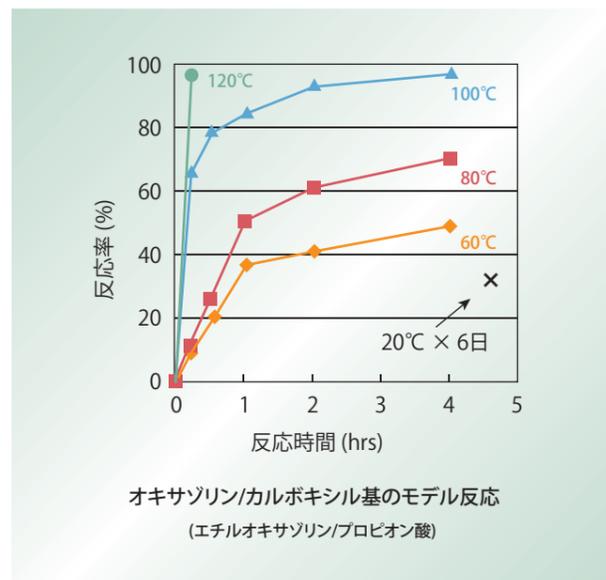
オキサゾリン基の反応性について

カルボキシル基との反応

1. 多くの水系樹脂に導入されているカルボキシル基との反応が最も有効です。
2. カルボキシル基とは反応後安定なアミドエステル結合を生成し、副生成物の発生がありません。
3. カルボキシル基との反応は80~100℃以上で急速に進行します。
4. 室温においてカルボキシル基との反応は緩やかに進行します。
5. カルボキシル基との反応性はエポキシ基より良好です。
6. 芳香族性のチオール基やフェノール基とも反応しますが、アルコール性水酸基とは反応しません。



オキサゾリン基のモデル反応(エチルオキサゾリン/プロピオン酸)



反応条件：エチルオキサゾリン/プロピオン酸=1/1(mol/mol), 無溶媒反応
 フェニルグリシジルエーテル/プロピオン酸=1/1(mol/mol), 無溶媒反応
 分析方法：ガスクロマトグラフィーによる分析

安全性及び各国法規制

エポクロスは低毒性であり、安全性の高い架橋剤です。

● 安全性データ

| | Amesテスト | 皮膚一次刺激性試験 (ウサギ) | 急性毒性 (経口, ラット, LD50) | 魚毒性 (ヒメダカ, LC50, 96hr) |
|---------|---------|--------------------|-------------------------|---------------------------|
| K-2010E | 陰性 | 無し | 2000mg/kg以上 | 1000mg/L以上 |
| K-2020E | 陰性 | 無し | 2000mg/kg以上 | 1000mg/L以上 |
| K-2030E | 陰性 | 無し | 2000mg/kg以上 | 1000mg/L以上 |
| WS-300 | 陰性 | 軽度の刺激性 PII=0.2 | 2000mg/kg以上 | - |
| WS-500 | 陰性 | 無し | 2000mg/kg以上 | 1000mg/L以上 |
| WS-700 | 陰性 | 無し | 2000mg/kg以上 | 1000mg/L以上 |

-: データ無し

● 各国法規制

| | 化審法 (日本) | TSCA (米国) | REACH (欧州) | 有害科学物質 管理法(Korea) | 現有化学物質 名録(China) |
|---------|-------------|--------------|---------------|----------------------|---------------------|
| K-2010E | ○ | ○ | ○* | ○ | × |
| K-2020E | ○ | ○ | ○* | ○ | × |
| K-2030E | ○ | ○ | ○* | ○ | × |
| WS-300 | ○ | ○ | × | × | × |
| WS-500 | ○ | ○ | ○* | ○ | ○ |
| WS-700 | ○ | ○ | ○* | ○ | ○ |

○: 登録済み ○*: 登録済み(数量制限有り) ×: 未登録

参考資料

エポクロスの配合比率について

理論通り反応が進むと仮定した場合、エポクロスの添加量は主剤のカルボキシル基に対して100mol%が最適値です。しかし実際には、反応条件、各種添加剤等の影響や、用途により所望する架橋密度は異なるため、20～100mol%程度での使用が望ましいと考えられます。

● エポクロス中のオキサゾリン基量(不揮発分当り)

| | K-2000 シリーズ | WS-300 | WS-500 | WS-700 |
|------------------------|----------------|--------|--------|--------|
| オキサゾリン基量(mmol/g,solid) | 1.8 | 7.7 | 4.5 | 4.5 |
| 不揮発分(wt%) | 40.0 | 10.0 | 39.0 | 25.0 |

注:いずれの値も理論値であり、品質保証値ではありません。

● 主剤に対するエポクロス配合量の計算(配合量等モルの計算)

必要な数値は主剤の酸価と不揮発分、架橋剤のオキサゾリン量と不揮発分です。まずA式で主剤の酸価からCOOHモル量を計算し、それからB式を利用して計算してください。

A式:COOHモル量(mmol/g·solid) = 酸価 / 56.1 (KOHの分子量: g/mol)

酸価:主剤の不揮発分1gに含まれるCOOH基を中和するのに必要なKOH(水酸化カリウム)のmg数
COOHモル量:主剤の不揮発分1gに含まれるCOOH基のモル数。

B式(エポクロス添加量計算式):

$$\text{エポクロス添加量 (g)} = \frac{(\text{主剤量 (g)}) \times (\text{主剤不揮発分 (\%)/100}) \times (\text{主剤COOHモル量 (mmol/g)})}{(\text{エポクロスのオキサゾリン基量 (mmol/g)}) \times (\text{エポクロス不揮発分 (\%)/100})}$$

例:主剤酸価30(mg·KOH/g·不揮発分)、不揮発分40.0%の場合

A式より主剤のCOOHモル量は0.53(mmol/g·solid)。(計算式:30/56.1=0.53(mmol/g·solid))
主剤量を100gとし、B式に代入します。

$$\text{K-2000シリーズ添加量 (g)} = (100 \times 40.0 \times 0.53) / (1.8 \times 40.0) = 29.4$$

$$\text{WS-300添加量 (g)} = (100 \times 40.0 \times 0.53) / (7.7 \times 10.0) = 27.5$$

$$\text{WS-500添加量 (g)} = (100 \times 40.0 \times 0.53) / (4.5 \times 39.0) = 12.1$$

$$\text{WS-700添加量 (g)} = (100 \times 40.0 \times 0.53) / (4.5 \times 25.0) = 18.8$$

例:酸価30の主剤を用いた場合のエポクロスの主剤に対する推奨添加量(wt%)の上下限値

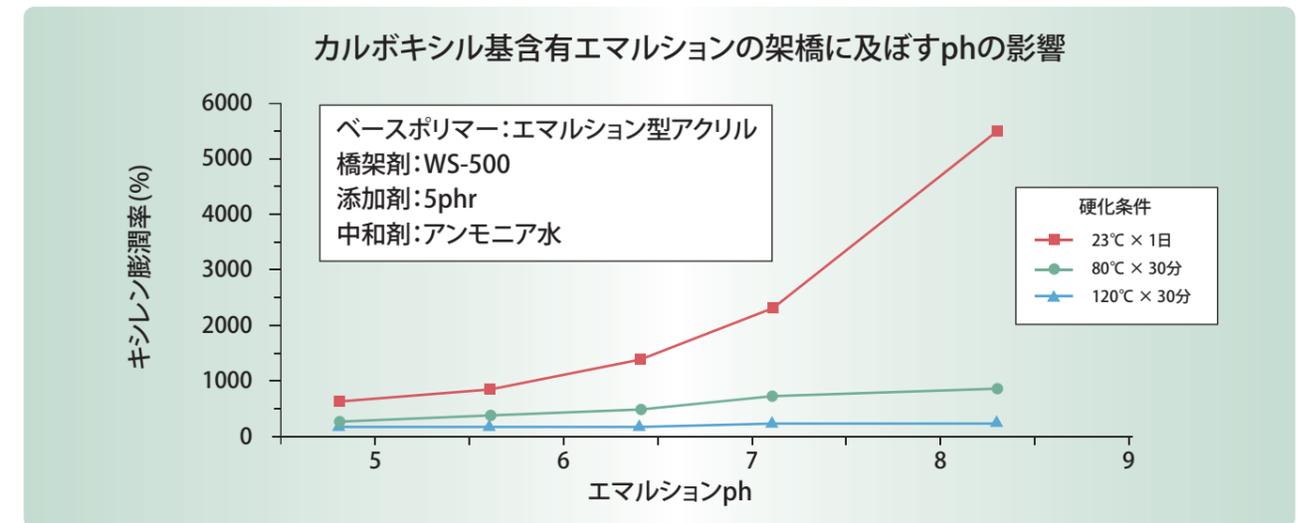
| 添加量(有り姿比) | K-2000 シリーズ | WS-300 | WS-500 | WS-700 |
|--------------|----------------|---------|---------|---------|
| 20mol%(下限値) | 5.9wt% | 5.5wt% | 2.4wt% | 3.8wt% |
| 100mol%(上限値) | 29.4wt% | 27.5wt% | 12.1wt% | 18.8wt% |

反応性における中和剤の影響

オキサゾリン基はカルボン酸塩とは非常に反応しにくく、中和されたカルボキシル基を有する水系樹脂との混合後の一液安定性(ポットライフ)が良好です。乾燥時に、中和剤(アンモニア、アミン等)の揮発により反応が進行します。架橋速度はカルボキシル基の中和剤の影響を受やすく、低温での硬化性が必要な場合には揮発性の高いアンモニアを中和剤とする水系樹脂との組み合わせが好適です。

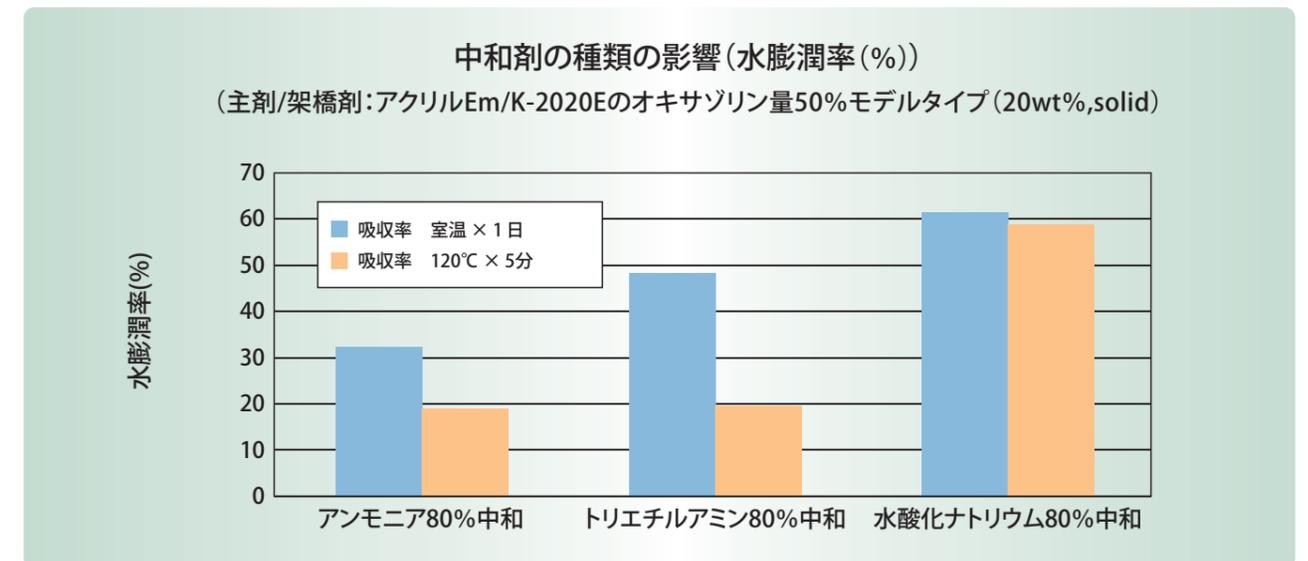
● pHの影響

- 揮発性の高いアンモニア中和系は加熱(80、120℃)条件下ではpHによる影響は少なくなります。
- 室温(23℃)条件下では、アンモニア中和剤が揮発しにくく、pHによる影響が顕著になります。



● 中和剤の種類の影響

- エポクロスの反応性は中和剤の揮発の影響を受けます。
- 加熱(120℃)条件下ではアンモニア、トリエチルアミン中和では同程度の反応性を示します。

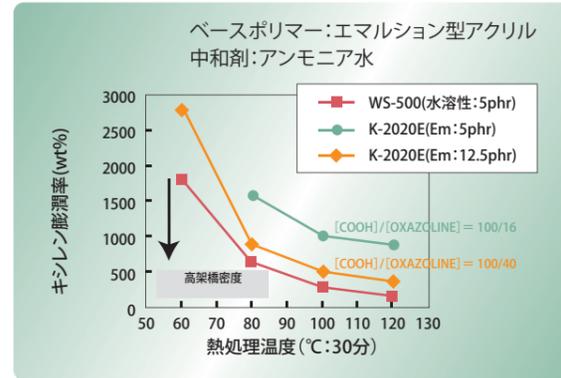


参考資料

反応性

● キシレン膨潤率測定① (硬化温度条件)

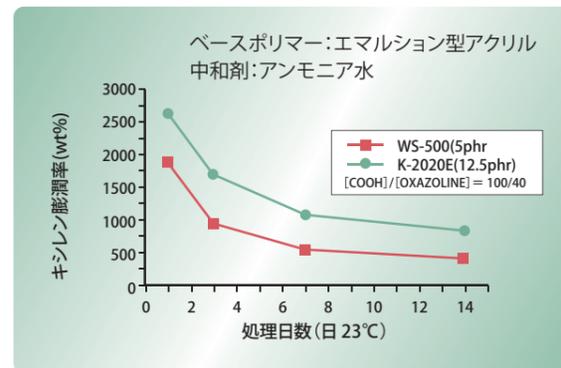
- エポクロスの添加により、キシレン膨潤率が低く抑えられ、耐溶剤性が向上します。
- 硬化性能は硬化温度80℃以上から顕著に見られます。
- 同添加量で比較すると、K-2020EよりWS-500が硬化性能良好です。



カルボキシル基含有エマルジョンの架橋

● キシレン膨潤率測定② (室温での硬化)

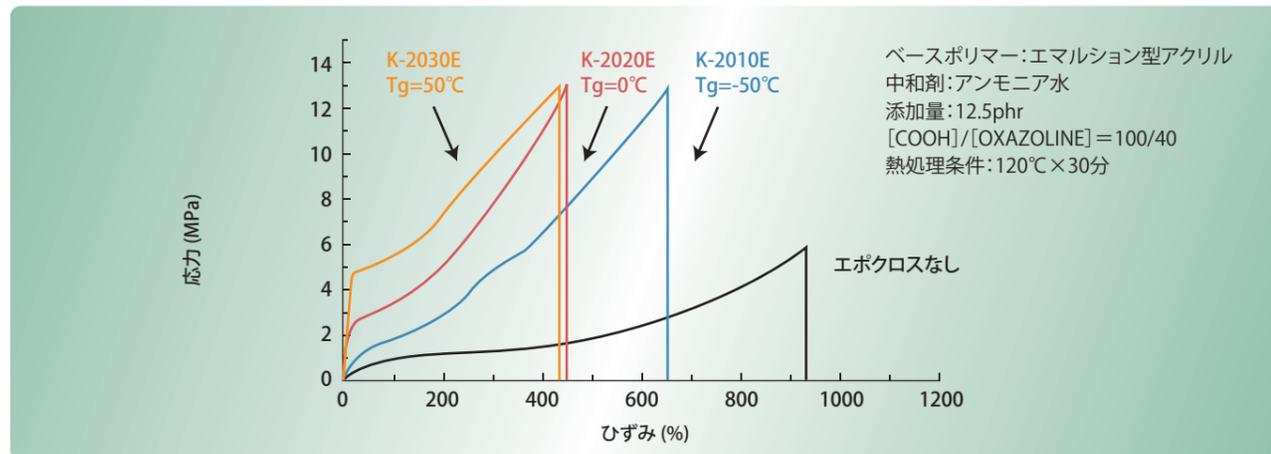
- エポクロスの添加により、キシレン膨潤率が低く抑えられ、耐溶剤性が向上します。
- 硬化性能は室温でも発現します。但し、十分な硬化性能を得るには長時間養生が必要です。
- 同添加量で比較すると、K-2020EよりWS-500の方が硬化性能良好です。



室温条件下でのカルボキシル基含有エマルジョンの架橋

● フィルム引張強度試験

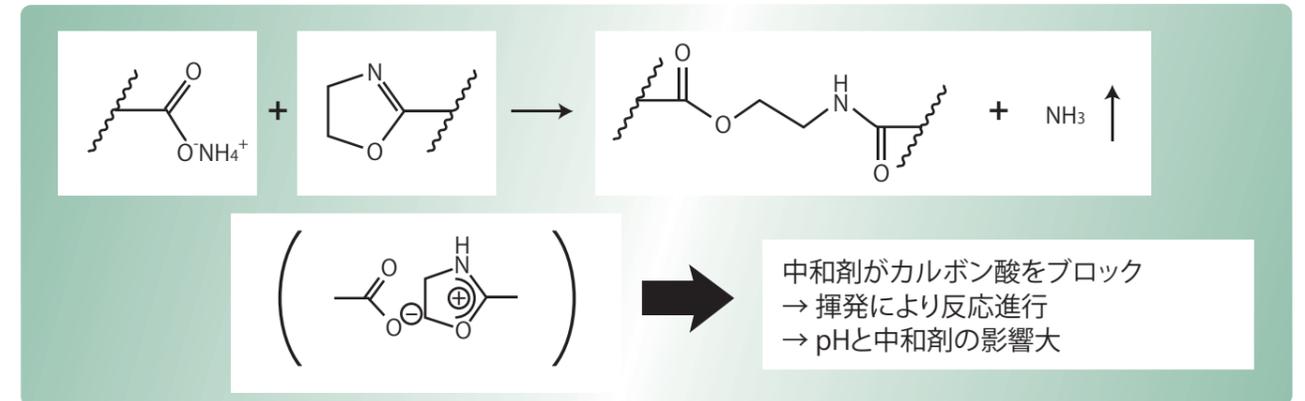
- エポクロスの添加により、主剤のフィルム引張強度が向上し、強靭さを発現します。
- 添加するK-シリーズのTgを選択することで、初期応力と歪みが増え、用途に適したS-S特性が得られます。



フィルム引張り強度試験結果

反応機構

- カルボキシル基が中和剤でブロックされている場合、反応が抑制され、一液化が可能です。
- 塗膜乾燥時等、中和剤が揮発することにより、反応が進行します。



■ pH: 低い ← → 高い

- ・可使時間: 短(2液) ← → 長(1液)
- ・硬化温度: 低温(室温) ← → 中・高温(>80-100℃)

■ 中和剤:

- ・NH3: 低温硬化
- ・高沸点アミン加熱硬化
- ・NaOH等: 酸触媒必要

● 一液安定性データ①

主剤: エマルジョン型アクリル(酸価: 31mgKOH/g, 固形分換算)

保存条件: 混合後 50℃ × 1ヶ月

- ・混合後 50℃ × 1ヶ月の前後でpH、粘度、MFT(最低造膜温度)はほとんど変化なく、硬化後のフィルム強度も大きな差は見られませんでした。

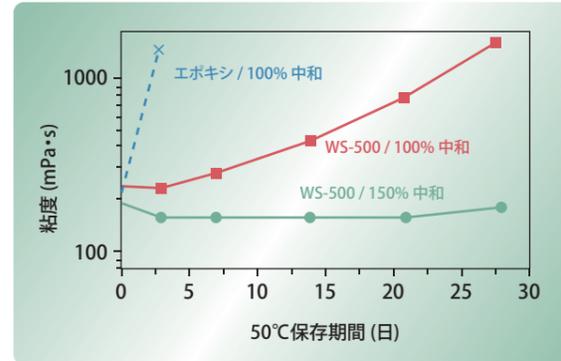
| | | WS-500 | | K-2020E | | 未架橋 |
|-----------------|----------------|--------|------|---------|------|-----|
| 添加量(phr) | | 5 | | 5 | | 0 |
| 官能基比[COOH]/[OX] | | 100/40 | | 100/16 | | |
| 保存状態 | | 初期 | 1ヶ月後 | 初期 | 1ヶ月後 | 初期 |
| pH | | 7.6 | 7.4 | 7.5 | 7.3 | 7.3 |
| 粘度(mPa.s) | | 39 | 40 | 32 | 28 | 35 |
| MFT(°C) | | 10 | 11 | 14 | 13 | 12 |
| 架橋特性 | 膨潤率(キシレン: wt%) | 180 | 115 | 880 | 820 | 溶解 |
| | (水) | 7 | 6 | 8 | 8 | 9 |
| 引っ張り強度 | 乾燥時(MPa) | 12.7 | 13.2 | 7.8 | 8.0 | 5.9 |
| | 湿潤時(MPa) | 11.8 | 12.7 | 6.4 | 6.3 | 4.9 |

参考資料

● 一液安定性データ②

主剤 : 市販水溶性アクリル系ポリマー
(酸価:195mgKOH/g:不揮発分換算)
保存条件: 50°C × 1ヶ月

- ・エポクロスは水溶性エポキシと比較してポットライフが長いことがわかります。
- ・主剤の中和率を上げた方がポットライフは長くなります。

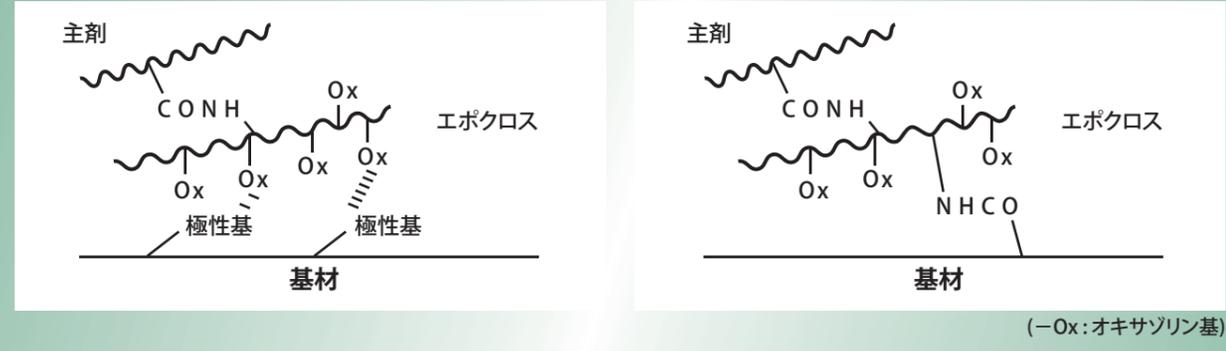


保存安定性(粘度変化)

密着性改善

- ・エポクロスを添加することで、各種プラスチック基材への密着性が向上します。
- ・基材表面の極性基とオキサゾリン基の相互作用により密着性が向上します。また、基材表面のカルボキシル基と共有結合を形成し、強固に密着するものと考えられます。

イメージ図



● 密着性改善データ①

主剤 : エマルジョン型アクリル(酸価:26mgKOH/g, 不揮発分換算)
基材 : PETフィルム(100μm)
乾燥 : 150°C × 1分間
評価方法 : セロテープ剥離試験(常温密着性)

| 架橋剤 | 添加量 | 常態密着性 | 耐水密着性(室温1日浸漬) |
|------------|-----|-------|---------------|
| 架橋剤無し | 0% | × | ×× |
| K-2020E | 5% | ○ | △ |
| 水溶性メラミン | 3% | × | ×× |
| 水溶性エポキシ | 3% | △ | × |
| K-2020E 単独 | | ○ | △ |

○:ハガレ無し △:一部ハガレ ×:ほぼ全面ハガレ ××:全面ハガレ

● 密着性改善データ②

主剤 : エマルジョン型塩素化ポリプロピレン(酸価:13mgKOH/g, 不揮発分換算)
基材 : ポリプロピレン(PP)板
乾燥 : 80°C × 30分
評価方法 : セロテープ剥離試験(常温密着性)

| 架橋剤 | 添加量 | 常態密着性 | 耐水密着性(室温1日浸漬) |
|---------|-----|-------|---------------|
| 架橋剤無し | 0% | △ | ×× |
| K-2030E | 10% | ○ | △ |
| WS-500 | 3% | ○ | △ |
| 水溶性エポキシ | 3% | ×× | ×× |

○:ハガレ無し △:一部ハガレ ×:ほぼ全面ハガレ ××:全面ハガレ

● 密着性改善データ③

主剤 : エマルジョン型アクリル(酸価:39mgKOH/g, 不揮発分換算)
配合 : 主剤のカルボキシル基に対して架橋剤の官能基量0.5mol倍添加
基材 : ポリプロピレン樹脂(PP)、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂(PC)、アクリル樹脂
乾燥 : 150°C × 1分
評価方法 : セロテープ剥離試験

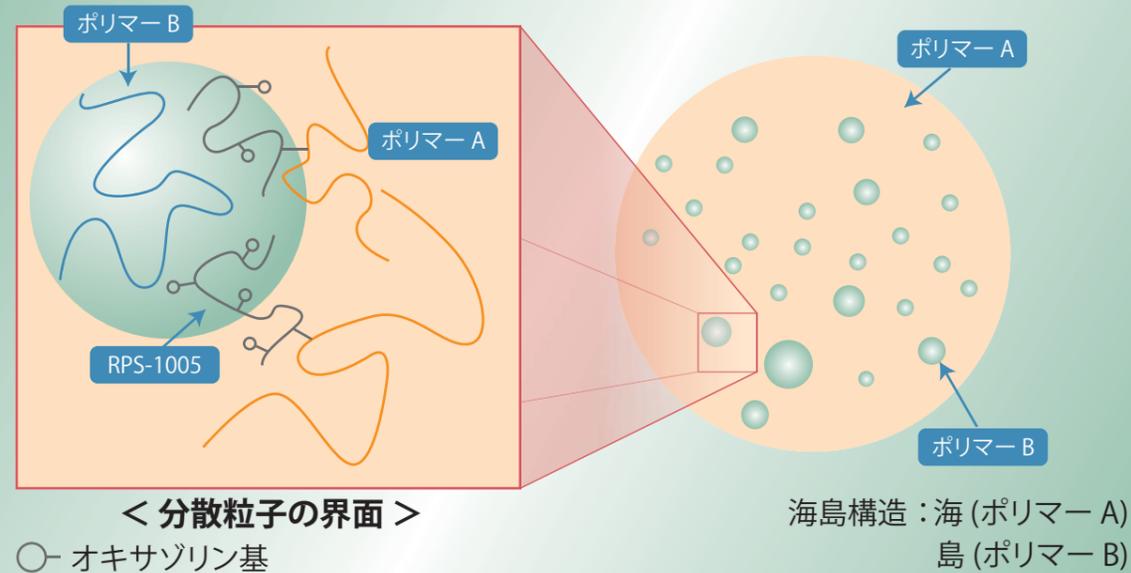
| 架橋剤 | 添加量 | 基材名 | | | |
|---------|-----|-----|-----|----|------|
| | | PP | ABS | PC | アクリル |
| 架橋剤無し | 0% | × | × | ○ | ○ |
| WS-500 | 8% | × | ○ | ○ | ○ |
| WS-700 | 8% | × | ○ | ○ | ○ |
| 水溶性エポキシ | 6% | × | × | × | ○ |

○:ハガレ無し △:一部ハガレ ×:ほぼ全面ハガレ ××:全面ハガレ

エポクロス® RPS-1005

エポクロスRPS-1005は、ポリスチレン主鎖にオキサゾリン基がペンダント化された非晶性タイプの反応性ポリマーです。オキサゾリン基の極性官能基としての特徴やカルボキシル基等との高い反応性を利用して、相溶化剤、分散剤として熱可塑性樹脂分野での応用が期待できます。

イメージ図



特徴

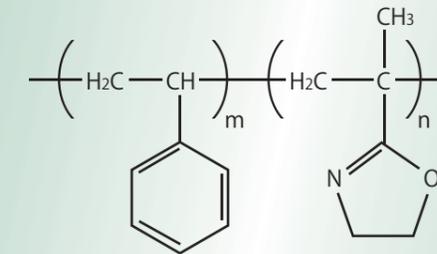
- ① オキサゾリン基は、カルボキシル基との高い反応性を有しており、カルボキシル基を含有するポリマーと、溶融混練することにより、速やかにグラフトポリマーを生成します。
- ② 高温での溶融混練時の粘度安定性に優れています。
- ③ オキサゾリン基が有する極性、イオンの相互作用が利用できます。

用途例

- 相溶化剤
オキサゾリン基の反応性を利用して、分散相の微分散化、および成形体の物性改良 (特に衝撃強度など)。
- 分散助剤
熱可塑性樹脂中に添加された顔料・難燃剤・充填剤などの分散性の改良。
- 酸捕捉剤
熱可塑性樹脂中で発生する遊離酸の捕捉により、成形体の熱安定性の改良。
- 鎖長延長剤
オキサゾリン基を反応点として利用して、分岐構造等の導入により溶融粘度の改良。
- 共押出積層体
オキサゾリン基とカルボキシル基を有する熱可塑性樹脂 (例えばPET・酸変性ポリオレフィン) との反応性を利用して接着剤層を積層することなく共押出積層体や積層フィルムの作製が可能。

RPS-1005の基本物性

● 構造式



● 性状表

| 項目 | 物性値 | 単位 | 試験方法 |
|-----------------|----------|-------------------|-----------------------------------|
| 主骨格 | スチレン | — | — |
| 外観 | 白色粉砕品 | — | — |
| 密度 | 1.05 | g/cm ³ | JIS7112(B) |
| オキサゾリン基量 | 0.27 | mmol/g・solid | 計算値 |
| 分子量 | 約70,000 | 数平均分子量 (Mn) | GPC (ポリスチレン換算値) |
| | 約160,000 | 重量平均分子量 (Mw) | |
| ガラス転移温度 (Tg) | 109 | °C | DSC法 |
| 熱分解温度 | 403 | °C | TG-DTA法 5%重量減少温度 (窒素雰囲気下測定) |
| メルトフローレート (MFR) | 6-10 | g/10min | 200°C × 5kg荷重 |

※上記データは代表値であり、品質保証値ではありません。

● 法規制

| | 登録状況 |
|-----------|------------|
| CAS NO. | 30174-74-4 |
| 化審法 | 6-1961 |
| 労安法 | 9-650 |
| TSCA(米国) | 登録済み |
| REACH(欧州) | 未登録 |
| TCCA(韓国) | 登録済み |
| IECSC(中国) | 登録済み |
| 消防法 | 指定可燃物・合成樹脂 |