塗料用メラミン樹脂の研究 (第1報)

UDC
667.621.633:678.652/737'21
667.613:66.095.14.004.(ブチルエーテル化メラニン樹脂のエーテル化度がメラミンアルキド
樹脂塗料の塗膜に及ぼす影響)

Studies on Melamine Resins for surface-coating. (I)

(Effects of butylation on the film properties of melamine-alkyd paint)

矢 柴 俊 雄*・宮 崎 竜 平*

YASIBA Tosio

MIYASAKI Ryôhei

要 旨

ブチルエーテル化メラミン樹脂のエーテル化度を石油ベンジンの溶解許容倍率で規定した時その倍率がメラミンアルキド樹脂塗料の塗膜性能、相溶性、貯蔵性に及ぼす影響はつぎようになる。

(1) 倍率の小さいほど硬度の仕上りは早く化学的性質は向上するが、機械的な性能は低下する。

(2) 4~10 倍の倍率の変化は塗膜性質や相溶性に大きな変化がある。

(3) 倍率 7~8 倍が最大公約数的な性能をもっている。

1. 緒 言

メラミンアルキド樹脂塗料においてメラミン樹脂のブチルエーテル化度の程度は塗料や塗膜に大きな影響をもつ事は良く知られている。本研究はエーテル化度をベンジン倍率なるもので規定してエーテル化度の影響を系統的に再検討してみた。実験は8種類のメラミン樹脂を作成しヤシ油、ヒマシ油、大豆油アルキド樹脂と組合わせた場合について行なった。

2. エーテル化度の規定について

メラミン樹脂のブチルエーテル化の程度を知るにはエーテル化に要したブタノール量を測定すれば良いが、エーテル化が進めば、樹脂は石油系の溶剤に溶けやすくなるところからベンジン倍率なるものをきめた。

すなわちソリッド分を一定にした樹脂液を 18mmφ 試験管にとり、これにビュレットから石油ベンジンを滴下し、樹脂液を白濁するに要するベンジンの cc 数を求め、次式に従ってベンジン倍率を決める。

$$\text{ベンジン倍率} = \frac{\text{白濁までに要したベンジン量(cc)}}{\text{メラミン樹脂液採取量(cc)}} + 1$$

白濁点の見方は試験管側部から内容物を通して新聞の活字をすかして見た時、活字が判読できなくなった時を白濁点とした。ベンジン倍率は(以下、倍率と略称)樹脂の溶剤の種類や溶剤中の水分により大きく変化する。アルコール分が多い時は、倍率が大きく、水分の多い時は一般に倍率が低く、かつ白濁点が判然としない。したがって本実験には、固形分 55%, 溶剤は *n*-ブタノールのみに限定した。固形分の測定は試料を 0.8~1.0g とり、120°C 1 時間の乾燥をして加熱残分%を計算した。

3. 試料の調整

3-1. メラミン樹脂

配合はメラミン 1モル、ホルマリン 6モル、*n*-ブタノール 12 モルの比率で、またエーテル化度の調節は pH の調節で行なった。樹脂作成に関しては、別報で報告する。

作成した樹脂は次の性質をもつものである。(表 1)

3-2. アルキド樹脂

油変性アルキド樹脂は下記のような性質をもつものである。作成はいずれも溶剤法で、235°C で 6 時間反応さ

表 1

ベンジン倍率	4	6	8	10	14	16	20	30
粘度(ポイズ) 25°C	2.25	2.25	2.00	2.00	2.00	2.00	1.65	1.65

表 2

油の種類	油長	無水フタル酸	酸価	粘度 ポイズ	固形分	溶 剤
ヤシ油	33	46	7.0	12.9	55	キシロール
ヒマシ油	44	40	7.0	12.9	55	キシロール
大豆油	40	42	7.1	8.8	55	キシロール

* 神東塗料株式会社
昭 35.3.31 受理

せたものである。(表 2)

3-3. 塗膜作成と試験方法

硬度試験はガラス板を使用し、塗布には膜厚を 30~35 μ と一定にするため流し塗りをした。その他の試験には 0.4mm 軟鋼板を使用した。試験方法は次のごとくである。

- (1) 硬度 (スオードロッカー値) ……本実験に使用したスオードロッカーは JIS に適合していないため、硬度の絶対値を示すものではない。表 3, 4, 5 の硬度は鉛筆硬度。
- (2) 衝撃試験 ……Du-Pont 式衝撃試験機を使用した。撃芯突端 $1/4''$ のものである。落下錘は 0.5kg のもの。
- (3) ゴバン目試験 ……レコード針で 1mm 平方のゴバン目を 100 個作り、これにセロテープを圧着し急激にはぎとった時の残存ゴバン目の数を読みとる。
- (4) エリクセン試験 ……センターポンチ 20mm ϕ 付きのエリクセン試験機を使用した。
- (5) 屈曲試験 ……径 1mm の心棒付きの屈曲試験機を使用した。
- (6) 耐ラッカーシンナー試験 ……シンナー組成がエステル系 25%, アルコール系 10%, ベンゾール系 65% のものに塗板を浸し、塗膜に異常が認められるまでの時間を測定した。
- (7) 耐湯試験 ……煮沸する湯中に浸漬し塗膜に異常があるまでの時間を測定した。

4. 実験および結果

4-1. 硬度の仕上がり

図 1

大豆油変性アルキド樹脂およびヒマシ油変性アルキド樹脂に前記の 8 種のメラミン樹脂を、アルキドメラミン樹脂比 7/3 に組合わせ、ガラス板に塗布し、焼付温度 120°C および 100°C での硬度の経時変化を追跡した。グラフはその結果である。ヒマシ油変性アルキド樹脂は 100°C の場合のみを記した。(図 1, 図 2, 図 3)

大豆油の場合、初期硬化速度は倍率の低いほど早い。4~20 倍までは、硬度の仕上がりに大差はない。しかし 30 倍になると極端に硬化が遅れる。120°C 焼付の場合、4~20 倍では初期の硬度の変化が激しいが、この点 100°C 焼付では、ゆるやかな硬度変化を示している。

図 2

図 3

表 3 ヤシ油変性アルキド

メラミン 樹脂倍率	4	6	8	10	14	16	20	30
試験項目								
鉛 筆 硬 度	6H	6H	5~6H	5~6H	5H	5H	4H	4H
衝撃試験 (cm)	表面打撃	10	30	40	40	50	50	50
	裏面打撃	10不良	10不良	10不良	10	30	30	40
ゴ バ ン 目 試 験	95/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
屈 曲 試 験	100°C	130°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C
エ リ ク セ ン (mm)	1.5	2.8	3.0	3.2	3.5	3.5	5.0	5.3
耐 シ ン ナ ー 試 験	10時間以上	10時間以上	2.5時間	2.0時間	1.0時間	40分	5分	5分
耐 熱 湯 試 験	30分 (変化)	30分 (わずかに変化)	30分 (わずかに変化)	10分 (くもり)	10分 (くもり)	15分 (くもり)	15分 (くもり)	15分 (くもり)
	120分 軟化	90分 軟化	120分 軟化	90分 軟化	90分 軟化	90分 軟化	90分 軟化	90分 軟化

表 4 ヒマシ油変性アルキド

メラミン 樹脂倍率	4	6	8	10	14	16	20	30
試験項目								
鉛 筆 硬 度	6	5~6	5~6	6	6	5~6	4~5	4~5
衝撃試験 (cm)	表面打撃	50	50	50	50	50	50	50
	裏面打撃	20	30	50	50	50	50	50
ゴ バ ン 目 試 験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
屈 曲 試 験	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C
エ リ ク セ ン (mm)	7.5	7.5	8.0	8.0	8.5	9.0	9.5	9.5
耐 シ ン ナ ー 試 験	15分	15分	15分	10分	10分	10分	5分	5分
耐 熱 湯 試 験	20分 変化	20分 変化	20分 変化	20分 変化	20分 変化	20分 変化	20分 変化	20分 変化
	45分 軟化	45分 軟化	45分脆弱化	45分脆弱化	45分脆弱化	45分脆弱化	45分脆弱化	45分脆弱化

表 5 大豆油変性アルキド

メラミン 樹脂倍率	4	6	8	10	14	16	20	30
試験項目								
鉛 筆 硬 度	6~7H	6H	6H	6H	5~6H	5~6H	5~6H	5H
衝撃試験 (cm)	表面打撃	30	40	50	50	50	50	50
	裏面打撃	10	30	50	50	50	50	50
ゴ バ ン 目 試 験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
屈 曲 試 験	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C
エ リ ク セ ン (mm)	4.0	4.5	5.0	5.2	7.5	8.0	8.0	8.0
耐 シ ン ナ ー 試 験	30分	30分	20分	10分	8分	8分	5分	5分
耐 熱 湯 試 験	20分 変化	20分 変化	20分 変化	20分 変化	20分 変化	20分 変化	30分 変化	20分 変化
	50分 軟化	45分 軟化	45分 軟化	60分 軟化	45分 軟化	45分 軟化	45分 軟化	45分 軟化

一方 30 倍になると、120°C でも 100°C でも硬度は低いが、なめらかな硬化曲線を描いている。このような倍率の高いものは少々高温で焼付けでも温度許容性が高いと考えられる。

ヒマシ油の場合、初期硬化速度は大豆油の場合と同様に倍率の低いほど早い、いずれも短時間で一定硬度に達した後の硬度の変化は少ない。20 倍以上となれば、

硬度はかなり低い、グラフでもみられるように、ヒマシ油では硬度の変化が少ないという事がその特性を示しているようである。

総体に、大豆油、ヒマシ油いずれにおいても 4~20 倍のメラミン樹脂は、短時間で相当の硬度に達するが、20 倍以上になると極端に硬度が落ちるようである。

なお、ヤシ油についても同様の実験を行なったが、大

体大豆油と同じ傾向にあるようである。

4-2. 性能試験

8種のメラミン樹脂に、ヤシ油、ヒマシ油、大豆油の三種のアルキド樹脂をそれぞれアルキド/メラミン比7/3に組合わせ、120°C 20分焼付けした時の、塗膜性能を表3, 4, 5に示す。

(1) 衝撃試験

衝撃試験は、Du-Pont 式試験機にて、膜面、背面打撃を行なった。表中の数字は 0.5kg 落下錘の膜面に異常を認めない最大落下距離を示す。ヤシ油では8倍以上が良好であるが、背面打撃はいずれの倍率でも不良である。大豆油、ヒマシ油は8倍以上が良好である。

膜面の異常の状態は、アルキド樹脂の油の種類により種々変化があり、一般にヤシ油は放射状のヒビ割れを生じ、ヒマシ油、大豆油では同心円または、不規則な曲線模様のヒビ割れが生ずる。表には記してないが、衝撃性は硬度の低い程良くなるが、ヤシ油では、焼付不足でむしろ悪い結果が出ている。これはアルキド樹脂とメラミン樹脂の共縮合が不十分であるからとみられる。

(2) ゴバン目密着性試験

ヤシ油では8倍以上が良好で、大豆油、ヒマシ油はいずれのメラミン樹脂でも良好である。本試験で、ゴバン目の交点でのわずかなハガレの判定が問題となるが、ここでは無視した。この交点でのハガレはヒマシ油アルキド樹脂との組合わせに、多く出るようである。

(3) エリクセン試験

本試験は、硬度に大きな関係があるが、ヤシ油では4倍は不良で、8~14 倍の範囲では3mm 前後で、倍率による変化は比較的少ないが、14倍以上となると良好な結果が出ている。大豆油では4~14 倍の範囲では、倍率の変化ほど、結果に変化が少ない。ヒマシ油になると、アルキドの特性が出て、いずれの倍率に対しても良好である。本実験でも、ハガレ・キレツの模様が問題となるが、ヤシ油では割れ目のところから円形状に完全にハクリする。

(4) 屈曲試験

本試験では、アルキド樹脂、メラミン樹脂比が7/3では、結果に差がないので、その比を5/5として実験した。

ヤシ油では、6倍以下はあまり良くなく、大豆油・ヒマシ油はいずれの倍率でも良好である。

(5) 耐ラッカーシンナー試験

ヤシ油では16倍まで良好であるが、20倍以上となると急激に悪くなる。大豆油・ヒマシ油では6倍まで良好であるがそれ以上は、徐々に不良となる。

(6) 耐湯試験

本試験の判定は非常に困難で、塗膜に異常があった時間を確認しにくい。本試験の結果は一応、塗膜にクモリや気ほうなどの外観上の変化があった時、また塗膜が軟化した時をチェックした。この結果、ヤシ油・大豆油ではいずれのメラミン樹脂でも大差ないが、ヒマシ油では、8倍以上のものでは、塗膜がもろくなるようである。

4-3. 相溶性試験

次表は油長が40, 55, 65の短油性・中油性・長油性の大豆油変性アルキド樹脂と、各種倍率のメラミン樹脂とを組合わせた時の相溶性についての試験結果である。試験はクリアー試験と白エナメル試験とを行なった。アルキド樹脂/メラミン樹脂比はいずれも7/3, 白エナメルは酸化チタン(ルチル形)をエナメル中20%使用した。(表6)

表 6

メラミン樹脂の倍率		4	6	8	10	14	16	20	30
短油性アルキド	クリアー	○	○	○	○	○	○	○	○
	エナメル	○	○	○	○	○	○	○	○
中油性アルキド	クリアー	○	○	○	○	○	○	○	○
	エナメル	×	×	△	○	○	○	○	○
長油性アルキド	クリアー	×	×	×	△	○	○	○	○
	エナメル	×	×	×	×	×	×	△	△

(注) ○…良 △…やや不良 ×…不良

これによると短油性アルキド樹脂では、いずれの倍率のメラミン樹脂でも良好な相溶性があるが、エナメルで4倍のメラミン樹脂を使ったものが、幾分光沢が少なく感ぜられた。ただし、光沢計では、大きな値の差はない。中油性アルキド樹脂についてみると、クリアーではいずれの倍率でも、良好な相溶性があるが、エナメルでは、10倍以上でないと光沢が十分でない。長油性アルキド樹脂の場合、クリアーでは最低10倍ないと相溶性がなく、エナメルでは30倍でも幾分つやが少ない。ただし、このエナメルの光沢では、アルキド樹脂の反応方法や、また同じ油長でもグリセリン過剰量や酸価で大きく左右されるのは言うまでもない。

4-4. 貯蔵性試験

アルキド樹脂/メラミン樹脂比、7/3で大豆油変性アルキド樹脂を、使用した時の貯蔵時間を測定した。

試験方法は、クリアーを直径18mm試験

管に 20g とり、図のように、ガラス管をつけたコルクせんをつけ、煮沸する湯の中に浸し、ゲル化するまでの時間を測定した。結果は次表のとおりである。(表 7)

表 7

メラミン樹脂倍率	4	6	8	10	14	16	20	30
ゲル化時間(時間)	1.5	2.5	4.0	6.0	10.0	15.0	20以上	20以上

ゲル化時間は倍率の大きくなるほど長い。実用上、ゲル化するまでの時間が2時間あれば十分である。なおゲル化時間は、溶剤の種類、塗料の粘度、酸価、さらに組合わせるアルキド樹脂の種類に大きく左右される。特に塗料中の溶剤はゲル化時間に大きく影響する。一般にアルコール系の溶剤が多いとゲル化時間が延びる。

5. 結 論

メラミンアルキド樹脂塗料では、組合わせるアルキド樹脂の種類で、その塗膜性能が大きく変わるが、メラミン樹脂のベンジン倍率からみた場合、その影響は次のようになる。

5-1. 倍率が低くなるほど、硬度の仕上がりが早く、化学的性能が向上するが、その反面、機械的な性能は低

下する。

5-2. 4~6 倍のものと 8~12 倍のものと性能に、相当の差が認められるが、その反面 16~18 倍のものと 20倍以上のものと大きな差はない。

5-3. 相溶性は、倍率の大きいほど良い。

5-4. 貯蔵性は、倍率の大きいほど良い。

5-5. 全体として 7~8 倍のメラミン樹脂は、最大公約数的な性能をもっているようである。

メラミンアルキド塗料では、一般に用途別に適当な倍率のメラミン樹脂を使うが、上記の実験の結果、倍率が 10 倍以下のものを使用する場合、わずかな倍率の変化でも塗膜や塗料の性質に、大きな影響をもたらすから、メラミン樹脂の製造管理に特に注意を払うべきである。

なお本実験では、メラミン、ホルマリン、ブタノールの反応比を 1/6/12 モル比にしたものについて検討したが、配合の違いによる塗膜性能の差は、大体次の配合範囲では、大差がないようである。

メラミン 1, ホルマリン 5~6.5, ブタノール 8~13 (いずれもモル比)

参 考 文 献

1. 高分子文庫“メラミン樹脂”北川氏
2. “Amino Resins” J. F. Blais, Reinhold Pnb.

訂正 (色材 Vol. 33, No. 7)

298 ページ右欄図 1 は下図の誤り

色材 Vol. 33, No. 6 正 誤 表

ページ	欄	行	誤	正
253	右	図 7, 8		図 7, 8 入れ替える。
256	左	図 20, 21		図 20, 21 入れ替える。
268	左	表 8	100	140
269	右	— 2	強く	深く
270	左	表 2	抵抵	抵抗
274	右	2	130°C	180°C
275	左	表 14	11°C	110°C
279	左	— 7	典報的	典型的
282	左	表 4	Encyclopedia	Encyclopedia
283	脚註		富士電気	富士電機
288	左	16	包み述んで	包み込んで
289	左	23	判走試験	判定試験
291	標題の	UDC	0044. 2	004. 2
294	右	— 9	……例	……側
295	右	22	100円	1000円
296	左	— 3	峰谷久雄	峰谷久雄