

第51回日化協技術賞総合賞 受賞講演会

「カネエースMX」の研究開発と工業化

コアシェル型ゴム粒子(CSR)を用いたエポキシ樹脂の靱性改良技術

KANEKA

カガクでネガイをカナエル会社

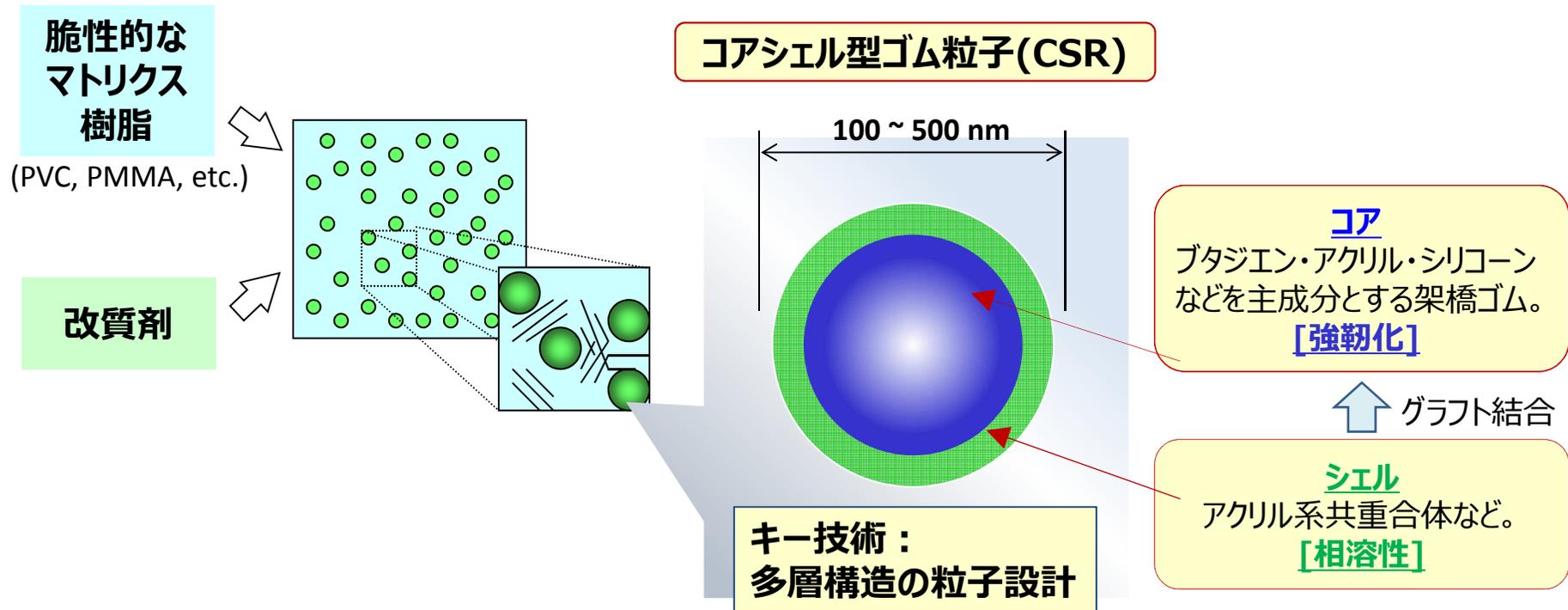
2019年6月17日

株式会社 **カネカ**

1. コアシェル型ゴム粒子とは / カネエースMXとは

コアシェル型ゴム粒子(core-shell rubber : CSR)

- コアシェル型の多層構造のポリマー粒子。コアにゴム状ポリマーを配したもの。
- 熱可塑性樹脂(塩ビ、アクリル等) を改質する添加剤として広く使用されている。
- 樹脂本来の特性である耐熱性や透明性は損ねずに、耐衝撃性や靱性を付与する。
- 一般的に粉体の形態。



1. コアシェル型ゴム粒子とは / カネエースMXとは

カネエースMX

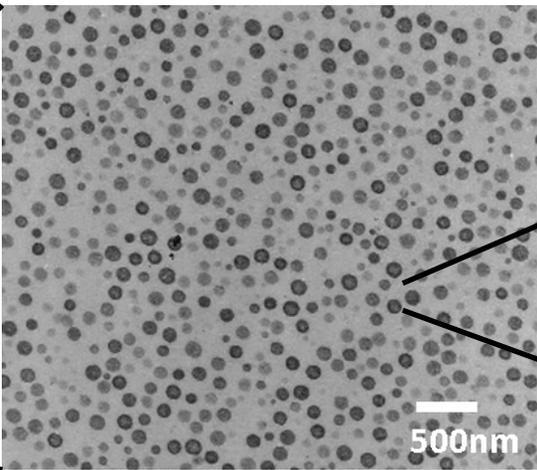
- エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂用の靱性改質剤
- エポキシ樹脂にCSRを高濃度(25~40wt%)に配合・分散したマスターバッチ形態

製品外観



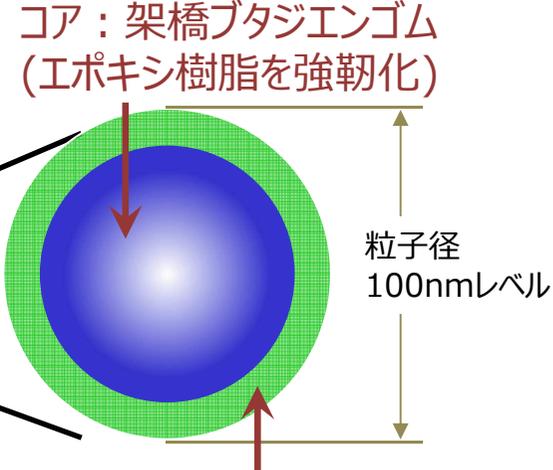
液状エポキシ樹脂中にCSRが均一分散

エポキシ樹脂硬化物のTEM写真



硬化後もCSRは均一分散

CSR



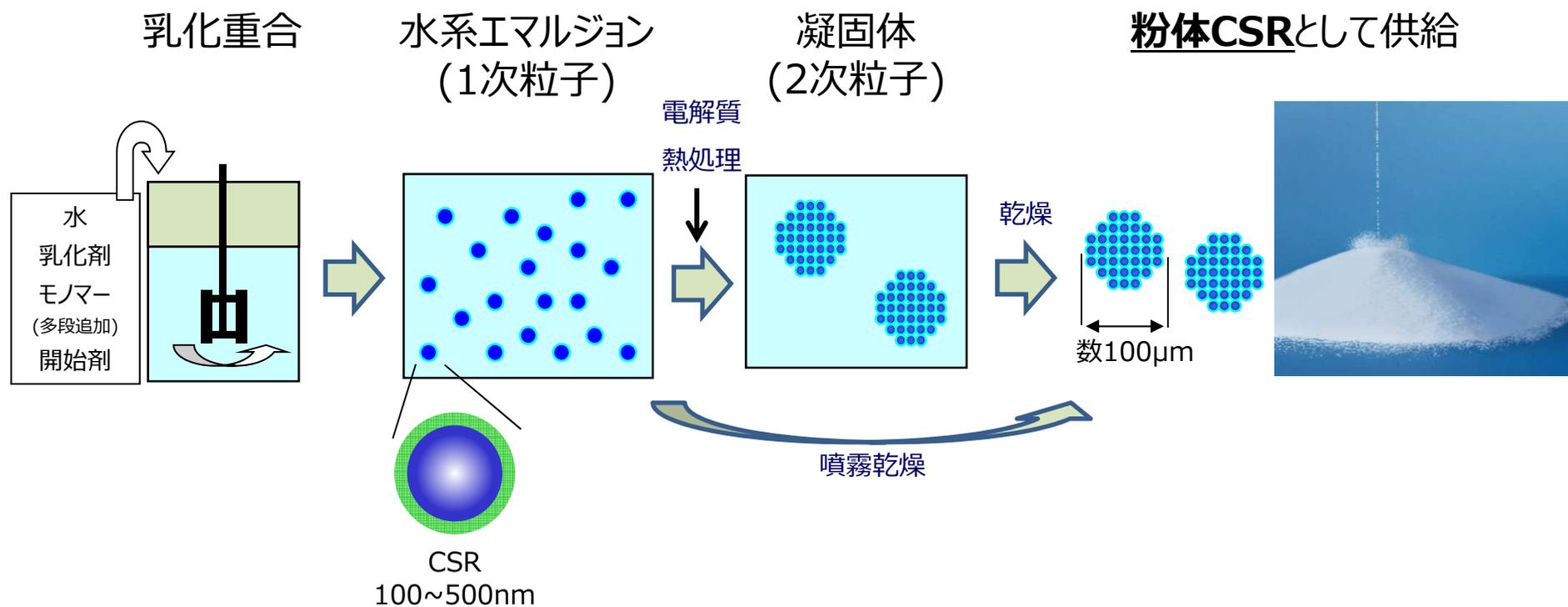
コア: 架橋ブタジエンゴム
(エポキシ樹脂を強靱化)

シェル: アクリル系共重合体
(エポキシ樹脂と相溶性)

粒子径 100nmレベル

2. 開発の技術背景

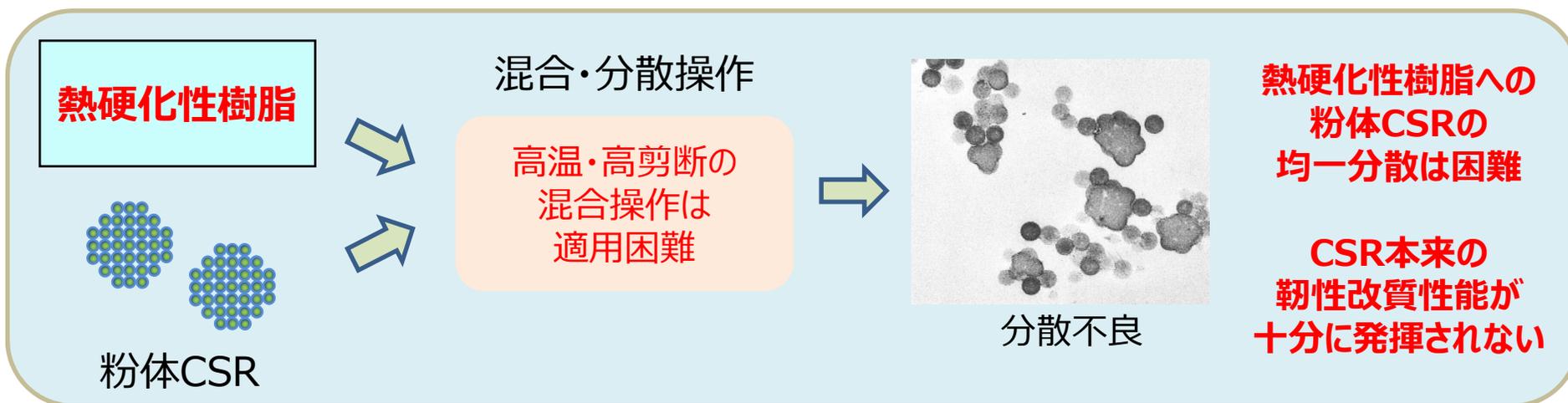
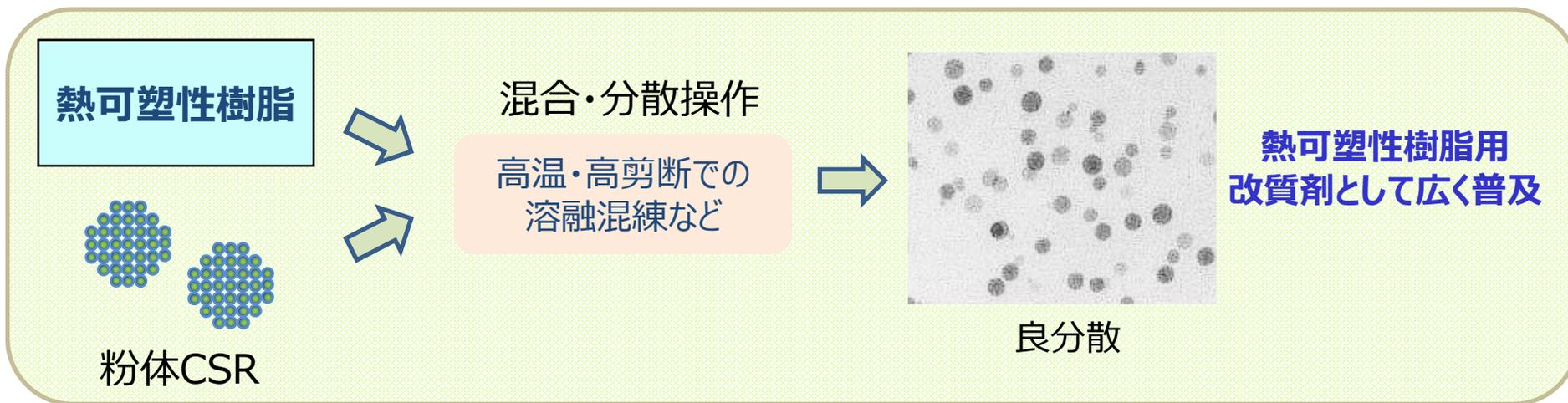
2-1. CSRの一般的製造法の例



CSRの粒子径・組成・構造の設計自由度から乳化重合が最適

2. 開発の技術背景

2-2. 粉体CSRの熱可塑性樹脂／熱硬化性樹脂への分散

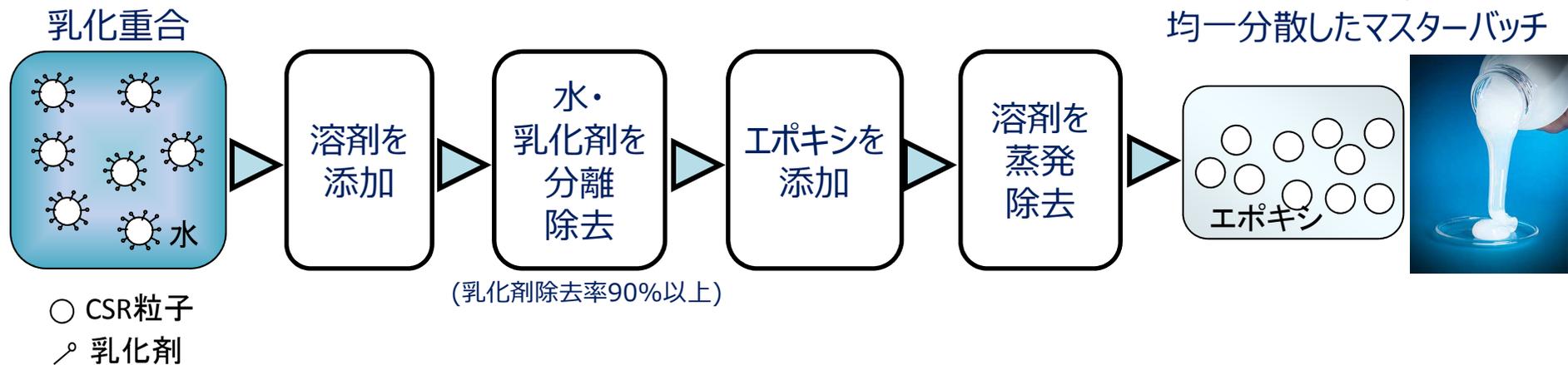


3.エポキシ樹脂へのCSR分散技術の開発

3-1.ラボスケール

- 着眼点 粉体CSRはエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂に分散困難。
CSRを水系エマルジョンから粉体として取り出すプロセス自体が課題。
- アプローチ 粉体化を経由せず、CSRを水系エマルジョンから直接エポキシ樹脂に分散させ、かつ、乳化剤などの不純物を除去できる、独自のプロセスを開発。

エポキシ樹脂へのCSR分散プロセス



- 技術ポイント
 - ・水と部分溶解性を持つ溶剤種を選択。
 - ・各要素技術の組み合わせにより、最適なプロセスを構築。

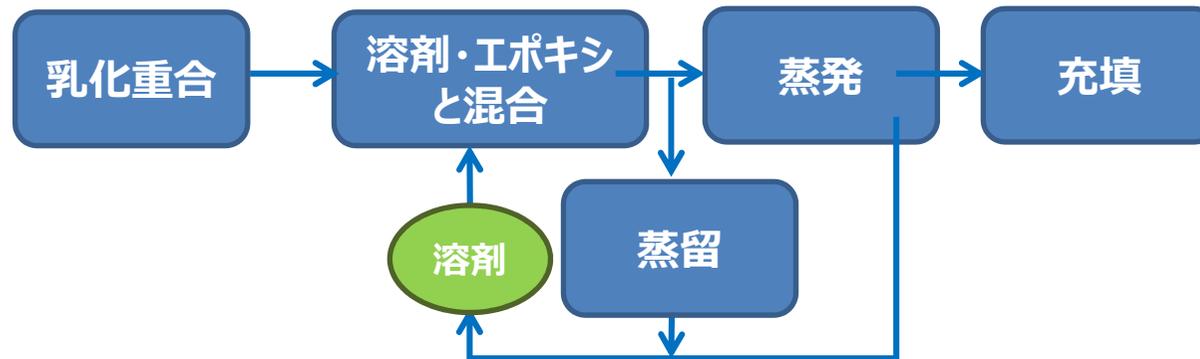
3.エポキシ樹脂へのCSR分散技術の開発

3-2.量産化技術

■ 技術開発経緯

1960年代～	粉体CSR（熱可塑性樹脂用改質剤）を製造販売
1990年代半ば	エポキシ樹脂市場からの要請高まる。粉体CSRを供試するも分散不良。
2000年代	ラボスケールでエポキシ樹脂へのCSR均一分散を達成。 <u>工業化プロセスを検討。溶剤単一化でシンプルな混合・分離・蒸留操作を実現。</u>
2007年	<u>自社量産設備</u> を取得し事業化。
2019年	<u>生産設備増設</u> を決定。能力倍増。2020年7月稼動予定。

■ 量産プロセス



独自の分散技術に加え、スケールアップおよび溶剤リサイクル技術開発を行い、シンプルな設備かつ高度な溶剤リサイクルを実現する、効率的な量産技術を確立

**架橋ブタジエンゴムをコアとするCSRを、高濃度で均一分散させたエポキシマスターバッチを
世界で初めて工業化に成功**

4. CSR合成技術

- エポキシ樹脂に適したシェルを設計
- エポキシへのCSR分散技術とCSR構造設計技術との相乗効果

従来の粉体CSR

- 均一分散が困難。韌性発現に理想的な分散が得られず、CSR設計検証自体が困難。
- 粉体化プロセス由来のCSR設計上の制約多い。

独自のCSR分散技術

- CSR均一分散が実現し、物性発現に必要なCSR構造の最適設計と検証が可能となった。
- CSR分散技術の確立により、粉体化プロセス特有のCSR設計制約が大幅に緩和。CSR設計の自由度が飛躍的に向上。



独自の分散技術の確立により、CSR設計自由度が向上、さらなる高性能化への可能性が拡大。

5.カネエースMXの物性の特徴

5-1.従来のエポキシ樹脂改質技術(CTBN)との比較

CTBN
(カルボン酸末端NBR)

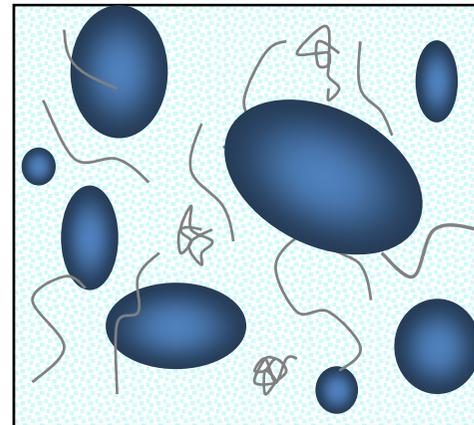
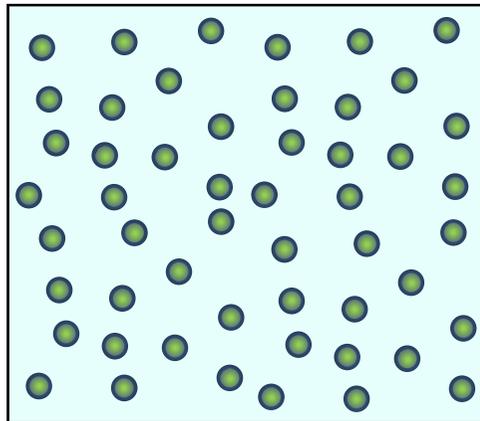
- 硬化時の相分離によって海島構造のドメインを形成。
- ドメインサイズは硬化条件に依存。**品質再現性が不安定。**
- 未架橋ゴムがエポキシ樹脂硬化物中に一部溶解して残り、**Tgが大きく低下。**

カネエースMX

- 硬化条件によらずドメインサイズは一定。**安定した性能発現。**
- 架橋ゴムのためエポキシ中に溶解せず、エポキシ本来の**Tgを維持。**

カネエースMX

CSR均一分散



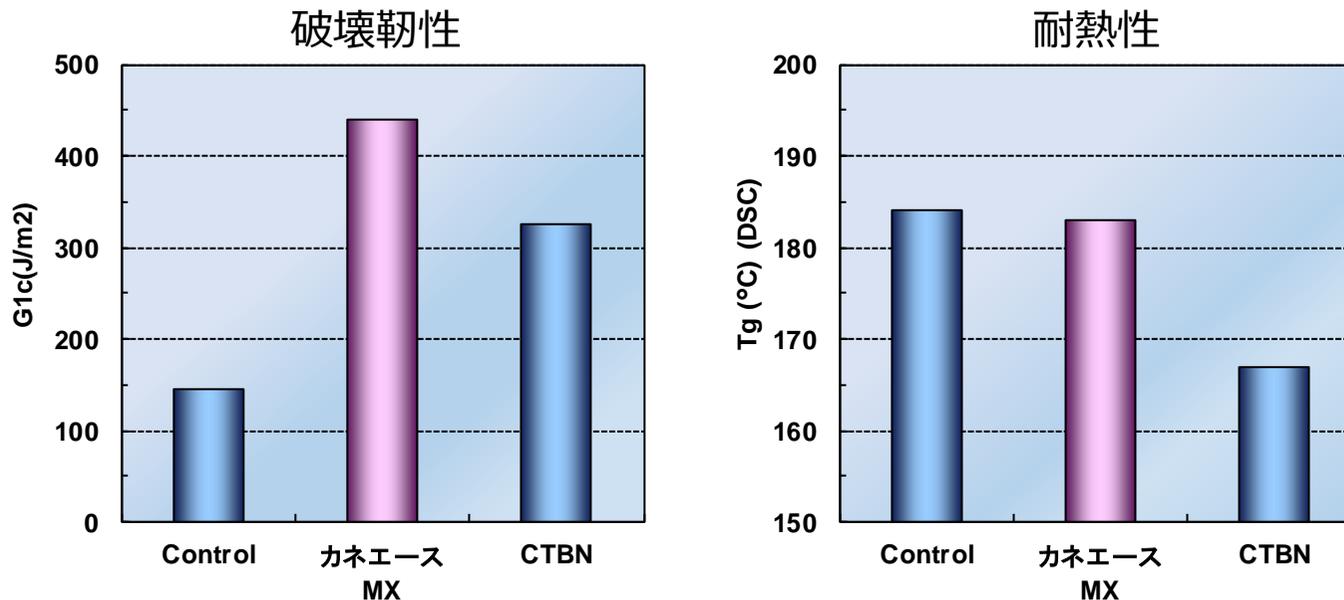
CTBN

エポキシに溶解した液状ゴムが、エポキシ硬化中に相分離しドメイン形成

エポキシ硬化物中のゴムドメインのモルフォロジー

5.カネエースMXの物性の特徴

5-1.従来のエポキシ樹脂改質技術(CTBN)との比較



BisA epoxy / カネエースMX or CTBN / DDS, toughener content 10wt%
Cure condition: 150°C1hr/180°C2hrs, ASTM D 5045

エポキシマスターバッチの技術によって

- 従来技術(CTBN)の課題を改善
 - エポキシの高耐熱性を損ねない
 - 安定した性能発現
- 高度な強靱化が可能

5.カネエースMXの物性の特徴

5-2.適用用途例と効果

接着剤

用途： 自動車・航空機構造用接着剤、風力発電羽根

効果： **耐衝撃性**付与による**安全性**向上、**耐疲労性**
 溶接代替による**剛性**向上・**軽量化**、環境負荷低減
耐熱性維持による耐用温度域の拡大

電子材料

用途： 積層板、封止材、絶縁材

効果： **耐熱・耐ヒートショック性**改善
生産性改善（ドリルクラック防止）
 低応力化（加熱収縮に伴う残留歪の吸収）

複合材料

用途： 航空機、一般工業用、スポーツ用品・自転車、パイプ

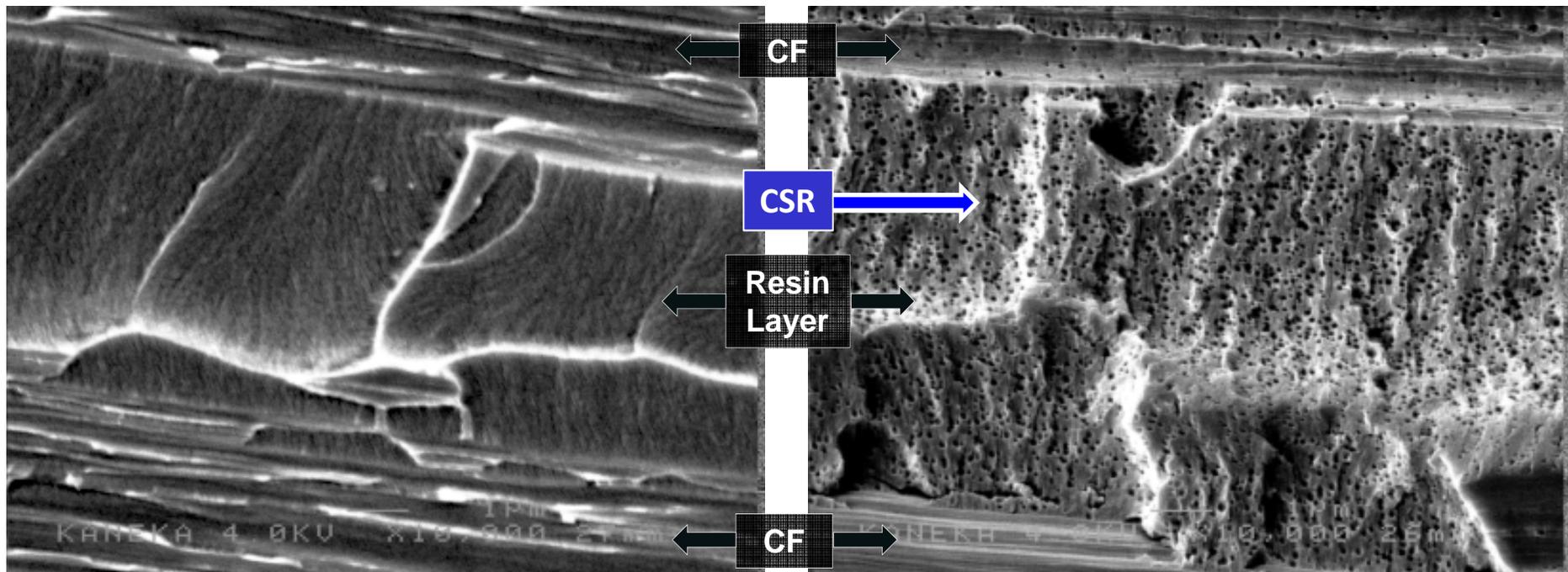
効果： **耐久性**、耐クラック性、耐疲労性
 金属代替による**軽量化**、環境負荷低減

エポキシ以外の液状樹脂にも展開可能な技術



5.カネエースMXの物性の特徴
5-2.適用用途例と効果

CFRP(VaRTM成形)中でのCSRの分散状態



Control (MX無配合CFRP)

MX配合CFRP (CSR 10wt%)

6.まとめ

カネエースMX【エポキシマスタバッチ】の技術

- 「粉体を經由せずにCSR粒子を液状樹脂に分散させる」
独自の分散技術の確立により、科学技術の進歩に貢献できたと考えております。
- CSR分散技術と、CSR合成技術の組み合わせにより、
ブタジエン系CSRのエポキシマスタバッチ「カネエースMX」の工業化を
世界で初めて実現しました。
- 今後も、「取り扱い容易な液状樹脂用改質剤の市場への供給」を通して、
航空機・自動車・風力発電・電気電子などの幅広い産業分野製品の
さらなる品質向上並びに環境負荷低減に大きく貢献していきたいと考えております。

カガクで
ネガイを
カナエル会社

KANEKA