

# シランカップリング剤

## A guide to silane solutions

**DOW**

®

**'TORAY'**

A DOW and TORAY Joint Venture



# Contents

## I. シランカップリング剤とは

- I-1. はじめに 03
- I-2. シランカップリング剤の機能 04

## II. シランカップリング剤の化学

- II-1. シランカップリング剤の化学構造 05
- II-2. シランカップリング剤の加水分解反応と縮合反応 06
- II-3. シランカップリング剤と無機物表面との反応 08
- II-4. シランカップリング剤と有機ポリマーとの反応、相互作用 09
- II-5. シランカップリング剤の反応例 10

## III. シランカップリング剤の使用方法

- III-1. シランカップリング剤の選定 11
- III-2. 使用方法の選択 12
- III-3. 処理条件の最適化 13

## IV. シランカップリング剤の応用

- IV-1. 樹脂(プラスチック) 15
  - (1) ガラス繊維強化樹脂 (FRTP, FRP) 15
  - (2) 無機フィラー配合樹脂 17
  - (3) シランカップリング剤による樹脂の架橋 18
- IV-2. エラストマー 19
- IV-3. 樹脂バインダー、塗料・コーティング剤、接着剤・プライマー、シーラント 21
  - (1) 樹脂バインダー 21
  - (2) 塗料・コーティング剤 21
  - (3) 接着剤・プライマー 22
  - (4) シーラント 23

## V. 製品一覧表

## I-1. はじめに

シランカップリング剤は、FRP(ガラス繊維強化プラスチック)等の複合材料が開発された時期、無機材料と有機材料の仲立ちをする特殊な材料でしたが、その後、様々な応用分野に使用範囲を広げ、現在では“化学の隠し味”として、不可欠な材料となっています。21世紀を迎え、環境にやさしい材料が求められる中、材料のハイブリッド化がますます進んでおり、シランカップリング剤は、様々な異種材料間の接着、接合材料として適用されています。また、新たなニーズに対応した新規シラン化合物の開発も進み、そのユニークな特徴を活かして、その応用分野を拡大しています。

このカタログでは、シランカップリング剤の化学、使用方法、代表的な応用分野での添加効果等をご紹介します。

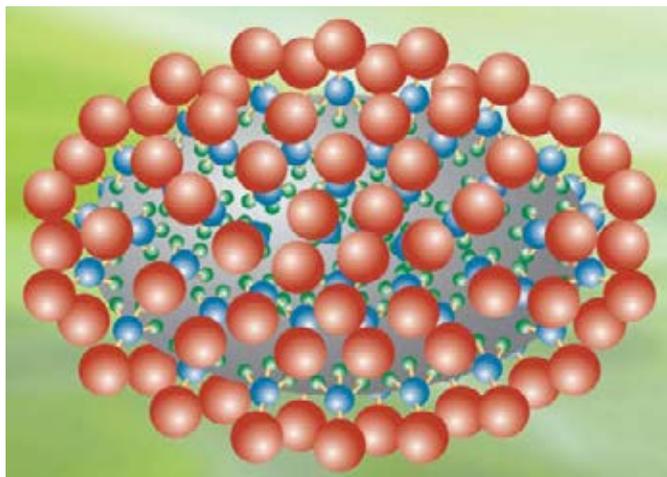
ダウ・東レはダウグループの一員として、グローバルネットワークと豊富な製品ラインナップ、長年の経験に基づく確かな知見によって、多様化する市場のニーズに合致した最適なソリューションをご提供いたします。

## I-2. シランカップリング剤の機能

### 無機フィラーの表面改質

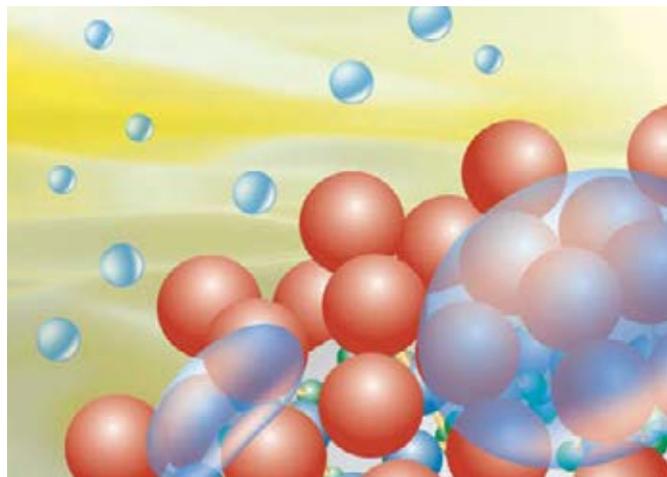
シランカップリング剤で無機フィラー表面を処理すると、有機ポリマーとの反応性や相溶性を持つ官能基が外側に配向します。これらの官能基と有機ポリマーとの化学結合や親和力により複合材料の引張強度、耐衝撃性、耐熱水性等が向上します。

また、シランカップリング剤で表面処理した無機顔料は、塗料との相性が良好で、均一に分散し隠蔽力が向上します。塗料全体の粘度低下により作業性も向上し、顔料の高充填が可能になります。



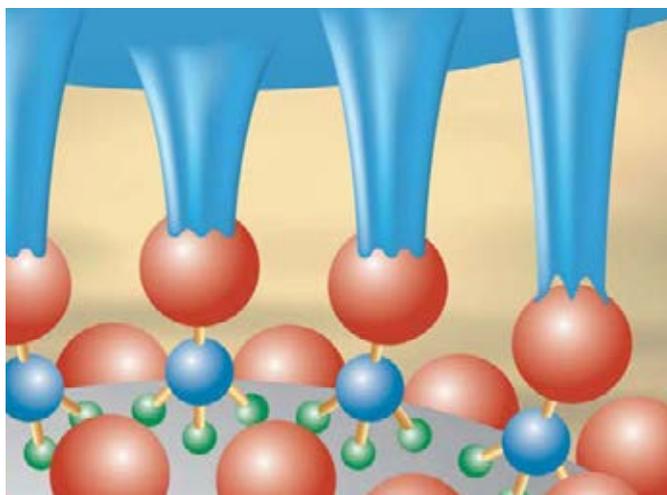
### 被膜の耐久性

建設用途に使われるコンクリートや金属パネル等は、求められる耐久年数が長く、常に耐水性と耐腐食性の向上が課題となっています。無機物表面をシランカップリング剤で処理することにより、疎水性の官能基が表面に配向し、撥水性を発現します。得られた被膜は、耐久性や耐候性を持ち、長期に渡りその性能を保持します。



### 接着性の向上

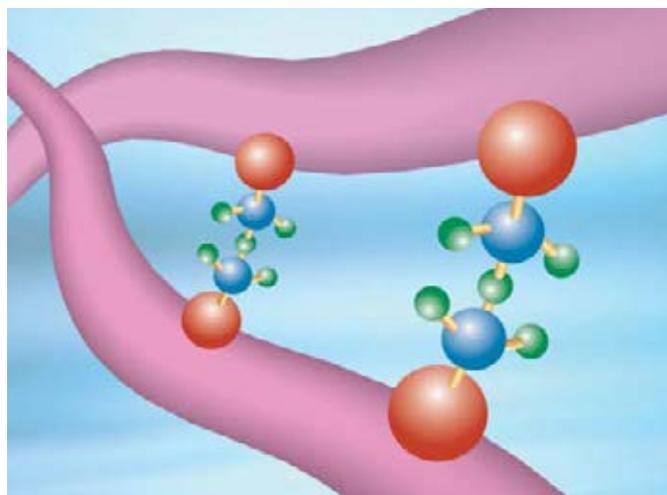
ガラスや金属等の無機表面と接着剤や塗料等の有機物との界面に存在するシランカップリング剤が、両者をとりもつ接着助剤の役割を果たします。この界面は、シランカップリング剤が作る化学結合によって守られ、水の侵入を防ぎ、特に湿潤時の接着性に効果を発揮します。同時に耐久性と耐熱性、耐候性が向上します。これらの特性は、電気機器、自動車、建築分野等に用いられる接着剤やシーラントに欠かせないものです。



### 湿気硬化型ポリマーシステムの実現

アクリル、ポリエステル、エポキシ、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリスルホン等の有機ポリマーにおいて、シランカップリング剤を用いた「シラン架橋型ポリマー」が工業化されています。

ポリマーの末端、あるいは側鎖にシランカップリング剤を反応させること（シリル化）によって、湿気硬化可能なポリマーとなります。続いてシランカップリング剤同士の反応によって、架橋構造が形成され、これがポリマー自身により強い引裂強度、引張強度を付与します。同時に長期的な耐候性、耐剥離性等が向上します。

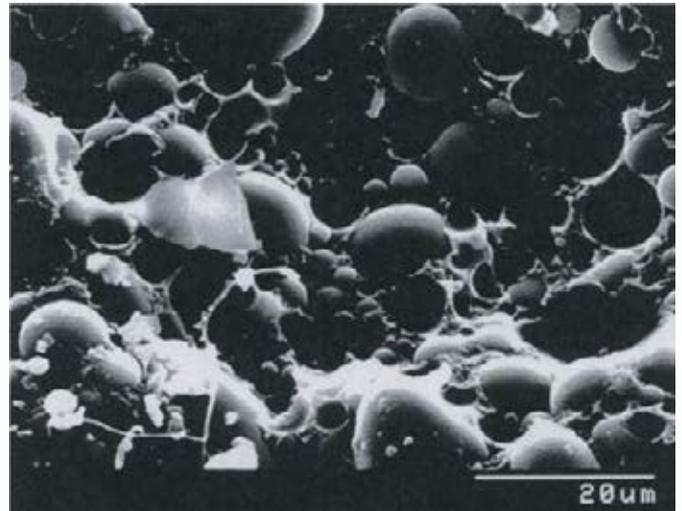


## II-1. シランカップリング剤の化学構造

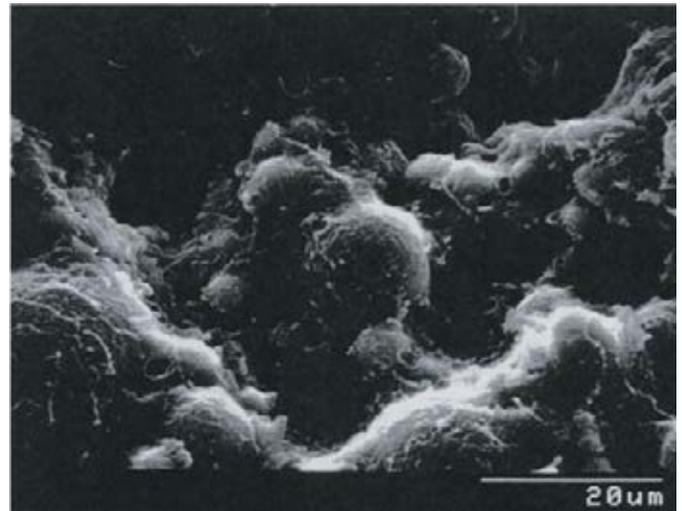
シランカップリング剤のより適切な使用方法や、新たな応用を考える上でのヒントにつながるシランカップリング剤の化学についてご説明します。

シランカップリング剤の化学構造は一般的に図1のように表されます。シランカップリング剤は一つの分子中に有機物との反応や相互作用が期待できる有機官能基「Y」と、加水分解性基「OR」の両者を併せ持つ有機ケイ素化合物です。この特徴的な構造を利用し「Y」を介して有機ポリマー等と、「OR」を加水分解、反応させることにより無機物表面等と化学結合を形成し、化学的性質の異なる両者を強固に結びつける働きをします(図2)。一例として示すシリカ充填エポキシ樹脂の電子顕微鏡写真(図3)では、シランカップリング剤を使用することにより樹脂-シリカ界面に結合層が生成した様子がわかります。

図3 シリカ充填エポキシ樹脂の電子顕微鏡写真

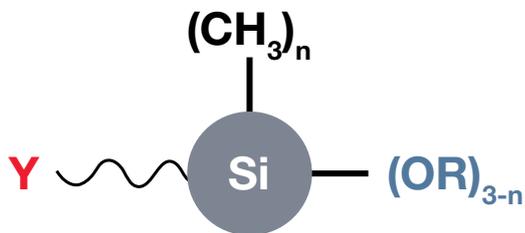


シランなし



シランあり

図1 シランカップリング剤の化学構造



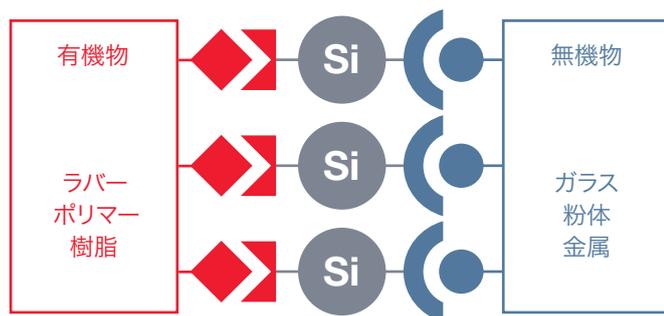
Y:反応性官能基

アミノ  
エポキシ  
メタクリル  
ビニル  
メルカプト 等

OR:加水分解性基

$\text{OCH}_3$   
 $\text{OC}_2\text{H}_5$   
 $\text{OCOCH}_3$

図2 シランカップリング剤の作用イメージ

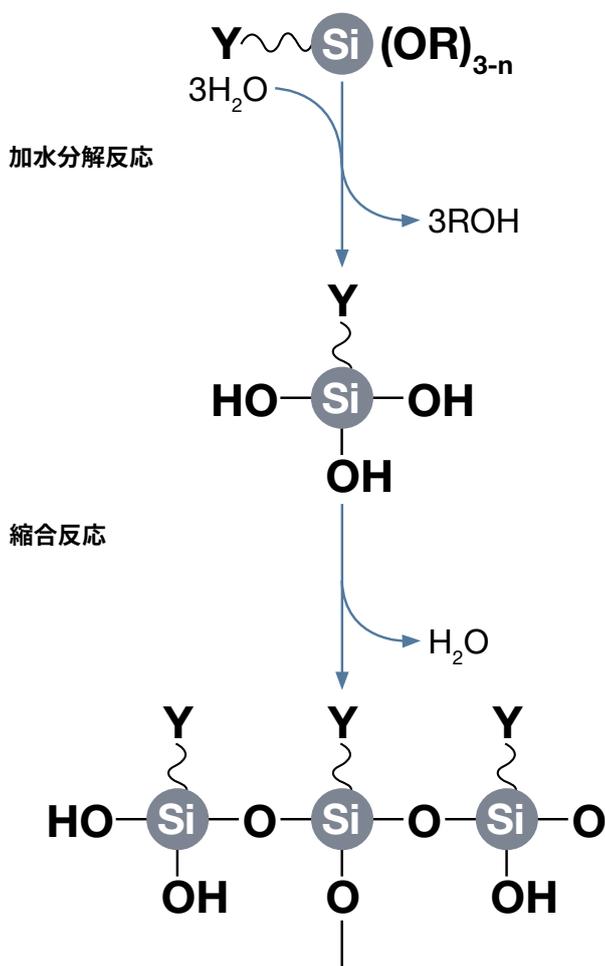


## II-2. シランカップリング剤の加水分解反応と縮合反応

シランカップリング剤の重要な作用メカニズムである「シランカップリング剤の加水分解反応と縮合反応」について説明します。この反応は無機物表面との反応性に大きな影響を与える他、シランカップリング剤の使用時にその水溶液を調製する場合にも重要になります。

シランカップリング剤はケイ素原子上にアルコキシ基などの加水分解性基を有し、この加水分解によりシラノール(Si-OH)とアルコールを生じます(図4)。一連の反応速度は溶液のpH、加水分解性基の種類、有機官能基の種類などに依存します。

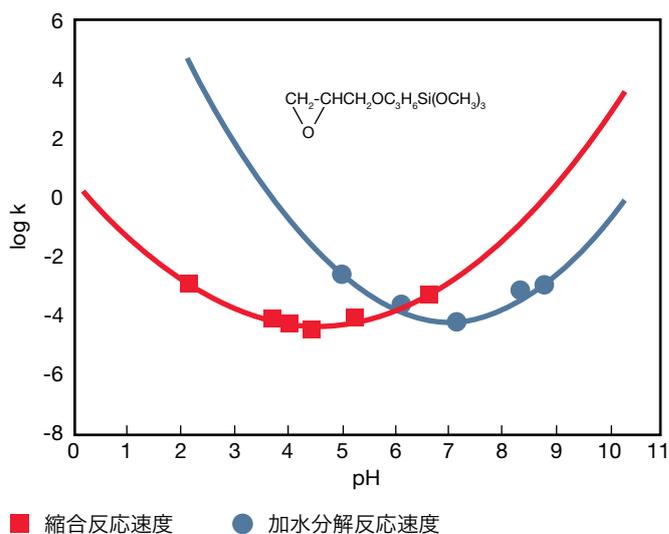
図4 シランカップリング剤の加水分解反応と縮合反応



### 加水分解速度のpH依存性

例えばDOWSIL™ Z-6040 Silaneの加水分解速度はpHが7のときに最も遅くなり、酸やアルカリの存在下で加速されます(図5)。一般的に基材表面はその物質の性質により酸性あるいはアルカリ性になっており、シランカップリング剤の加水分解速度に影響を与えます。

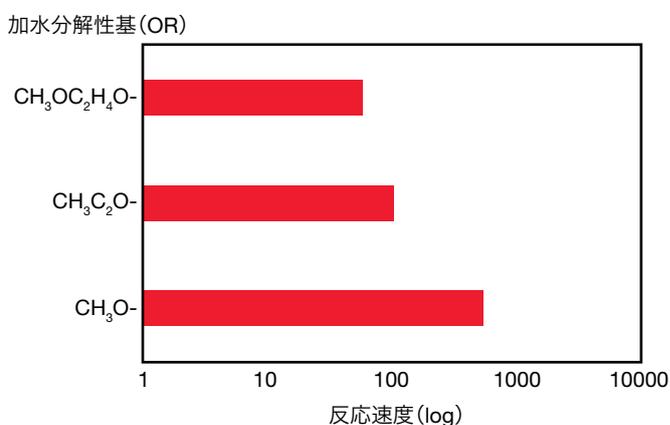
図5 シランカップリング剤の加水分解反応と縮合反応速度に及ぼすpHの影響



### 加水分解性基「OR」による影響

加水分解速度は加水分解性基の種類によって変化します。例えば、ケイ素原子に結合したアルコキシ基が高くなるにしたがい立体障害により加水分解速度が遅くなります(図6)。この傾向はシリル化された有機ポリマーについても同様であり、その硬化速度を理解する上で重要な指標になります。また、加水分解性基としてアセトキシ基やハロゲン基を有する場合はさらに加水分解速度が速くなります。

図6 シランカップリング剤の加水分解性基の種類と加水分解速度



### ケイ素原子上の置換基「Y」による影響

シランカップリング剤分子中で、ケイ素-炭素結合を介して結合している置換基の種類が加水分解速度に影響を与えます。この場合、立体障害効果の他に有機官能基の電気的性質、電子供与性が電子吸引性であるかによっても変わってきます(図7)。例えばビニル基やハロアルキル基のような電子吸引性の官能基を有するシラン化合物では、ケイ素原子上の電荷を下げやすくなるため、エチル基等のアルキル基を有するシラン化合物より加水分解速度が速くなることが説明できます。

図8ではシランカップリング剤の加水分解機構を示しています。酸性条件下では水素イオンがアルコキシ基の酸素に、水分子中の酸素原子がケイ素原子に配位し、引き続き起こる置換反応によってアルコキシシランの加水分解反応が進行します。一方、アルカリ性の溶液中では水酸化イオンが付加した5配位中間体を經由して加水分解が進行すると考えられています。

図7 シランカップリング剤の有機官能基の種類と加水分解速度

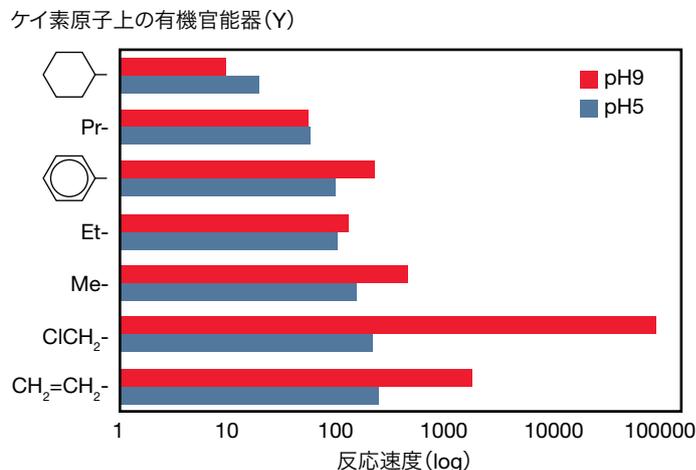
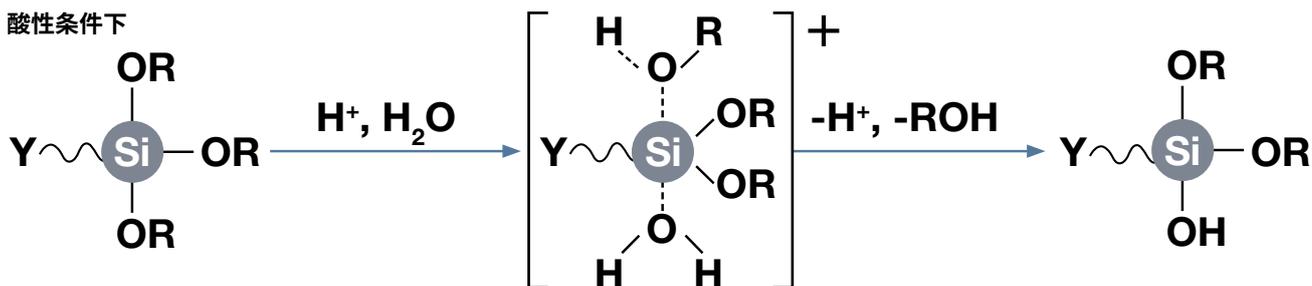
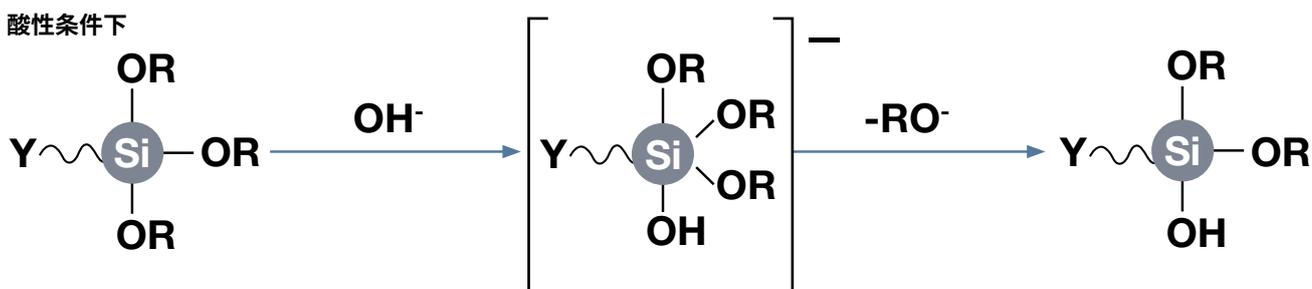


図8 シランカップリング剤の加水分解機構

酸性条件下



酸性条件下



### シランカップリング剤の縮合反応

シランカップリング剤は加水分解によってシラノール (Si-OH) を生成した後、シラノール同士が徐々に縮合してシロキサン結合 (Si-O-Si) となり、シランオリゴマーを形成します。この縮合反応によってシランカップリング剤はシリコーンとしての性質が強くなりますが、一方でシラノール基数が減るために反応性が低下し水に溶解しにくくなります。縮合反応の速度はpHによって変化し、一般にはpHが3.5~4の場合に最も遅くなります(図5)。また、pHとは

別に有機金属等の触媒の存在により反応が加速される場合があります。

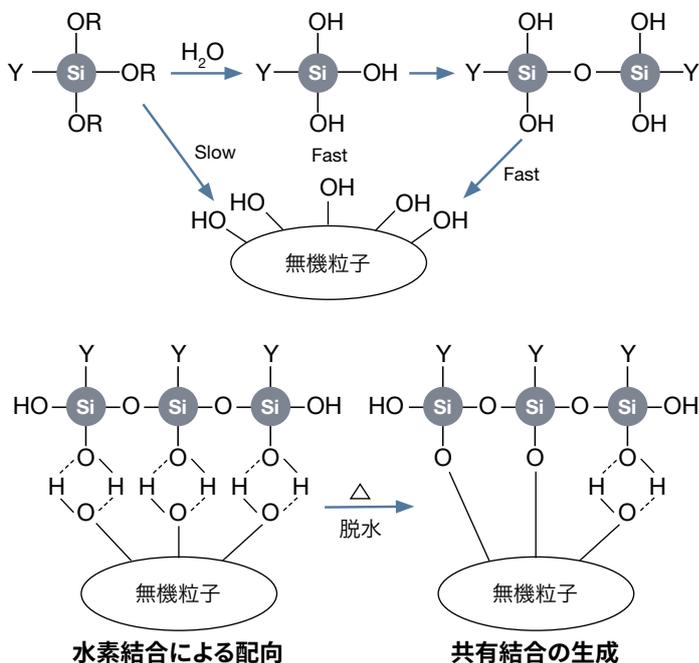
これらの知見から一般的に安定な水溶液を得る場合には水溶液のpHを4付近に制御することが有効です。(アミノ基やエポキシ基を有するシランカップリング剤などの一部化合物では最適pH域が異なります。)

## II-3. シランカップリング剤と無機物表面との反応

シランカップリング剤は加水分解反応や縮合反応の反応メカニズムを持っており、無機物の酸化表面あるいは水酸基とも類似のメカニズムで反応します(図9)。水分によってアルコキシ基が加水分解してシラノール基が生成した後、無機物表面にある水酸基との水素結合を介して基材表面に移行し、さらに脱水縮合反応を経て無機物表面と強固な共有結合を生成します。この反応と並行してシラノール基同士が縮合し、シロキサンオリゴマーを生成します。これらの反応は、熱や触媒の存在によって加速させることができ、また、加熱、乾燥などにより副生する水、アルコールなどを系外に除くことで進行を速めることができます。

以上のことから、最適な処理条件は無機物の種類や処理環境によって変わることがわかります。一般的に、表面の極性が高い無機物はシランカップリング剤分子の表面への移行に有利であり、表面に集まったシランカップリング剤分子の加水分解速度は表面のpHや吸着水の量に影響されます。また、シランカップリング剤分子の有機官能基は粉体粒子などの外側に配向するため、シランカップリング剤溶液の親水性-疎水性のバランスを考慮して、最適な溶媒と配合比などを選定する必要があります。

図9 シランカップリング剤と無機物表面との反応メカニズム



## II-4. シランカップリング剤と有機ポリマーとの反応、相互作用

シランカップリング剤の作用メカニズムにおけるもうひとつの重要なポイントは、シランカップリング剤と有機ポリマーの反応、相互作用です。具体的な反応、相互作用は以下のとおりです。

ポリマーの側鎖および末端の官能基との反応

ポリマー主鎖へのグラフト反応

各種有機モノマーとの共重合

ポリマー中への相溶化、相互浸透 (IPN)

反応メカニズムは有機ポリマーの種類と性質に依存するところが大きいので、適切なシランカップリング剤の選択が必要となります (詳細についてはIII章をご覧ください。)

一部の熱可塑性樹脂のように有機ポリマー中に反応性の有機官能基が無いか少ない場合、ポリマー主鎖へシランカップリング剤をグラフト反応により導入する方法やポリマーとの相溶性を利用する方法が用いられます。

図10では種々のシランカップリング剤で処理したガラス繊維を配合したポリスチレンの強度と使用したシランカップリング剤の有機官能基の溶解性パラメーター (SP値) との関係を示しています。樹脂の強度はSP値が10の付近でピークを示しポリスチレンのSP値と一致する一方、有機官能基の反応性とは無関係であることがわかります。このことは、熱可塑性樹脂に配合する場合、シランカップリング剤中の有機官能基とポリマーの相溶性が支配的であることを意味しています。

熱硬化性樹脂のように有機モノマーと共重合するような場合には、ポリマーのSP値による影響よりも反応性基の有無が強度に及ぼす影響の方が支配的になります。図12ではガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂の強度と使用したシランカップリング剤の有機官能基のSP値との関係を示しており、SP値に依存しないことがわかります。

図10 GF強化ポリスチレンの強度とシランカップリング剤の有機官能基のSP値

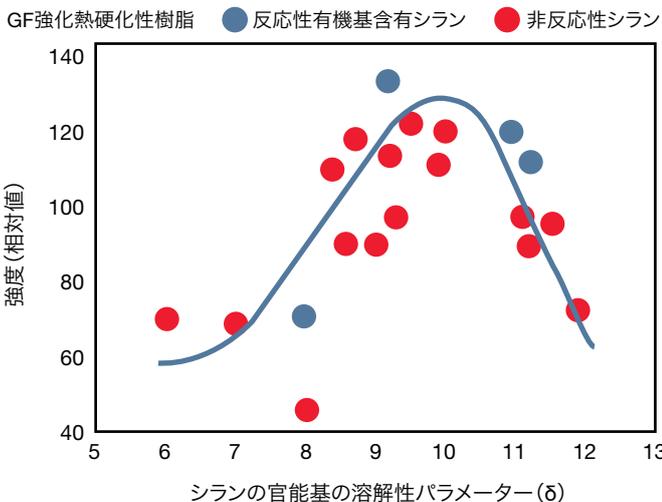


図11 シランカップリング剤の相溶性イメージ図

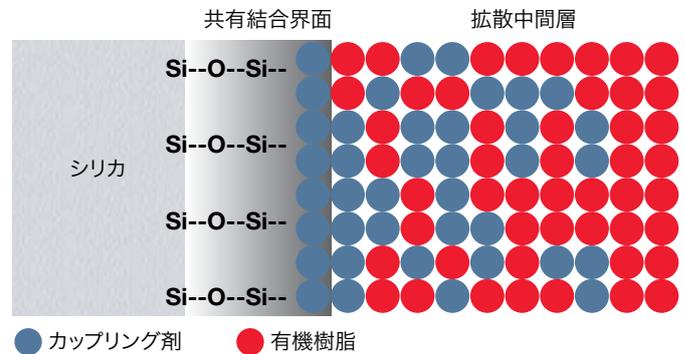
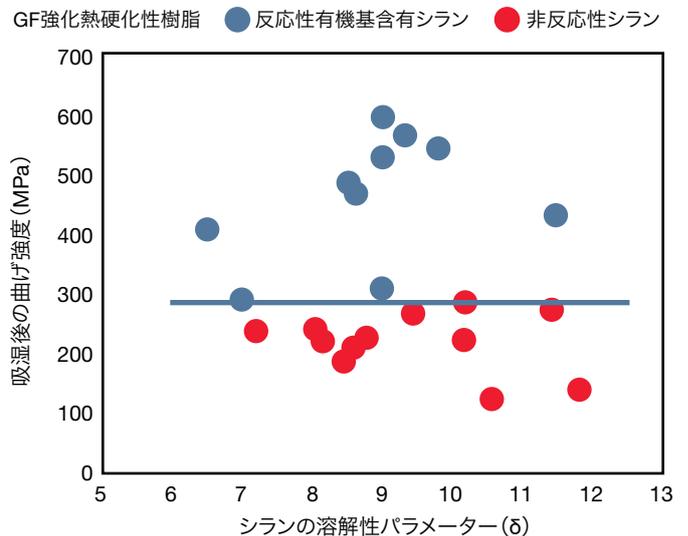


図12 GF強化不飽和ポリエステル樹脂の強度とシランカップリング剤の有機官能基のSP値



## II-5. シランカップリング剤の反応例

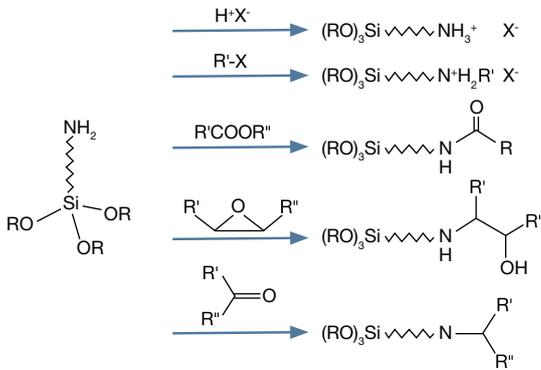
シランカップリング剤の有機官能基の反応例を下記に示します。

### アルコキシ基の反応

前述したようにアルコキシ基が加水分解してシラノール基が生成し、このシラノール基が無機物表面にある水酸基との水素結合を介して表面に移行した後、脱水縮合反応を経て無機物表面と強固な共有結合を生成します。並行してシラノール基同士が縮合しシロキサン結合を生成します。

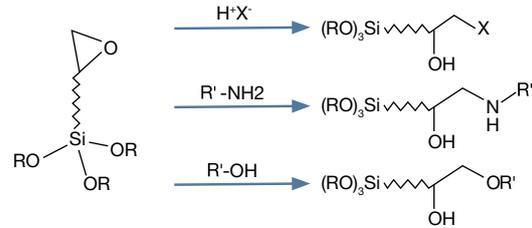
### アミノ基の反応

シランカップリング剤中のアミノ基は通常の有機アミノ基と同様の反応性を示します。具体的には酸、エステル、エポキシ、ケトン、ハロゲン化物と反応し、それぞれに対応した生成物を与えます。この反応を利用し樹脂との親和性の向上や樹脂の硬化に寄与します。



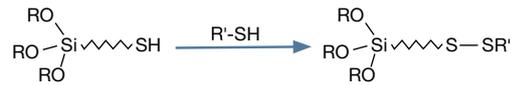
### エポキシ基の反応

エポキシ基は酸、アミノ基、アルコール等の水酸基と反応し、それぞれに対応した生成物を与えます。アミノ基やカルボキシル基を含有したポリマーとの反応に適しています。



### メルカプト基の反応

メルカプト基に特有の反応として有機分子中のチオールと酸化架橋することによりS-S結合を形成することが知られています。



### 不飽和炭化水素基の反応

メタクリロキシ基を含有するシランは、分子内の不飽和炭化水素基の反応性を利用することでメタクリル酸エステル等のアクリルモノマーとの共重合やポリオレフィン樹脂へのグラフト重合ができます。これによりアクリル樹脂の改質やポリオレフィン樹脂への加水分解性基の導入が可能となります。



シランカップリング剤の効果を十分に引き出すためには、以下に示すようないくつかのポイントを考慮する必要があります。

シランカップリング剤の選定

使用方法の選択

処理条件 (処理量、配合順序等) の最適化

## III-1. シランカップリング剤の選定

シランカップリング剤を選択する際は、シランカップリング剤の有機官能基と樹脂、エラストマーとの反応性や相溶性、熱安定性などを考慮する必要があります。各種樹脂、エラストマーに適応するシランカップリング剤の例 (表1) や前章「シランカップリング剤の化学」を参考にしてください。

表1 主要なシランカップリング剤の各種樹脂、エラストマーとの適応性

熱硬化性樹脂	エポキシ樹脂	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6043 Silane, DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6094 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	メラミン樹脂	DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6094 Silane
	フェノール樹脂	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6043 Silane, DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6094 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	不飽和ポリエステル樹脂	DOWSIL™ Z-6300 Silane, DOWSIL™ Z-6519 Silane, DOWSIL™ Z-6030 Silane, DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6043 Silane
	ジアリルフタレート樹脂	DOWSIL™ Z-6300 Silane, DOWSIL™ Z-6519 Silane, DOWSIL™ Z-6030 Silane
	架橋ポリエチレン	DOWSIL™ Z-6300 Silane, DOWSIL™ Z-6519 Silane, DOWSIL™ Z-6030 Silane
	ポリイミド	DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6883 Silane
熱可塑性樹脂	ナイロン	DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6094 Silane
	ポリカーボネート	DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane
	ポリエステル	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6043 Silane, DOWSIL™ Z-6011 Silane
	ポリエチレン	DOWSIL™ Z-6300 Silane, DOWSIL™ Z-6519 Silane, DOWSIL™ Z-6030 Silane
	ポリプロピレン	DOWSIL™ Z-6300 Silane, DOWSIL™ Z-6519 Silane, DOWSIL™ Z-6030 Silane
	ポリ塩化ビニル	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6043 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	ポリウレタン	DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6094 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	ABS	DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6094 Silane, DOWSIL™ Z-6030 Silane
エラストマー	ブチルゴム	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6043 Silane, DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane
	EPDM (硫黄加硫)	DOWSIL™ Z-6300 Silane, DOWSIL™ Z-6519 Silane, DOWSIL™ Z-6030 Silane, DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane
	EPM, EPDM (過酸化合物加硫)	DOWSIL™ Z-6300 Silane, DOWSIL™ Z-6519 Silane, DOWSIL™ Z-6030 Silane
	エピクロルヒドリンゴム	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6043 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	ネオプレンゴム	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	NBR	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	ポリブタジエン	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	ポリイソプレン	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	ポリサルファイド	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	SBR	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane
	ポリウレタン	DOWSIL™ Z-6040 Silane, DOWSIL™ Z-6043 Silane, DOWSIL™ Z-6062 Silane, DOWSIL™ Z-6011 Silane, DOWSIL™ Z-6020 Silane

## III-2. 使用方法の選択

シランカップリング剤の使用法として、一般的には以下の方法があります。

**無機フィラー及び顔料などの前処理 (直接処理法)**

**コンパウンド製造時に添加する方法 (インテグラルブレンド法)**

**プライマーとして無機基材表面へ塗布する方法**

**シランカップリング剤とポリマーを予め反応させておく方法 (シリル化)**

#### 前処理法 (直接処理法)

直接処理法は、無機フィラーを直接シランカップリング剤で処理した処理済フィラーを樹脂に混合する方法です。この方法は、シランカップリング剤の効果の再現性に優れ、新たに使用する用途でシランカップリング剤の効果確認に最適な方法といえます。予めフィラーとシランカップリング剤が反応しているため、加水分解によるアルコール等の副生物が製品中に残存することがありません。処理済フィラーは、シランカップリング剤で表面が処理されているので、ポリマーとの練込み中のロスを避けることができます。処理済フィラーは有機物との濡れ性や分散性が向上しているため、混練の工程が容易になります。その反面、無機フィラー処理のために一工程増加し、ヘンシェルミキサーなどの設備が必要となります。

#### インテグラルブレンド法

インテグラルブレンド法は、シランカップリング剤の原液を、樹脂とフィラーのコンパウンド中に直接添加する方法です。シランカップリング剤を樹脂とフィラーの界面に効果的に移行させる必要があります。逆に、ポリマーとフィラーとの界面だけでなく、ポリマーと被着体の界面で作用できるため、接着剤やプライマーへの配合等の接着性向上が必要な用途にも有効です。

#### プライマーとしての用法

シランカップリング剤をプライマーとして使用し、金属、ガラス、石材、各種セラミックス等の無機基材表面に塗布することで、ポリマーの接着性を向上させることができます。

#### ポリマーのシリル化による用法

ポリマー中にシランカップリング剤を化学的に導入する用法で、ポリマーの末端、あるいは側鎖にシランカップリング剤を反応させる用法、モノマーとともにシランカップリング剤を共重合する用法などが挙げられます。

## III-3. 処理条件の最適化

### 前処理法(直接処理法)の操作手順

直接処理法には代表的な方法として、乾式処理法とスラリー法(湿式法)の2つがあります。それぞれの特徴と実際の処理手順を下記に示します。

#### 1) 乾式処理法

最も汎用で使用されている方法です。通常はヘンシェルミキサーが多く使用されていますが、中空フィラーやアスペクト比の大きいフィラーに対しては、レーディゲミキサー等が効果的です。シランカップリング剤は、原液のまま直接添加する方法と、適当な溶媒に溶かして添加する方法があります。

##### シランカップリング剤水溶液の調製

1. シランカップリング剤を所定量用意する。(目安としてフィラーに対して1重量%)
2. シランカップリング剤を水またはアルコール水溶液(水/アルコール = 1/9重量比)で2~5倍希釈する。
3. 均一になるまで攪拌する。

##### シランカップリング剤水溶液の添加

1. 所定量のフィラーをヘンシェルミキサー等の装置に仕込み、攪拌する。
2. 攪拌されているフィラーにシランカップリング剤水溶液を数十分かけて滴下またはスプレー噴霧する。

##### 後攪拌

シランカップリング剤を全量添加後、10分間程度攪拌を続ける。

##### 乾燥

1. 処理したフィラーを浅いトレイ等へ広げて、100~150°Cで30~90分乾燥する。
2. 乾燥後、フィラーによっては凝集するのでボールミル等で粉碎する。

#### 最適なシラン処理量

シランカップリング剤の使用量は少なすぎると十分な効果が発揮されませんが、多すぎても物性に悪い影響を与える場合があります。図13は水酸化アルミニウムを配合したEEA樹脂の例です。最適な添加量は、フィラーの種類や表面積と関係しますが、初めて使用する場合には、フィラーに対して1重量%で処理を行い、物性に与える影響を確認しながら、最適添加量を求めてください。

#### 2) スラリー法(湿式法)

スラリー法(湿式法)は、シランカップリング剤が均一に処理できること、フィラー自体を壊さずに行えることが利点です。

##### スラリーの調製

フィラーに水またはアルコール水溶液(水/アルコール=1/9重量比)を加え、スラリー状にする。

##### シランカップリング剤の添加

1. シランカップリング剤を所定量用意する。(目安としてフィラーに対して1%)
2. シランカップリング剤溶液をスラリー状のフィラーに添加する。

##### 後攪拌

添加後、10分間程度攪拌を続ける。

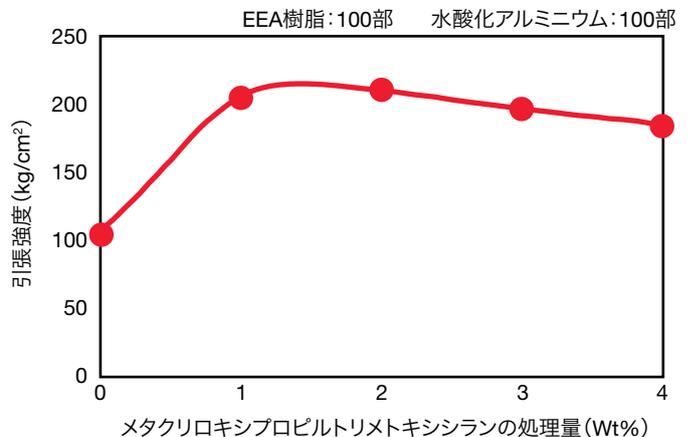
##### 濾過

濾過し、シランカップリング剤で処理したフィラーを取り出す。  
(注意) 濾過とともに添加したシランカップリング剤の一部が除去されるので、回収された濾液量と、仕込んだシランカップリング剤の濃度からフィラー表面に処理されたシランカップリング剤量を確認する。

##### 乾燥

1. 処理したフィラーを浅いトレイ等へ広げて、100~150°Cで30~90分乾燥する。
2. 乾燥後、フィラーによっては凝集するのでボールミル等で粉碎する。

図13 フィラー配合樹脂の機械強度へ与えるシランカップリング剤の処理量による影響



### III. シランカップリング剤の使用法

#### シラン水溶液の調製

直接処理法で処理効果を十分に得るためには、シランカップリング剤を予め十分に加水分解させた水溶液を調整することが重要です。

DOWSIL™ Z-6011 Silane、DOWSIL™ Z-6610 Silane、DOWSIL™ Z-6020 Silane等のアミノシランの水溶液はアルカリ性になります。水溶液中において水酸基は加水分解の触媒となり、シランカップリング剤は容易に溶解します。

一方、DOWSIL™ Z-6030 Silane、DOWSIL™ Z-6300 Silaneなどは、有機官能基が疎水性であるため、水に対して難溶性です。「シランカップリング剤の化学」の章でご紹介したように、アミノシラン以外のシランカップリング剤の水溶性は、pH4付近で最も安定しています。このため、酢酸、蟻酸、乳酸等の有機酸を用いて水のpHを調節します。pHが高すぎると、シランカップリング剤の縮合が進み、水溶液が白濁します。

使用される水の品質も重要であり、水道水では塩素その他のイオン性不純物を含み、純水に比べて水溶液が不安定になります。シランカップリング剤の濃度も安定性に影響があります。

アミノシランは比較的高濃度でも安定しますが、他のシランカップリング剤は10重量%以上の濃度になると不安定になる傾向があります。表2に代表的なシランカップリング剤の水溶液の調製条件を示しました。

表2 シランカップリング剤水溶液の調製条件

製品名	官能基の種類		pH7の水に対する溶解性	注意事項
	有機官能基	アルコキシ基		
DOWSIL™ Z-6519 Silane	ビニル	エトキシ基	不溶	pH3.0~3.5に調製した水に添加、15分攪拌する。
DOWSIL™ Z-6300 Silane	ビニル	メトキシ基	不溶	pH5.0~5.5に調製した水に添加、15分攪拌する。
DOWSIL™ Z-6030 Silane	メタクリル	メトキシ基	不溶	pH3.5~4.0に調製した水に添加、15分攪拌する。
DOWSIL™ Z-6043 Silane	環状エポキシ	メトキシ基	不溶	pH4.0以下に調製したアルコール/水(1/3)混合溶媒に添加し、攪拌する。
DOWSIL™ Z-6040 Silane	エポキシ	メトキシ基	5%以下	水に添加、15分攪拌する。
DOWSIL™ Z-6062 Silane	メルカプト	メトキシ基	不溶	pH4.5~5.0に調製した水に添加、15分攪拌する。
DOWSIL™ Z-6011 Silane	アミノ	メトキシ基	可溶	水に添加、攪拌する。 1%水溶液はpH11~12となる。
DOWSIL™ Z-6094 Silane	ジアミノ	メトキシ基	可溶	水に添加、攪拌する。 1%水溶液はpH11~12となる。

#### インテグラルブレンド法の操作手順

使用上のポイントは以下のようなものがあります。

##### 水分の影響

##### 反応時間、温度、系の粘度

##### シランカップリング剤の添加順序

シランカップリング剤と無機物表面との反応には、シランカップリング剤の加水分解が必要であり、水分の存在が不可欠です。水分は各配合成分の表面に付着して持ち込まれるものと空気中の湿気から取り込まれるものがあり、混練時間、温度の条件によってもその量が変わるため、材料の性能に影響を及ぼします。

また、シランカップリング剤とポリマーの官能基との反応も、混練時間、温度、系の粘度等の影響を受けます。

インテグラルブレンドでは、シランカップリング剤の添加順序によって材料の物性に大きな影響を与える場合があり、重要な選択のポイントです。シランカップリング剤を有効に無機材料と有機材料の

界面に移行させる必要があります。以下に例を示しますが、予備実験等により最適な処方決定する必要があります。

#### 1) バッチミキサーによるエラストマーのコンパウンド

ポリマーと酸化防止剤を混練した後、フィラー、シランカップリング剤の順で投入し、プロセスオイルやワックスを加え、最後に酸化亜鉛やステアリン酸等の添加剤を加える方法が一般的です。また、ポリマー、フィラーの半量、シランカップリング剤の半量、残りのフィラー、残りのシランカップリング剤の順で分割投入する方法もあります。特に、熱硬化性エラストマーにメルカプトシランやスルフィドシランを用いる場合、シランカップリング剤が完全に系内に混ざるまで、酸化亜鉛やステアリン酸等の表面活性を有する化合物との接触を避ける必要があります。

#### 2) 連続コンパウンド、押し出し成形

シランカップリング剤のマスターバッチとポリマーとをブレンドして使用する方法は、簡便で、コスト的にもメリットがあります。

#### プライマーとして使用する場合の操作手順

シランカップリング剤を水や有機溶剤等に溶かし、ディッピング、スプレー、スピンコート等の方法で塗布した後に乾燥させてください。

溶媒は、シランカップリング剤を単に溶かすだけでなく、無機基材への展開性、濡れ性等に影響します。水を使用する場合は、アミノシランの場合は溶解し易く、pH調節は必要ありませんが、その他のシランカップリング剤はpH4付近の水をご使用下さい。

乾燥は、室温~100°Cの温度で、15分程度が適当です。乾燥によって、シランカップリング剤と無機材が化学反応を起こし、シランカッ

リング剤の有機官能基が無機材表面の外に配向し、後から接する塗料、接着剤等と反応し、接着性を向上させます。この場合有機ポリマー中の官能基と反応するシランカップリング剤をプライマーの有効成分として選択することが大切です。

湿気の高い条件でシランカップリング剤を塗布すると、基材表面が白く曇ることがあります。これは蒸発速度が場所によって差があるためです。このような場合は、トルエン、ブタノール、ブチルセルソルブなどの、アルコールよりも高沸点の溶剤を5%程度添加することで曇りを抑えることができます。

## IV-1. 樹脂(プラスチック)

### 1) ガラス繊維強化樹脂(FRTP、FRP)

シランカップリング剤は、ガラス繊維の表面処理剤として開発され、用途が広がってきました。現在では、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂(FRTP)、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂(FRP)に幅広く使用されています。以下のような効果が期待できます。

衝撃強度の向上

耐熱性の向上

耐水性の向上

電気特性(電気絶縁性)の向上

長期間にわたる強度保持

コスト削減

断熱材料における形状保持性

ガラス繊維と樹脂間をシランカップリング剤が化学結合することにより初期の物性が改善するだけでなく、ガラスと樹脂の界面に毛細管現象で浸入する水やアルコール等の浸入を阻止し、長期耐久性が向上します。

ガラス繊維には、ロービング、ストランド、チョップドストランド、またこれらのクロスや、マット等各種の形態があります。これらの形態によってシランカップリング剤の処理方法は異なりますが、一般的には集束剤、潤滑剤、帯電防止剤と共に、シランカップリング剤を入れた水溶液を作り、ガラス繊維表面に処理します。ガラス繊維表面とシランカップリング剤は反応し、樹脂との濡れ性が高い、あるいは樹脂と反応性のある表面を形成します。シランカップリング剤で処理したガラス繊維を樹脂に練り込む工程、あるいはシート状に張合わせる工程を経て強化樹脂ができます。このように作られたガラス繊維強化樹脂は、高衝撃強度、長期耐久性、安全性が要求される用途に使用されています。

表3~5に、ガラス繊維強化熱硬化性樹脂(フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂)の機械物性に与えるシランカップリング剤による繊維処理の効果を示します。ここでは、アミノシラン(DOWSIL™ Z-6020 Silane)、エポキシシラン(DOWSIL™ Z-6040 Silane)、及びメタクリルシラン(DOWSIL™ Z-6030 Silane)の例を示しましたが、いずれにおいても強度の向上に加え、顕著な耐水性の向上が確認できます。

表3 ガラス繊維強化ノボラック型フェノール樹脂の機械物性へ与えるシランカップリング剤によるガラス繊維処理効果

		ガラス繊維処理剤		
		無し	DOWSIL™ Z-6020 Silane	DOWSIL™ Z-6040 Silane
曲げ強度 (MPa)	成形後	455	559	561
	2時間煮沸後	303	528	542
圧縮強度 (MPa)	成形後	166	512	362
	2時間煮沸後	34	476	389

表4 ガラス繊維強化エポキシ樹脂の機械物性へ与えるシランカップリング剤によるガラス繊維処理効果

		ガラス繊維処理剤		
		無し	DOWSIL™ Z-6020 Silane	DOWSIL™ Z-6040 Silane
曲げ強度 (MPa)	成形後	541	559	592
	2時間煮沸後	407	441	548
圧縮強度 (MPa)	成形後	363	317	367
	2時間煮沸後	182	317	340

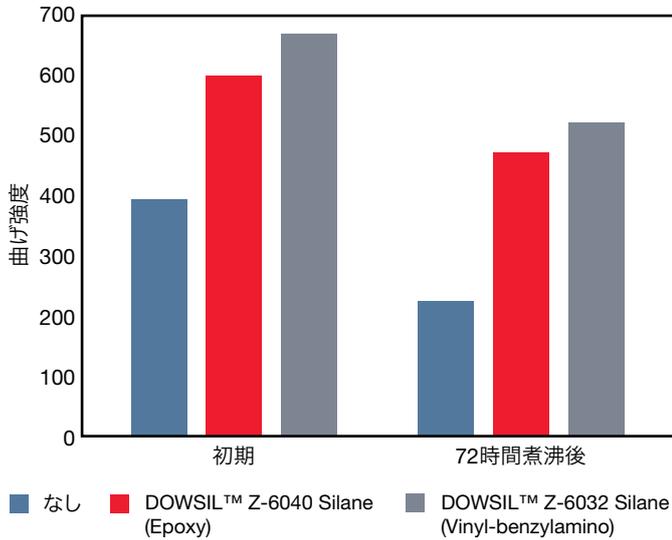
表5 ガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂の機械物性へ与えるシランカップリング剤によるガラス繊維処理効果

		ガラス繊維処理剤		
		無し	DOWSIL™ Z-6030 Silane	DOWSIL™ Z-6040 Silane
曲げ強度 (MPa)	成形後	380	647	510
	2時間煮沸後	240	628	494
圧縮強度 (MPa)	成形後	221	364	272
	2時間煮沸後	42	352	252

#### IV. シランカップリング剤の応用

ガラス繊維処理用のシランカップリング剤には、前記したアミノシラン、エポキシシラン、メタクリルシランに加え、ビニルベンジルアミノシラン(DOWSIL™ Z-6032 Silane)があります。図14に示すように、ビニルベンジルアミノシランは、ガラス繊維強化エポキシ樹脂の強度向上に優れた効果を発現します。

図14 ガラス繊維強化エポキシ樹脂の曲げ弾性率に与えるシランカップリング剤の効果



ガラス繊維強化樹脂の用途の一つとして、プリントサーキットボード(PCB)に代表される各種電気、電子部品が挙げられます。PCBは、ガラス繊維とエポキシ、ポリアイミド等の樹脂を積層することで製造されており、この積層板の密着性が良いほど、体積抵抗性、電気絶縁性、散逸性等の電気的特性が向上します。シランカップリング剤は、無機-有機界面への水分の侵入を防ぎ、密着性を向上させ、高温多湿条件下でもその品質を維持できるため、PCB用途においても、その草創期から使用されてきました。

特に、前記したビニルベンジルアミノシラン(DOWSIL™ Z-6032 Silane)は、他のシランカップリング剤に比べて耐熱性が高く(図15)、電気、電子用途に好適に使用されます。また、フェニルシランとアミノシランをブレンドして使用することで、アミノシラン単独使用に比べて耐熱性が向上したガラス繊維強化ポリアイミドの例を表6に示します。

図15 シランカップリング剤の300°Cにおける耐熱性(TGA)

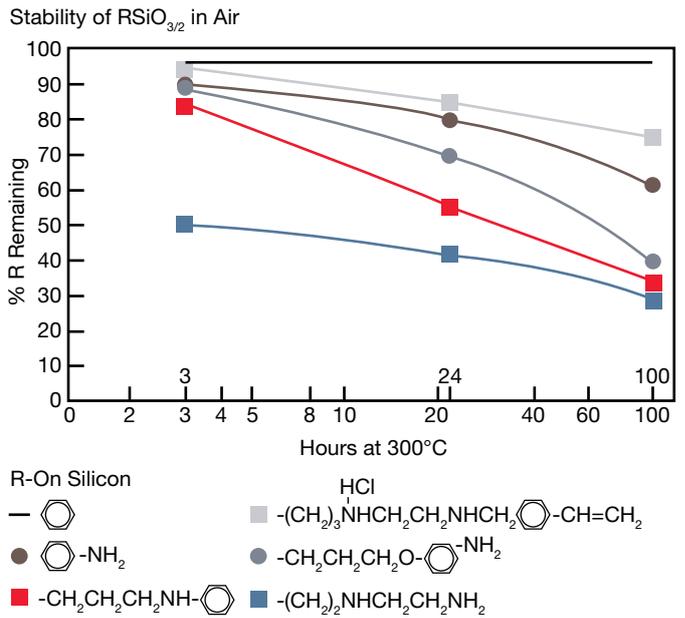


表6 ガラス繊維強化ポリアイミド樹脂の耐熱性に与えるシランカップリング剤の効果

		ガラス繊維処理剤	
		フェニルシランA/ アミノシランC 90/10Wt%	アミノシランB 100%
曲げ強度 (MPa)	成形後	544	476
	260°C, 1000時間	409	258
	260°C, 2000時間	306	134

フェニルシランA:  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$   
 アミノシランB:  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OEt})_3$   
 アミノシランC:  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$

## IV-1. 樹脂(プラスチック)

### 2) 無機フィラー配合樹脂

シラン処理された無機フィラーを樹脂に添加することによって次のような効果が期待できます。

電気的特性の向上

機械的強度の向上

耐熱性、耐酸化性の向上

表面平滑性の増大

相溶性の改善

無機フィラーは、樹脂添加剤として非常に重要な位置を占めています。しかし、その表面は水酸基等の親水性基で覆われているため、樹脂となじみが悪く、シランカップリング剤による表面処理が欠かせません。シランカップリング剤は、無機フィラーの樹脂への相溶性、分散性を改善するだけでなく、場合によっては、無機フィラーに、単なる添加剤としてではなく補強剤としての効果を付与します。

ケイ酸、酸化アルミニウム表面の水酸基とアルコキシシリル基は非常に良好な反応性を示します。したがって、シリカ、ガラスビーズ、珪砂、タルク、マイカ、クレイ、ウォラストナイト等の無機フィラーには、シランカップリング剤処理が非常に効果的です。その他の無機フィラー、例えば、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化銅等の表面水酸基は、アルコキシシリル基との反応性はやや低下しますが、シランカップリング剤による処理効果を示します。そして、一般的には、カーボンブラック、黒鉛、炭酸カルシウム等の無機フィラーは、シランカップリング剤による処理効果が低いとされています。

表7~9に、無機フィラー充填熱可塑性樹脂(ナイロン6樹脂、PBT樹脂、ポリプロピレン樹脂)の機械物性に与えるシランカップリング剤によるフィラー処理の効果を示します。いずれの系においても、シランカップリング剤によるフィラー処理により、樹脂の機械強度が向上しています。

また、シランカップリング剤で無機フィラーを処理することにより、フィラー充填樹脂の熔融粘度が下がり、成形性が向上します。マイカを40%充填したポリプロピレン樹脂の例を図16に示します。これは表面処理によりマイカの表面エネルギーが低下し、流動時にマイカ同士の相互作用が低減したことによるものと考えられます。

図16 マイカ充填ポリプロピレン樹脂の熔融粘度に与えるシランカップリング剤の効果

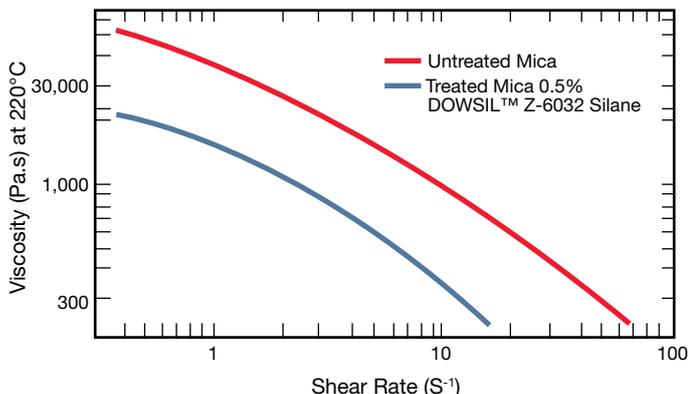


表7 マイカ充填ナイロン6樹脂の機械強度に与えるシランカップリング剤の効果

	フィラー無し	35% マイカ充填	
		未処理	0.5% DOWSIL™ Z-6020 Silane
曲げ強度 (MPa)			
成形後	100	123	127
50°C温水、16時間処理	49	71	87
曲げ弾性率 (MPa)			
成形後	2207	9724	9862
50°C温水、16時間処理	855	3683	5069
引張強度 (MPa)			
成形後	65	74	76
50°C温水、16時間処理	48	48	59

表8 ガラスビーズ充填PBT樹脂の機械強度に与えるシランカップリング剤の効果

	フィラー無し	35% ガラスビーズ充填	
		未処理	0.25% DOWSIL™ Z-6040 Silane
曲げ強度 (MPa)			
成形後	89	74	103
50°C温水、16時間処理	90	70	99
曲げ弾性率 (MPa)			
成形後	2166	4021	4186
50°C温水、16時間処理	2069	2786	3710
引張強度 (MPa)			
成形後	50	39	55
50°C温水、16時間処理	50	33	54

表9 マイカ充填ポリプロピレン樹脂の機械強度に与えるシランカップリング剤の効果

	フィラー無し	40% マイカ充填	
		未処理	0.5% DOWSIL™ Z-6032 Silane
曲げ強度 (MPa)	39	37	46
曲げ弾性率 (MPa)	1759	5359	7448

#### IV. シランカップリング剤の応用

無機フィラー充填樹脂は、ICチップ用樹脂封止材等の各種電気、電子部品用途に使用されています。ICチップ用樹脂封止材は耐熱性の高いエポキシ樹脂と、熱膨張率の低いシリカからなる複合材料が一般的ですが、この界面をシランカップリング剤で化学結合させることで、水分の侵入を防ぎ、さらに高湿、高温下での膨張、収縮を抑え、寸法安定性を向上します。これらの特性は“封止効果”を高めることに大きく影響します。表10にシリカ充填エポキシ樹脂の電気特性に与えるシランカップリング剤の効果を示します。シリカをエポキシシラン、あるいはアミノシランで処理することにより、エポキシ樹脂の耐湿性を改善します。

表10 マイカ充填ポリプロピレン樹脂の機械強度に与えるシランカップリング剤の効果

	誘電率		損失係数	
	初期	72時間煮沸後	初期	72時間煮沸後
フィラー無し	3.44	3.43	0.007	0.005
未処理シリカ	3.39	14.60	0.017	0.305
DOWSIL™ Z-6040 Silane処理シリカ	3.40	3.44	0.016	0.024
DOWSIL™ Z-6011 Silane処理シリカ	3.46	3.47	0.013	0.023

#### 3) シランカップリング剤による樹脂の架橋

シランカップリング剤をポリマー構造中に導入し、シランカップリング剤のアルコキシ基が加水分解し、互いに縮合反応する特性を応用して樹脂を水分(湿気)で架橋させる技術が広く使用されています。その最も代表的な例が、水架橋ポリエチレンです。過酸化剤架橋の課題であるスコーチがなく、均一な架橋状態が得られます。また、シロキサン結合の生成により柔軟性を損なわずに化学的な耐久性をポリエチレンに付与することができるため、産業用電線、パイプ等の強度・耐久性が求められる用途に使用されています。

シランカップリング剤を導入する方法としては、モノマーとしてポリマー重合時に組み込むものや、あるいはグラフト反応等によってポリマーにシランカップリング剤を修飾するものがあります。得られたアルコキシシリル基を有する樹脂は、水と触媒の存在下、加水分解、縮合し、架橋します。ポリエチレンの場合の反応例を図17と18に示します。

次に、もう一つの例として、種々のメタクリル官能性シランを共重合して得られたアクリルエマルションの被膜性能を表11に示します。アルコキシシリル基の架橋によりアクリルエマルション塗膜の耐水性、耐溶剤性が向上します。また、その性能は、導入したアルコキシシリル基の種類や量によって変化します。

図17 ポリエチレン中へのビニルシランの導入

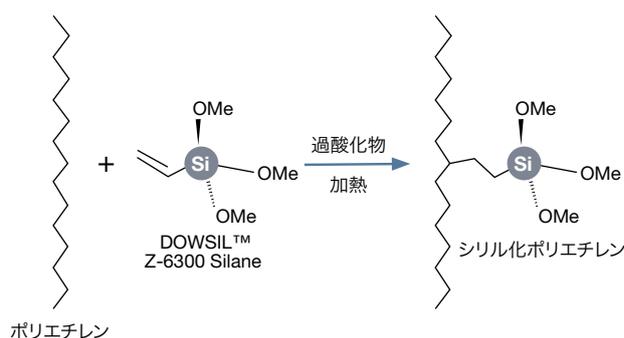


図18 シラングラフトポリエチレンの水架橋

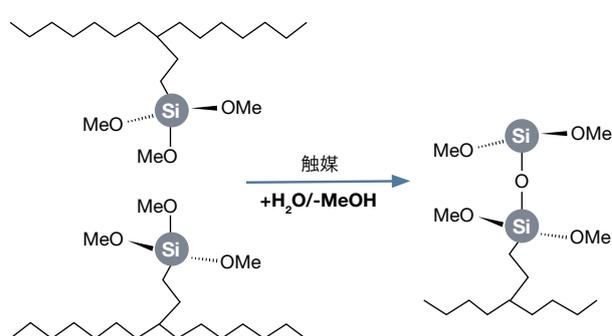


表11 メタクリル官能性シランを共重合して得られたアクリルエマルションの被膜性能

		EA 100 %	EA / MPTMS 95/5 %	EA / MPMDMS 95/5 %	EA / MPTES 95/5 %	EA / MPMDDES 95/5 %
60度クロス	%	80	88	84	87	86
鉛筆硬度	—	> 6B	5B	5B	5B	6B
密着力	—	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100	100 / 100
伸び	%	800	504	200	495	980
耐水性	分	4.5	> 15	> 15	> 15	> 15
耐MEK性	回	10	180	110	120	89

EA: エチルアクリレート  
MPTMS: メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

MPMDMS: メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン  
MPTES: メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

MPMDDES: メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン

## IV-2. エラストマー

エラストマーに、シランカップリング剤を使用することにより、次のような効果が期待できます。

引張強度の改良

可とう性の改良

耐候性の改良、長期柔軟性の保持

耐水性の向上

接着性、耐剥離性の改良

体積膨張率の低減

コンパウンディング性、押出性の向上

エラストマーに非カーボン系の白色フィラー（水和、或いは焼成クレー、沈降或いはフェームドシリカ、タルク）を充填すると機械的強度が低下しますが、シランカップリング剤で処理することによって改善します。例えば、通常のイオウ架橋エラストマーはシラン処理されたクレーによりその機械的強度が改善されることが報告されています。イオウ架橋エラストマーにはメルカプトシラン、ポリスルフィドシラン、アミノシランが適しています。これは、シランカップリング剤中のメルカプト基（-SH）やポリスルフィド基（-S<sub>x</sub>-）とエラストマー中の不飽和二重結合が化学反応するためです。加硫促進剤を配合することで、反応が活性化します。

具体的な使用例としては、シリカを補強剤として配合したタイヤコンパウンドが挙げられます。従来、補強剤はカーボンブラックが一般的でしたが、シリカを配合することで、下記の優れた特性を示し、「グリーンタイヤ」として環境面からも市場に受け入れられています。

耐摩耗性の向上

転がり抵抗の低下、燃費の向上

濡れた路面や雪面でのグリップ力の向上

これらのシリカ配合タイヤには図19に示すポリスルフィドシランカップリング剤が広く使用されています。分子の中央にポリスルフィド部があり、分子の両末端にトリエトキシシリル基が位置しています。シランカップリング剤のアルコキシ基部分がシリカ表面を被覆します。一方、シランカップリング剤のポリスルフィド部分がゴム分子と結合を形成します。このようにシランカップリング剤を介してシリカとゴム分子を結びつけます（図20参照）。

図19 ポリスルフィドシランの構造

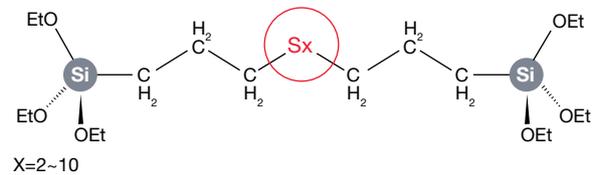
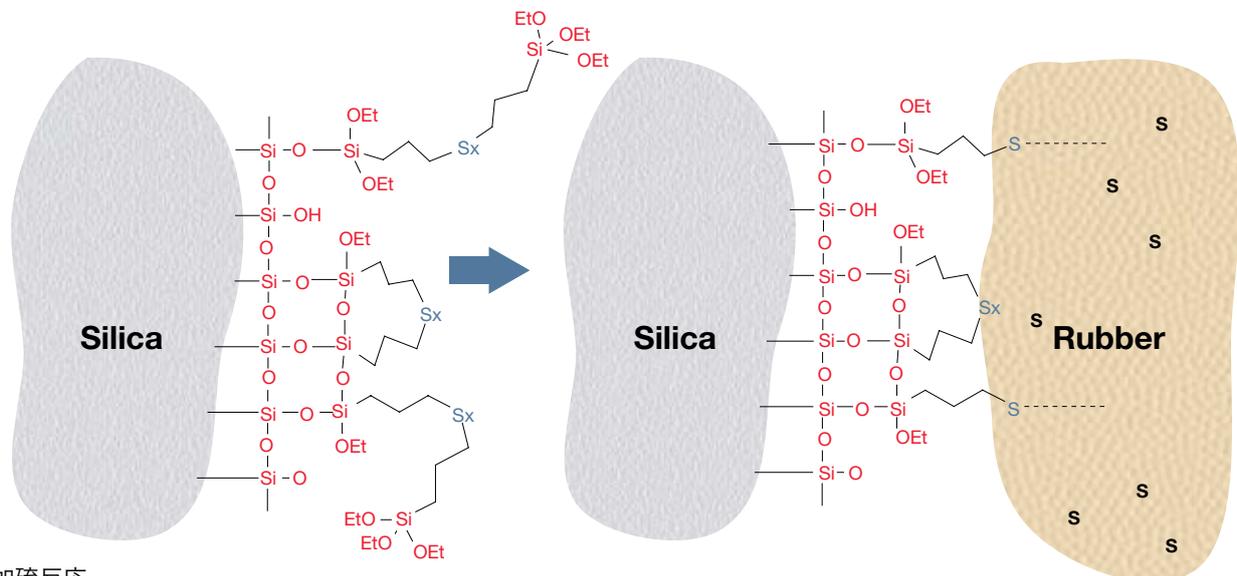


図20 シランカップリング剤を介したシリカとエラストマー分子の結合



硫黄加硫反応

#### IV. シランカップリング剤の応用

一方、パーオキサイド架橋のエラストマーにはビニルシラン等が適しています。これは、シランカップリング剤中のビニル基とエラストマー中の不飽和二重結合が化学反応するためです。

一般的にシランカップリングをインテグラルブレンドするよりもフィラーを前処理しておく方が良好な結果が得られますが、前者の方法でも十分な機械的強度が得られる場合があります。表12及び表13に両者の方法によるフィラー処理の例を示します。

**表12 タルク配合SBRの強度に対するメルカプトシランの添加効果(インテグラルブレンド)**

	引張強度 (MPa)			引裂き強度 (MPa)
	100%伸び時	200%伸び時	300%伸び時	
コントロール	1.72	2.41	2.62	0.79
DOWSIL™ Z-6062 Silane 0.2%配合	2.48	4.24	5.10	1.10

イオウ加硫SBRにタルク、50重量部を配合

**表13 シラン処理されたフィラー配合エラストマー強度の改善効果(フィラー前処理)**

フィラー	SBR		ポリイソプレン		EPDM	
	引張強度 300%伸び時 (%)	引裂き強度 (%)	引張強度 300%伸び時 (%)	引裂き強度 (%)	引張強度 300%伸び時 (%)	引裂き強度 (%)
シリカ	110	0	80	0	15	0
タルク	95	35	75	0	25	10
クレイ	135	25	115	10	70	25

フィラーに高せん断下で、0.5%のDOWSIL™ Z-6062 Silaneを処理。未処理フィラー配合時の強度と処理フィラー配合時の強度との相対値を%で示した値

また、シランカップリング剤は、エラストマーとフィラー間界面への水分の侵入を防止し、耐水性、耐候性の向上が期待できます。電線ケーブル用クレイ充填EPDMの物性に対するシラン処理の効果を表14に示します。

**表14 電線ケーブル用クレイ充填EPDMの電気特性、機械特性に対するビニルシランの添加効果**

	電気特性				機械特性		
	体積抵抗 (ohm-cm) × 10 <sup>-14</sup>		損失係数		引張強度 (MPa)	引裂き強度 (MPa)	引張伸び強度 (%)
	ドライ	水浸漬後	ドライ	水浸漬後			
コントロール	1.5	0.61	0.0033	0.012	5.86	0.66	790
ビニルシラン処理	9.9	4.7	0.0026	0.0034	6.69	1.01	530

クレイ配合量は組成物に対して50重量%。シラン処理量はクレイに対して3重量%。水浸漬は室温で24時間。

さらに、シランカップリング剤の添加により、作業性が向上します。例えば、混練時間の短縮、系の粘度低下、押し出し性の改善、モールド表面のプロセス性の改良などが期待できます。

## IV-3.樹脂バインダー、塗料・コーティング剤、接着剤、プライマー、シーラント

### 1) 樹脂バインダー

多量の無機あるいは金属粉末、粒子、繊維状フィラーを少量の熱硬化性樹脂で練り固めるような、樹脂バインダーの用途においても、シランカップリング剤が使用されています。

例えば、シェルモールドに代表される、砂とバインダー樹脂(フェノール樹脂やフラン樹脂等)とからなる鋳物(ファンドリ)の製造工程(コールドボックス等)において、シランカップリング剤の使用により、次のような効果が期待できます。

**バインダー樹脂使用量、コスト削減**

**鋳型強度、耐久性の向上**

**耐湿性の向上**

鋳型の精度を上げ、優れた成形品を得るには、バインダー樹脂の量を少なくし、砂の割合を高くする処方が有効です。アミノシランやエポキシシランを使用すると、これらのシランカップリング剤が、無機質の砂と、有機質のバインダー樹脂との間に化学結合を形成し、鋳型の強度を向上させます。さらに、耐湿性を大幅に改善でき、強度が向上する他、吸湿による発泡を低減できます。また、より少ない量のバインダー樹脂で、従来と同じ効果が得られることから、コスト削減に有効であり、また、より滑らかな表面を持った成形品を得ることができます。

表15に、砂-フェノール樹脂コンポジットに、樹脂に対して0.2重量%のアミノシランを配合した場合の、初期強度と耐湿後の強度を示します。

**表15 砂-フェノール樹脂コンポジットの強度に対するアミノシランの添加効果**

	引張強度 (MPa)	
	初期 (乾燥)	100% RH 16時間後
コントロール	2.25	0.12
DOWSIL™ Z-6026 Silane 0.2%配合	3.82	3.05

### 2) 塗料・コーティング剤

塗料、コーティング剤に対してシランカップリング剤を使用することにより、次のような効果が得られます。

**接着性の改良**

**皮膜強度の向上**

**耐久性、耐候性の改良**

**顔料、フィラー分散性の改良**

**流動性、作業性の改良**

樹脂、エラストマービヒクルからなる塗料・コーティング剤は、無機、金属表面への親和性が悪く、接着不良になる場合があります。特に、湿気や水に接触した場合に顕著になります。シランカップリング剤を配合することで、塗料、コーティング剤の被着体への親和性が増し、接着性を改良することができます。また、塗料組成物中のビヒクルと無機顔料の界面にシランカップリング剤が作用し、被膜の耐久性、耐候性、耐洗浄性、耐溶剤性、耐剥離性などの特性を向上します。表16にエポキシ樹脂塗料のアルミ板に対する密着性に与えるシランカップリング剤の添加効果を示します。

**表16 エポキシ樹脂塗料のアルミ板に対する密着性に与えるシランカップリング剤の添加効果**

	初期		湿潤条件 1000時間後		SWOM 1000時間後	
	密着強度 (MPa)	塗膜剥離 (%)	密着強度 (MPa)	塗膜剥離 (%)	密着強度 (MPa)	塗膜剥離 (%)
コントロール	27.6	100	23.8	10-40	31.0	5-20
メルカプト系	45.9	0-5	48.3	0	49.7	0
アミノ系	47.2	0	46.6	0-5	46.9	0

a) γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン b) アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン

同様に、シランカップリング剤には塗料、コーティング剤中の顔料、フィラーを分散させる働きがあります。一般的にシランカップリング剤で処理していない顔料をポリマー溶液(塗料)の中に入れると、系の粘度が上昇しますが、予め顔料をシランカップリング剤で処理したり、混合時にシランカップリング剤を添加したりすると、粘度上昇を抑えることができ、作業性が向上します。またハイソリッドなコーティング剤にはシランカップリング剤の添加が不可欠です。また、シラン処理された顔料は均一に分散するため、塗膜の光沢や、隠蔽力を改良することができます。

シランカップリング剤の使用方法には、塗料、コーティング剤の製造時や混合時に、添加剤としてシランカップリング剤を添加する方法や、化学的にポリマーあるいは塗料原料モノマーと反応させて使用する方法があります。シランカップリング剤をビヒクルと化学的に結合することで、前記した特徴がより効果的になる場合があります。また、室温下で大気中の水分と反応するので常温硬化型塗料を作ることも可能になります。

### 3) 接着剤・プライマー

接着剤に対して、シランカップリング剤を使用することにより、以下のような効果が得られます。

湿潤および乾燥接着強度の改良

熱水安定性(煮沸安定性)の改良

フィラーおよび顔料分散性の改良

粘弾性の改良

作業性(混合、施工性)の改善

湿気硬化型接着剤の実現

シランカップリング剤を接着剤に添加することで接着強度向上が期待できます。接着時に、シランカップリング剤あるいはシリル化された成分が、接着剤中から徐々に無機物との界面に移動し、基材と接着剤の間に、強力な化学結合を形成します。また、シランカップリング剤の配合により樹脂自体の機械的強度も向上します。特に、ガラスやその他の無機物質、金属、金属酸化物、セラミックス等を使用された場合に顕著な効果が得られます。

接着剤へのシランカップリング剤の使用手法としては次のような方法が挙げられます。

2液接着剤の主剤もしくは硬化剤への直接添加

接着剤へ充填するフィラーの表面処理、インテグラルブレンド

1液接着剤への直接添加による、接着剤主成分ポリマーとの反応(シリル化)

接着剤原料モノマーとシランカップリング剤との重合反応(シリル化)

被着体への下塗り(プライマー)

2液タイプの接着剤の場合は、主剤あるいは硬化剤にシランカップリング剤を添加しますが、安定な配合系を選ぶ必要があります。例えば、2液ウレタン接着剤へアミノシランを添加する場合はポリオール側への添加が適当です。

また、接着性は、フィラー等の補強剤の分散性やポリマーと相性を上げることで向上します。予めフィラーをシランカップリング剤で処理して添加する方法と、混合中にシランカップリング剤を添加するインテグラルブレンド法がありますが、特に、インテグラルブレンドでは、シランカップリング剤は、ポリマーとフィラーとの界面だけでなく、ポリマーと被着体の界面で作用するため、接着性向上に効果的です。

接着剤主成分ポリマー中にシランカップリング剤を導入する方法、いわゆる、「シリル化」には、2つの方法があります。接着剤の主成分ポリマーの側鎖あるいは末端と反応しうる官能基を有するシランカップリング剤を用いて、ポリマーにアルコキシシリル基を導入する方法と、シランカップリング剤を接着剤の主原料として、重合反応によりアルコキシシリル基を導入する方法です。例えば、前者では、末端にイソシアネート基を有するウレタンポリマーに対して、メルカプト基あるいはアミノ基を有するシランカップリング剤を反応させる例があり、後者はビニル基、アクリル基を有するシランカップリング剤とアクリルモノマーとを共重合させる例があります。

接着力の発現には、シランカップリング剤が接着剤主成分のポリマーと十分に反応しているかどうか重要な要素のひとつです。接着剤の主原料としては、ポリウレタン、エポキシ等の反応性ポリマーあるいは、ホットメルト、ビニルポリマー溶液、熱可塑性ウレタンといった非反応性ポリマーとに大別されますが、ポリマーにはそれぞれ適したシランカップリング剤やその使用方法を選択する必要があります。また、配合後の安定性も考慮する必要があり、例えば、アミノ基との反応性において、イソシアネート基の反応速度はエポキシ基に比べて速く、これらの反応は、接着剤とシランカップリング剤との混合中、貯蔵中、使用時にも起こりうるため、接着剤の使用時に化学反応が最も盛んになるように反応をコントロールする必要があります。

同時に、接着力の発現には、シランカップリング剤のアルコキシ基の加水分解性が、もうひとつの重要な要素です。シランカップリング剤と被着体である無機材料表面との加水分解反応には、まず、水の存在が不可欠であり、次に、反応速度の影響を与えるポリマーや無機材料の種類、触媒の選択が重要です。一般的に水分は、大気中の湿気、フィラー、顔料、被着体表面に存在する水等に由来します。触媒は有機金属化合物の使用が一般的です。

また、被着体との接着性を向上するにはプライマーと呼ばれるシランカップリング剤を主成分とする組成物、あるいは溶液を、あらかじめ被着体に塗布することで、接着剤との“濡れ性”を良くし、接着効果を上げる方法も広く行われています。表17に、ガラス繊維表面を塩ビのプラスチゾルで被覆する場合に、予めガラス繊維表面にアミノシランをベースにしたプライマーを塗布した効果を示します。

表17 塩ビのプラスチゾル被覆ガラス繊維へのシランベースプライマーの塗布効果

	ピール強度 (kN/m)
コントロール	3.33
DOWSIL™ Z-6050 Silane プライマー処理	7.18

#### 4) シーラント

シーラントに対して、シランカップリング剤を使用することにより、以下のような特性を付与させることができます。

**常温硬化型シーラントの実現**

**引張強度、引裂き強度、耐摩耗性の改良**

**伸び、追従性の改良、低モジュラス化**

**長期に渡る接着性の保持**

シランカップリング剤はシーラントの接着付与剤として使用されます。シランカップリング剤を添加剤、プライマー、もしくはシーラント主原料と反応させ(シリル化)することによって、これらの特性が発現します。わずかな添加量でも大きな効果が得られます。シランカップリング剤が有効なシーラントとしては、ブチル、ポリサルファイド、ネオプレン、SBR、アクリル、ウレタン、アクリル-PVAラテックス、シリコーンシーラント等が挙げられます。この場合、シランカップリング剤は、接着剤の場合と同様に、シーラント中のフィラーおよび無機物表面と化学結合を形成します。

例えば、ウレタンシーラントへのシランカップリング剤の使用は非常に効果的で、フィラーの表面処理や、架橋剤としての添加、ウレタンプレポリマーのシリル化剤等、さまざまな使用方法が実用化されています。この場合、メルカプト、アミノ、エポキシ、イソシアネート等のシランカップリング剤が適用できます。

また、シランカップリング剤は単独でも接着性を改善することができますので、他の接着助剤の添加量を減らすことができ、また、有機系の接着助剤に起因する着色や気泡の問題を解決できます。

ダウ・東レ株式会社

[www.dow.com/ja-jp](http://www.dow.com/ja-jp)

---

イメージ: dow\_40145739142

免責事項: 使用条件や適用法令は場所によって異なり、また、時の経過により変更される場合がありますので、お客様におかれましては、本書記載の製品及び情報がお客様の使用(用途)に適しているかどうかを判断し、お客様の作業現場及び廃棄について、適用法令の遵守を確実にする責任があります。また、当社又はその他の者が所有する特許権の侵害がないことを表明・保証するものではありません。本書記載の製品は、ダウが事業展開する特定の地域で販売あるいは使用できない場合があります。紹介された内容に関しては、特定の国での使用(用途)が承認されていない場合があります。「ダウ」又は「当社」への言及は、特に明記しない限り、お客様に製品を販売するダウの法人を意味します。商品適格性又は特定目的のための適合性についての黙示的保証はすべて明示的に除外され、保証するものではありません。

®TM: ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーまたはその関連会社の商標

DOW TORAYの商標のTORAYの部分は、使用許諾のもとで使用している東レ株式会社の商標です。

© 2020 The Dow Chemical Company. All rights reserved.

2000000325

Form No. 26-2566-42-0121 S2D