

樹脂改質用シリコーン

Silicones for Resin Modification



CONTENTS

☐☐☐ イン트로ダクション	P2
☐☐☐ シラン・レジン製品	P3
☐☐☐ シリコーンオリゴマー	P6
☐☐☐ オイル・オイル二次製品	P8
☐☐☐ シリコーンパウダー	P10

ShinEtsu

信越シリコーン

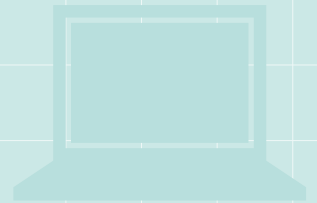
高機能化や高品質化を実現する 樹脂改質用シリコーン

シリコーンは、無機と有機の特性を兼ね備え、耐熱・耐寒性、耐候性、電気絶縁性、離型性、はっ水性など、さまざまな特性を併せ持つ高機能樹脂です。

シリコーンを各種樹脂に導入することにより、耐熱性、耐候性、難燃性をはじめ、耐衝撃性、潤滑性、可とう性などを付与でき、樹脂の高機能化や高品質化を図ることができます。

プラス α の機能を持った高機能な複合樹脂は、軽量でしかも加工性に優れていることもあり、電気・電子、自動車、電線、建築など、幅広い分野で使用されています。

樹脂改質用シリコーンには、シラン・シランカップリング剤、レジン、オリゴマー、オイル、変性シリコーンオイル、パウダーなどのさまざまな製品形態があり、用途や使用条件により選択できます。



シラン・レジン製品

樹脂改質用シリコンとして、分子中に無機材料および有機材料と反応する2つ以上の反応基を有するシランカップリング剤、そして、その加水分解縮合物であるシリコンレジン、シリコンアルコキシオリゴマーを取り上げました。これらの製品を各種樹脂に結合させることにより、接着性や耐熱性、難燃性などさまざまな特性を樹脂に付与でき、高機能化を図ることができます。

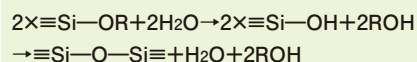
はじめに

シランカップリング剤は分子中に無機材料と化学結合する反応基と、有機材料と化学結合する反応基の2種以上の異なった反応基を有する化合物である。シランカップリング剤およびその加水分解縮合物であるシリコンレジン、シリコンアルコキシオリゴマーは構造中に有する反応性基、極性官能基により有機樹脂を改質させることができ、シランカップリング剤の持つ水分架橋性、無機・金属系材料への接着性やシリコンレジンの持つ耐熱性、難燃性に代表されるさまざまな特性を樹脂に付与させることができる。

1. 反応性有機基含有シランカップリング剤による架橋性ポリマーの合成

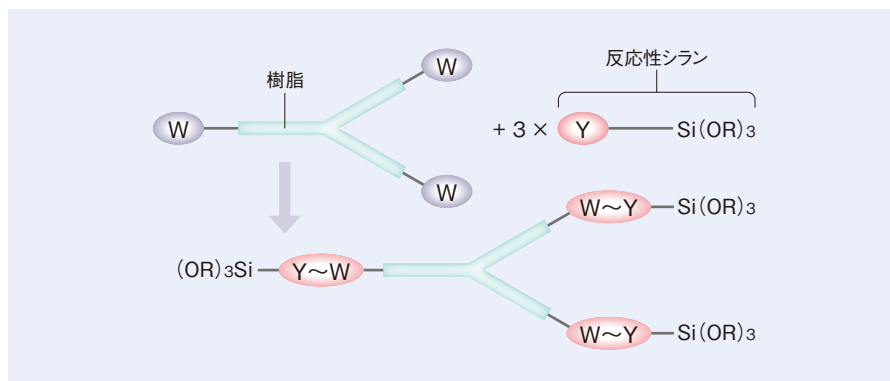
シランカップリング剤のアルコキシ基は、式1のように触媒存在下に水と反応して安定なシロキサン結合を形成する。

式1 架橋機構



したがって、シランカップリング剤の有機反応性基により改質されアルコキシシリル基が導入

図1



された有機樹脂は良好な架橋特性を有するほか、無機・金属系材料に対して親和性に優れたアルコキシ基を持つために各種基材に対して良好な接着性を示す。また、架橋反応により形成されたシロキサン結合が化学的に安定であるため、架橋ポリマーの耐熱性向上など樹脂特性の改良が期待できる。

シランカップリング剤による有機樹脂へのアルコキシシリル基の導入方法としては以下に示すいくつかの方法が挙げられる。

1-1. 化学反応による架橋性ポリマーの合成

図1に化学反応による合成モデルを示す。

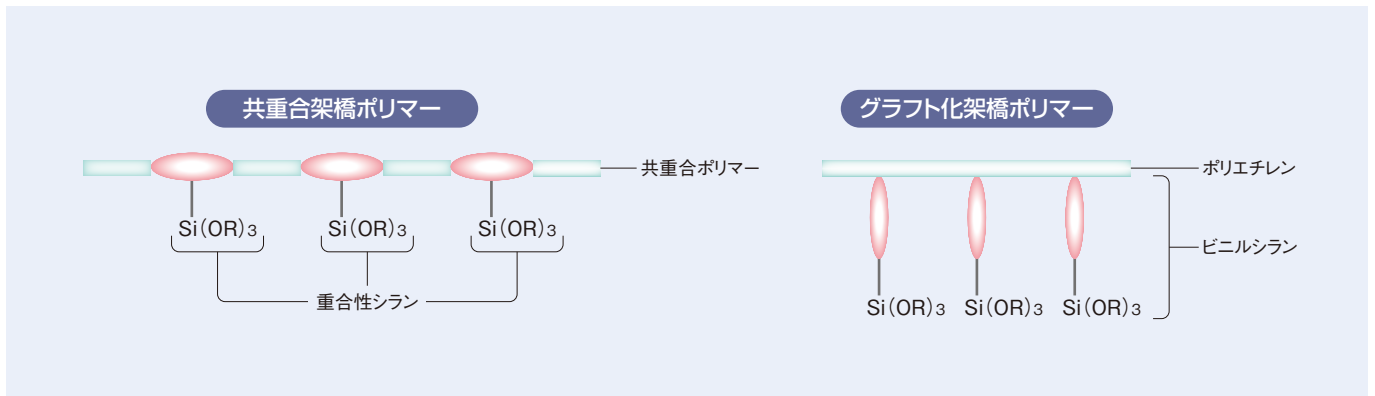
Wで示される有機基を有する樹脂に対し、Wと反応性を有するYで示される有機官能基を持つシランカップリング剤を反応させれば、容易にアルコキシシリル基を導入した有機樹脂が得られる。

このような反応の例としてはイソシアネート基含有樹脂とアミノ基含有、またはメルカプト基含有シランカップリング剤の反応をはじめとして、水酸基含有樹脂と酸無水物基含有シランカップリング剤の反応など多数あり(表1)、水分架橋型の液状ゴムやシーリング材、最近ではポリイミドに代表される電子材料向けの高機能樹脂の改質にも利用されている。

表1 反応性有機基含有シランカップリング剤

官能基分類	反応基(Y)	製品名	アルコキシ基	適応樹脂反応基(W)
アミノ	$-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$	KBM-903	メトキシ	イソシアネート基 エポキシ基
		KBE-903	エトキシ	
	$-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	KBM-573	メトキシ	
エポキシ	$-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$	KBM-403	メトキシ	アミノ基 水酸基 カルボキシル基
		KBE-402	エトキシ	
		KBE-403	エトキシ	
	$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$	KBM-303	メトキシ	
メルカプト	$-\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$	KBM-802	メトキシ	イソシアネート基
		KBM-803	メトキシ	
イソシアネート	$-\text{C}_3\text{H}_6\text{NCO}$	KBE-9007	エトキシ	アミノ基、水酸基 メルカプト基
酸無水物	$-\text{C}_3\text{H}_6-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	X-12-967C	メトキシ	アミノ基、水酸基

図2



1-2. 共重合による架橋性ポリマーの合成

ビニル基、スチリル基、(メタ)アクリル基などの不飽和基を含有するシランカップリング剤は、各種のラジカル重合性モノマー、例えば(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルエステル、塩化ビニル、エチレン、プロピレンなどと共重合を行うことにより、アルコキシシリル基を側鎖に有する樹脂が得られる(図2、表2)。こういった共重合により得られる架橋性ポリマーは、耐候性塗料のベースとして実用化されている。

1-3. グラフト化による架橋性ポリマーの合成

ビニル基含有シランカップリング剤は、有機過酸化物の存在下にポリエチレン、ポリプロピレンなどの脂肪族オレフィン系ポリマーにグラフト化反応を起こし、側鎖にアルコキシシリル基を持つポリオレフィン系ポリマーを与える(図2)。この製法により得られるビニルシラングラフト化ポリエチレンは、水架橋ポリエチレンとして電線被覆などで工業的に利用されており、ポリマーの軟化点以下の温度で架橋できるため形状を保持したまま架橋物を得ることができるほか、熱老化防止性

や接着性などの特性が向上する。

2. 非反応型極性有機基含有シランカップリング剤による樹脂改質

上述した直接的な化学結合を形成する反応基を有するシランカップリング剤とは異なり、非反応型の極性基を有し、水素結合に代表される二次的相互作用で改質効果を発現させるシランカップリング剤としてウレイド基含有シランカップリング剤やイソシアヌレート基含有シランカップリング剤が挙げられる(表3)。これらは含有する極性構造によりポリアミド、ポリアイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタンなどの極性の高い樹脂への相溶性に優れ、無機・金属系材料への接着性を向上させるほか、イソシアヌレート基含有シランカップリング剤はイソシアヌレート環骨格により耐ガス透過性の付与が期待できる。

3. シリコンレジン、シリコンアルコキシオリゴマーによる樹脂改質

シリコンレジンとは3次元シロキサラン結合を

主骨格とすることから、高硬度で耐候性、難燃性に優れた材料である。中でも分子末端がアルコキシシリル基で封鎖された比較的低分子のシリコンレジン(総称してシリコンアルコキシオリゴマー(以下オリゴマーと略記))と表現される。重合度が高くなるにつれてメチル系シリコンレジンでは樹脂との相溶性が低くなるため、オリゴマーが使用されることが多く、側鎖にフェニル基を導入し相溶性を向上させたメチルフェニル系シリコンレジンが高重合度のもからオリゴマーに至るまで、さまざまな製品を上市している。

樹脂改質方法としては、樹脂の有機基とシリコンレジンの有機基を直接反応させる化学結合法、樹脂にシリコンレジン(単純混合)させるインテグラルブレンド法に分けられる。

3-1. 化学結合法

アルコキシシリル基およびシラノール基を含むメチル系シリコンレジンやメチルフェニル系シリコンレジンならびに反応性有機基含有オリゴマーを用いた樹脂改質方法である。一般的に

表2 重合性有機基含有シランカップリング剤

官能基分類	反応基(Y)	製品名	アルコキシ基
ビニル	—CH=CH ₂	KBM-1003	メトキシ
		KBE-1003	エトキシ
スチリル		KBM-1403	メトキシ
メタクリル	—C ₃ H ₆ OCOC(=CH ₂) CH ₃	KBM-502	メトキシ
		KBM-503	メトキシ
		KBE-502	エトキシ
		KBE-503	エトキシ
アクリル	—C ₃ H ₆ OCOCH=CH ₂	KBM-5103	メトキシ

表3 非反応型極性有機基含有シランカップリング剤

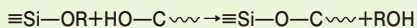
官能基分類	反応基(Y)	製品名	アルコキシ基
ウレイド	—C ₃ H ₆ NHC(=O)NH ₂	KBE-585	エトキシ
イソシアヌレート		KBM-9659	メトキシ



架橋ポリエチレンの耐熱性テスト

は触媒存在下に式2のような水酸基を持つ樹脂との反応をはじめとして、イソシアネート基含有樹脂とメルカプト基含有オリゴマーの反応、エポキシ基含有樹脂とアミノ基含有オリゴマーの反応など多岐にわたる(表4)。代表的にはアクリル、エポキシ、ポリエステル樹脂を改質し、耐候性、耐熱性、耐薬品性が向上した塗料用ベースとしての応用が挙げられる。

式2 架橋機構



3-2. インテグラルブレンド法

反応性有機基を持たないメチルフェニルシリコンレジン(表5)により樹脂改質する場合に用いられる方法である。ポリカーボネート(PC)樹脂のような熱可塑性樹脂に添加し熔融混合することにより、PC樹脂本来の成形性、衝撃強度、耐湿性を損なうことなく、難燃性を付与することができる(表6、図3)。

図3 シリコン添加ポリカーボネートの難燃性

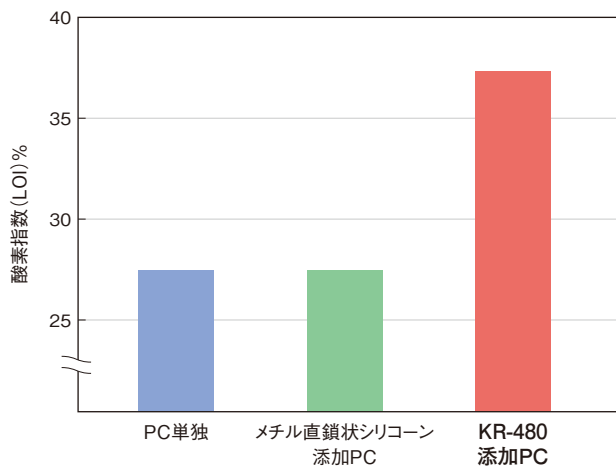


表4 シリコンアルコキシオリゴマー

官能基分類	反応基	製品名	アルコキシ基	特長
メチル	アルコキシシリル基	KC-89S	メキシ	低重合度
		KR-500	メキシ	中重合度
		X-40-9225	メキシ	高重合度
メチル/フェニル	アルコキシシリル基	KR-510	メキシ	高硬度
		KR-9218	メキシ	中硬度
		X-40-9227	メキシ	柔軟性付与
		KR-213	メキシ	高フェニル含有
エポキシ	—C ₃ H ₆ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ O	X-41-1053	メキシ/エトキシ	エポキシ当量 830g/mol
メチル/エポキシ		KR-516	メキシ	エポキシ当量 280g/mol
メルカプト	—C ₃ H ₆ SH	X-41-1805	メキシ/エトキシ	メルカプト当量 800g/mol
メチル/メルカプト		X-41-1810	メキシ	メルカプト当量 450g/mol
メチル/アクリル	—C ₃ H ₆ OCOCH=CH ₂	KR-513	メキシ	アクリル当量 210g/mol

表5 シリコンレジン

官能基分類	製品名	アルコキシ基	特長
メチル/フェニル	KR-480	—	固形レジン、軟化点:95℃

表6 KR-480を添加したポリカーボネートの特性

項目	PC単独	臭素系 難燃剤添加PC	KR-480 添加PC	
曲げ強さ	kgf/cm ²	960	970	930
曲げ弾性率	kgf/mm ²	230	230	220
衝撃強度	kgf-cm/cm	97	45	80
荷重タワミ温度	℃	138	137	134
ロックウエル硬度		63	66	60
メルトフロー	g/min	10.4	10.7	11.8
難燃性 UL94*		V-2	V-0	V-0

*試験片の厚み1/16in.

(規格値ではありません)

おわりに

各応用分野における要求特性の高度化に伴い、樹脂成形品や塗料などでエンジニアリングプラスチックをはじめとした高性能樹脂を使用する機会が増加している。こういった新しい樹脂材料の改質に有効なシラン、シリコンレジンとして、新たな反応性基を持たせた製品や従来にはない特性付与が可能な製品を開発し、今後も市場のニーズに応えていきたい。

●この記事は、2010年10月現在のものです。

シリコーンオリゴマー

シリコーンオリゴマーは、シランカップリング剤やシリコーンレジンなどで対応できなかった用途に応用可能な製品として注目されています。本稿では、反応性官能基を有する中分子量製品をシリコーンオリゴマーとしてご紹介します。

はじめに

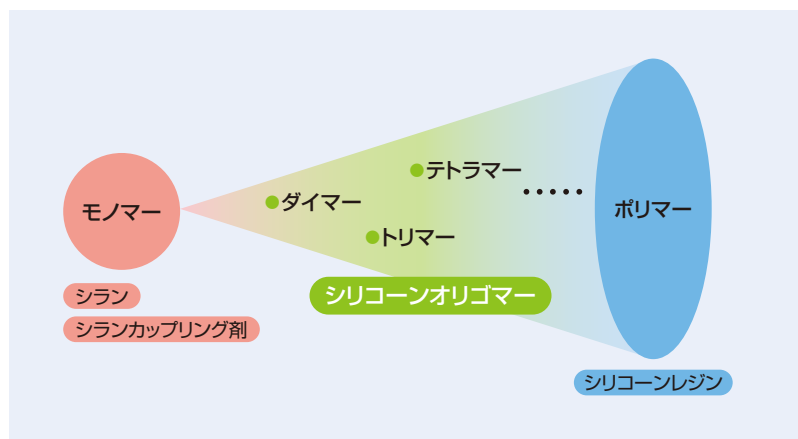
化合物の分類において、分子量の小さい化合物から順にモノマー、オリゴマー、ポリマーに分類され、中間に位置するものをオリゴマーと呼んでいる。オリゴマーを定義する明確な重合度があるわけではないが、一般に二量体、三量体から分子量1,000程度のを指す。

シリコーンにおいても、アルコキシシラン、シランカップリング剤などのSi原子を1個有するモノマーから、レジン、オイル、ゴムなどのポリマーまでさまざまな材料があるが、その中間に位置するものをシリコーンオリゴマーと呼んでいる(図1)。

シリコーンオリゴマーは、有機樹脂原料への溶解性に優れ、反応に預かる有効成分が100%であることから、反応性希釈剤として使用され無溶剤化を可能にする。また、シラノールをほとんど含有せず、保存安定性に優れることから、高硬度で高耐候性を必要とするコーティング材料の主材や、耐熱性を付与するための有機樹脂とのハイブリッド材料への応用に使用され、その用途は拡大している。

ストレートシリコーンオイル、変性シリコーンオイルが直鎖シロキシ基をメイン構造とするのに対して、今回ご紹介するアルコキシシラン基を含有するシリコーンオリゴマーであるタイプA、タイプAR、および反応性官能基を含有するオリゴマータイプRは、硬化性や有機樹脂との相溶性を向上させる目的で、3次元化の基点となる分岐シロキシ単位、または硬化後に分岐構造を形成するシロキシ単位をメイン構造としている点が特徴である(図2)。

図1 シリコーンオリゴマーの位置づけ



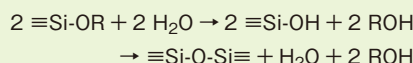
1. アルコキシオリゴマー(タイプA)

反応性官能基：なし
アルコキシシラン基：あり

アルコキシシラン基のみを含有するアルコキシオリゴマータイプAの製品についてご紹介する(表1)。

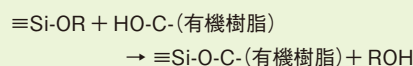
タイプAの製品のうち、無官能性有機置換基としてメチル基を持つメチル系オリゴマーは加水分解反応性に優れており、触媒を併用すれば常温/湿気硬化型のコーティング剤とすることができる。なお、硬化触媒としては、チタン系が一般的に用いられている。

架橋機構



一方、メチル基とフェニル基を併せ持つメチルフェニル系オリゴマーは、アクリル、エポキシ、ポリエステルなどの有機樹脂との相溶性が良好なため、有機樹脂のハイブリッド材料、反応性希釈剤として使用されている。

反応機構



アルコキシシラン基が反応して得られた共重合物は、耐候性、耐熱性、耐薬品性に優れた塗料用樹脂として有用である。

有機樹脂を変性する場合の反応促進触媒としては、アルキルチタネート類、有機酸、アミン化合物などが用いられるが、その反応の際に

はオリゴマーの自己縮合反応が進みやすいため、反応条件を制御することが必要である。

2. アルコキシオリゴマー(タイプAR)

反応性官能基：あり
アルコキシシラン基：あり

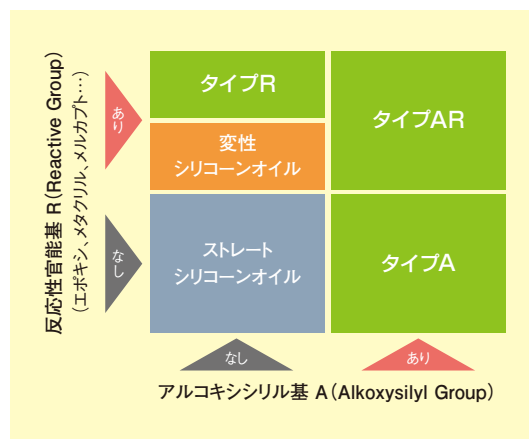
アルコキシシラン基と反応性官能基を併せ持つアルコキシオリゴマータイプARの製品についてご紹介する(表2)。有機官能基としては、エポキシ、メルカプト、アクリル、メタクリル基を持った各種アルコキシオリゴマーを取りそろえている。

有機樹脂の無機基材に対する接着性向上のため、シランカップリング剤を添加する手法は一般的に広く用いられているが、シランカップリング剤が加熱硬化時に揮発し作用しにくい場合がある。そのような場合に有効なのが、揮発性を低減させた有機官能基含有オリゴマーである。例としてKR-513を図3に示す。

この有機官能基含有オリゴマーは、オリゴマーの持つ有機官能基と他の有機樹脂とを反応させ、アルコキシシラン基を導入した変性樹脂とすることも可能であり、この方法により、各種有機樹脂を湿気硬化型とすることも試みられている。

さらに、アルコキシシラン基が加水分解して生じるシラノール基は親水性であることから、硬化時にアルコキシシラン基を表面に移行させ、その後、加水分解を行うことで表面にシラノール基を生成させ、硬化被膜に親水防汚性を付与する技術も開発されている(図4)。

図2 シリコーンオリゴマーの分類





自動車のボディコート剤

表1 各種アルコキシオリゴマー製品(タイプA)

製品名	有機置換基	アルコキシ基	粘度 25°C mm ² /s	屈折率 25°C	アルコキシ基量 wt%	SiO ₂ 分 wt%	特長
KC-89S	メチル	メキシ	5	1.394	45	59	低重合体
KR-500	メチル	メキシ	25	1.403	28	63	中重合体
X-40-9225	メチル	メキシ	100	1.407	24	67	高重合体
X-40-9246	メチル	メキシ	80	1.407	12	72	可とう性付与
X-40-9250	メチル	メキシ	160	1.407	25	73	可とう性付与、厚膜化
KR-401N	メチル/フェニル	メキシ	20	1.432	33	56	低フェニル含有、硬化性
X-40-9227	メチル/フェニル	メキシ	15	1.460	15	59	柔軟性付与
KR-510	メチル/フェニル	メキシ	100	1.509	17	44	高硬度
KR-9218	メチル/フェニル	メキシ	40	1.529	15	40	中硬度被膜形成
KR-213	メチル/フェニル	メキシ	16	1.525	20	38	高フェニル含有

(規格値ではありません)

表2 各種アルコキシオリゴマー製品(タイプAR)

製品名	有機置換基	アルコキシ基	粘度 25°C mm ² /s	屈折率 25°C	アルコキシ基量 wt%	特長
X-41-1053	エポキシ	メキシ/エトキシ	12	1.414	50	エポキシ当量 830g/mol
X-41-1059A	エポキシ	メキシ/エトキシ	30	1.434	42	エポキシ当量 350g/mol
X-24-9590	エポキシ	メキシ	354	1.448	9.5	エポキシ当量 592g/mol
KR-516	エポキシ/メチル	メキシ	50	1.441	17	エポキシ当量 280g/mol
X-41-1805	メルカプト	メキシ/エトキシ	30	1.418	50	メルカプト当量 800g/mol
X-41-1818	メルカプト	エトキシ	14	1.417	60	メルカプト当量 850g/mol
X-41-1810	メルカプト/メチル	メキシ	5	1.422	30	メルカプト当量 450g/mol
KR-513	アクリル/メチル	メキシ	35	1.450	20	アクリル当量 210g/mol

(規格値ではありません)

表3 X-40-2670の各種物性(タイプR)

製品名	有機置換基	アルコキシ基	粘度 25°C mPa·s	屈折率 25°C	アルコキシ基量 wt%	特長
X-40-2670	エポキシ	なし	3,000	1.487	—	エポキシ当量 200g/mol

(規格値ではありません)

3. 反応性官能基含有オリゴマー(タイプR)

反応性官能基：あり
アルコキシシリル基：なし

反応性官能基のみを含有するオリゴマータイプRの製品についてご紹介する。

同じカテゴリで“比較的分子量の変性シリコンオイル”が“反応性官能基を含有するオリゴマー材料”に相当するが、この“変性シリコンオイル”は直鎖のジメチルシロキシ単位を主骨格とし、分子量分布が広いことから、有機樹脂との相溶性に劣る点を指摘されることがあった。そこで、さらなる低分子量化と分子量分布の制御あるいは単一分子化させて相溶性などを改良した化合物が今回ご紹介するタイプRのオリゴマーである。

その一例である脂環式エポキシ基含有オリゴマーX-40-2670(表3、図5)は、一般的なエポキシ原料への相溶性に優れ、酸無水物硬化、光/熱カチオン硬化などの主成分として使用される。得られた樹脂は、高T_g(ガラス転移点)でありながら硬化収縮が抑制され、しかも耐熱性、透明性に優れることから、光学用途やバインダー用途を中心に使用量が増えている。

4. オリゴマーコーティング剤

硬化触媒の混合作業などの必要がなく手軽に使用できる製品として、最適な触媒などをあらかじめ配合したアルコキシオリゴマーからなる無溶剤型コーティング剤も上市している。本製品は、金属、石材、木材、プラスチックなどに塗工すると、室温下、所定時間で各種硬度の硬化被膜の形成が可能であり、各種基材の表面保護や耐候性、はっ水性付与に有効である(表4)。

おわりに

従来のアルコキシオリゴマーは、アルコキシシランの部分加水分解をシリコンレジンまで到達しない中分子量域に制御して対応してきた。今回ご紹介した新規製品を含むアルコキシオリ

表4 室温硬化型コーティング剤製品

製品名	有機置換基	粘度 25°C mm ² /s	屈折率 25°C	タックフリー時間 min	鉛筆硬度 /硬化日数	特長
KR-400	メチル	1.2	1.390	30~60	5H/2→8H/7	高硬度
X-40-2327	メチル	0.9	1.382	5~10	5H/1	速硬化・リコート性
KR-401	メチル/フェニル	22	1.435	30~60	3H/7	耐曲げ・衝撃性

*基材:磨き鋼板、膜厚=10μm、25°C/70%RH硬化(タックフリー時間は温度・湿度により変化します) (規格値ではありません)

図3 オリゴマー(KR-513)とシランカップリング剤(KBM-5103)の揮発分の比較

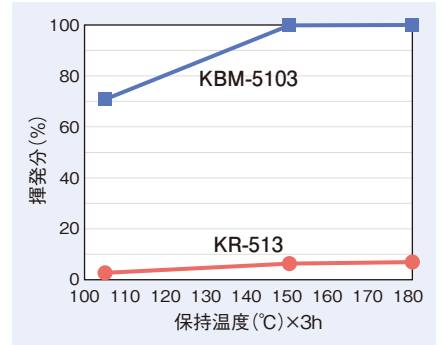


図4 オリゴマー添加塗膜の親水性評価の結果

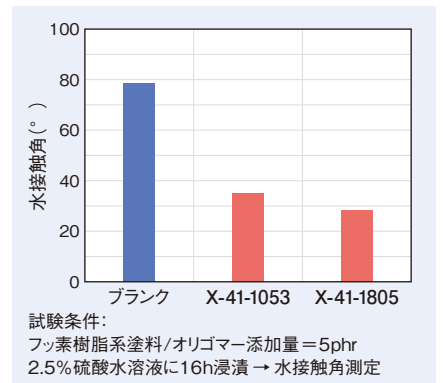
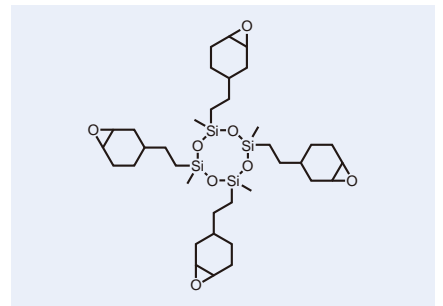


図5 X-40-2670の基本構造



ゴマーおよび反応性官能基含有オリゴマーの各製品は、お客様のさらなる要求に応える材料であり、今後、電子材料や輸送機分野などに使用する接着剤、樹脂改質剤、粉体表面処理剤などへの用途拡大を期待している。

●この記事は、2014年1月の記事をベースに再編集したものです。

オイル・オイル二次製品

各種樹脂の特性向上のために、さまざまな複合化が行われるようになっていきます。中でもシリコーンを利用した複合化は、耐熱性、耐候性、潤滑性、耐衝撃性などを付与できることから、多くの樹脂へ適用されるようになってきました。今回は、各種有機樹脂を改質させる目的で開発された樹脂改質用シリコーンのオイル・オイル二次製品についてご紹介します。

はじめに

シリコーンは、耐熱性、耐寒性、耐候性、潤滑性、離型性、はっ水性、難燃性、柔軟性、電気特性など、優れた特性を兼ね備えており、各種有機樹脂に導入することでこれらの特性を樹脂に付与することができる。シリコーンの導入方法としては、樹脂にシリコーンを均一分散させる配合タイプ、樹脂とシリコーンを直接反応させる変性タイプに分けられる。

1. 配合タイプ

シリコーンは、その特性上、各種有機樹脂との相溶性に劣る傾向がある。そのため、シリコーンを直接樹脂に配合しても均一分散させることは難しい。そこで利用されるのが、あらかじめ各種樹脂に高濃度でシリコーン生ゴムを均一分散させたシリコーンマスターペレットである(表1・写真)。このシリコーンマスターペレットを直接樹脂ペレットに配合、成形することで

簡単にシリコーンが均一分散された樹脂を得ることができる。

また、シリコーンゴムを樹脂に分散しやすい形状にしたものがシリコーンゴムパウダーである(表2)。中でもシリコーンゴムパウダーの表面をシリコーンレジンで被覆したシリコーン複合パウダーは、表面がシリコーンレジンで被覆されているためにシリコーンゴムパウダーに比較して凝集性が改善され、樹脂への分散性が向上している。

さらに、乳化重合により各種樹脂を製造する際に、直接配合が可能なシリコーンエマルジョンもある(表3)。これらはシリコーン生ゴムを水中に乳化分散させたものであり、エマルジョンの粒径が小さいために樹脂への分散性が向上している。

このようなシリコーンマスターペレット、シリコーンゴムパウダー、シリコーンエマルジョンを各種樹脂に0.1~5%程度配合することで潤滑性、

離型性、ブロッキング防止性、耐衝撃性、応力緩和性、発色性などを付与できる。

2. 変性タイプ

シリコーンを各種有機樹脂と化学反応させることにより、樹脂骨格中にシリコーン構造が導入されたシリコーン変性樹脂を得ることができる。この反応には、樹脂中の有機基と反応する官能基をシリコーンの両末端に有した両末端反応性シリコーンオイル、片側の末端に1つだけ有した片末端反応性シリコーンオイルが利用される。両末端タイプを反応させた場合には、シリコーン鎖が樹脂骨格中にブロック的に配置するシリコーンブロック共重合体を得ることができ、片末端タイプを反応させた場合にはシリコーン鎖が樹脂側鎖にぶら下がったシリコーングラフト共重合体を得ることができる(図1)。

ブロック共重合体としてシリコーン変性した場合には、耐熱性、耐寒性、耐候性、耐衝撃性、可とう性といった樹脂の物理的特性を改質することが可能となる。これに対しグラフト共重合体としてシリコーン変性した場合には、潤滑性、離型性、耐摩耗性、はっ水性といった樹脂の表面特性を改質することが可能となる。

実用化されているシリコーン変性樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂などがある。アクリル樹脂では(メ

表1 シリコーンマスターペレット

ベース樹脂	製品名	シリコーン含有量 %
PP(ポリプロピレン)	X-22-2101	50
LDPE(低密度ポリエチレン)	X-22-2125H	50
EVA(エチレン-酢酸ビニル共重合体)	X-22-2138B	40
POM(ポリアセタール)	X-25-5006	40
ABS	X-22-2184-30	30

(規格値ではありません)

表2 シリコーンゴムパウダー

種類	製品名	平均粒径 μ
ゴム	KMP-597	5
	KMP-598	13
複合(レジン被覆ゴム)	KMP-600	5
	KMP-601	12

(規格値ではありません)

表3 シリコーンエマルジョン

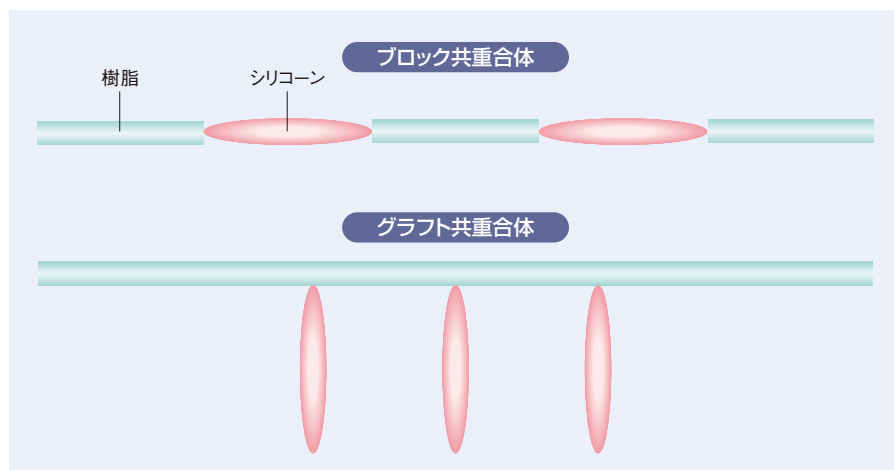
製品名	不揮発分 %	粒径 nm	イオン性
KM-9703	45	280	アニオン
X-52-8026C	32	180	アニオン

(規格値ではありません)



シリコーンマスターペレット

図1 ブロック共重合体とグラフト共重合体の構造



また、各種有機樹脂とシリコンの相溶性を改善する目的で、反応性シリコンの骨格中にフェニル基やポリエーテル基などを導入した製品も上市している。相溶性が改善されることで、樹脂とシリコンとの反応性が向上し、より少量の添加での改質効果が期待できる。さらに、種類の異なる反応性基を導入することで、従来とは異なった複合樹脂改質が可能な製品も登場している(表6)。

おわりに



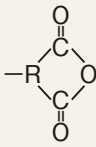
今後も各種有機樹脂への新たな特性付与を目的とした樹脂改質用シリコンとして、新たな反応性基含有タイプ、異種官能基含有タイプ、シリコン鎖分岐タイプといった新規構造の製品開発や、反応性シリコンの高純度化処方確立を進め、市場ニーズに応じていきたいと考えている。

●この記事は、2010年7月現在のものです。

タ)アクリル基、ウレタン樹脂では水酸基、エポキシ樹脂ではエポキシ基、ポリイミド樹脂ではアミノ基、ポリエステル樹脂では水酸基やカルボキシル基、ポリカーボネート樹脂ではフェノール基を含有した反応性シリコンオイルなどが利用されている。各種有機樹脂と反応可能

な官能基としてはアミノ基、エポキシ基、水酸基、フェノール基、メタクリル基、カルボキシル基、メルカプト基などであり、それぞれ両末端変性タイプ(表4)、片末端変性タイプ(表5)が存在し、シリコン重合度の異なった製品がある。

表4 両末端反応性シリコンオイル

反応基	製品名	粘度 mm ² /s	反応基当量 g/mol	
-C ₃ H ₆ NH ₂	KF-8010	12	430	
	X-22-161A	25	800	
	X-22-161B	55	1,500	
	KF-8012	90	2,200	
-C ₃ H ₆ OCH ₂ CH ₂ O	KF-105	15	490	
	X-22-163A	30	1,000	
	X-22-163B	60	1,800	
	X-22-163C	120	2,700	
-C ₂ H ₄ - 	X-22-169AS	30	500	
	X-22-169B	70	1,700	
-C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OH	KF-6000	35	470	
	KF-6001	45	900	
	KF-6002	70	1,600	
-C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OH	KF-6003	110	2,500	
	-C ₃ H ₆ - 	KF-2200	100	1,600
		-C ₃ H ₆ OCOC=CH ₂ CH ₃	X-22-164A	25
X-22-164B			55	1,600
X-22-164C	90		2,400	
-C ₂ H ₄ COOH	X-22-162C	220	2,300	
	X-22-168AS	160	500	
	X-22-168A	140	1,000	
	X-22-168B	180	1,600	
-C ₃ H ₆ SH	X-22-167B	55	1,700	
	X-22-167C	90	2,300	

(規格値ではありません)

表5 片末端反応性シリコンオイル

反応基	製品名	粘度 mm ² /s	反応基当量 g/mol
-C ₃ H ₆ OCH ₂ CH ₂ O	X-22-173BX	30	2,500
	X-22-173DX	60	4,700
-C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OH	X-22-170BX	40	2,800
	X-22-170DX	65	4,700
-C ₃ H ₆ OCH ₂ C()-C ₂ H ₅	X-22-176DX	130	3,200
	X-22-176GX-A	400	14,000
-C ₃ H ₆ OCOC=CH ₂ CH ₃	X-22-174ASX	9	900
	X-22-174BX	27	2,300
	KF-2012	60	4,600
	X-22-2426	200	12,000
	X-22-2475	5	420

(規格値ではありません)

表6 異種官能基含有反応性シリコンオイル

反応基	異種置換基	製品名	粘度 mm ² /s	反応基当量 g/mol
ヒドロキシ	ポリエーテル	X-22-4272	270	1,100
		X-22-4952	100	1,200
		KF-6123	400	1,200
アミノ	ポリエーテル	X-22-3939A	3,300	1,700
	フェニル	X-22-1660B-3	550	2,200
	ビニル	X-22-9412	14	430
エポキシ	ポリエーテル	KF-1002	5,000	4,500
		X-22-4741	380	2,500
	フェニル	X-22-2000	170	610
	アラルキル	KF-1005	2,500	250

(規格値ではありません)

シリコーンパウダー

シリコーンの特性を生かしたシリコーンパウダーは、プラスチック、塗料などの工業材料から化粧品材料に至るまで幅広い分野に応用され、製品の高機能化に欠かせない材料として注目されています。

はじめに

当社では、これまでシリコーンが持つ特性を生かした各種の粉末状のシリコーンを開発してきた(表1)。本稿では、シリコーンゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー、そして当社が独自に開発したシリコーン複合パウダーおよびシリカパウダーについて紹介する。

1. シリコーンゴムパウダー

シリコーンゴムパウダーは、直鎖状のジメチルポリシロキサンを架橋した構造を持つシリコーンゴムの微粉末である(写真1)。シリコーンゴムは、一般のゴムと比較して、耐候性、耐熱性・耐寒性に優れ、-50℃~250℃の広い温度範囲でゴム弾性を有する。合成ゴムに添加し、滑り性、耐摩耗性、離型性、耐熱性、耐寒性の向上、また柔軟性に富んでいることから合成樹脂に添加し、耐衝撃性を向上させることができる。

一例として、ポリスチレン樹脂に添加したときの効果を示す(表2)。

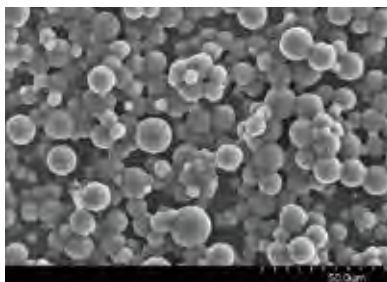
2. シリコーンレジンパウダー

シリコーンレジンパウダーは、シロキサン結合が(CH₃SiO_{3/2})_nで表される三次元網目状に架橋した構造を持つ、いわゆるポリメチルシロセスキオキサンの微粉末である。一般の有機ポリマーと比較して耐熱性に優れ、熱重量分析で400℃でも重量変化はほとんどなく、熱溶解しない。これはポリメチルシロセスキオキサン構造が高度に三次元架橋しているためであり、このことはさらに多くの有機溶剤、例えばアルコール類、ケトン類、エステル類、石油留分などに溶

解、膨潤しないことにもつながっている。

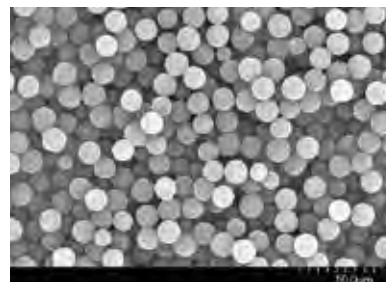
写真2からもわかるように、粒度分布がシャープであるのが特徴である。シリコーンゴムパウダーとは異なり、弾性のない硬い材質であることから滑り性に優れ、プラスチックフィルム、塗料、インキ、化粧品、コーティング剤、ワックス、ゴムなどに添加し、滑り性を向上させることができる。また、一般の有機ポリマーと屈折率が異なる(表3)ことから、プラスチックに光拡散性を付与することができる。

写真1



シリコーンゴムパウダー-KMP-598の電子顕微鏡写真

写真2



シリコーンレジンパウダー-KMP-590の電子顕微鏡写真

表1 シリコーンパウダーの種類

種類	製品名	形状	平均粒径 μm	粒径分布 μm	真比重	含水率 %
ゴム	KMP-597	球状	5	1~10	0.97	0.1
	KMP-598	球状	13	2~30	0.97	0.1
	X-52-875	不定形	30	1~100	0.97	0.1
レジン	KMP-590	球状	2.0	1~4	1.3	1
	KMP-701	球状	3.5	1~6	1.3	1
	KMP-706	球状	2.0	1~4	1.3	1
	X-52-854	球状	0.7	0.2~5	1.3	1
	X-52-1621	球状	5.0	1~8	1.3	1
複合	KMP-600	球状	5	1~15	0.99	0.1
	KMP-601	球状	12	2~25	0.98	0.1
	KMP-602	球状	30	4~60	0.98	0.1
	KMP-605	球状	2	0.7~5	0.99	0.1
	X-52-7030	球状	0.8	0.2~2	1.01	0.1
	KSP-100*	球状	5	1~15	0.99	0.1
	KSP-101*	球状	12	2~25	0.98	0.1
	KSP-102*	球状	30	4~60	0.98	0.1
	KSP-105*	球状	2	0.7~5	0.99	0.1
	KSP-300*	球状	5	1~15	1.1	0.1
シリカ	X-52-7042	球状	4	0.5~15	2.2	0.1以下
	X-52-7043	球状	10	0.5~15	2.2	0.1以下
	X-24-9163A	球状	0.1	0.1	1.8	2

*化粧品用、うちKSP-300はフェニル基含有タイプ

(規格値ではありません)

表2 シリコーンゴムパウダーの添加効果(ポリスチレン樹脂の耐衝撃性、耐摩耗試験結果)

X-52-875 添加量 (重量部/ポリスチレン 樹脂100重量部)	耐衝撃性試験*1 破損率 %		耐摩耗試験*2 摩耗量 mg	
	落下高さ 40cm	落下高さ 55cm	摩耗圧 15.5kg/cm ²	摩耗圧 25.4kg/cm ²
0(ブランク)	100	100	54(2分後)	—
5	0	0	6	12
10	0	0	1以下	1以下

*1 成形板(30mm × 30mm × 2mm)へ62g鋼球を落下させ、破損の有無を観察。

*2 成形板を炭素鋼セル(内径20.2mm、外径25.6mm)により200rpmで回転摩擦を行い、10分後の摩耗量を測定。

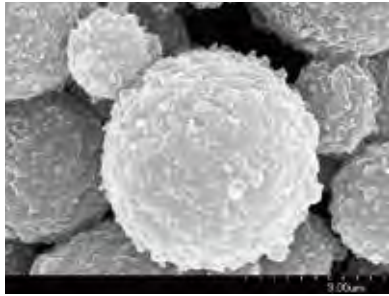
表3 シリコーンレジンパウダーと合成樹脂の屈折率

合成樹脂	屈折率
KMP-590	1.43
ポリメチルメタクリレート	1.49
ポリカーボネート	1.59
ポリスチレン	1.59

表4 シリカパウダーX-52-7042、X-52-7043の吸湿性(加湿による水分量の変化)

処理No.	処理内容	処理条件	水分量 ppm	
			X-52-7042	X-52-7043
①	加湿処理前乾燥	105℃ / 3h	250	170
②	加湿	①→35℃ / 湿度85% / 24h	270	270
③	再乾燥	②→250℃ / 10min	250	250

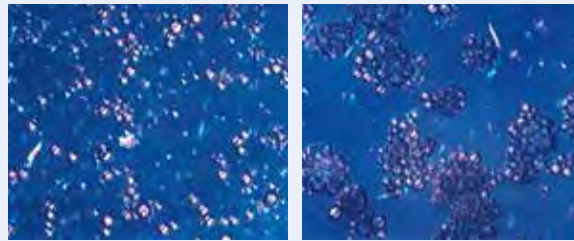
写真3



シリコン複合パウダー-KMP-600の電子顕微鏡写真

写真4

シリコン複合パウダーの液状エポキシ樹脂への分散性



シリコン複合パウダー-KMP-601

シリコンゴムパウダー

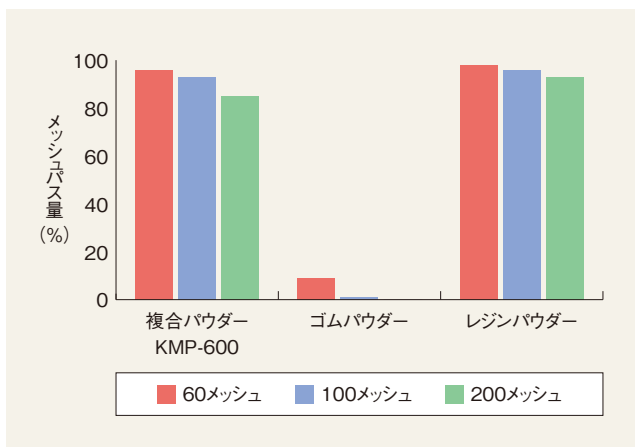
3. シリコン複合パウダー

シリコン複合パウダーは、球状シリコンゴムパウダー表面をシリコンレジンで被覆した微粉末である。電子顕微鏡写真でシリコンゴム粒子表面に球状のシリコンレジンが被覆されているのが観察できる(写真3)。

シリコンゴムパウダーは、前記の通り、柔軟で耐衝撃性に優れ、また、化粧品などに配合した際には、ゴム弾性を有することからユニークな使用感を付与することができる。しかし、特に粒径が小さいものは凝集が強く、一次粒子まで分散させるには高シェアをかけて練りこむ必要があるため、配合が困難だった。また、混練りを良く行っても、合成樹脂への分散性が十分でないことが多かった。

シリコン複合パウダーはシリコンゴムパウダーをシリコンレジンパウダーで被覆することでこれら欠点を解消した微粉末である。凝集しにくく(図1)、基材への分散性に優れ(写真4)、柔らかく滑りのある感触を持ち、耐衝撃性に優れるなど、双方の優れた特性を兼ね備えている。

また、シリコン複合パウダーには、シリコンゴムにフェニル基を導入し、ジメチルシリコンオイルによる膨潤をしにくくしたKSP-300がある(図2)。

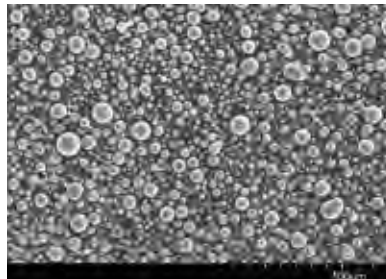
図1 シリコン複合パウダーの凝集性
(振動装置で90秒振ったときのメッシュパス量)

4. シリカパウダー

シリカパウダーX-52-7042およびX-52-7043は、プラスチックフィルムのブロッキング防止剤として開発したものであり、比較的粒径の大きな球状シリカである(写真5)。また、一般のシリカに比較して含水量および吸湿性が低く(表4)、樹脂のコンパウディングおよび成形において、発泡の恐れがない。シリコンレジンパウダーに比較し、屈折率が高い(一般の有機ポリマーの屈折率に近い)ことから、透明性を高く保つことができる。

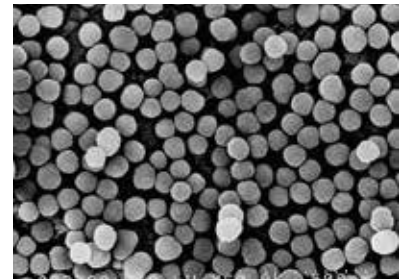
ゾルゲルシリカパウダーX-24-9163Aは、疎水化処理をしたサブミクロンの球状シリカである。写真6からもわかるように粒度分布がシャ

写真5

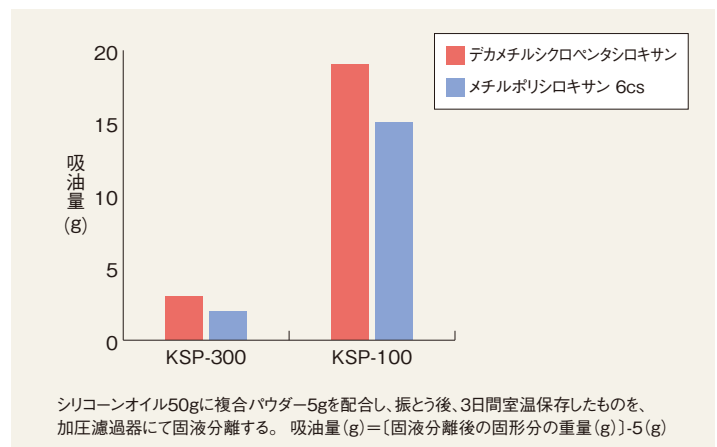


シリカパウダー-X-52-7042の電子顕微鏡写真

写真6



シリカパウダー-X-24-9163Aの電子顕微鏡写真

図2 KSP-300のジメチルシリコンに対する膨潤性
(吸油量)

プであり、また高度に疎水化処理がされているため、サブミクロン粒子にもかかわらず分散性、潤滑性に優れ、有機溶媒に分散させても粘度上昇が少ないことが特徴である。

おわりに

今後、さまざまな産業分野で高機能性充填剤に対するニーズは、ますます高まっていくものと予想される。シリコンパウダーも技術開発をさらに進め、高度化する市場のニーズに応じていきたいと考えている。

●この記事は、2009年10月現在のものです。

信越シリコーンについてのお問い合わせは

本社 シリコーン事業本部 〒100-0004 東京都千代田区大手町2-6-1

- 営業第一部 (オイル、オイル二次製品、シリコーンパウダー) ☎ (03)3246-5132
- 営業第二部 (シラン、シランカップリング剤、レジン、塗料添加剤) ☎ (03)3246-5131
- 営業第三部 (ゴム、LIMS) ☎ (03)3246-5151
(熱収縮ゴムチューブ、放熱ゴム加工品、導電ゴム加工品) ☎ (03)3246-5101
- 営業第四部 (液状ゴム、グリース・オイルコンパウンド) ☎ (03)3246-5152
(建築・土木材料) ☎ (03)3246-5153

大 阪 支 店 〒550-0002 大阪市西区江戸堀 1-11-4 損保ジャパン日本興亜肥後橋ビル

- フルイド製品 (オイル製品、シラン製品) ☎ (06)6444-8219
- エラストマー製品 (ゴム製品) ☎ (06)6444-8226

名古屋支店 〒450-0002 名古屋市中村区名駅4-5-28 桜通豊田ビル ☎ (052)581-6515

福岡支店 〒810-0001 福岡市中央区天神 1-12-20 日之出天神ビル ☎ (092)781-0915

ご用命は

- 当カタログのデータは、規格値ではありません。また記載内容は仕様変更などのため断りなく変更することがあります。
- ご使用に際しては、必ず貴社にて事前にテストを行い、使用目的に適合するかどうかご確認ください。なお、ここで紹介する用途や使用方法などは、いかなる特許に対しても抵触しないことを保証するものではありません。
- 当社シリコーン製品は、一般工業用途向けに開発されたものです。医療用その他特殊な用途へのご使用に際しては貴社にて事前にテストを行い、当該用途に使用することの安全性をご確認のうえご使用ください。なお、医療用インプラント用には絶対に使用しないでください。
- このカタログに記載されているシリコーン製品の輸出入に関する法的責任は全てお客様にあります。各国の輸出入に関する規定を事前に調査されることをお勧めいたします。
- 本資料を転載されるときは、当社シリコーン事業本部の承認を必要とします。



当社のシリコーン製品は品質マネジメントシステムおよび環境マネジメントシステムの国際規格に基づき登録された下記事業所および工場にて開発・製造されています。

群馬事業所	ISO 9001 ISO 14001 (JCQA-0004 JCQA-E-0002)
直江津工場	ISO 9001 ISO 14001 (JCQA-0018 JCQA-E-0064)
武生工場	ISO 9001 ISO 14001 (JQA-0479 JQA-EM0298)

<http://www.silicone.jp/>