

# 水性シラン系コーティング剤「シーラス」

高分子材料研究所 第五研究グループ 長谷川 三高

## 1 はじめに

塗料をはじめとする各種コーティング剤には、当社の主力製品のひとつであるアクリル系ポリマーがバインダーとして使用されている。アクリル系ポリマーはエステル基を変えることでポリマーの硬さを変えることでできるため、コーティング剤としてのポリマー設計が容易であり、さらに比較的耐候性に優れるため急速に普及してきた。

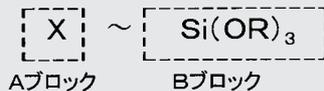
これらのコーティング剤の約半分はポリマー成分を分散（もしくは溶解）する溶媒で占められている。これまで溶媒には主に有機溶剤が使用されてきたが、近年、地球環境保護や作業環境の問題が大きく取り上げられ、有機溶剤の代わりに「水」を溶媒とするコーティング剤の開発が活発に行われている。しかし、従来の溶剤タイプのコーティング剤と比べると物性の低下は避けられないのが現状である。

市場の要求に促され、当社でも水系のコーティング剤の開発研究に力を注いでいる。その流れの中で、シランカップリング剤を水性コーティング剤の中に取り込むことで非常にユニークな特徴を有する材料を開発した。本稿ではまず、シランカップリング剤について概説した後、新たに開発した水性シラン系コーティング剤「シーラス」について紹介する。

## 2 シランカップリング剤について

### 2.1 シランカップリング剤の機能

シランカップリング剤は図1で表されるように同一化合物内に反応性シリル基（Bブロック）と有機系の官能基（Aブロック）を合わせ持っている。Aブロックは官能基の種類により様々な特性を付与することができる。Bブロックは加水分解によりシラノールを生成、シラノール基は各種基材の表面にある水酸基と水素結合を形成、もしくは縮合反応による化学結合を形成し<sup>1)</sup>、強固に密着する。また、アルコキシシリル基同士の間によりシロキサン結合を形成（図2）する。



X; アミノ基、メタクリロイル基等の有機官能基  
R; メチル基、エチル基等のアルキル基

図1 シランカップリング剤の構造

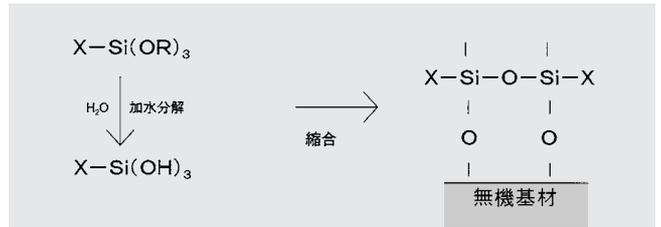


図2 シランカップリング剤の反応

このシランカップリング剤の機能を表1および図3に整理して示す。

表1 シランカップリング剤の各種機能

①内面機能(架橋)	②界面機能(接着)	③表面機能(改質)
重合性のA成分を利用して	B成分が各種基材の表面と結合し、A成分がポリマー等と結合(相溶)して2つの異なる材料を接着する。	B成分が各種基材の表面と結合し、基材の表面をA成分が有する特性に改質する。

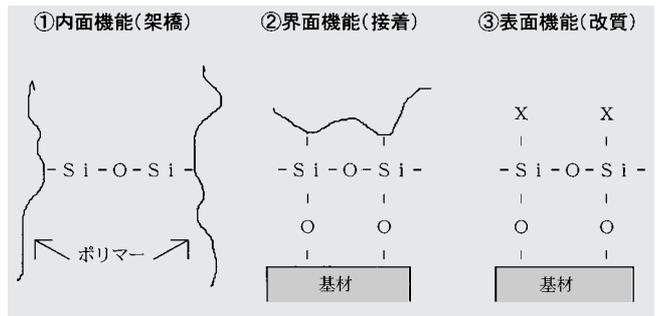


図3 シランカップリング剤の各種機能概念

### 2.2 シランカップリング剤のポリマーへの導入

アクリル系ポリマーにシランカップリング剤の導入を考えた場合、最も有効なのはメタクリロイル基を有するシランカップリング剤であり、各種アクリル系モノマーと容易に共重合できる。このようにシランカップリング剤をポリマー鎖に取り込んだ、いわゆるアクリルシリコン系コーティング剤は、主に耐候性塗料用の主剤として広く利用されており、架橋機能と接着機能（表1参照）を付与されたアクリル系コーティング剤として位置づけられる。

シロキサン架橋は表2に示すように、他の有機結合に比べ高い結合エネルギーを有している。これはO原子の非共有電子対とSi原子の空のd軌道との相互作用に基づくものである。このためシロキサン架橋は、耐候性、耐水性、耐熱性に優れており、耐久性が要求されるコーティング用途には非常に適した架橋システムと言える。

表2 Si-O結合とC-O、C-C結合の比較

	結合距離 (Å)	結合エネルギー (kcal/mol)
Si-O	1.64	108
C-O	1.43	86
C-C	1.54	85

また、コーティング用途では各種基材への長期間にわたる密着性の持続が重要であるが、前記のようにシラノール基が各種基材の表面にある水酸基と水素結合もしくは化学結合を形成するため長期密着性に優れる。

### 3 水性コーティング剤へのシランカップリング剤の導入

水系コーティング剤の中核を占めるのは、粒子の表面に親水性成分を付与することでポリマー粒子を水に分散した液体、いわゆるエマルジョンである。しかし、エマルジョン系コーティング剤は、水系に適用可能な架橋システムがあまりなく、さらに親水性の乳化剤を使用するため、耐水性、耐候性に劣ると言われている。このひとつの解決方法がエマルジョンにシランカップリング剤を導入する方法である。

しかし、一般的な乳化重合法ではシランカップリング剤が重合時に水との接触により加水分解してしまうため使用できない。エマルジョン粒子中のポリマー鎖に重合性のシランカップリング剤を共重合するためには何らかの工夫が必要である。例えば、レドックス系重合開始剤を用いて、低温で共重合する方法<sup>2)</sup>、水溶性の有機溶剤中で共重合しておき、有機溶剤と水を交換する方法<sup>3)</sup>などが報告されている。

我々も様々な検討を実施した結果、特殊な乳化技術を用いることで、加水分解性のシランカップリング剤をエマルジョン粒子中のポリマー鎖に導入できることを発見した。

我々は同一のモノマー組成で当社法と一般的な乳化重合で製造したエマルジョンの水中に存在するアルコールの量をガスクロマトグラフィ分析で定量した。比較の結果、当社法で作成したエマルジョン中にはアルコールはほとんど存在しないのに対して、乳化重合で作成したエマルジョンでは大量のアルコールが検出された(表3)。これは当社法が、加水分解性のシランカップリング剤を安定にエマルジョン粒子内に取り込むために優れた方法であることを意味している。さらに得られたエマルジョンは経時的なアルコールの発生もごく僅かであることが確認された。

表3 シランカップリング剤の安定性

	アルコール検出割合	
	重合直後	50°C×2ヶ月 保存後
当社法	1%以下	2%
乳化重合法	57%	—

## 4 シランカップリング剤(アルコキシシリル基)の反応

### 4.1 架橋塗膜の形成メカニズム

塗膜を形成する時にアクリルポリマー鎖中に結合したシランカップリング剤がどのようにして架橋反応するかは解明できていないが、現在のところ次のような順序で架橋塗膜が形成されるものと推定している(図4)。

融着 ; エマルジョンからの水の蒸発に伴い、粒子の融着開始。

加水分解 ; ポリマー中に保持されていたアルコキシシリル基が水と反応し、シラノールを形成。

縮合 ; このシラノールが別のシラノール(もしくはアルコキシシリル基)と反応してシロキサン架橋を形成。

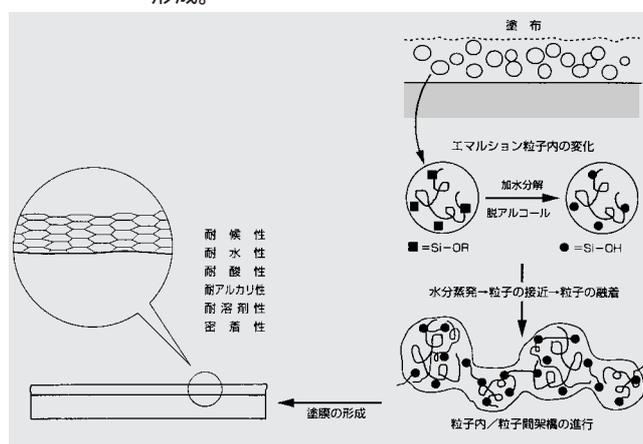


図4 架橋塗膜の形成メカニズム

### 4.2 各種因子による加水分解および縮合速度への影響

加水分解速度はpHやアルコキシ基の種類により影響を受ける。加水分解速度はpH7の時、最も遅くなるが、pHが1下がると加水分解速度は約10倍に加速され、pH4ではpH7の約1000倍の速度で加水分解が進行する<sup>4)</sup>。また、アルコキシ基が大きくなると加水分解速度は低下する。メトキシ基に対してエトキシ基は約1/5倍、 -メトキシエトキシ基では1/10倍となる<sup>5)</sup>。

また、縮合反応はpH4の時、最も遅くなる<sup>4)</sup>。SiOH基の状態でポットライフをある程度保ちたい時にはpH4程度が適している。また、この縮合反応は平衡反応であるが、トリアルコキシ基の場合には縮合の平衡定数は400~500であり、シロキサン架橋を形成しやすい。一方、モノアルコキシもしくはジアルコキシ基では平衡定数が非常に小さい<sup>4)</sup>。これは湿潤状態でシロキサン架橋が形成されにくいことを意味している。

以上、各種条件における加水分解反応と縮合反応への影響はシランカップリング剤の水中での安定化、乾燥時の架橋の促進のために非常に有用な情報である。

## 5 シーラスPCシリーズ

シーラスPCシリーズは当社が1997年3月に上市した水性シラン系コーティング剤の総称である。シーラスPCシリーズにはシランカップリング剤がポリマー鎖中に結合したアクリルエマルジョンであるPC-100、疎水性のシランカップリング剤をエマルジョン化したPC-300、両者をハイブリッドすることで2種の異なった性能を同時に発現するPC-200により構成（図5）されている。

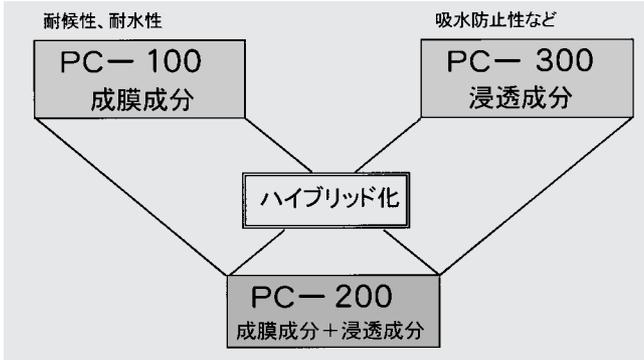


図5 シーラスPC-100シリーズの構成

### 5.1 シーラスPC-100

PC-100はシーラスPCシリーズの中核をなすグレードであり、溶剤タイプのアクリルシリコン系ポリマーに代わる水系タイプのアクリル系ポリマーとして位置づけられる。シランカップリング剤をアクリルポリマー鎖中に有しており、一液で常温硬化してシロキサン架橋を形成する。PC-100の物性面での特徴としては、特に耐候性、密着性、耐水性に優れる点が挙げられる。

シーラスPC-100を用いて作成した白塗膜をメタルウエザーマーター（SUV）促進耐候性試験機を用いて耐候性の比較試験を行った結果を図6に示す。PC-100は優れた耐候性を有しており、溶剤系アクリルシリコン系塗料と同等もしくはそれ以上の性能を示すことが確認された。

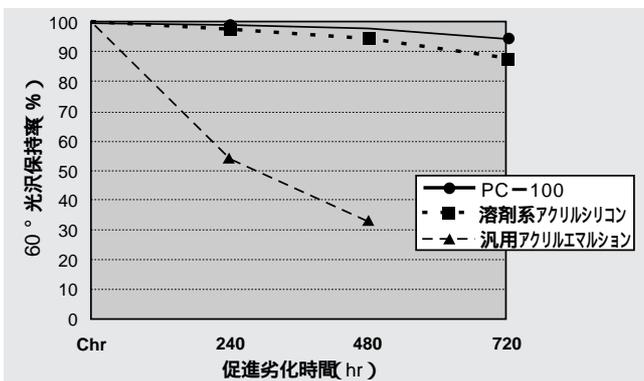


図6 PC-100白塗膜のSUV促進耐候性

各種基材への密着性の試験結果を表4に示す。汎用アクリルエマルジョンと比較して、PC-100が各種基材に対して優れた密着性を示し、水に浸漬した後も高いレベルを保持していることがわかる。これはPC-100のポリマー鎖中に含まれるシラ

ンカップリング剤の接着機能に起因している。

表4 PC-100の密着性

下地の種類 <sup>1)</sup>	初期密着性				水浸漬後密着性			
	A	B	C	D	A	B	C	D
PC-100	◎	○	◎	◎	○	△	◎	◎
汎用アクリルエマルジョン	○	×	◎	◎	△	×	○	△

1) A: スレート+アクリルエマルジョンシーラー、B: ガラス、C: スレート、D: モルタル

乾燥フィルムの各種耐水性の評価結果を表5に示す。汎用アクリルエマルジョンと比較して、吸水性、透水性が極めて低いことが確認できる。このため遮水性に優れ、基材を雨などから保護する効果が高い。また、エマルジョン系でよく問題となる白化現象もほとんど観察されない。

表5 PC-100の耐水性

	フリーフィルム (水浸漬1日)		クリア塗膜 (スレート)
	吸水率 (%)	白化性	透水量 (g/(m <sup>2</sup> ・日))
PC-100	1%	◎	2
汎用アクリルエマルジョン	15%	×	21

### 5.2 シーラスPC-200

PC-200は、架橋塗膜を基材表面に形成する成分（PC-100系）と多孔質基材に浸透、防水層を形成する疎水性シランカップリング剤成分（PC-300系）をハイブリッドしたコーティング剤であり、コンクリート基材の表面に架橋塗膜、表層部に吸水防止層を形成し、2重の防水効果を示す。このような特殊機能の発現が可能なのは、成膜成分と浸透成分を有するエマルジョン粒子が高度にハイブリッドしていることに起因しており、溶剤系のコーティング剤では達成できない。

表6にモルタル基材にPC-200を塗布したサンプルでの遮水性（透水性試験 JIS K 5400）と中性化防止性（5%CO<sub>2</sub> × 30日）の試験結果を示す。PC-200はSUV促進耐候性後も初期と変わらない性能を維持することが確認された。さらにエフロの防止効果<sup>6)</sup>も確認されている。

表6 PC-200の遮水性及び中性化防止特性

	遮水性 <sup>1)</sup>		中性化深さ <sup>2)</sup>	
	初期	促進劣化後 (SUV480hr)	初期	促進劣化後 (SUV480hr)
PC-200	○	○	○	○
汎用アクリルエマルジョン	△	×	○	×

1) ○: 10g/(m<sup>2</sup>・日)以下、×: 50g/(m<sup>2</sup>・日)以上

2) ○: 2 mm 以下、×: 10 mm 以上

PC-200はコンクリートの保護コーティング用途に多く実績を上げている。また、機能面から各種無機建材へのシーラー

としても優れた機能を発揮することが期待できる。今後は特殊シーラーとしての用途展開を図りたいと考えている。

### 5.3 シーラスPC-300

PC-300は、PC-100製造時と同一の特殊な乳化技術を用いて、疎水性のアルキルアルコキシシラン（図1のA成分が高級アルキル基）を微細なエマルジョン粒子の状態に安定に保持したシランカップリング剤のエマルジョンである。通常このような分子量の比較的小さい化合物のエマルジョンは長時間安定に存在することはできないが、乳化技術の工夫で、経時的に加水分解することなく、長期間安定な状態で存在することができる。

PC-300は基材に塗布した時、塗膜は形成せず、基材の表面部に高級アルキル基に起因する吸水防止層を形成する。水蒸気などの気体を通るため基材中に水分が滞留することが無い点が特徴と言える。PC-200とPC-300の概念の違いを図7に示す。

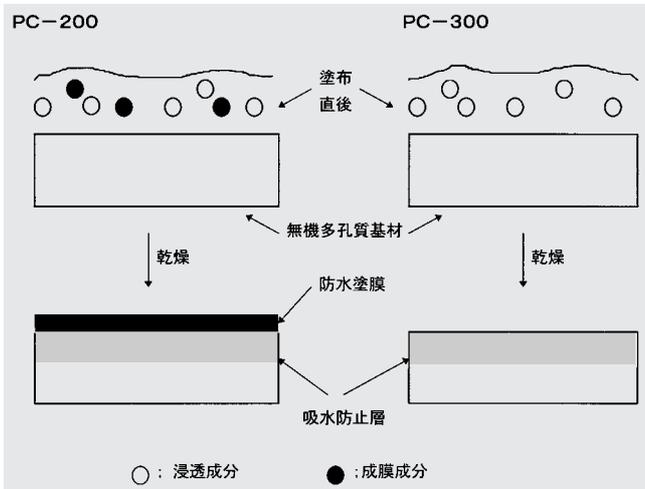


図7 PC-200とPC-300の概念の違い

## 6 シーラスPCシリーズの今後の展開

シーラスPCシリーズの中核をなすPC-100は耐候性塗料用途に開発された架橋機能を重視して設計された材料である。一方、耐候性があまり重要視されず、代わりに接着機能がより重要視されるような用途もいくつかある。例えば、無機建材用に直接塗布されるシーラー用途、ガラスなどを含めた各種無機材料のバインダーとしての用途などである。

そこで、シーラスの特徴を活かした汎用グレードとして、シーラスPC-500シリーズを上市（1998年9月）した。PC-500シリーズでは-30 から70 までのTgを有するエマルジョンをラインナップ（表7）して幅広いニーズ（図8）に対応している。

表7 PC-200シリーズの基本物性

	T <sub>g</sub> <sup>1)</sup> -DSC (°C)	MFT <sup>2)</sup> (°C)	伸び (%)	強度 (kg f/cm <sup>2</sup> )
PC-551	70	100	—	—
PC-552	35	40	100	110
PC-553	15	15	270	48
PC-554	-5	<5	390	10
PC-555	-30	<5	500<	—

1) ガラス転移温度

2) 最低成膜温度

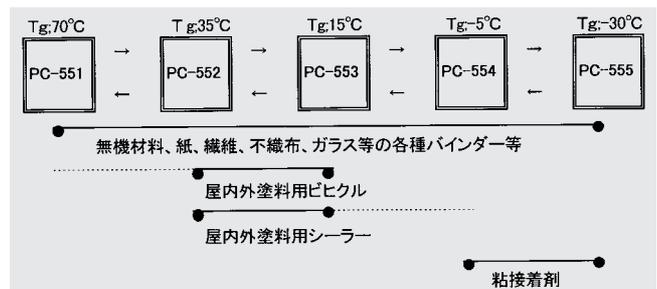


図8 PC-500シリーズのニーズ

耐水性（表8）の評価の結果、PC-100とほぼ同様の耐水性能が確認された。特に、水に浸漬した後のフィルムにおいて、伸びや強度がほとんど変わらない特性は水に曝される可能性のある各種バインダーとして期待が持てる。また、無機材料への密着性（表9）に優れており、水に浸漬した後も密着性は高いレベルを保持している。これらの特性を活かし、汎用アクリルエマルジョンでは物性的に不十分であった用途への新たな展開を期待している。

表8 PC-500シリーズの耐水性

	耐水白化 (水浸1日)	吸水率(%) (水浸1日)	初期値に対する水 浸漬後の強度/伸 び保持率(%)
PC-551	◎	1	—
PC-552	◎	2	98/70
PC-553	◎	2	84/91
PC-554	◎	2	90/92
PC-555	○	3	—
汎用アクリルエマルジョン	×	20	32/30

表9 PC-500シリーズの密着性

基材の種類	初期密着性		水浸漬後密着性	
	スレート	モルタル	スレート	モルタル
PC-552	◎	◎	○	◎
PC-553	◎	◎	○	○
汎用アクリルエマルジョン	○	○	△	×

## 7 おわりに

以上、シランカップリング剤を水中で安定に保持した特殊エマルジョン「シーラスPCシリーズ」のラインナップと性能について紹介した。シーラスは上市したばかりではあるが、コーティング用途として、いくつかのユーザーに採用になり実績

---

を上げつつある。今後はコーティング用途に限らず、常温架橋可能な特殊エマルジョンとして、幅広い用途に使用していただけるよう努力していきたい。

#### 引用文献

- 1 ) B.Arkles, *Chem. Tech.*, Dec., 765(1977).
- 2 ) 特開平6-157861.
- 3 ) 特開平5-25354.
- 4 ) F.D.Osterholtz , E.R.Pohl , *J.Adhesion Sci. Technol.* Vol.6.No.1 P.127-149(1992).
- 5 ) E.R.Pohl , *Proc.38th Annu.Tech.Conf.Reinforced Plastics/Composites Inst.* Section 4-B(1983).
- 6 ) H.Okamoto,N.Murakami,T.Gotou,M.Achiwa,K.Hukushima, M.Hasegawa, *The 2nd RILEM International Conference on Rehabilitation of Structures* P.372 ~ 383(1998).