

オルガノポリシロキサンの 湿気硬化に及ぼす触媒の影響

Effects of Catalysts on Moisture Cure of
Organopolysiloxane

技術本部 基礎研究第二部
Fundamental Research Laboratory 2nd Division



青木隆一
Ryuichi AOKI



畠山忠
Tadashi HATAKEYAMA



佐々木博治
Hiroharu SASAKI

要 旨

アルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンの湿気硬化における各種触媒の影響を検討した。触媒には構造の異なる有機錫系触媒とチタン系触媒および、アミン系とエポキシ系シランカップリング剤を選択し、オルガノポリシロキサンとの混合液の安定性試験、塗膜の乾燥時間、および鉛筆硬度、耐溶剤性試験により硬化性を調べた。

有機錫系触媒では、構造がmono系であるかbis系であるか、およびアルキルエステルと錫原子に結合しているアルキル基の種類により異なった挙動を示し、有機錫触媒自体の加水分解性とオルガノポリシロキサンの湿気硬化性との相関を見出した。チタン系触媒ではアルコキシ系であるかキレート系チタン構造かで異なった挙動を示し、キレート系チタンが優れた硬化促進性を示した。アミノ系およびエポキシ系シランカップリング剤を硬化触媒とした試験では混合安定性と初期段階での硬化性が有機錫触媒に較べて劣っていた。3系統の触媒では、有機錫系が多く性能において優れていた。

Abstract

Effects of organotin catalysts, titanium catalysts and amino or epoxy functional silane coupling agents on moisture cure of organopolysiloxane was investigated in relation to storage stability, tack free time, pencil hardness and anti-solvent of organopolysiloxane coating in the presence of catalysts.

On the organotin catalysts, it was observed that moisture cure of organopolysiloxane proceeds faster with bis-type catalysts than mono-types, and was found the correlation with hydrolyzed rates of organotin catalysts of which easily hydrolyzed catalysts takes part in catalytic action more effectively than hardly hydrolyzed catalysts.

On the titanium catalysts, it was observed that moisture cure of organopolysiloxane proceeds faster with chelate-type catalyst than alkoxy-types.

The solution of organopolysiloxane with some kinds of amino and epoxy silane coupling agents indicated limited storage life under 50 °C. The catalytic action of this system was not so effective compared with organotin catalyst.

From these results, it was revealed that organotin catalysts shows the best catalytic action on the moisture cure of organopolysiloxane.

1. はじめに

昨今シリコーン樹脂は耐熱性だけでなく耐候性や耐汚染性などの点で従来の有機系樹脂より優れていることが確認され、またその分解物による地球環境への負荷が少ないため、徐々に塗料分野への利用が広がりつつある。^{1)~3)}シリコーン樹脂は、酸、アミン、有機金属などの触媒を用いることにより湿気硬化による自己架橋塗料として利用できる。シリコーン樹脂の湿気硬化では硬化速度および架橋密度をコントロールする上で触媒が重要な働きを担っている。一般には、有機錫化合物またはチタン系キレート化合物がアルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンの湿気硬化触媒としてシリコーン系塗料に利用されているが、それらの混合安定性や硬化促進効果などについては十分研究されていない。

我々は6種類の有機錫系触媒と、4種類のチタン系触媒を選択し、シリコーン樹脂の湿気硬化に対する各種錫系触媒およびチタン系触媒の硬化促進効果について検討した。評価には、塗膜の乾燥性、耐溶剤性および鉛筆硬度を測定し、また、シリコーン樹脂と各種触媒との混合液の安定性を評価するため、50保存安定性試験を行なった。

また、環境対応型硬化システムとして非金属系触媒のアミン系およびエポキシ系シランカップリング剤を触媒とする硬化系に関して、その触媒促進効果を検討した。

2. 実 験

2.1 アルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンの調製

アルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンは、2種の市販シリコーンオリゴマーとメチルトリメトキシシランを500mlフラスコに加え、均一溶液となるまで60℃で1時間攪拌し調製した。試験に用いたオルガノポリシロキサンの配合と、各特性値を表-1に示した。

表-1 オルガノポリシロキサンの配合

配 合		
フェニル系シリコーンオリゴマー-A		165
メチル系シリコーンオリゴマー-B		120
メチルトリメトキシシラン		15
合 計		300
特 性 値		
粘度(BM,cP,20℃)		75
分子量	Mn	950
	Mw	1500
MWD		1.63

2.2 有機錫及びチタン系触媒とシランカップリング剤

6種類の有機錫系触媒として、ジブチルスズジアセテート:Sn-1、ビス(アセトキシジブチルスズ)オキサイド:Sn-2、ビス(ラウロキシジブチルスズ)オキサイド:Sn-3、ジブチルスズビスアセチルアセトナート:Sn-4、ジブチルスズビスマレイン酸モノブチルエステル:Sn-5、ジオクチルビスマレイン酸モノブチルエステル:Sn-6を選択した。これらは市販品をキシレンで50%まで希釈し使用した。Sn-2に関しては、市販品がキシレンで有効成分40%希釈品であったため、そのまま使用した。

4種のチタン系触媒としてジイソプロポキシチタンビス(アセチルアセトナート):Ti-1、チタンテトラ(アセチルアセトナート):Ti-2、ジオクタノキシチタンジオクタネート:Ti-3およびジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート):Ti-4を選択した。これらは市販品をキシレンで50%まで希釈して使用した。

4種のシランカップリング剤としてN-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン:A-1、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン:A-2、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン:E-1および-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン:E-2を選択した。これらは市販品をそのまま使用した。

2.3 シリコーン樹脂と各種触媒との混合安定性

所定の配合量でシリコーン樹脂と各種触媒を100ccビーカーに加え攪拌し均一溶液とした後、その9mlを10mlスクリー管に入れ密閉後、50℃恒温槽に所定期間保管し、混合液の状態変化(粘度変化、濁り)を目視判定した。

2.4 試験板作成方法

2.3に示した処方方で調整したシリコーン樹脂と各種触媒の混合液を、プリキ板に6ミルアプリケーションを用いて塗布し試験板とした。

2.5 塗膜試験方法

1) 塗膜乾燥性

塗膜乾燥性の評価はJIS K 5400 6.5 に従って、指触乾燥時間を測定した。

2) 耐溶剤性

トルエンで湿らしたガーゼを、塗板面にあて100往復ラビングした後の塗膜溶解状態を目視判定した。

3) 鉛筆硬度

鉛筆硬度の評価はJIS K 5400 8.4.2 に従って、鉛筆硬度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 有機錫系触媒による硬化促進

検討した有機錫触媒の構造と置換基の関係を表-2に示した。すなわち、1分子中に錫1原子を有する、Sn-1、4、5、6のような有機錫(mono系)と、Sn-2やSn-3のような1分子中に錫2原子を有する構造をした有機錫(bis系)に分類される。アルキルエステル基では、アセチル基を有するSn-1、2、ラウロキシ基を有するSn-3、アセトアセチル基を有するSn-4およびモノブチルマレート基を有するSn-5、6に分類される。さらに、錫原子に直接結合しているアルキル基では、ブチル基(Sn-1~5)と長鎖アルキルであるオクチル基を有するSn-6に分類される。

表-2 有機錫系触媒の構造

	構造	R ₁	X ₁
Sn-1	mono	C ₄ H ₉ -	
Sn-2	bis	C ₄ H ₉ -	
Sn-3	bis	C ₄ H ₉ -	
Sn-4	mono	C ₄ H ₉ -	
Sn-5	mono	C ₄ H ₉ -	
Sn-6	mono	C ₈ H ₁₇ -	

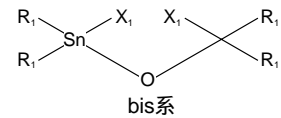
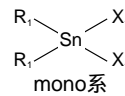


表-3に示した配合に従い、上記2.1の方法で調製したオルガノポリシロキサンと各種有機錫系触媒との混合溶液を上記2.3に示した方法で50℃/1ヶ月保管し混合安定性試験を行なった。また上記2.4に示した方法で試験板を作成し、20℃/24時間乾燥後の鉛筆硬度を測定し硬化性を判定した。混合安定性および鉛筆硬度の試験結果を表-3に示した。

表-3 オルガノポリシロキサン/錫系触媒混合配合と評価結果

試験No.	1	2	3	4	5	6
配 合						
オルガノポリシロキサン	50	50	50	50	50	50
Sn-1	3					
Sn-2		3.7				
Sn-3			3			
Sn-4				3		
Sn-5					3	
Sn-6						3
合 計	53	53.7	53	53	53	53
混合安定性 ¹⁾						
20℃/24時間乾燥塗膜性能						
外 観 ²⁾						
鉛筆硬度	3B	F	6B	6B	HB	6B>

(評価規準) 1) :変化なし :粘度上昇 ×:ゲル化
2) :透明 :微少な濁り ×:濁り

なお触媒の添加量はオルガノポリシロキサンに対し、いずれの場合も同じ有効成分を添加した。

混合安定性試験では、いずれの有機錫系触媒においても大きな粘度変化は見られず安定であった。

鉛筆硬度は混合した触媒により著しく異なっていた。触媒による鉛筆硬度は、Sn-2 > Sn-5 > Sn-1 > Sn-3, 4 > Sn-6 の順に硬いことが解る。

Mono系(Sn-1)とBis系(Sn-2)を比較すると、明らかにbis系はシリコーン樹脂の湿気硬化触媒として強く作用している。アルキルエステル基の相違ではSn-2と3との比較から、立体障害の少ないアルキルエステル基が硬化触媒作用に優れていた。Sn-1, 4と5と比較すると錫との結合安定化が弱い官能基ほど硬化触媒能は優れている。アルキルエステル基に関しては触媒作用の高い順を示すと、モノブチルマレイン酸エステル > 酢酸エステル > ラウリルエステル > アセチルアセトンの順になる。

この実験結果をWeijの研究を参考にして有機錫触媒によるシリコーン樹脂の加水分解縮合機構を考察した。⁴⁾Weijによれば図-1に示したように、まず有機錫触媒(1)が加水分解し、反応活性な中間体(2)を生成する。(2)はアルコキシシリル基含有シリコーン樹脂(3)と反応を繰り返すことでシリコーン縮合物(4)を生成するとしている。Weijの機構から加水分解性に優れる有機錫触媒が、シリコーン樹脂の湿気硬化をより促進することとなり、上記測定結果はWeijの機構を支持している。

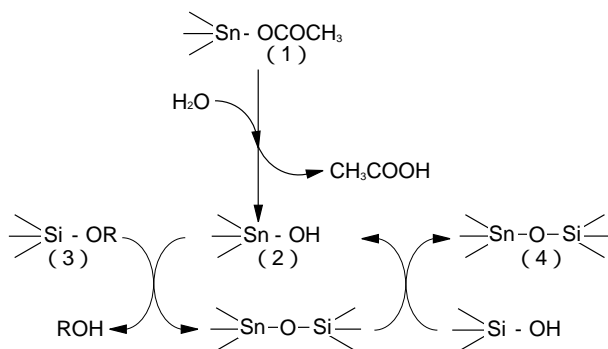


図-1 有機錫系触媒の反応機構(weijの機構)

次に、錫原子に結合しているアルキル基の影響については、SN-5と6とから明らかに長鎖アルキル基が結合したSn-6の硬化触媒作用は低下しており、アルキル基の立体障害により有機錫触媒の加水分解が阻害されたと考えられる。

以上の結果より、各種有機錫触媒の湿気硬化促進作用は、単に触媒の錫含有量に依存するのではなく、その構造(mono系かbis系)、アルキルエステルと錫原子に直接結合しているアルキル基の種類により支配されることが解った。

3.2 チタン系触媒による硬化促進

検討したチタン系触媒の構造を表-4に示した。すなわち、Ti-1と4のようなアルコキシ・キレート系、Ti-2のようなキレート系、およびTi-3のアルコキシ・アシレート系チタン系触媒を用い、有機錫系触媒Sn-2を比較サンプルとして試験した。

表-4 チタン系触媒の構造

	X ₂	X ₃
Ti-1	iC ₃ H ₇ - O -	
Ti-2		
Ti-3	C ₈ H ₁₇ - O -	
Ti-4	iC ₃ H ₇ - O -	

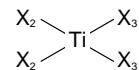


表-5に示した配合に従い、上記2.1の方法で調製したオルガノポリシロキサンと各種チタン系触媒との混合溶液を上記2.3に示した方法で50 /1ヶ月保管し混合安定性試験を行なった。また上記2.4に示した方法で試験板を作成し、塗膜乾燥性を上記2.5に示した方法で評価した。また、20 /24時間乾燥後の塗膜の耐溶剤性を、上記2.5に示した方法で試験し硬化性の評価とした。混合安定性、塗膜乾燥性お

および耐溶剤性の試験結果を表-5に示した。なお触媒の添加量はオルガノポリシロキサンに対し、いずれの場合も同じ有効成分を添加した。

表-5 オルガノポリシロキサン/チタン系触媒混合配合と評価結果

試験No.	2	7	8	9	10
配 合					
オルガノポリシロキサン	50	50	50	50	50
Sn-2	3.7				
Ti-1		3			
Ti-2			3		
Ti-3				3	
Ti-4					3
合 計	53.7	53	53	53	53
混合安定性 ¹⁾					
指触乾燥時間(H)	0.5	2	1.5	24 <	2
20 /24時間乾燥塗膜評価					
外 観 ²⁾		x	x	-	
耐溶剤性 ³⁾		x		-	x
20 /1週間乾燥塗膜評価					
耐溶剤性 ³⁾		x		-	x

(評価規準)1) :変化なし :粘度上昇 x:ゲル化
2) :透明 :微少な濁り x:濁り
3) :溶解、キズなし :微少なキズ :微少に溶解
x:溶解

混合安定性はいずれのチタン系触媒においても大きな粘度変化は見られず安定であった。

チタン系触媒を用いたサンプルの指触乾燥時間は、錫系触媒Sn-2を用いたサンプルに比べ遅くなっており、アルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンの湿気硬化触媒としては有機錫系触媒のほうがチタン系触媒より優れていることが解る。チタン系触媒4種の比較では、オクチルのような長鎖のアルキル基を持つアルコキシ・アシレート系触媒Ti-3では24時間以内では指触乾燥に達せず、殆ど触媒としては作用しない結果となった。この原因はアルキル基の立体障害によるものと考えられる。

乾燥後の塗膜外観はチタン系触媒の多くはやや曇りがかかっていた。この現象は、今回用いたオルガノポリシロキサンに対するチタン系触媒の相溶性が錫系触媒に較べ劣っているためと推察される。

乾燥塗膜の耐溶剤性においてもチタン系触媒を用いたサンプルは、錫系触媒Sn-2を用いて作製した塗膜より劣っていた。この結果より、4種のチタン系触媒は初期硬化(指触乾燥時間)だけでなく、半硬化・完全硬化においても錫系触媒Sn-2に較べ触媒作用は劣ることが解る。4種のチタン系触媒の触媒能の順は、Ti-2 > Ti-1、4 > Ti-3となる。

Ti-2がTi-1、4に較べ触媒作用が優れている理由を以下のように考察した。

阿部等の報告では、図-2に示したようにTi-1、4のようなアルコキシ系チタン化合物のアルコキシシリル基は、加水分解により生じたシラノール基との間で縮合が起ることを確認している。⁵⁾

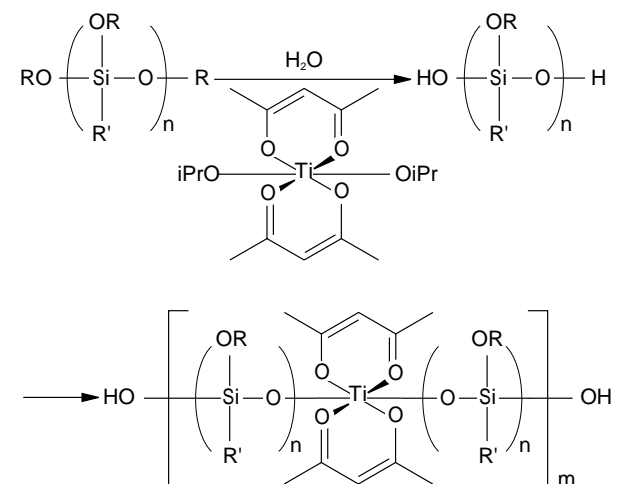


図-2 アルコキシ系チタン触媒の反応構造

Ti-1、4を用いたサンプルでは図-2に示したように、まず加水分解を受けたシリコーン樹脂と縮合し触媒のチタンが樹脂に組み込まれ、チタン触媒はシリコーン樹脂に固定化されることにより触媒作用の低下を引き起こしたと考えられる。Ti-2は安定なキレート系チタンであり、シリコーン樹脂との縮合は起こらず、Ti-2は固定化されることはなく本来の触媒としての作用を長く維持できるため、シリコーン樹脂の湿気硬化触媒に優れていたと推察した。

以上の結果より、チタン系触媒のアルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンの湿気硬化触媒作用は、アルコキシ系チタンとキレート系チ

タンとは異なると考えられ、触媒作用はキレート系チタン化合物が優れている。

3.3 シランカップリング剤による硬化促進

検討したシランカップリング剤は、表-6に示したようにアミノ基を有するA-1とA-2、およびエポキシ基を有するE-1とE-2を用い、有機錫系触媒Sn-2を比較サンプルとして試験した。試験に用いたシランカップリング剤の構造を表-6に示した。

表-6 シランカップリング剤の構造

A-1	
A-2	
E-1	
E-2	

表-7に示した配合に従い、上記2.1の方法で調製したオルガノポリシロキサンと各種シランカップリング剤との混合溶液を上記2.3に示した方法で50/1ヶ月保管し混合安定性試験を行なった。また上記2.4に示した方法で試験板を作製し、塗膜乾燥性を上記2.5に示した方法で評価した。また、20/24時間乾燥後の塗膜の鉛筆硬度を測定し、更に20/1週間乾燥後の塗膜の鉛筆硬度と耐溶剤性を試験し硬化性を判定した。混合安定性、塗膜乾燥性、鉛筆硬度および耐溶剤性の試験結果を表-7に示した。

表-7 オルガノポリシロキサン/シランカップリング剤混合配合と評価結果

試験No.	2	11	12	13	14
配 合					
オルガノポリシロキサン	50	50	50	50	50
Sn-2	3.7				
N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジエトキシシラン		1.5	1.5		
N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン				1.9	1.9
-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン		3.2		3.2	
-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン			3.2		3.2
合 計	53.7	54.7	51.5	55.1	51.9
混合安定性 ¹⁾		x			
指触乾燥時間(H)	0.5	3.5	4	4	4
20/24時間乾燥塗膜評価					
外 観 ²⁾					
鉛筆硬度	F	3B	6B>	6B>	6B>
20/1週間乾燥塗膜評価					
鉛筆硬度	3H	H	H	H	H
耐溶剤性 ³⁾					

(評価規準) 1) :変化なし :粘度上昇 x:ゲル化
2) :透明 :微少な濁り x:濁り
3) :溶解、キズなし :微少なキズ :微少に溶解 x:溶解

混合安定性試験では、A-1は、いずれのエポキシ系カップリング剤の組合せでも粘度上昇が見られた。一方、A-2では -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン:E-1との組合せで粘度上昇が見られたが、 -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン:E-2との組合せでは大きな粘度変化は見られず安定であった。この粘度上昇は図-3に示したような、アミノ基とエポキシ基との反応により生じた水酸基とシリコーン樹脂のアルコキシ基との縮合反応による粘度上昇だけでなく、シランカップリング剤のアルコキシシランが関与する反応も起こっていたことを示唆している。

シランカップリング剤を触媒に用いたサンプルの指触乾燥時間は、Sn-2を用いたサンプルに較べ遅くなっており、アルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンの湿気硬化触媒としてはSn-2のほうが、初期硬化性において優れていることが

解る。シランカップリング剤の種類による比較では、A-1とE-1のシランカップリング剤を用いた試験No.13が、やや速くなっておりシランカップリング剤自体の加水分解速度がシリコーン樹脂硬化に影響している。

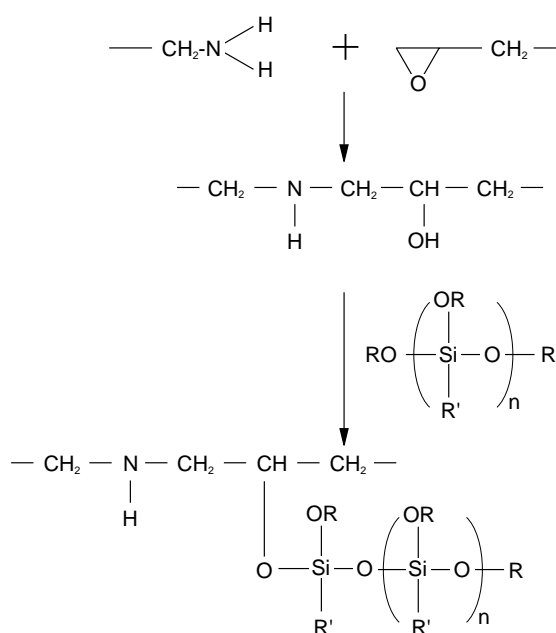


図-3 アミノ系とエポキシ系シランカップリング剤の反応機構

乾燥塗膜の鉛筆硬度においても、上記指触乾燥時間と同一の傾向が見られた。1週間後の乾燥塗膜の鉛筆硬度と耐溶剤性を試験した結果、Sn-2を用い作製した塗膜より劣っているが、全てのサンプルで硬化は大きく進行していた。上記チタン系触媒を用いた結果と比較すると、乾燥期間一週間ではシランカップリング剤を用いたほうが硬化性に優れる結果となった。この結果より、アミン系触媒は、その作用の持続性に優れていることが示唆される。

以上の結果より、シランカップリング剤をアルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンの湿気硬化触媒へ応用するには、混合安定性と初期段階での硬化性をより向上する必要があるが、環境対応型硬化系の有望なシステムと考えられる。

4. まとめ

アルコキシシラン官能基を有するオルガノポリシロキサンの湿気硬化における各種触媒の影響を検討した。有機錫系触媒では6種の化合物に関して検討した結果、有機錫触媒自体の加水分解性とオルガノポリシロキサンの湿気硬化促進作用とに相関が見られた。チタン系触媒では4種の化合物に関して検討した結果、アルコキシ系チタン触媒より、加水分解に対し安定なキレート系チタン触媒がオルガノポリシロキサンの湿気硬化性に優れていた。アミノ系およびエポキシ系シランカップリング剤を硬化触媒へと応用するには混合安定性と初期段階での硬化性をより向上する必要があるが、非金属系触媒の有望な硬化系であることを確認した。

今回検討した3系統の触媒では、有機錫系が多くの性能において優れていた。

文 献

- 1) 岡本信吾、疋田淳、大矢博昭: 1985年度色材研究発表会要旨集, 11(1985)
- 2) 田中一: 表面技術, 48, 795(1997)
- 3) 稲田邦生: 塗装技術, 1998年10月増刊, 143(1998)
大浜宣史: 塗装技術, 1998年10月増刊, 148(1998)
江見眞: 塗装技術, 1998年10月増刊, 155(1998)
- 4) F. W. van. der. Weij: Macromol. Chem., 181, 2541(1980)
- 5) T. Gunji, T. Kitakatsu, Y. Abe: Bull. Chem. Soc. Jan., 68, 2951(1995)