

接着剤 & シーラント (A&S)用途での Dynasylan®



ダイナシランの効用

- 接着助剤
- 架橋剤
- イソシアネートキャップ剤
- 脱水剤(水分調節剤)
- 流動性改良剤



エボニックデグサのシランカップリング材Dynasylan(ダイナシラン)は接着剤・シーラント分野で広く使用されています。

ダイナシランの使用目的・効果としては下記が挙げられます。

- ・接着助剤
- ・架橋剤
- ・イソシアネートキャップ剤
- ・脱水剤(水分調節剤)
- ・流動性改良剤

ダイナシランはA&Sのさまざまな分野で活用されています



- ・ エポキシシラン
- ・ アミノシラン
- ・ 2級アミノシラン
- ・ シランオリゴマー
- ・ Hydrosil (ハイドロシル)
- ・ “Multifunctional Silane Systems” (多機能シランシステム)
- ・ ビニルシラン
- ・ メタクリルシラン
- ・ シラザン
- ・ エチルシリケート

- „少ない添加量で大きな効果“
(添加量わずか 0.01 - 2.5 wt.-% で優れた効果を発揮)
- „ダイナシランは、結んで、着けて、護る“
 - >> 結んで=ポリマー架橋
 - >> 着けて=フィラーや下地との密着改良
 - >> 護る=耐水性、耐候性の向上
- „お客様の要求特性・材料に応じたシランの選択“
 - >> 低反応性から高反応性まで各種
 - >> モノマー状からオリゴマー状まで各種
 - >> 溶剤系用から水系用まで各種
 - >> 各種樹脂系に対応したシラン各種

Date | Title of Presentation

Page | 2

ダイナシランは、接着剤・シーラントの様々なシーンで活躍しています。

わずかの添加量で、優れた接着効果を発揮します。ダイナシランの特徴を一言で言えば、「結んで、着けて、護る」です。

当社ダイナシランは、市場ニーズに即した様々な製品を取り揃えております。

ダイナシランは A&Sの各種特性向上に寄与します(その1)



	接着助剤	NCOキャップ	架橋剤
改善特性 	⇨ 接着性の向上 ⇨ 耐久性の向上 ⇨ 長期安定性	⇨ 低毒性 ⇨ 速乾性 ⇨ 密着性	⇨ 耐薬品性の向上 ⇨ 耐湿性 ⇨ 耐摩耗性
対象樹脂 	⇨ エポキシ系 ⇨ ポリサルファイド系 ⇨ 各種シリコン変性 (SPUR, MS®) ⇨ ポリウレタン系 ⇨ シリコーン系	⇨ SPUR	⇨ アクリル系 ⇨ MS® -Polymer ⇨ シリコーン系 ⇨ SPUR
推奨シラン 	⇨ アミノシラン ⇨ エポキシシラン ⇨ メルカプトシラン ⇨ シランオリゴマ	⇨ Dynasylan® 1189 ⇨ Dynasylan® 1124	⇨ Dynasylan® A, P, 40 ⇨ Dynasylan® MEMO ⇨ アミノシラン

Date | Title of Presentation

Page | 3

ダイナシランを接着助剤として使用した場合、下地材への接着性向上、接着剤の耐久性向上、長期安定接着性が認められます。

主な対象接着剤としては、エポキシ、ポリサルファイド、シリコーン、変性シリコーン、ポリウレタン等が挙げられます。


使われるダイナシランの種類としては、アミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン、またはそれらシランのオリゴマーなどが用いられます。

ダイナシランをポリウレタン接着剤のイソシアネート(NCO)キャップ剤として使用した場合、低毒性(NCOフリー)、速乾性(アルコキシ基同士の反応)、密着性向上(アルコキシ基と無機下地材との化学反応)等の特性が向上します。Dynasylan 1189、1124は2級アミンを有するシランで、イソシアネートキャップには特に優れた効果を発揮します。

ダイナシランを架橋剤として使用した場合、耐薬品性、耐湿性、耐摩耗性等が向上します。

ダイナシランは A&Sの各種特性向上に寄与します(その2)



	カップリング	脱水剤
改善特性 	⇨ 下地との密着改善 ⇨ 耐久性向上 ⇨ 長期安定性 ⇨ 機械特性の向上	⇨ ライフ改善 ⇨ 生産性改善 ⇨ 臭気改善
対象樹脂系 	⇨ エポキシ系 ⇨ シリコン変性 ⇨ ポリウレタン ⇨ シリコーン	⇨ シリコン変性 (SPUR, MS [®] -Polymer) ⇨ ポリウレタン
推奨シラン 	⇨ アミノシラン ⇨ エポキシシラン ⇨ シランオリゴマ	⇨ Dynasylan [®] VTMO ⇨ Dynasylan [®] 6490

Date | Title of Presentation Page | 4

ダイナシランを下地材とのカップリング剤として使用した場合、接着剤自身の耐久性、長期安定性、機械特性等が向上します。

ダイナシランをウレタン、変性シリコーン等湿気硬化タイプ接着剤の脱水剤として使用した場合、ライフ改善や接着剤製造時の生産性改善が認められます。

また新製品Dynasylan 6490を使用した場合は加えて、臭気、VOC低減効果が認められます。

接着助剤・架橋剤・カップリング剤として使用する場合の
樹脂別推奨シラン



樹脂	推奨ダイナシラン
RTV-1液シリコン (アルコキシタイプ)	1146, AMEO, GLYMO, TRIAMO
RTV-1液シリコン (オキシムタイプ)	1146, AMEO, DAMO
ポリウレタン	1124, 1146, 1189, AMMO, DAMO, GLYMO, MTMO
ポリサルファイド	GLYMO, MTMO
アクリル (溶剤系、水系)	AMEO, DAMO, GLYEO, GLYMO, MEMO, VTEO, VTMO
エポキシ	1124, 1146, 1189, AMEO, DAMO, GLYEO, GLYMO
EVA	1124, DAMO, GLYMO, TRIAMO
変性シリコン	1146, AMMO, DAMO
ネオプレンゴム	AMEO, MTMO, VTMO
シリル化ポリウレタン (SPUR)	1124, 1146, AMMO, DAMO
ブチルゴム	1146, DAMO, GLYMO, MEMO
スチレン系	GLYMO, MTMO

Date | Title of Presentation

Page | 5

ダイナシランを接着助剤/架橋剤/カップリング剤として使用する場
合の、対象接着剤・シーラントとそれに適したダイナシラングレード
の一覧です。

※脱水剤として使用するグレードは、ここには記載していません。

A&S用Dynasytan® 新製品(1)



- „メタノールを発生しないエポキシシラン“
(>> Dynasytan® GLYEO)
 - 無機官能基部分をエトキシ基にすることにより、毒性の高いメタノールの発生がない
- 用途: 内装用各種接着剤
- „低揮発性脱水剤“
(>> Dynasytan® 6490)
 - 低揮発高分子ビニルシランオリゴマーは、シックハウス対策・臭気改善
- 用途: ポリウレタン・変性シリコーン等湿気硬化型接着剤

Date | Title of Presentation

Page | 6

接着剤・シーラントの新製品の紹介です。

接着剤・シーラント分野では昔からエポキシシラン 3(あるいはガンマ)-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(当社製品名: Dynasytan GLYMO)が多く使われてきました。しかし用途によっては、これから発生するメタノールの毒性の問題から、メタノールフリータイプが求められてきています。

Dynasytan GLYEOは、加水分解によりエタノールを発生しますので、メタノール毒性問題のひとつの解決手段として有用です。

前述のSPUR、ウレタン、変性シリコーン等、湿気により架橋点の反応が始まって硬化が進むタイプの接着剤・シーラントには、同時に脱水剤が処方されている場合があります。脱水剤を用いることにより、①製造現場で接着剤を作る際に架橋を制御できる②接着剤のポットライフを向上させる③脱水剤の添加量を変えることにより、速乾～遅乾タイプのバラエティある製品を用意できる 等々の利点があります。この脱水剤としては、主にビニルトリメトキシシラン(当社製品名: Dynasytan VTMO)が多く使われてきましたが、当該シランは低分子故に揮発性が高く、特に内装用接着剤では臭気や毒性の問題が懸念されます。

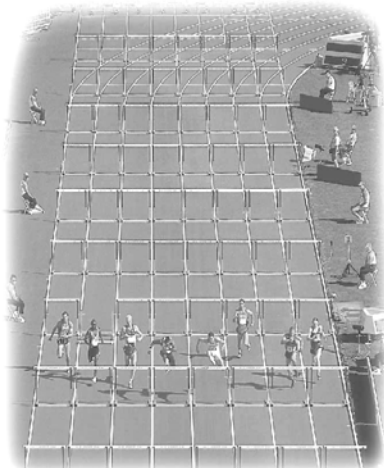
Dynasytan 6490は、ビニルシランを高分子化した製品で、脱水性能を維持しつつ揮発性を抑えておりますので、臭気対策として有用です。



- „NCOとの反応速度を速め、副反応を抑えたアミノシラン
(>> Dynasytan® 1189)
 - 一般の2級アミノシランよりも180倍のスピードでイソシアネートと反応し、なおかつ副反応や黄変を起こさない。
用途: SPUR 用イソシアネートキャップ剤など
- „ポリウレタン/シリコンシーラント用低VOC接着助剤
(>> Dynasytan® 1146)
 - オリゴマー化により低VOC=メタノール発生量を大幅に軽減
用途: ポリウレタン、RTV-シリコン、他各種シーラント
- „ポリウレタン接着剤用架橋剤“
(>> Dynasytan® 1124)
 - 2級アミノシランが架橋性を改善。なおかつ副反応や黄変を起こさない。
用途: ポリウレタン接着剤など

接着剤・シーラントの新製品の紹介です。

これらは接着助剤やイソシアネートキャップ剤として優れた効果を発揮します。



Dynasylan® 1189 はNCO末端ポリウレタンA&Sの反応性を改善します

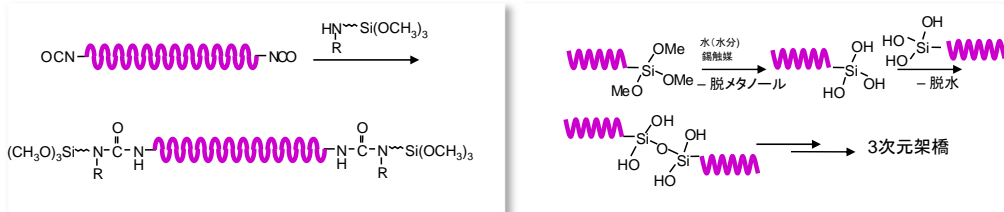
- 2級アミノシランとNCO-基の反応が、疎水性かつ熱安定性に優れた尿素結合を形成
- 副反応はほとんど起こりません
- 末端NCOからアルコキシシリル基への転換率はきわめて高い
- 黄変が少なく低粘度のウレタンプレポリマーを作ることができます

SPUR: Silylated Poly Urethane Resin (シリル化ポリウレタン樹脂)とは、ウレタン樹脂の末端イソシアネート基をシランで変性し、末端をアルコキシシリル基: $-\text{Si}(\text{OR})_3$ にしたものです。SPURはイソシアネートと同様、水(湿気)存在下で樹脂同士の架橋が起こり硬化反応が進行しますが、架橋点が $-\text{Si}(\text{OR})_3$ となっているため、イソシアネート由来の毒性がなく、炭酸ガスの発生もありません。またこのアルコキシシリル基は無機物との反応性にも優れているために各種無機下地材との接着性も改善されます。このSPURを用いた接着剤・シーラントは、その使いやすさから、徐々に市場を拡大しつつあります。

SPUR用のシランとしては主に、アミノシラン、メルカプトシラン等活性水素を有するシランが用いられますが、活性水素が2つある1級アミノシランでは、イソシアネートとシランの反応制御が難しく、代わって活性水素が1つある2級アミノシランが用いられます。

Dynasylan 1189はこのようなニーズにから生まれた2級アミノシランであり、イソシアネートとの反応性が高く、しかも副反応を起こさない低黄変タイプのSPURを作ることができます。

Dynasylan® 1189



Dynasylan® 1189 を使うことにより、速やかに、低毒性のシリコン変性ポリウレタン樹脂 (SPUR) を作ることが可能になります。

- 2級アミノシランとNCO-基の反応が、疎水性かつ熱安定性に優れた尿素結合を形成
- 副反応はほとんど起こりません
- 末端NCOからアルコキシシリル基への転換率はきわめて高い
- 変色が少なく低粘度のウレタンプレポリマーを作ることができます

	モノマー Dynasylan® DAMO-T	オリゴマー Dynasylan® 1146
粘度 [mPa·s / 20° C]	7	35
沸点 [° C]	210	280
VOC ¹ = メタノール放出量 [g/kg aminosilane]	450	≈ 300 (- 33%)
皮膚刺激性 (アレルギーラベル表示必要性)	あり	なし

¹ Volatile Organic Compounds



Date | Title of Presentation Page | 10

シリコーンや変性シリコーンの接着助剤としては、従来から2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(当社製品: Dynasylan DAMO-T)が広く使われてきました。

この接着性能を生かしつつ、メタノールの発生量を抑えた低刺激性タイプがDynasylan 1146です。

100% モジュラス [MPa]



-  **Dynasylan® DAMO-T**
N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
-  **Dynasylan® 1146**
アミノアルキルファンクショナル シランオリゴマ

Dynasylan® 1146 を使用した場合、従来のアミノシランと比較してより柔軟性のある架橋性能を示します。

特に低モジュラスシーラントにおいて Dynasylan® 1146 の効果は顕著です。



これは変性シリコーン(MS Polymer®) を用いた場合の、従来のアミノシランとDynasylan 1146のモジュラスを比較したものです。

破断のび [%]



引っ張り強度 [MPa]

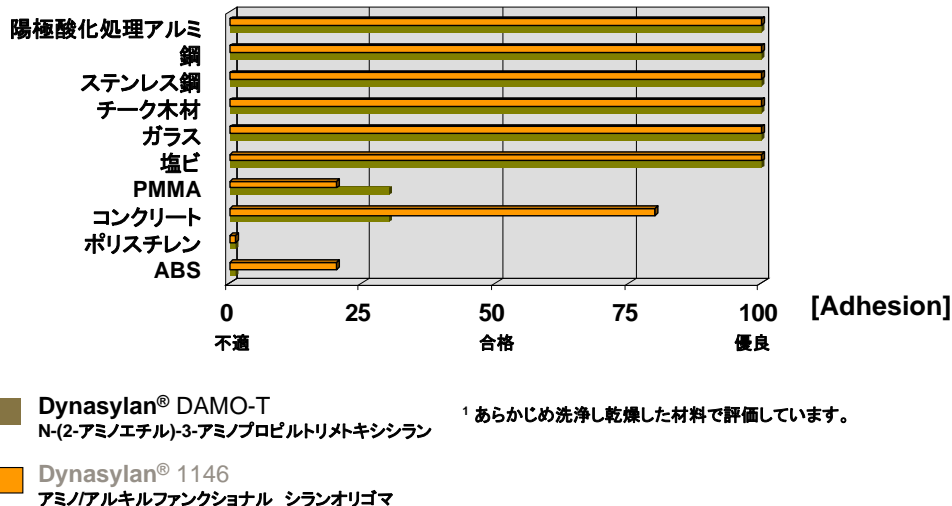


-  Dynasylan[®] DAMO-T
N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
-  Dynasylan[®] 1146
アミノアルキルファンクショナル シランオリゴマ

その他物性の向上も認められます

これは変性シリコーン(MS Polymer[®]) を用いた場合の、従来のアミノシランとDynasylan 1146の破断伸び及び引っ張り強度を比較したものです。

各種材料への接着性¹



これは変性シリコーン(MS Polymer®) を用いた場合の、従来のアミノシランとDynasylan 1146の各種下地材への接着性を比較したものです。

Dynasylan 1146は、コンクリート、ABS面に対する接着性に優れています。逆にPMMA(アクリル)面への接着は若干低下します。

シラン接着助剤のVOCをいかに減らすか？



シランの加水分解反応(かなりのアルコールが系外に放出)



改善策 その1

シラン自身の縮合

>> 放出されるアルコール量を大幅に削減し、シランオリゴマーを形成する

改善策 その2

シラン自身の縮合+加水分解も完了させる

>> 水系化により加水分解反応までも完了させ、これ以上のアルコールは放出されなくなる

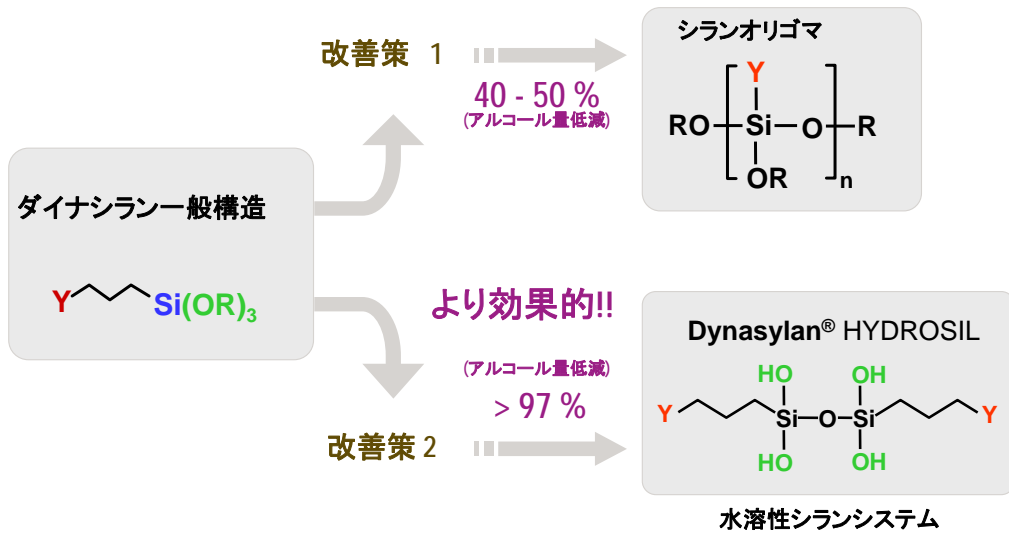
Date | Title of Presentation

Page | 14

ダイナシランは加水分解でアルコールを発生するため、揮発物(VOC)が発生します。一方、特に作業環境対策、内装用接着剤用途では、これら揮発物(VOC)を低く抑えたいというニーズがあり、当社はこのニーズに対応すべく、新製品開発を行っています。

VOC低減方法としては、シラン自身を部分加水分解縮合させ、高分子化及び発生アルコール量を抑える方法と、更にアルコキシ基を完全シラノールに代えて発生アルコールを除去する方法があります。

環境負荷を低減した2つの改善案



Date | Title of Presentation

Page | 15

加水分解縮合では約半分のアルコール発生を抑えることができます。Dynasylan 1146,6490等がこれにあたります。

更にアルコキシ基を完全にシラノールにして、発生アルコールを除去することにより、ほぼ100%近いアルコールを除去することが可能になりました。これがDynasylan HYDROSILシリーズです。

Dynasylan® 多機能シランシステム (2)



Dynasylan® HYDROSIL は、多機能シランオリゴマーを水系化したものです。

グレード: (有機官能基)

Dynasylan® HYDROSIL 1151 (アミノアルキル)

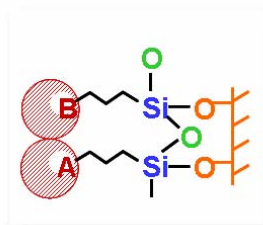
Dynasylan® HYDROSIL 2627 (アミノアルキル/アルキル)

Dynasylan® HYDROSIL 2776 (ジアミノアルキル/アルキル)

Dynasylan® HYDROSIL 2909 (アミノアルキル/アルキル)

Dynasylan® HYDROSIL 2926 (加水分解したエポキシ)

Dynasylan® F 8815 (フルオロアルキル)



VOCをほぼ100%低減したものが、Dynasylan HYDROSILです。水溶液状ですので、各種水系樹脂に用意に混合します。また、高分子化していることにより下地へ塗った場合、コーティング皮膜を形成しますので、水系プライマーとして使用することができます。