

剥離紙用シリコーン『シリコリス』 高反応性架橋剤を用いた低白金製品の開発について

化成品事業部 研究開発部 甲谷 慎司



近年は、シリコーンの素原料となる金属ケイ素や触媒として使用する白金価格の上昇により、シリコーン製品価格が上昇しており、それに対応した低価格製品が市場に求められるようになってきている。当社では、これまでに培った技術と新たな材料

を組み合わせ、白金触媒を少ない添加量で使用できる低白金製品の開発を行い、現在市場展開している。ここでは、その低白金製品の特徴と、その技術を用いて開発した当社製品のラインアップを紹介する。

1 はじめに

当社は、ブルースターシリコーン社と共同で剥離紙用シリコーン樹脂『シリコリス』（ブルースターシリコーン社の登録商標）の開発と販売を行っている。

熱硬化型剥離紙用シリコーンは、環境

に対応するべく有機溶剤を使用しない製品の技術開発が盛んに行われ、図-1のように、シリコーン100%の溶剤レス系製品が主流となってきた。

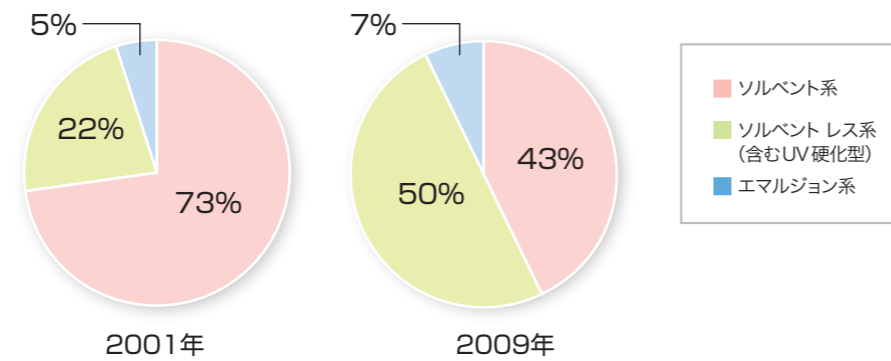


図-1 日本における剥離紙用シリコーンの構成比較(当社推定)

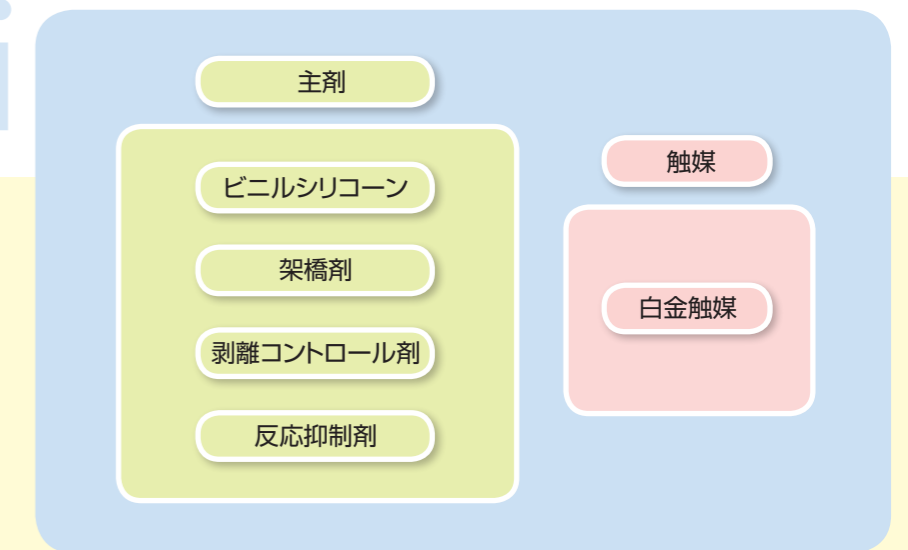


図-2 熱硬化型剥離紙用シリコーンの構成(主剤と触媒の2液混合タイプ)

2 白金価格の動向

2000年に約2000円/gであった白金は、2007年に5000円/g、2008年夏には7000円/g 強まで高騰した。その後リーマンショックに端を発した世界的不況によって落ち込んだ価格も、現在では再度4000~5000円/g へと上昇

している。

熱硬化型剥離紙用シリコーン製品原価の多くの割合は、この白金のコストが占めており、製品価格に大きな影響を与えている。

剥離紙用シリコーン「シリコリース」 高反応性架橋剤を用いた 低白金製品の開発について

化成事業部 研究開発部
甲谷 慎司

3 低白金処方の開発について

3-1 付加反応型製品の設計について

剥離紙用シリコーンは、液状でユーザーに供給し、コーターで塗工された後、架橋反応を行い薄膜硬化する。

付加反応型シリコーンは、主にビニル

基を有するシリコーン(ビニルシリコーン)と、ヒドロシリル基を有する架橋剤、そして白金触媒の3つの要素からなり、その硬化反応を図-3に示す。

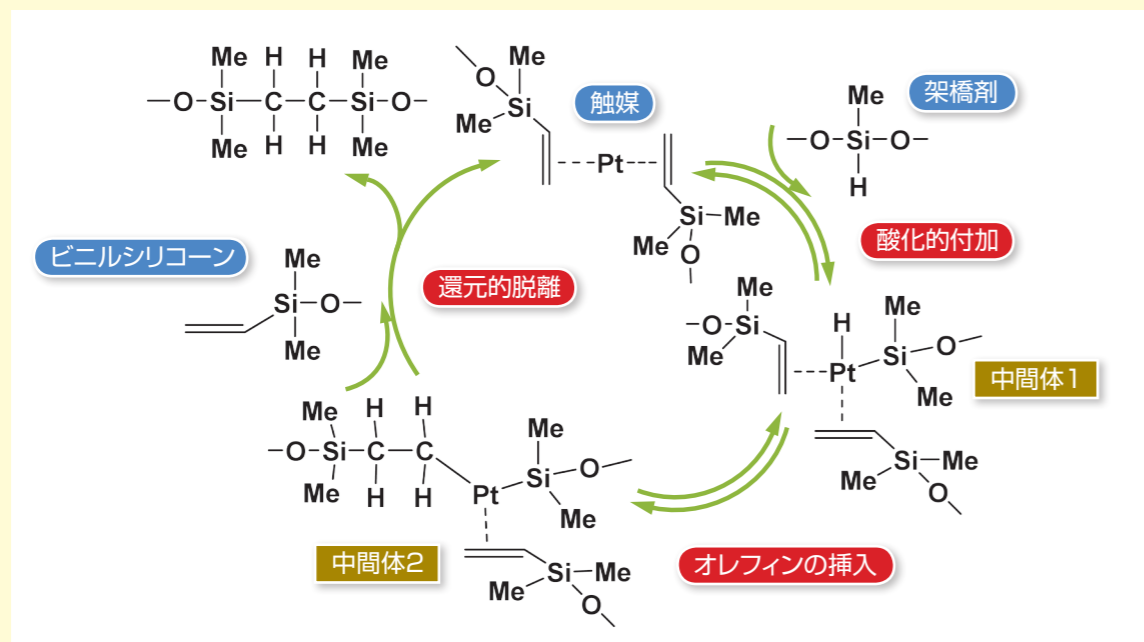


図-3 付加反応の反応機構(ヒドロシリル化反応)

目標とする剥離性能を得るためには、ビニルシリコーンのビニル基量や架橋剤の添加量を調整し、硬化反応(架橋状態)をコントロールすることが非常に重要となる。また、シリコーン製品の硬化性は、

触媒の添加量、架橋剤やビニルシリコーンの反応性により決まるので、触媒の添加量を減らすためには架橋剤やビニルシリコーンの反応性を向上させる必要がある。

3-2 新規高反応性架橋剤の使用検討について

一般に、目標とする剥離力へコントロールするために、様々なビニルシリコーン(ビニル基の導入位置や量が異なる)を組み合わせて製品設計を行うことから、当社ではまず架橋剤の選定により反応性を向上させ、白金触媒の添加量を低減さ

せることを目指した。しかし、これまで使用実績のある従来の架橋剤種の組み合わせ(図-4)では反応性の向上に限界があったため、新規高反応性架橋剤を使用した。その新規架橋剤の構造(図-5)とその特徴(表-2)を示す。

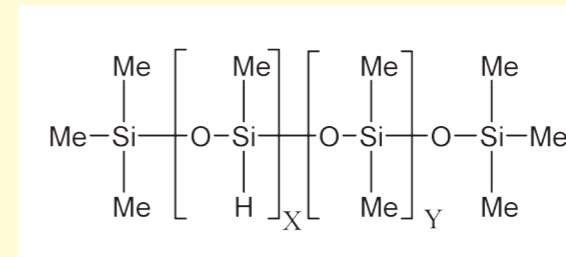


図-4 従来架橋剤の構造

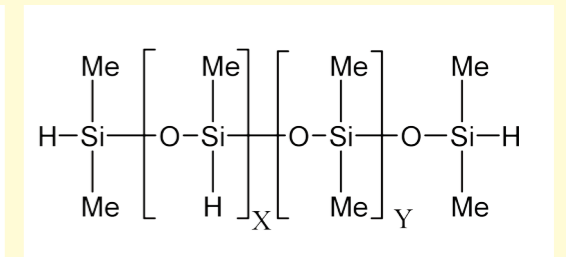


図-5 新規高反応性架橋剤の構造

表-2 新規架橋剤と従来架橋剤の特徴と性能の比較

品名\性能	SiH官能基密度	反応性	密着性*	特徴
新規高反応性架橋剤	低	高	不良	高反応性
従来架橋剤	XL91A	↑	↓	高反応性
	XL12031	↓	↓	反応性と密着性バランス良好
	XL97A	↓	↓	反応性と密着性バランス良好
	XL96A	高	低	良好

*紙基材に対する密着性

新規高反応性架橋剤の特徴を以下に示す。
 ・最も反応性に富んだ部位である分子鎖末端にSiH基を導入している
 ・SiH基の官能基密度が最も低く、官能基の立体障害が少ない

・分子量を低く設計し、分子数を多くすることで均一に反応する
 以上の特徴から、従来より使用している架橋剤と比較し反応性が良好と考える。

剥離紙用シリコーン「シリコリス」 高反応性架橋剤を用いた 低白金製品の開発について

化成品事業部 研究開発部
甲谷 慎司

これら架橋剤の性能比較のため、硬化性・密着性評価の結果を表-3と図-6に示す。

表-3 各種架橋剤を用いた性能評価結果

架橋剤	硬化時間 (秒)	密着性 (日)
新規架橋剤	15	1
XL91A	27	3
XL12031	30	7
XL97A	35	30以上
XL96A	40	30以上

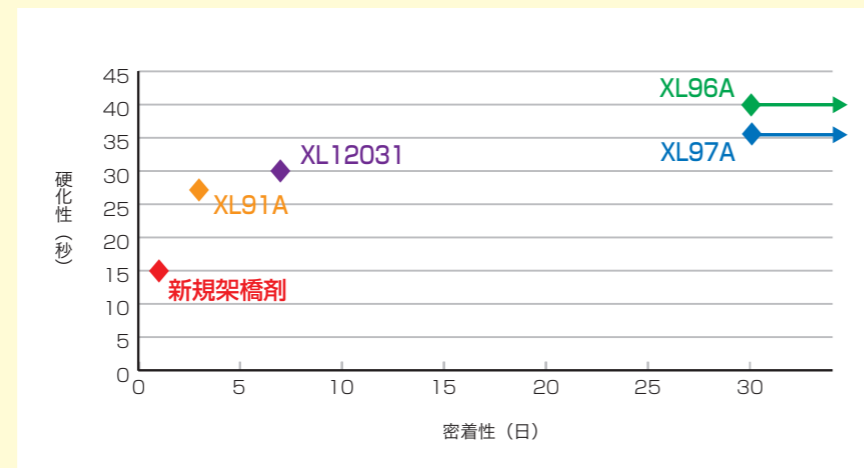


図-6 各種架橋剤を用いた性能評価結果

評価方法：紙基材に1.0g / m²となるようシリコーンを塗工。
 硬化性評価：110℃設定の乾燥機に入れ、塗工膜が硬化するまでに要する時間を評価。
 密着性評価：110℃ 30秒の硬化条件で作成した剥離紙を高温高湿条件（40℃ 90% RH）で保存し、紙基材への密着性（指擦り）が低下した日数を評価。
 ビニルシリコーン種：シリコリス 11367
 触媒添加量：触媒シリコリスCATA12070をビニルシリコーン100部に対し4%添加
 架橋剤添加量：架橋剤中のSiH基量が11367中のビニル基量と等モル（SiH / Vi比=1.0）となるように設定。

この結果から、新規高反応性架橋剤は従来使用していた架橋剤と比較し、硬化するまでに要する時間が短く、硬化性に優れていることがわかる。

次に、各種架橋剤について触媒添加量を増減させた際の硬化性評価結果を表-4と図-7に示す。

表-4 各種架橋剤の触媒量と硬化性の関係

触媒添加量*	硬化時間 (秒)				
	新規架橋剤	XL91A	XL12031	XL97A	XL96A
7部	-	-	-	-	15
6部	-	15	15	15	22
5部	-	20	23	25	30
4部	15	27	30	35	40
3部	25	40	50	60	70

*触媒シリコリスCATA12070をビニルシリコーン100部に対し添加した部数
 *その他条件は表-3と同様

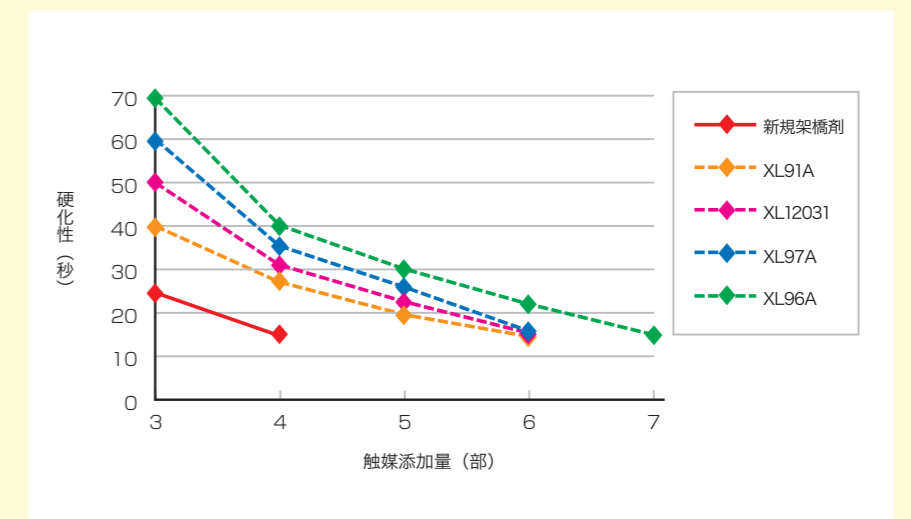


図-7 各種架橋剤の触媒量と硬化性の関係

この結果から、新規高反応性架橋剤は従来使用していた架橋剤と比較すると、より少ない触媒添加量で同等の硬化性を得られることがわかる。

剥離紙用シリコーン「シリコリース」 高反応性架橋剤を用いた 低白金製品の開発について

化成事業部 研究開発部
甲谷 慎司

4 高反応性架橋剤を用いた製品開発

新規高反応性架橋剤を用いた低白金製品の開発検討の結果から、以前より使用されてきた製品の架橋剤種を変更し触媒量を20～60%低減することが可能となった。新規架橋剤の特徴として懸念であった基材密着性不良についても、

ビニルシリコーン・架橋剤など主剤の処方最適化することで改善できている。この技術を利用して、当社では剥離レベルの異なる3種の低白金製品を表-5のように一般製品として提供している。

表-5 高反応性架橋剤を用いたソルベントレス系一般製品

製品（主剤）	一般性状			備考
	外観	粘度(mPa・s)	固形分(%)	
シリコリース KF-SL101	微濁液体	300	≥98	軽剥離用 低温硬化に優れる
シリコリース KF-SL201	微濁液体	200	≥98	中剥離用 一般グレード
シリコリース KF-SL301	微濁液体	270	95	重剥離用 滑り性良好

* 上表製品は触媒CATA12070と混合して使用する2液タイプ製品。

5 おわりに

昨今の原材料高の流れに対応すべく開発した、高反応性架橋剤を用いた低白金製品について紹介した。今後も

新たな材料を取り入れ、様々な顧客ニーズに応えるべく、シリコリース製品の開発を行っていく所存である。