

ご紹介

川口化学のトリアジンチオール

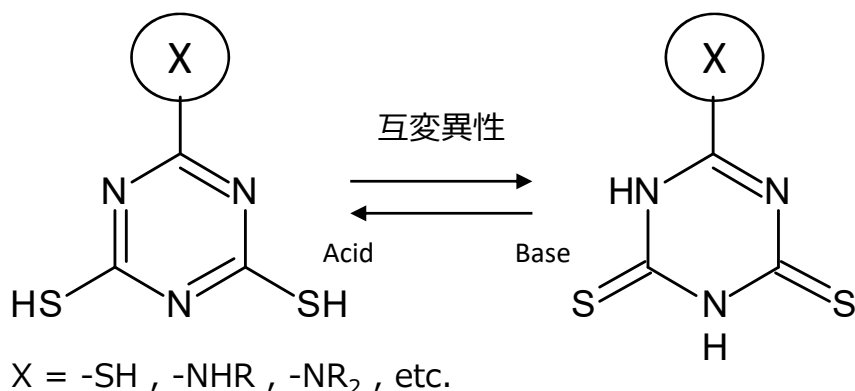
トリアジンチオール化合物は、反応性の高いチオール基により様々な物質と結合することのできる化合物です。

例えば金属（及び金属イオン）と結合し、それらの表面処理や捕集をすることが可能です。

また、脱ハロゲン反応や不飽和基との付加反応を応用し、高分子の架橋に使用されます。

更にチオール以外の官能基を導入することで、異種材料間の接合を可能にします。

トリアジンチオールが皆様の問題解決にお役に立てれば、大変幸いに思います。



トリアジンチオールで何ができる？

金属表面の防食

6ページへお進みください

トリアジンチオールを
金属に表面処理

塗布法

4ページへお進みください

有機めっき法

5ページへお進みください

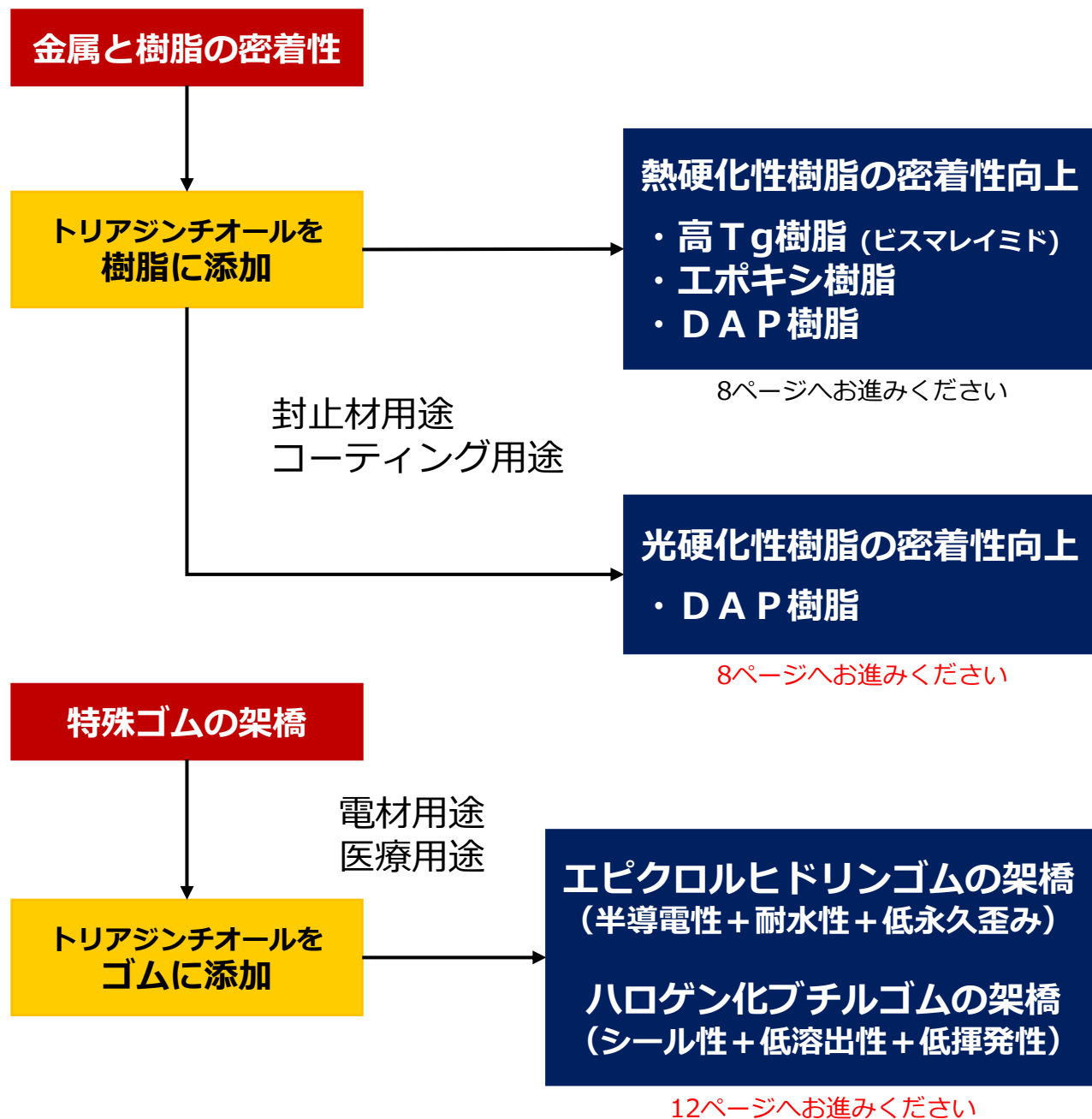
樹脂と金属の接合

トリアジンチオールを
金属に表面処理

樹脂と金属を貼
り合わせて硬化

7ページへお進みください

トリアジンチオールで何ができる？



その他、トリアジンチオールを水溶化すると金属捕集剤、アミンなどと混合すると塩化合物にすることができます。

トリアジンチオールのラインナップ

Commercial

Actor TSH Actor BSH Actor IPSH

Pilot

IBSH ESH

Laboratory

Diallyl SH

Specialty

VBATDT

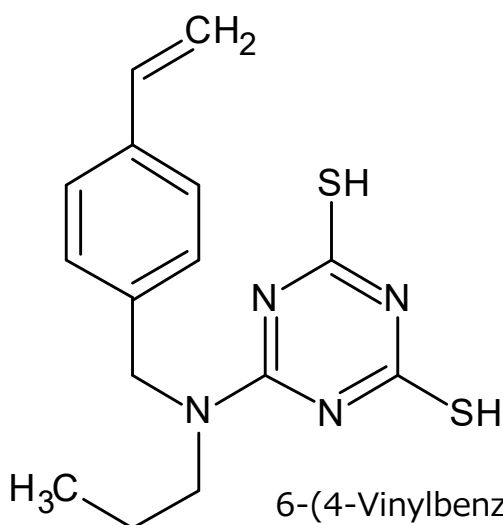
誠に恐れ入りますが、各薬品の詳細につきましては、巻末にあります弊社担当部署へお問い合わせ頂きます様、宜しくお願いいたします。

皆様のご要望に応じた合成をお受けする体制も整えておりますので、お気軽にご連絡を頂ければ幸いです。

VBATDTのご紹介 (光/熱どちらでも反応)

VBATDTはビニル基を有するトリアジンチオールです。

アクリレート系光硬化型樹脂と金属などの異種材料を光(UV)照射で接合させることができます。また、機能性ポリマーの原料としての用途にも期待されます。



白色粉末

Mol. Wt. 318.46

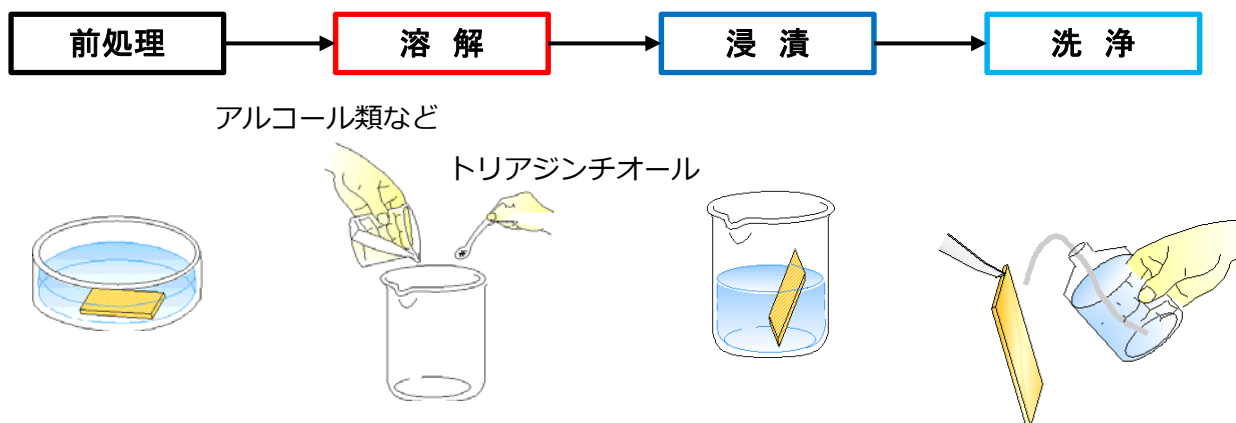
融 点 173-177°C(dec.)

CAS No. 88373-30-2

6-(4-Vinylbenzyl-n-propyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol

金属の表面をトリアジンチオールで処理する方法をご説明します。
処理する方法としては、比較的容易な溶液塗布法と、より確実な有機めっき法があります。

●溶液塗布法

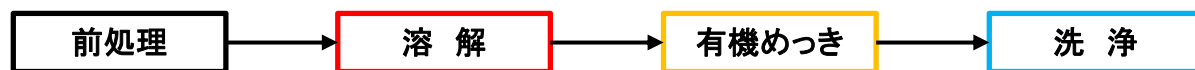


1. 金属の前処理（アルコールによる脱脂、サスゾールによる酸化被膜除去、水洗浄）をする。
2. トリアジンチオール5%の溶液（アルコール類、アセトンなど）を調製する。
3. 2の調整液へ1の金属を浸漬または塗布する。
4. 金属の後処理（溶剤洗浄、水洗浄、乾燥）をする。

各溶剤に対する溶解性のめやす

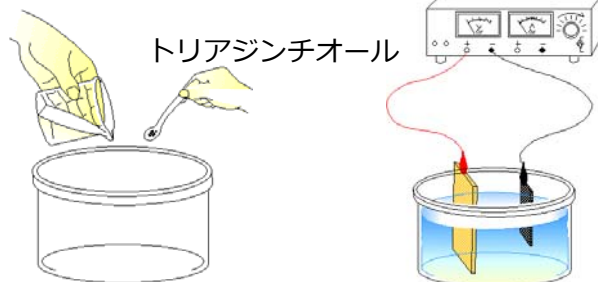
	BSH	IPSH	Diallyl SH	IBSH	ESH
Acetone	Good	Poor	Poor	Poor	Excellent
MEK	Average	Poor	Poor	Poor	Very good
DMF	Average	Average	Good	Average	Insolble
Toluene	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor

●有機めっき法



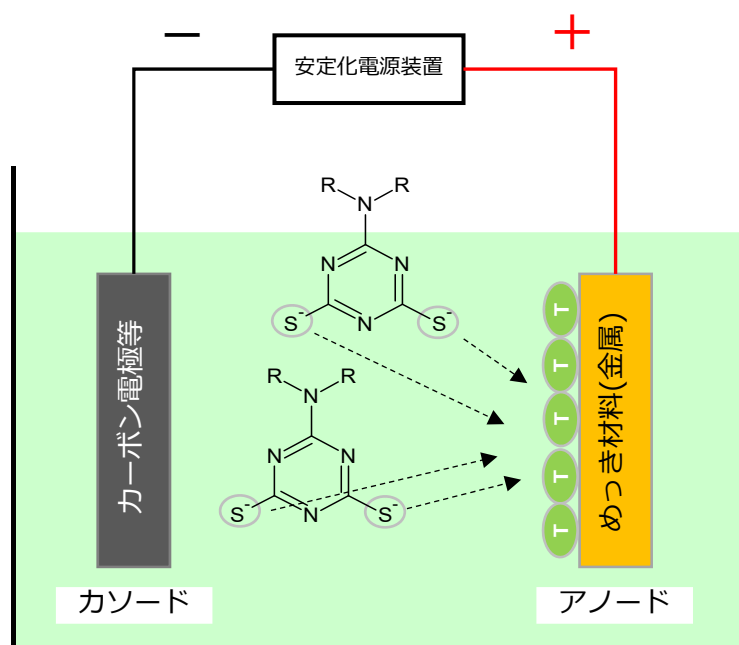
5% NaOH水溶液

トリアジンチオール

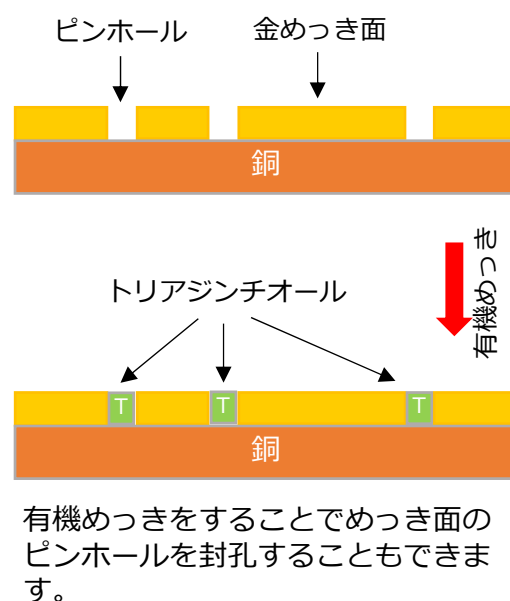


1. 金属の前処理（アルコールによる脱脂、サスゾールによる酸化被膜除去、水洗浄）をする。
2. 5%NaOH水溶液に0.5当量のトリアジンチオールを溶解させ、めっき液を調製する。
3. 2の調整液中、陽極に1の金属、陰極に不活性電極を設置し、印加する（めっき処理）。
（めっき条件は、金属及びトリアジンチオールの種類によって変動します）
4. 金属の後処理（溶剤洗浄、水洗浄、乾燥）をする。

有機めっきのイメージ



金メッキの封孔イメージ

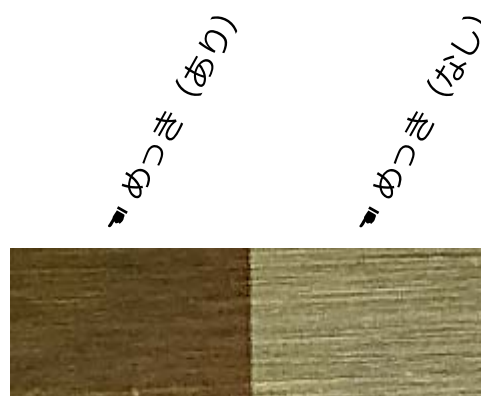
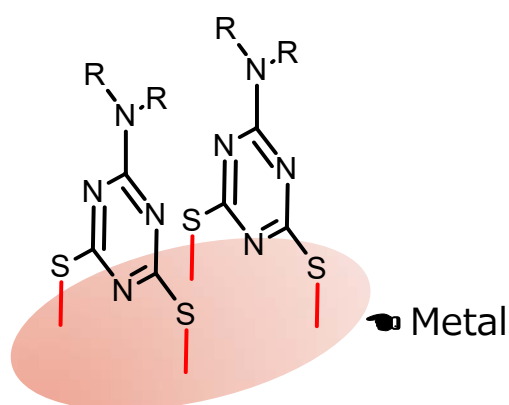


防食

金属(銅)の防食例

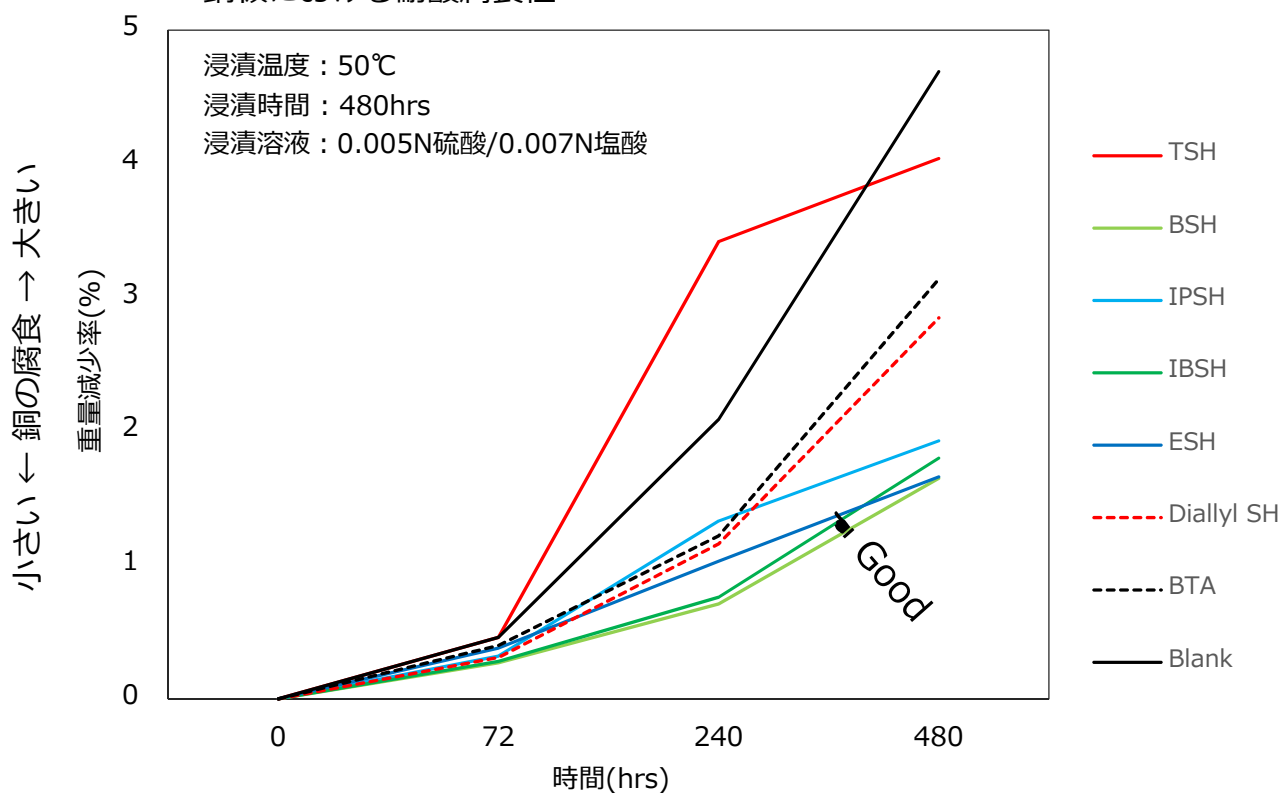
金属の表面をトリアジンチオールで処理することにより、金属表面を防食することができます(下図はその例です)。

また、金めっき等のめっき面へトリアジンチオール処理をすると、封孔をすることができます。特に立体障害構造を有するトリアジンチオールは、より一層の効果が期待できます。



有機めっき画像

銅板における耐酸腐食性

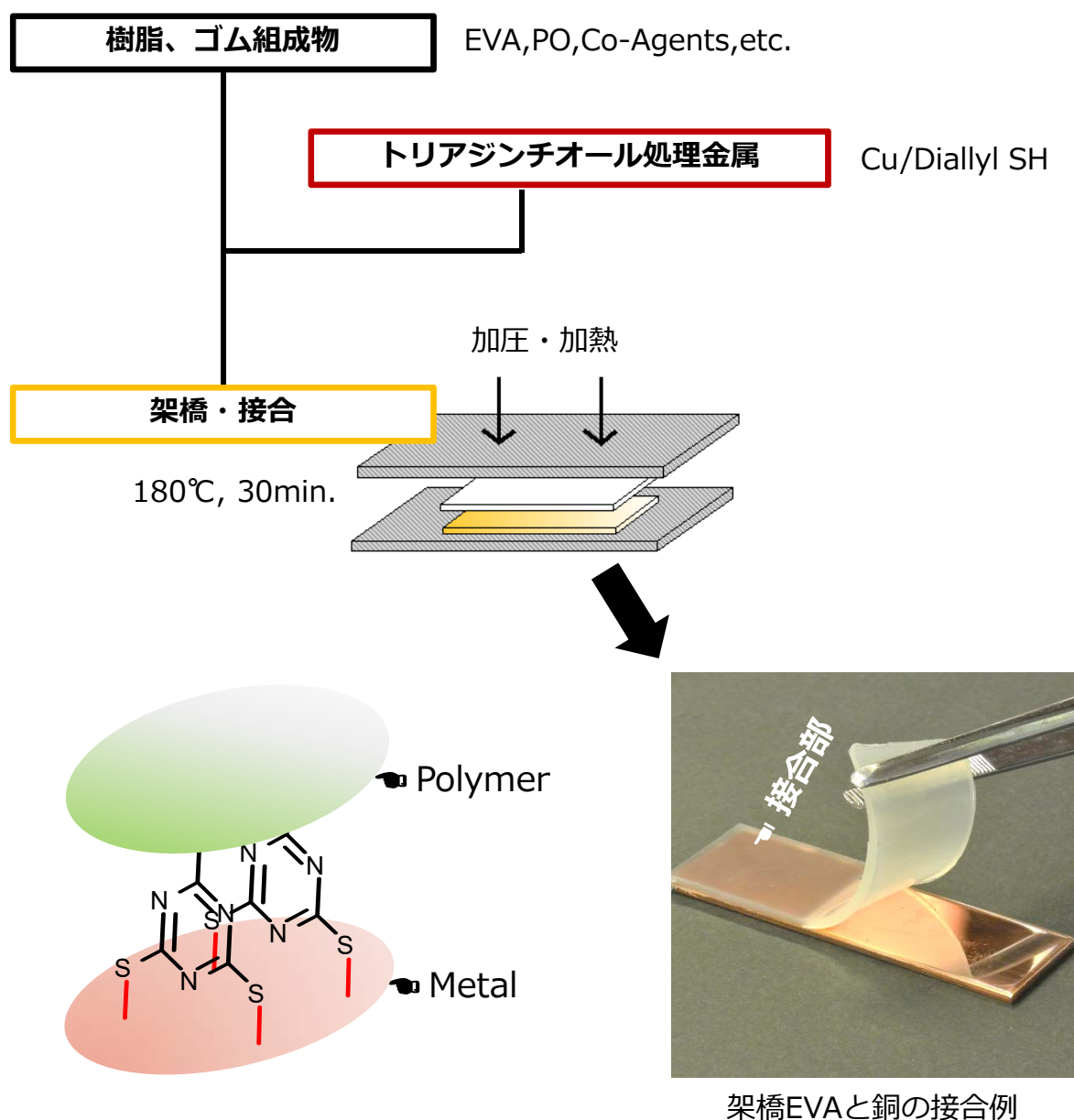


接 合

金属(銅)と樹脂(EVA)の直接接合例

チオール基と不飽和基を有するDiallyl SHは、前項でご紹介した有機めっき法で金属にめっきをすることで、硬化樹脂(過酸化物硬化)と金属を直接接合することができます。

弊社の検証におきましては、ポリエチレン(LDPE)、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレンプロピレン共重合体(EPM,EPDM)と金属の接合を確認しています。



高T_g樹脂組成物と金属（銅）との密着性を向上

－ワニス組成－

ジアリルビスフェノールA (DABPA)+**ビスマレイミド(2MPBM※)**

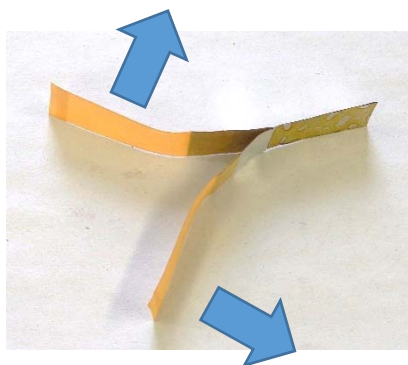
硬化剤：ジクミルパーオキサイド(DCP)

※弊社開発品です

- ① DABPAと2MPBMを120℃に加熱し混ぜ合わせ完溶させる。
- ② ①にトリアジンチオール(密着付与剤)を添加混合する。
- ③ ②にDCPを添加混合しワニスを得る。

ワニスに対するトリアジンチオールの溶解性(5wt%)

TSH	BSH	IPSH	ESH	DiallylSH	VBATDT
不溶	完溶	完溶	完溶	完溶	完溶



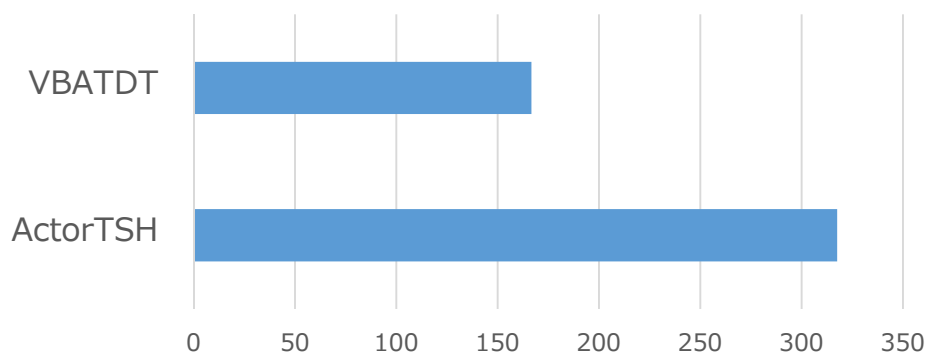
－簡易剥離試験－

表面洗浄処理した銅テープに各ワニスを塗布し、塗布面を折り合わせて180℃, 1時間熱硬化。

引張試験機で簡易剥離試験を行った。

密着性の向上が確認できたトリアジンチオールを下記グラフにて示します。

剥離抵抗（対Blank/%）



エポキシ系封止材組成物と金属（銅）との密着性を向上

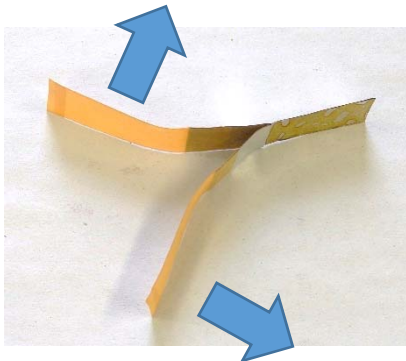
－ワニス組成－

ビスフェノールFエポキシ樹脂※1 + ノボラック型フェノール樹脂※2

硬化剤：トリフェニルホスフェート(TPP) / 175℃,6時間硬化

※1 EPICLON 830 (D I C株式会社製) ※2 SHONOL BFG-555 (アイカ工業株式会社製)

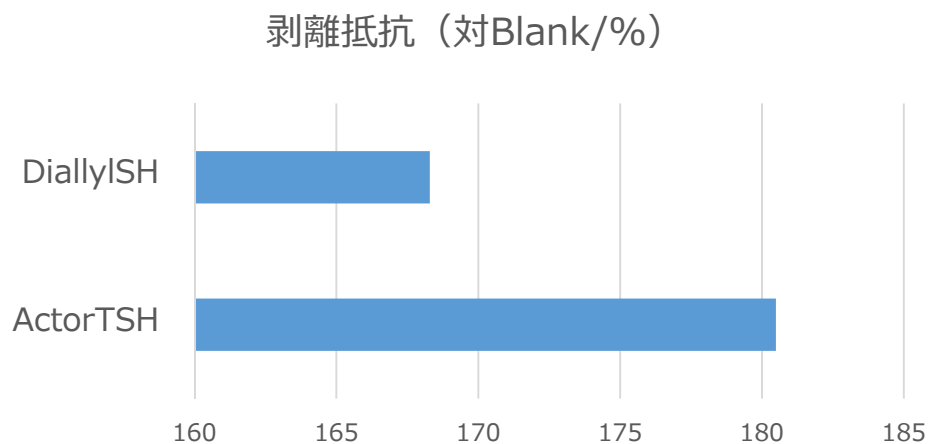
- ① エポキシ樹脂とフェノール樹脂およびTPPを120℃に加温し混ぜ合わせ完溶させる。
- ② ①ヘフックス, 無機フィラー, カップリング剤を添加し混ぜ合わせる。
- ③ ②ヘトリアジンチオール(密着付与剤)を添加混合しワニスを得る。



－簡易剥離試験－

表面洗浄処理した銅テープに各ワニスを塗布し、塗布面を折り合わせて175℃,6時間熱硬化。引張試験機で簡易剥離試験を行った。

密着性の向上が確認できたトリアジンチオールを下記グラフにて示します。



DAP樹脂組成物と金属（銅）との密着性を向上

－ワニス組成－

ジアリルフタレート樹脂(DAP※)

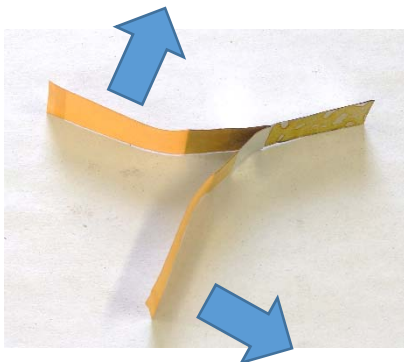
※ダイソーダップ
(株式会社大阪ソーダ製)

硬化剤：ジクミルパーオキサイド(DCP)

- ① DAP樹脂(モノマー)にDCPを添加し、140℃,40分間加熱混合しプレポリマーを得る。
- ② ①に硬化用のDCPおよびトリアジンチオール(密着付与剤)を添加混合する。
- ③ ②に粘度調整用の無機フィラーを加えて混合し、ワニスを得る。

ワニスに対するトリアジンチオールの溶解性(5wt%)

TSH	DiallylSH	VBATDT
不溶	完溶	完溶

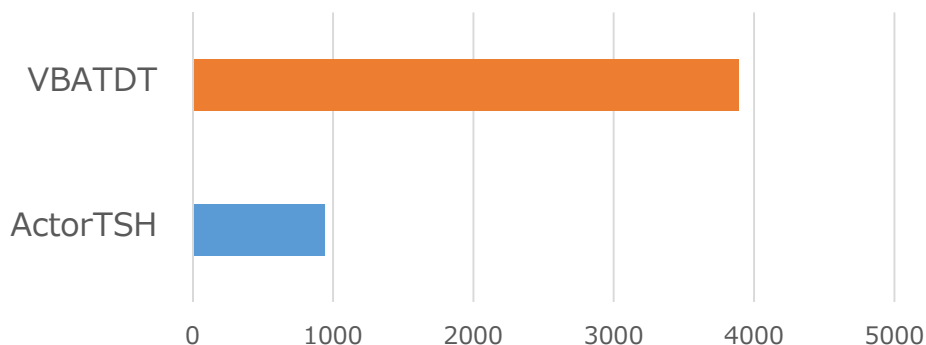


－簡易剥離試験－

表面洗浄処理した銅テープに各ワニスを塗布し、塗布面を折り合わせて160℃,30分間熱硬化。引張試験機で簡易剥離試験を行った。

密着性の向上が確認できたトリアジンチオールを下記グラフにて示します。

剥離抵抗（対Blank/%）



D A P 樹脂組成物と金属（銅、SUS）との密着性を向上

－ワニス組成－

ジアリルフタレート樹脂(DAP)

光開始重合剤：2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン

- ① DAP樹脂(モノマー)にトリアジンチオール(密着付与剤)を添加し、100～130℃,15分間加熱混合しプレポリマーを得る。
- ② ①に光開始重合剤を添加、室温にて5分間混合し、ワニスを得る。

D A P 樹脂に対する各トリアジンチオールの溶解性

VBATDT
5%未満DiallylSH
1%未満※ACTOCURE SS32
相溶※弊社開発品です
(多官能チオール)

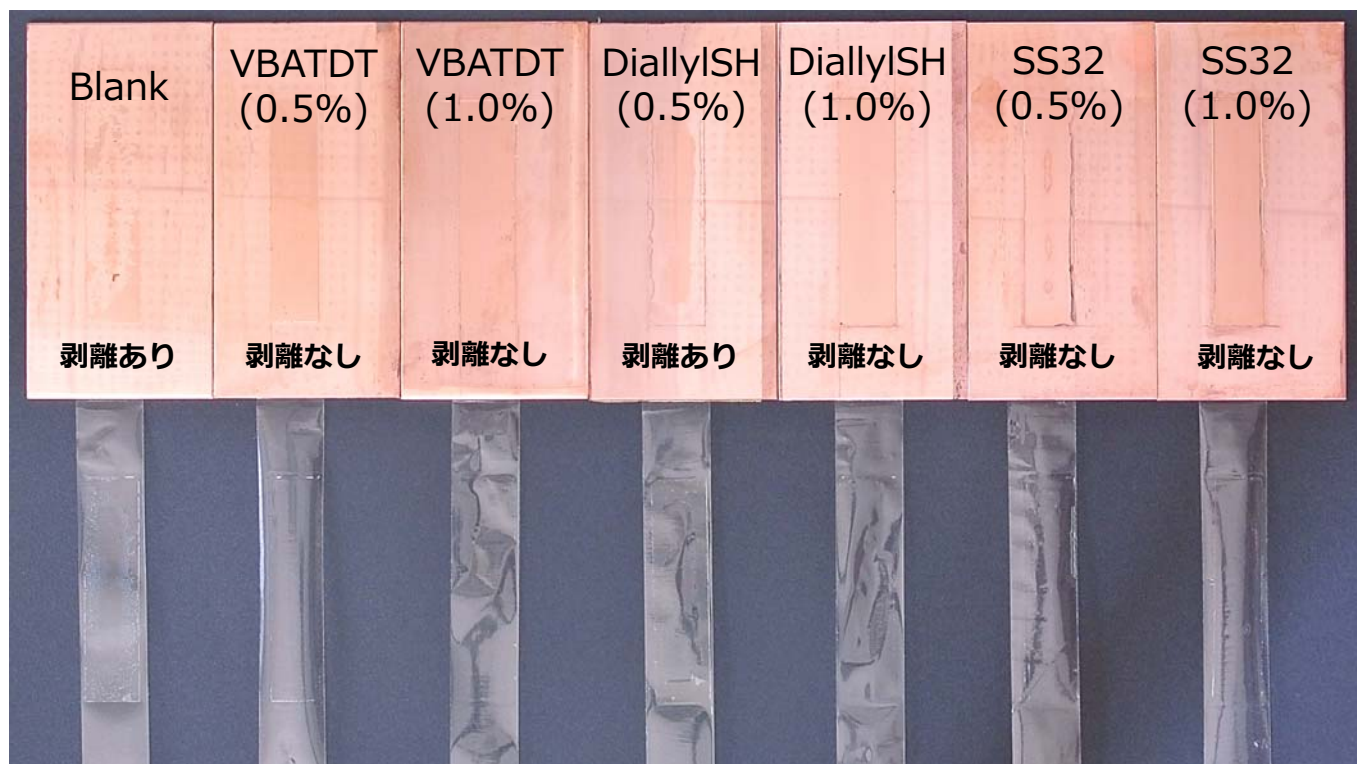
－簡易剥離試験－

表面洗浄処理した金属(銅、ステンレス)に各ワニスを塗布し、光硬化。
セロハンテープを用いて簡易剥離試験を行った。

金属に対する密着付与効果

硬化時間	VBATDT	Diallyl SH 4h	SS32	Blank
				16h
銅	○	△～○	○	×
SUS304	○	×	△～○	×
SUS430	×	×	×	×
アルミ	×	×	×	×

－簡易剥離試験画像(銅)－



銅に対してVBATDT、SS32で0.5wt%以上添加することで密着性の向上が見られました。

またDiallylSHにおいては0.5wt%添加では剥離が見られますが、1wt%添加することで剥離は見られませんでした。

一方、ステンレス(SUS)に関しては、ニッケル(Ni)の存在が密着の成否に関与していると考えます。

耐油性、耐熱性、耐オゾン性等の耐老化性のバランスに優れたエピクロルヒドリンゴムは、ホースなど自動車向けの用途に用いられる他、半導導性の性質を生かし、OA用のロール等にも使用されます。

エピクロルヒドリンゴムの架橋は、従来、鉛化合物とチオ尿素の組み合わせで行われていましたが、「重金属フリー」の要求により、より安全なトリアジンチオール架橋へ移行しました。

また、従来のトリアジン架橋は耐水性に劣る欠点がありましたが、適切な受酸剤を選択することにより、その欠点も改善するに至りました。

-Previous standard crosslinking-

ETU(REACH/SVHC)

Pb₃O₄(RoHS, etc.)

-Triazinethiol standard crosslinking-

ActorTSH

MgO(Low water resistance)

DPG(Decompose to aniline)

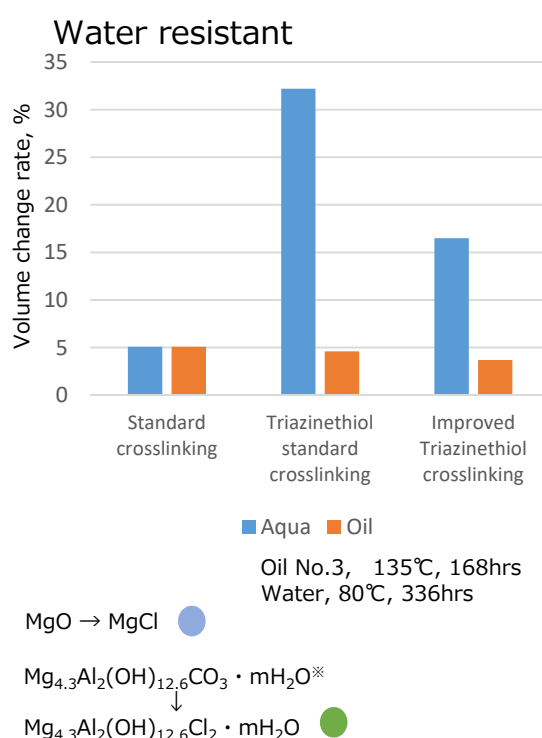
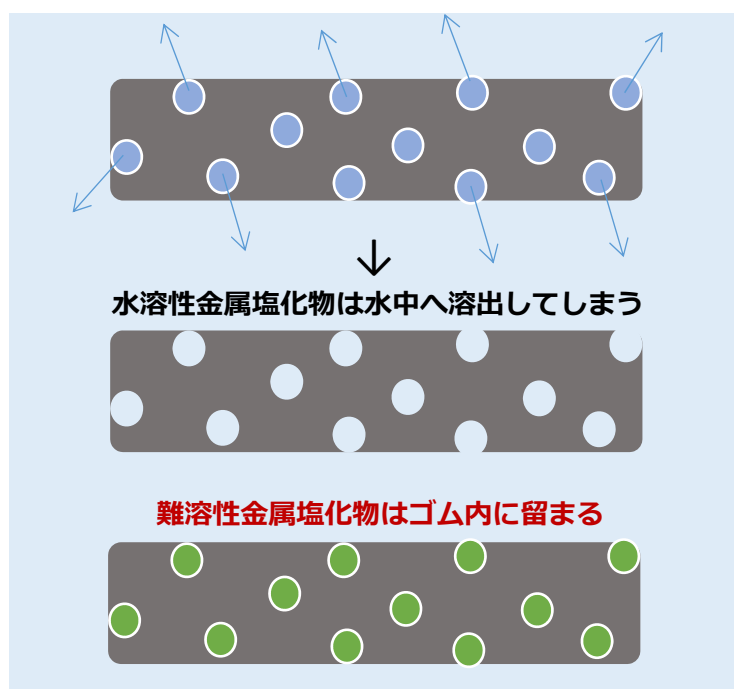
-Improved Triazinethiol crosslinking-

ActorTSH

DHT-4A※(Improved water resistance)

DBU/MB(Aniline free) ※DHT-4A/Hydrotalcite (協和化学工業株式会社製)

ゴム内部の溶出性物質と耐水性



気体や液体に対する耐透過性に優れたハロゲン化ブチルゴムは、封止材やシール材等にも使用される他、高減衰性を生かした防振材にも用いられます。

トリアジンチオールはこれらのハロゲン化ブチルゴムの架橋剤として用いられ、永久歪みが小さく且つ、耐抽出性に大変優れた架橋ゴムが得られます。

ゴムのタイプと適用されるトリアジンチオール

塩素化ブチルゴム
(CIIR)

BSH

IBSH

IPSH

臭素化ブチルゴム
(BIIR)

-Previous standard crosslinking-

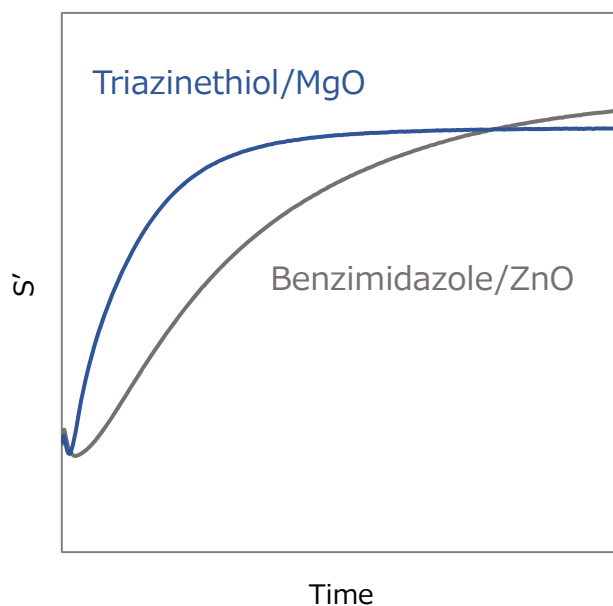
Antage MB(2-Mercaptobenzimidazole)
ZnO



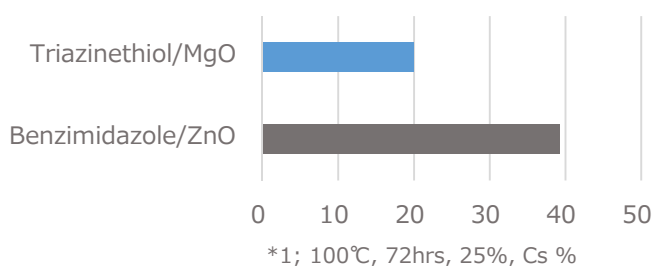
-Triazinethiol standard crosslinking-

ActorBSH, ActorIBSH, ActorIPSH
MgO(Zinc Free)

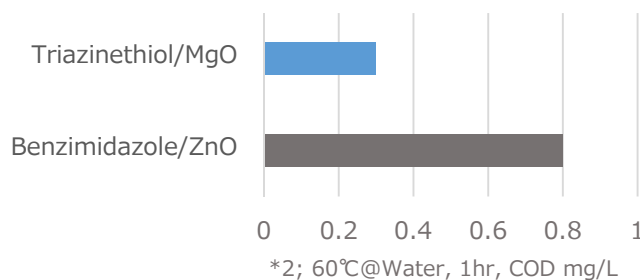
Rheometer curve / CIIR



Compression set*1



Dissolution test*2



ご要望

トリアジンチオールに関するご要望をお待ちしています

- ・ トリアジンチオールのサンプルが欲しい
- ・ トリアジンチオールについて詳しく知りたい
- ・ このようなトリアジンチオール化合物はつくれる？

その他、

お気軽にご連絡ください。

皆様の課題の解決にトリアジンチオールをご提案いたします。

ご連絡先



川 口 化 学 工 業 株 式 会 社

市 場 開 発 部 〒 1 0 1 - 0 0 4 7 東京都千代田区内神田 2 - 8 - 4 (山田ビル)

TEL 03 - 3 2 5 4 - 8 4 8 1 FAX 03 - 3 2 5 4 - 8 4 9 7

E-mail develop@kawachem.co.jp