

一液性低温加熱速硬化型弾性接着剤

はじめに

スリーボンドでは、一液性で室温にて硬化する弾性接着剤として、2000年よりThreeBond 1530シリーズを上市し、これまで幅広い用途に対しご採用頂いています。

一方、近年製造現場では工程の省エネルギー化、低コスト化、短タクト化の要望がますます高まっており、これらに加えCO₂排出量削減などの環境側面に配慮した商品開発を行うことは、生産する側・使用する側の両者にとって有益であると考えられます。

そこでこの度、主成分に環境に配慮した素材として「植物由来」の原料を用い、一液性では従来にない低温加熱、短時間で硬化する弾性接着剤ThreeBond 1539を開発しました。

本稿ではその開発経緯と、特性についてご紹介致します。

以下、ThreeBondをTBと略す

目 次	
はじめに.....	1
1.背景.....	2
1-1.昨今の環境問題.....	2
1-2.バイオマス資源.....	2
2.ヒマシ油.....	2
3.弾性接着剤.....	3
4.一液性低温加熱速硬化型弾性接着剤TB1539.....	3
4-1.開発経緯.....	3
4-2.加熱時の流動特性.....	4
4-3.性状・硬化物物性.....	4
4-3-1.引張せん断接着強さ.....	4
4-3-2.引張強さ、伸び率と硬さ.....	5
5.各種物性.....	5
5-1.引張せん断接着強さ.....	5
5-2.粘弾性特性(DMA).....	6
5-3.耐熱性.....	6
5-4.耐水性.....	6
6.使用用途例.....	7
おわりに.....	8

1.背景

1-1 .昨今の環境問題

近年、地球温暖化が世界的な環境問題となつている中、温室効果の高いCO₂の排出量削減が課題とされています。またプラスチック製品に関しては、製品の産業廃棄物処理の問題も年々クローズアップされてきています。

これらの現状を環境化学用語である「カーボンニュートラル」の概念で考えれば、「植物由来」の原材料は、廃棄などの際の環境負荷への影響が少なく、たとえ製品を焼却処分したとしても、大気中のCO₂総量の増減には影響を与えないとされるため、「植物由来」の原材料を用いた製品は環境に配慮した素材と考えることができます。

1-2 .バイオマス資源

バイオマスとは、動植物などから生まれた生物資源の総称で、石炭や石油などの化石資源には限りがあるのに対し、バイオマス資源は、太陽と水と植物がある限り、持続的に再生できる資源とされています。21世紀になり、前述の通り地球温暖化が年々クローズアップされる中、このバイオマスを利用した研究開発が活発化してきています。特に近年は広く一般的に使用されている石油系ベースポリマーを、バイオマスエタノールなどから製造する研究も進んでいます。ただしバイオマスエタノール自体は「カーボン

ニュートラル」であっても、その生産から消費までの全ての過程を通じると、追加的なCO₂が放出（例えば、原料からエタノールを生産する際のエネルギー等）されている可能性もあり、エネルギー収支を考えた場合、生産に合理性があるかを考慮する必要があります。

このような背景の中、今回スリーボンドでは石油系ベースポリマーと比べて、比較的簡便な方法で生産、かつ入手が可能と考えられるバイオマス資源である「ヒマシ油」に着目し、商品開発を行いました。

2.ヒマシ油

ヒマシ油はヒマ（トウゴマ）を搾り、精製した非食用の油で、古くから潤滑油や下剤として利用されています。このヒマは比較的やせた土壌でも栽培できる特性があり、インド、中国、ブラジルなどの国々で多く生産されています。また、ヒマシ油はコメなどの農作物と比べ、CO₂吸収量が多いというレポートもあり、環境側面に配慮した原料と考えることができます。

また、ヒマシ油はリシノレイン酸を主成分としていて、工業製品の原料として考えた場合、可撓性、低温特性、安定性、電気特性、生理不活性などの性質を有しているため、接着剤の主成分としても有用な素材であると考えられます（図-1）。

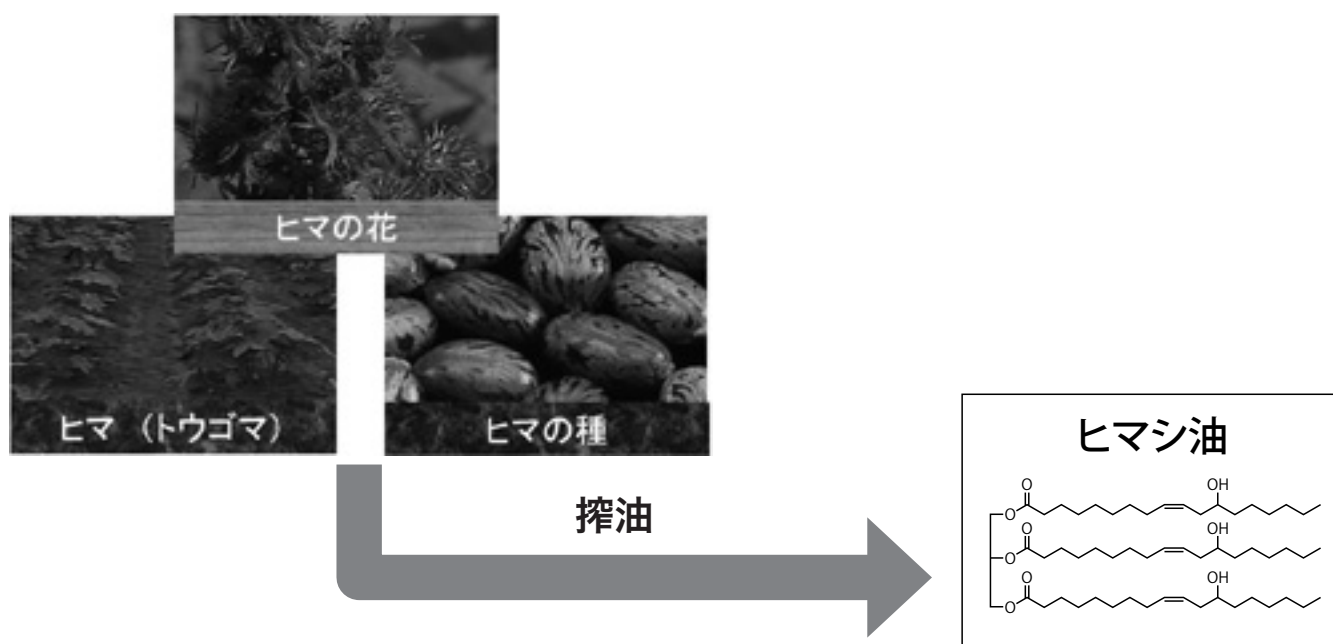


図-1 ヒマシ油とその原料(ヒマ)

表-1 スリーボンドの弾性接着剤(代表グレード)

種別	シリコン系	変成シリコン系	アクリル系
商品グレード	TB1220シリーズ	TB1530シリーズ	TB3955
	一液湿気硬化型	一液湿気硬化型	二液混合型
硬化速度	△	△	○
接着強度	△	○	◎
柔軟性	◎	◎	○
耐熱性	◎	○	◎
低分子シロキサン	△	非含有	非含有

◎:優 ○:良 △:可

表-2 TB1530の物性一覧表(代表グレード)

	単位	TB1530	TB1530B	TB1530C	試験方法
外観	—	白色	黒色	半透明	3TS-2100-002
粘度	Pa·s	100	110	100	3TS-2F00-002
比重	—	1.39	1.31	1.31	3TS-2500-002
タックフリータイム	min	7	7	7	3TS-3130-006
硬さ	デュロメーターA	44	48	55	3TS-2B00-004
引張せん断接着強さ (Al/Al)	MPa	6.6	4.4	4.3	3TS-4100-013
引張強さ	MPa	5.9	3.0	4.1	3TS-4190-001
伸び率	%	280	380	200	3TS-4190-001

3.弾性接着剤

一般的に、シリコン系、変成シリコン系、ポリサルファイド系、ウレタン系をはじめとする弾性接着剤は取り扱いが簡便で、幅広い被着体に接着することから、近年では産業界での利用が増えてきています。

スリーボンドでは、これまでに弾性接着剤として、主成分の違いにより大きく分類して、3つの商品グレードを上市しています(表-1)。

各ベース樹脂によって性状と物性に特徴があり、使用用途に合わせて選定されますが、変成シリコンを主成分にしたTB1530シリーズは、室温において空気中の湿気により硬化する一液性弾性接着剤と

して、比較的幅広い材質に対して優れた接着性を示すという特長から、これまでに数多くの市場、用途にてご採用頂いています(表-2)。

ただし、TB1530シリーズに代表される一液性の湿気硬化型の接着剤は取り扱いが簡便である反面、室温で一週間程度の長い硬化時間が必要であり、また短時間で硬化させるためには、二液性にしたり、100℃以上の高温で加熱する必要があることなど、製造現場における取り扱いが不便であり、環境側面にも不利となります。

このような観点から、優れた接着性を維持しつつ、低温・短時間で硬化することができる一液性の弾性接着剤を開発することにより、製造現場での短タクト化とともに、今まで製造工程や部材の耐熱性から使用が不可能であった用途に対して、弾性接着剤の使用が可能になり、さらなる用途展開が期待できます。

4.一液性低温加熱速硬化型弾性接着剤 TB1539

4-1.開発経緯

一液性で室温にて硬化する弾性接着剤は、前述の通り、長時間の硬化が必要なこと、また硬化が空気中の湿気に依存するため、大面積の接着やポッティングに関しては不向きといった課題があります。そこでこれらの課題を解決するために、60℃という比較的低温の加熱において、短時間(約1分から)で硬化する、従来にない一液性の弾性接着剤の開発を目標として、研究開発を行いました。

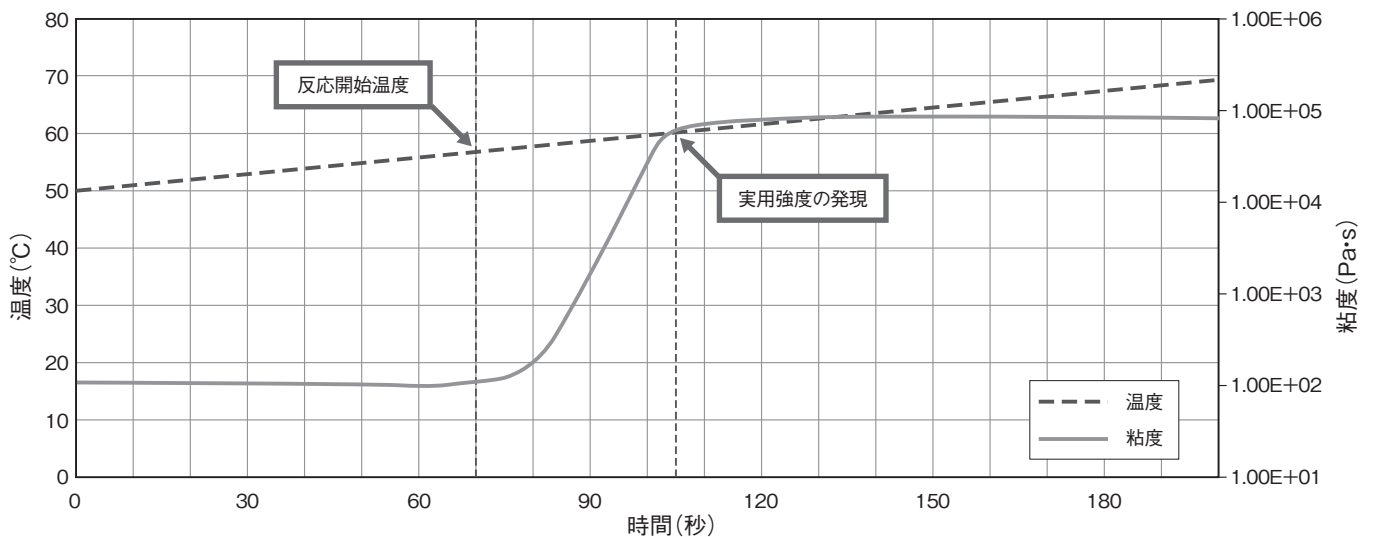


図-4 TB1539の加熱時の流動特性(低温短時間硬化性)

主成分には「植物由来」の原料として、「ヒマシ油」をポリマー変性し、これに60℃の低温で活性となる熱潜在性硬化剤を配合することで、これらの特徴をもつ弾性接着剤TB1539の開発に成功しました(図-2、図-3)。

また湿気硬化型の弾性接着剤では、一般的に硬化触媒としてスズ化合物が広く用いられていますが、TB1539はスズ化合物を一切使用しておらず、2015年から適用されるEU指令対応品となっています。

TB1539は、硬化後はゴム状弾性体となり、耐衝撃性、耐振動性、応力緩和が求められる部位の接着、シールに適しています。また金属、プラスチック、ガラス等、様々な種類の被着体に良好に接着するため、電気電子分野、輸送機分野をはじめとした幅広い用途への展開が期待されます。

4-2.加熱時の流動特性(低温短時間硬化性)

加熱レオメーターを用いてTB1539を5℃/minの昇温速度で加熱した時の粘度変化の挙動を図-4に示します。

反応開始温度(約60℃)に到達後、急激に粘度が上昇し、短時間(1分未満)で挙動が安定し、実用強度が発現します。

なお、図-4はあくまで硬化挙動の一例であり、被着体の熱容量(熱の伝わりやすさ)によって硬化時間は異なります。



図-2 TB1539(製品仕様)

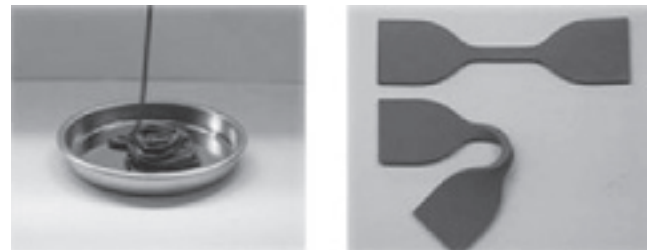


図-3 TB1539(左図:未硬化物、右図:硬化物)

4-3.性状・硬化物物性

TB1539の性状・硬化物物性を表-3に示します。弾性接着剤として作業性良好な適度な粘度と、ゴム物性を有しています。

4-3-1.引張せん断接着強さ

TB1539の養生時間別の引張せん断接着強さを図-5に示します。60℃×1.5時間加熱のみで高い接着強度が得られます。その後23℃、50%RH条件下で養生することで、さらに強度が向上します。

表-3 TB1539の性状・硬化物物性

	単位	TB1539	試験方法
外観	—	黒色	3TS-2100-002
粘度	Pa·s	100	3TS-2F00-002
比重	—	1.34	3TS-2500-002
硬さ	デュロメーターA	70	3TS-2B00-004
引張強さ	MPa	3.5	3TS-4190-001
伸び率	%	120	3TS-4190-001
体積抵抗率	$\Omega\cdot m$	2.4×10^{11}	3TS-5200-001

硬化条件：60°C × 1.5h + 23°C、50% RH × 3days

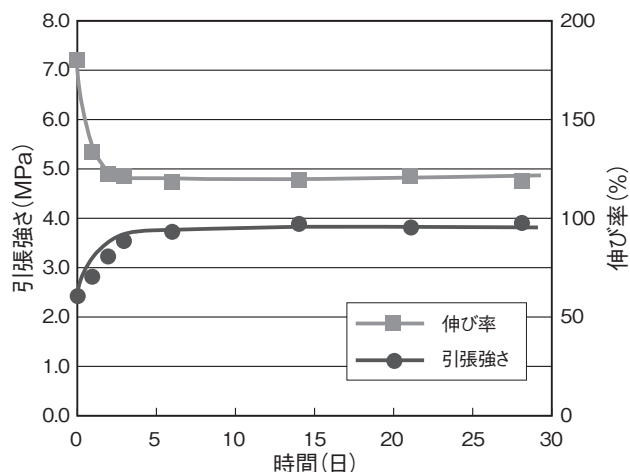


図-6 TB1539の養生時間と引張強さと伸び率

硬化条件：60°C × 1.5h
 養生条件：23°C、50% RH
 試験方法：3TS-4190-001

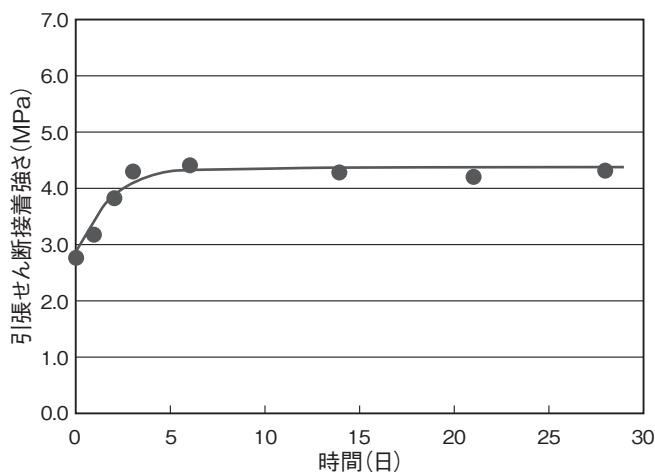


図-5 TB1539の養生時間と引張せん断接着強さ

硬化条件：60°C × 1.5h
 養生条件：23°C、50% RH
 試験方法：3TS-4100-013 材質はアルミ(A1050P)
 同士・両面塗布後貼り合わせ

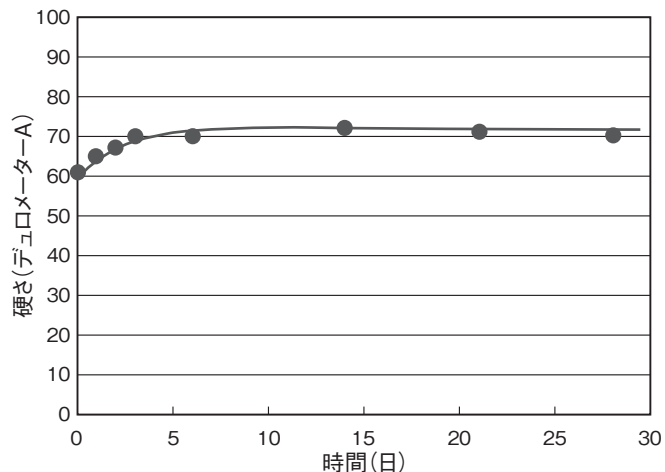


図-7 TB1539の養生時間と硬さ

硬化条件：60°C × 1.5h
 養生条件：23°C、50% RH
 試験方法：3TS-2B00-004

4-3-2.引張強さ、伸び率と硬さ

TB1539の養生時間別の引張強さ、伸び率および硬さを図-6及び図-7に示します。引張せん断接着強さ同様、60°C × 1.5時間加熱のみで各物性共にゴム物性は得られますが、その後さらに23°C、50%RH条件下で養生することで物性が安定します。

5.各種物性

5-1.引張せん断接着強さ

TB1539の被着体材質別の引張せん断接着強さを図-8に示します。金属、各種プラスチック等、様々な材質に対して良好な接着強さを示しています。

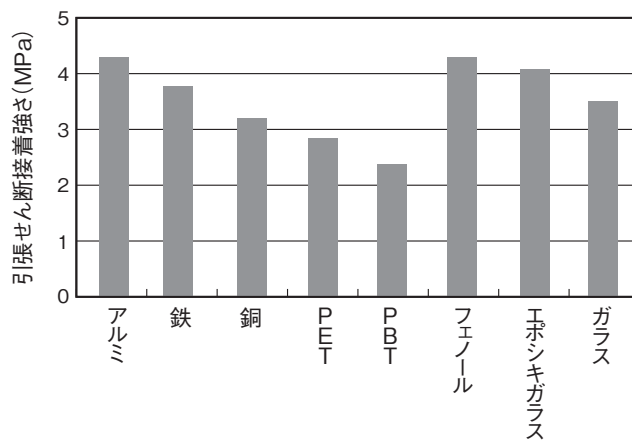


図-8 TB1539の各種材質別の引張せん断接着強さ

硬化条件：60°C × 1.5h + 23°C、50% RH × 3days
 試験方法：3TS-4100-013 各種材質同士・両面塗布後貼り合わせ

5-2.粘弾性特性(DMA)

TB1539の硬化物の動的粘弾性(DMA)測定結果を図-9に示します。TB1539は広い温度領域(-35~100°C)でゴム弾性を有しています。

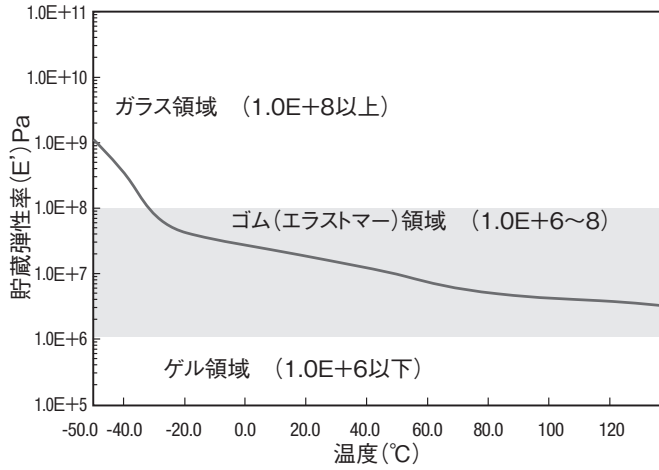


図-9 TB1539の粘弾性特性

硬化条件：60°C × 1.5h + 23°C、50% RH × 3days
試験方法：3TS-4730-001

5-3.耐熱性

TB1539硬化物の80°C、100°C環境下暴露後の物性を(図-10)に示します。

各温度において6週間暴露後のいずれの物性も初期と同等レベルを維持しており、十分なゴム物性を有しています。

5-4.耐水性

TB1539の40°C水浸漬後の硬化物物性を(図-11)に示します。

耐熱性同様、耐水性についても、6週間浸漬後は初期と同等の十分なゴム物性を有しています。

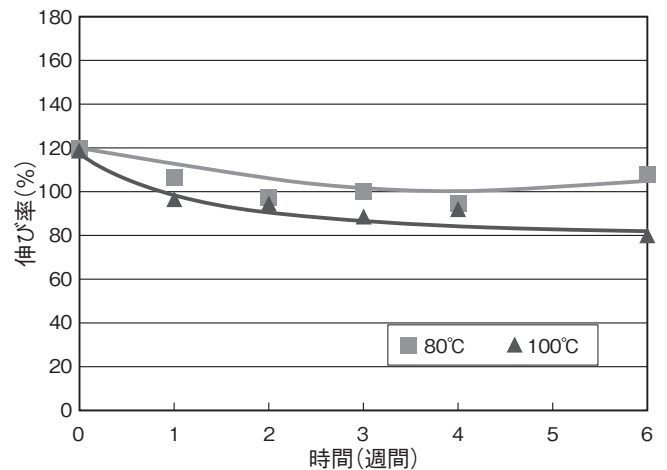
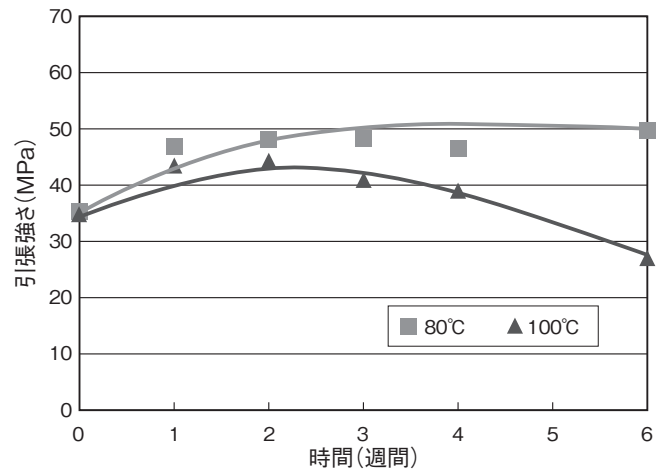
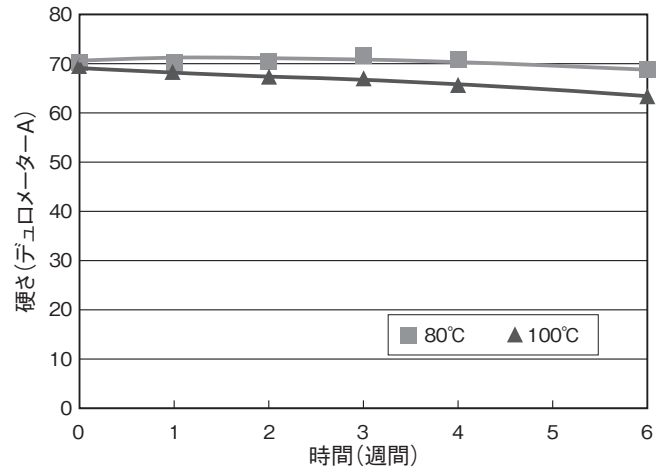


図-10 TB1539の80°C、100°C環境下暴露後の硬化物物性

硬化条件：60°C × 1.5h + 23°C、50% RH × 3days

6.使用用途例

- ・自動車部品の固定、接着
- ・電気・電子、医療機器部品の接着、シール
- ・様々な家庭用品の接着、シール
- ・各種金属、プラスチック、ゴムの接着

湿気硬化型の弾性接着剤は、空気と接触する表面から硬化するため、大面積の接着やポッティングに関しては、中心部や深部の硬化が不向きなことが挙げられます。しかしTB1539は低温加熱速硬化型であることから、このような懸念はなく、貼り合わせ部品などの接着・シールにも適しています。また耐水性、電気絶縁性も良好な為、防水性が求められる用途や電気・電子部品等への展開も見込まれます。

また、これまで一部のプラスチック材料では接着剤を加熱硬化（高温）する際に、プラスチック自体が軟化してしまい、使用することが困難でしたが、TB1539は60℃という比較的低温での加熱にて速やかに硬化すること、また、各種プラスチック材料への接着性も良好なため、今後幅広い用途へ展開することが可能と考えています。

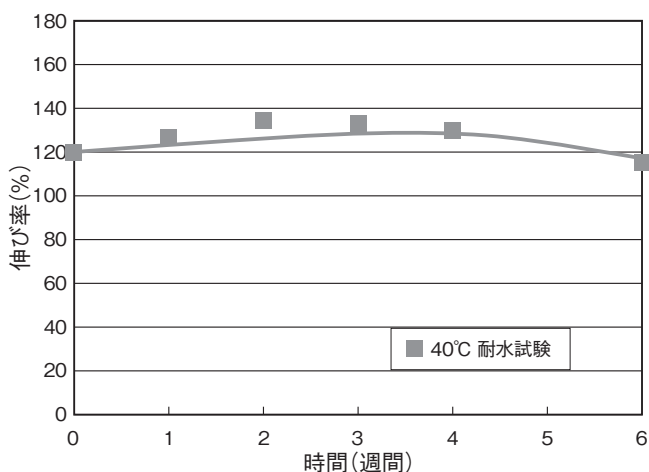
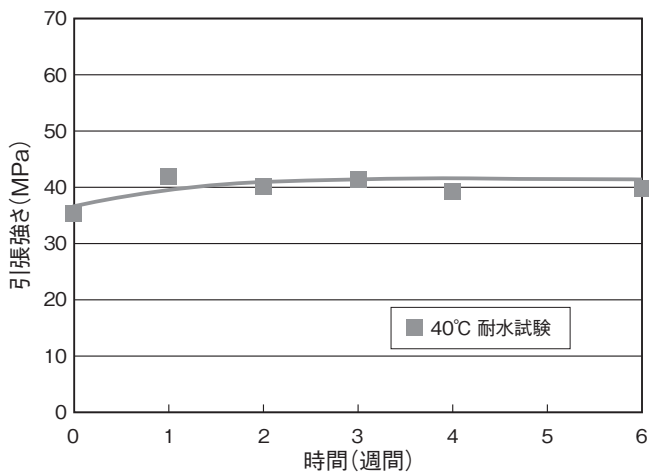
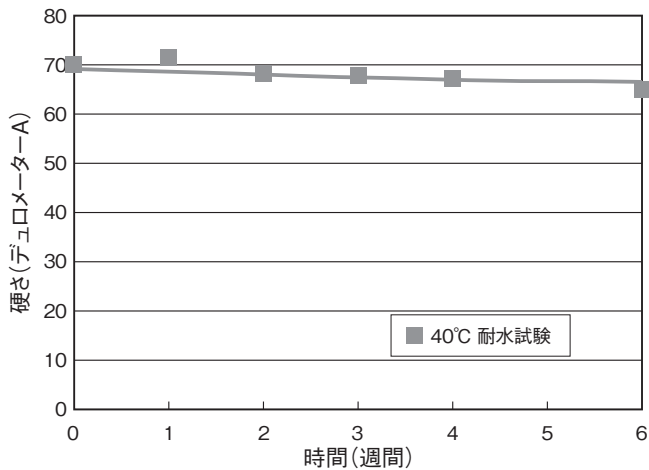


図-11 TB1539の40℃水浸漬後の硬化物物性

硬化条件：60℃ × 1.5h + 23℃、50% RH × 3days

おわりに

今回は、従来にない種々の環境側面に配慮した一液性、低温かつ短時間で硬化する弾性接着剤の実現を目標に開発したTB1539を紹介致しました。

TB1539を使用することで、今後製造現場にて従来よりもより低いエネルギーでの製造が可能となり、ひいては製造コストの削減が可能となると考えられます。また様々な部材への接着性、耐熱・耐水性が良好なため、市場を問わず、幅広い分野への応用が可能であると考えられます。今後もTB1539を軸として、更なる高機能の付与など、シリーズとしてのラインナップの拡充を図って参ります。

また、環境側面に配慮した商品開発の要望は、今後様々な市場でますます高まっていくものと予想され、スリーボンドでは弾性接着剤分野のみならず、今後もより環境に配慮した開発活動を続け、産業界に貢献できる商品開発を継続しておこなって参ります。

本内容は日刊工業新聞社発売 月刊誌・工業材料2013年3月号に掲載されています。

株式会社スリーボンド 研究開発本部
開発部 工材開発課 渡邊謙太郎
特命担当 桐野 学



企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333

発行 株式会社 スリーボンド
東京都八王子市狭間町1456
電話 042(661)1333(代)