

瞬間接着剤 新商品紹介

はじめに

瞬間接着剤はその名前に由来するように、秒単位で被着材を固定することが可能な接着剤です。一液無溶剤型であり常温にて瞬時に接着力を発現し、環境負荷物質を発生させず、環境的な面からも強く支持されています。しかしながら、瞬間接着剤は接着剤としての弱点も少なからず持ち合わせており、その弱点を克服するためにシアノアクリレートモノマー合成法の改良や添加剤配合などの多くの試みが行われてきました。

弊社では、様々な使用環境や条件に対応可能な瞬間接着剤として、弱点の1つである白化現象を改善させた商品「ThreeBond7721、ThreeBond7761」を開発、上市しています。

また、近年では瞬間接着剤の用途は多岐に渡っており、医療用途にも応用されています。弊社では、医療機器の生体適合性評価において最も広く用いられている国際規格であるISO10993・生物学的安全性評価に準じた製品も提供しています。そのほとんどが、光硬化性を付与した商品であり、従来の瞬間接着剤の弱点であった表面硬化性、厚膜硬化性が改善されています。

本稿では、低臭・無白化型の瞬間接着剤と医療機器向け光硬化性瞬間接着剤について紹介します。

以下、ThreeBondをTBと略す

目	次
はじめに.....	1
1.瞬間接着剤の反応機構.....	2
2.瞬間接着剤の長所および短所.....	2
3.低臭・無白化タイプ瞬間接着剤.....	3
3-1.無白化瞬間接着剤「ThreeBond 7721」...	3
3-2.含浸用瞬間接着剤「ThreeBond 7761」...	3
3-3.性状・特性.....	3
4.光硬化性瞬間接着剤.....	4
4-1.医療機器向け光硬化性瞬間接着剤.....	4
4-2.ThreeBond 3177について.....	5
4-3.ThreeBond 3177の特徴.....	6
4-4.各種被着材への接着性.....	7
おわりに.....	8

1.瞬間接着剤の反応機構

瞬間接着剤の主成分は、 α -シアノアクリレートであり分子中にシアノ基、カルボニル基といった強い求電子基を保持しており、分子内における電荷の偏りが大きく、分子内に極性を有しています。その為、空気中の水分などの塩基性成分が求核剤として作用することで、アニオン重合が進行していきます。(図-1)

瞬間接着剤が有する瞬間接着性はこのアニオン重合が極めて鋭敏であり、反応が瞬間的に進行することに由来しています。

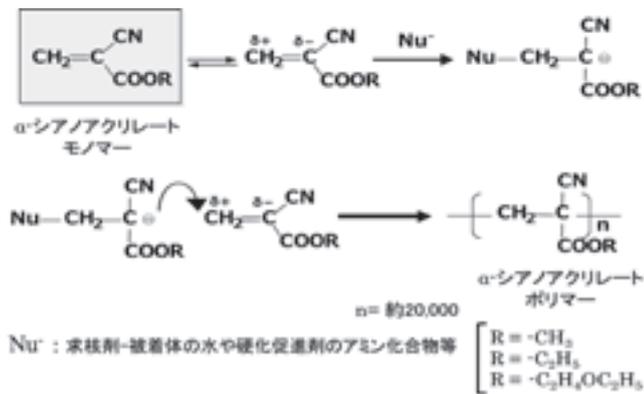


図-1 瞬間接着剤(シアノアクリレート)の反応機構

瞬間接着剤の反応機構は、そのほとんどがこの鋭敏なアニオン重合に支配されています。熱や光が起因するラジカル重合性は殆ど無視できるほど小さいことから、保存性を良くする目的で各種の酸性物質が微量添加されています。つまり、被着材同士を張り合わせた場合、その被着材表面に吸着している微量の水分(アルカリ成分)などで、この酸性物質が中和され、全体がアルカリ域に移行した時点で硬化が開始します。また、保存中には非常に緩やかなスピードであります。ラジカル重合反応が徐々に進行しており、これを回避する目的

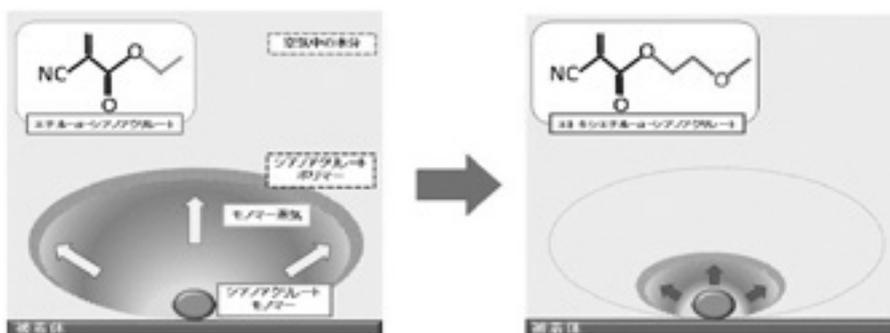


図-2 白化現象比較イメージ

で通常はラジカル重合禁止剤が添加されています。

2.瞬間接着剤の長所および短所

[瞬間接着剤の主な長所]

- (1) 常温速硬化である
- (2) 一液無溶剤型であり、作業性良好
- (3) 高せん断接着力を発現
- (4) 広範な材質に接着可能
- (5) 硬化接着層は無色透明

[瞬間接着剤の主な短所]

- (1) 白化現象の発生
- (2) 耐熱性が低い(～80℃)
- (3) 硬化物が硬く、可撓性が低く、耐衝撃性に劣る
- (4) 耐湿性・耐水性に劣る
- (5) 厚膜硬化性に劣る

瞬間接着剤は速硬化性のみならず、殆どの被着材を強力に接着し、被着材を選ばないことも大きな長所です。その結果として、一般家庭・産業・医療等において幅広く使用されています。

一方で、 α -シアノアクリレートモノマーに種々の添加剤を加えて変性させてはいますが、それでもなお若干の欠点が残るのが事実です。これらの弱点を改善するために、多くの視点から研究がなされており、成果が挙げられてきました。

中でも、瞬間接着剤の主成分である α -シアノアクリレートの改良という立場から、エトキシエチル基を導入することによって弱点の改善や、新しい機能が付与されました。市販されている瞬間接着剤のエステル部分はメチル基(-CH₃)あるいはエチル基(-C₂H₅)です。このエステル部位にエトキシエチル基(-C₂H₄OC₂H₅)を導入することで、モノマーの蒸気圧が下がり蒸発しづらくなります。このように分子

量を大きくすることで白化現象を抑えることができます。また、エステル部位が長くなったことで、メチル基と比較し柔軟性が付与され、遅延硬化・接着強度の調整が可能になります(図-2)。

3.低臭・無白化タイプ瞬間接着剤 「ThreeBond 7721・ThreeBond 7761」

前項の通り、スリーボンドではエトキシエチル基を導入した α -シアノアクリレートを使用することにより、瞬間接着剤特有の刺激臭や白化現象を抑制したThreeBond7721、さらに遅延硬化・接着強度を調整したThreeBond7761を開発しました。

3-1.無白化瞬間接着剤「ThreeBond 7721」

TB7721はエトキシエチル- α -シアノアクリレートを主成分とする速硬化タイプの瞬間接着剤です。エステル部位にエトキシエチル基を導入したことにより、モノマーの蒸気圧が下がり蒸発しづらくなることで、白化現象を抑制した商品になります。刺激臭がほとんど無く、速硬化性に優れるため、特に木材、紙、布、革などの多孔材質、酸性材質の接着に適しています。

- ①瞬時(2秒～3分以内)に接着します。
- ②特有の刺激臭が少なく、白化現象を抑制。
- ③速硬化性に優れるため、種々の材質(多孔材質、酸性物質等)を短時間で接着します。

3-2.含浸用瞬間接着剤「ThreeBond 7761」

TB7761はエトキシエチル- α -シアノアクリレートを主成分とする含浸コーティング用瞬間接着剤です。従来、多孔材質は産業界において様々な用途で使用されており、中でも石膏は工業製品模型や歯科

模型用途など多岐分野に渡り利用されています。さらに近年では、3Dプリンタの積層材料に活用されてきており、型取りする際の高い寸法精度が要求されます。つまりコーティング剤は薄いほど模型としての精度が高く、且つ十分な硬さ・強度が求められます。

[要求性能]

- ①造形物の細部までに至る浸透性
- ②浸透(硬化)速度の制御

①造形物の細部までに至る浸透性

従来の瞬間接着剤のままでは、粘度と表面張力が高く造形物の最深部までの浸透が困難でした。そこで、低表面張力/低粘度であり、主成分のシアノアクリレートとの適度な相溶性を持つ機能性付与溶剤を添加しました。これにより、硬化性・保存性を低下させずに浸透性能を向上させることに成功しました。

②浸透(硬化)速度の制御

浸透速度を制御するためには硬化速度の調整が重要となります。主に遅延硬化させることで、未硬化部位を最小限にし、積層材料において十分な補強強度を発現させることが可能となります。この浸透速度を制御するために、重合反応を調整する配合技術を用いることで、浸透性を損なわず且つ実用的な強度の保持に繋がります。

TB7761は3Dプリンタにて造形された石膏製造形物への浸透性に優れており、含浸により補強・発色効果を発現します。また主成分であるシアノアクリレート特有の刺激臭がほとんどありません。

3-3.性状・特性

TTB7721・TB7761の性状及び基本性能を示します。(表-1)

表-1 TB7721・TB7761の基本性状

試験項目		単位	TB7721	TB7761	試験方法
外	観	—	淡黄色透明	淡黄色透明	3TS-2100-020
粘	度	mPa·s	4.8	5.0	3TS-2F00-001
比	重	—	1.07	1.08	3TS-2500-002
セットタイム	Fe	sec	15	180	3TS-3140-004
	NBR		2	120	3TS-3140-001

また、各種被着材に対する接着力を示します。
(表-2)

表-2 各種被接着に対する接着力

被着材質	引張せん断接着強さ(MPa)	
	TB7721	TB7761
Fe	18.4	16.0
Al	12.9	13.9
SUS	7.7	12.7
真鍮	10.8	12.9
Cu	12.4	13.6
ニッケル	7.5	13.8
亜鉛クロメート	7.1	10.5
PC	7.6(※)	6.5(※)
6-ナイロン	2.9	3.3(※)
6,6-ナイロン	8.1	5.3
ノリル	5.5	1.9
ABS	4.1(※)	6.0(※)
ガラスエポキシ	11.1	9.1
PBT	1.8	0.2
PET	7.3	6.1
PPO	5.1	3.1
PPS	1.9	0.6
HIPS	3.9(※)	3.5
アクリル	6.4(※)	7.4(※)
POM	0.8	0.7
NR	0.4(※)	0.3(※)
CR	0.6(※)	0.4
NBR	0.8(※)	0.3
SBR	1.6(※)	0.4
EPDM	0.8(※)	0.7(※)

※材料破壊

4.光硬化性瞬間接着剤

4-1. 医療機器向け光硬化性瞬間接着剤

これまで瞬間接着剤の弱点である白化現象を抑制するために α -シアノアクリレート改良という点について商品を紹介してきました。また、この他にも、光硬化性と湿気硬化性を併用した光硬化性瞬間接着

剤を使用することで白化現象を抑制することが可能です。光硬化性瞬間接着剤は、瞬間接着剤にアニオン種が発生する光開始剤を添加することで、光照射によっても硬化する技術を用いています。そのため、表面硬化性、厚膜硬化性も改善され、大幅に用途が拡大されています。

光硬化性瞬間接着剤の特徴を従来の瞬間接着剤、一般的な光硬化性樹脂と比較した結果を示します。
(表-3)

表-3 光硬化性瞬間接着剤の特徴

	瞬間接着剤	光硬化性瞬間接着剤	光硬化性樹脂
遮光材質(影部)の接着	○	○	×
はみ出し部分の硬化	×	○	○
白化現象	×	○	○
表面硬化性	×	○	△
仮固定用治具	不要	不要	必要

現在、医療機器向けの市場に上市している光硬化性瞬間接着剤のラインアップを示します(表-4)。

このような光硬化性瞬間接着剤は医療機器分野にも採用されており、注射針、シリンジの組立てといった人体に接触する部品に使用されています。(図-4)このような部品では、接着・硬化の信頼性や安全性、耐久性が非常に重要になります。

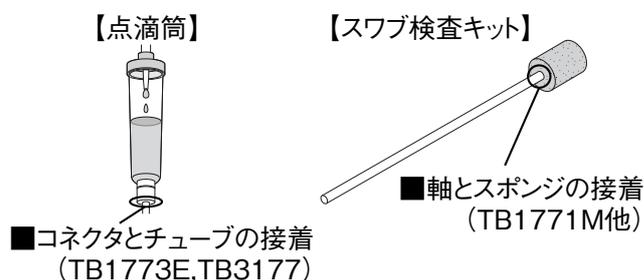


図-4 医療機器使用用途

このような医療機器使用によって懸念される潜在的な生物学的リスクから人体を守るために、医療機器の総合的評価の一環としてリスクマネジメントに取り組んでおります。弊社では医療機器の製品化に

表-4 医療用機器向け光硬化性接着剤ラインアップ

試験項目	被着材	単位	TB1771E	TB1771M	TB1773E
外 観	—	—	淡黄～ 淡緑色透明	淡黄～ 淡緑色透明	淡黄～ 淡緑色透明
粘 度	—	mPa·s	2	2	150
セットタイム(25°C,50%RH) (湿気硬化の場合)	NBR	sec	2	2	2
	Fe		3	10	5
引張せん断接着強さ	PC	MPa	11.0(※)	10.8(※)	8.9(※)
	Fe		15.1	17.5	15.9
線膨張率(0°C～100°C)	—	×10 ⁻⁶ /°C	81～103	90	75～99
ガラス転移温度 Tg	—	°C	124	125	123
標準硬化(紫外線硬化)	—	kJ/m ²	10.0	10.0	10.0
絶縁破壊電圧	—	kV/mm	27.0	29.0	26.0
体積抵抗率	—	Ω·m	5.4×10 ¹³	2.9×10 ¹³	5.9×10 ¹³
表面抵抗率	—	Ω	1.2×10 ¹³	6.4×10 ¹⁵	5.9×10 ¹³
誘電率	1MHz	—	3.27	3.30	2.69
	1kHz	—	4.05	3.90	3.34
誘電正接	1MHz	—	0.0511	0.033	0.0529
	1kHz	—	0.0522	0.036	0.0534

あたり、要求されるケースが多いISO10993・生物学的安全性評価に準じた製品を提供しています。この評価は医療機器および材料の生体適合性評価において最も広く用いられている規格であり、生物学的評価を計画する際に、適切な生体適合性評価の段階を判断するための枠組みとなります。これらの確認項目を示します(表-5)。

表-5 ISO10993の確認項目

ISO10993(生物学的安全性評価)確認項目				
細胞毒性	感作性	刺激性 皮内反応	急性 全身毒性	亜急性 全身毒性
○	○	○	○	○

※発熱性、埋没、血液適合性が要求される医療器具への使用は推奨用途対象外としておりますので、ご使用についてはお控えください。

※お客様の製品に本製品を使用する際は、ご自身で用途および目的に適合するか否かを確認・判断してご使用下さい。

また、薬機法に定める製品販売者または製造者の責任についてはお客様ご自身でご負担下さい。

4-2. ThreeBond 3177について

従来の光硬化型瞬間接着剤よりも耐熱性・耐湿性を向上させ、ISO10993・生物学的安全性評価に準じたTB3177を紹介します。TB3177はアクリル系光硬化性接着剤と瞬間接着剤をハイブリッド化した一液性、無溶剤の光硬化性接着剤になります。瞬間接着剤のベースモノマーに架橋成分を添加したことで、硬化時に樹脂間での架橋部位が増加します。それによって、架橋成分が壁を形成し、湿気の進入が非常に遅くなり、瞬間接着剤の弱点である耐熱性・耐湿性が補われています。それによりアクリル系光硬化性接着剤の持つ高い耐久性・信頼性と瞬間接着剤の速乾性・汎用性を合わせ持ち、幅広い材質・場面での使用が可能です。200～450nmの波長を有する紫外線及び可視光線を照射することにより短時間で硬化します。そのため、白化現象の抑制が可能となります。

表-6 TB3177の性状と特性

試験項目	被着材	単位	特性値	試験方法
外 観	—	—	淡黄～淡緑色透明	3TS-2100-020
粘 度	—	mPa・s	1200	3TS-2F00-001
比 重	—	—	1.06	3TS-2500-002
セットタイム (25°C,50%RH) (湿気硬化の場合)	NBR	sec	20	3TS-3140-001
	PC		60	3TS-3140-004
	Fe		90	
引張せん断接着強さ (25°C,50%RH)×24h	NBR	MPa	0.8(※)	3TS-4100-011
	PC		5.8(※)	
	Fe		19.5	
引張せん断接着強さ(10kJ/m ²)	PC	MPa	7.3(※)	
標準硬化条件 (紫外線硬化の場合)	—	kJ/m ²	10	UV-LED
	—	kJ/m ²	10	4kW 高圧水銀灯

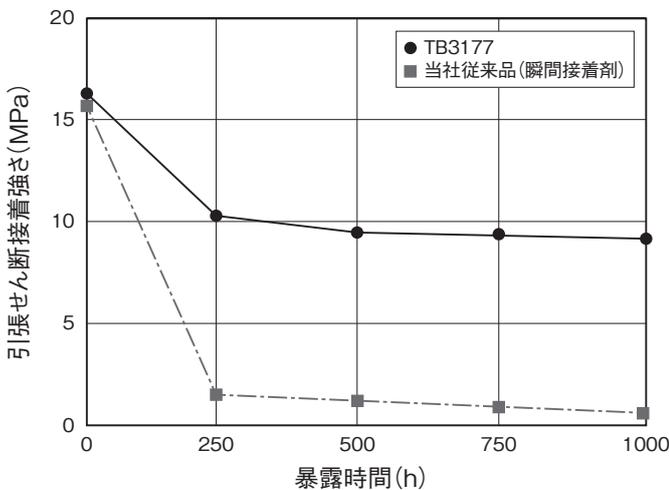
4-3.ThreeBond 3177の特徴

TB3177の性状及び一般特性を示します。(表-6)

●耐湿性

それぞれTB3177の湿気硬化時の耐湿性(被着材:Al)、光硬化時の耐湿性(被着材:PC)を示します。(図-5、図-6)

図-5から、当社従来の瞬間接着剤と比較しても、格段に耐湿性が向上しています。また、当社従来の紫外線硬化性接着剤(湿気硬化付与型)と比較しても、良好な耐湿性能を有しています。



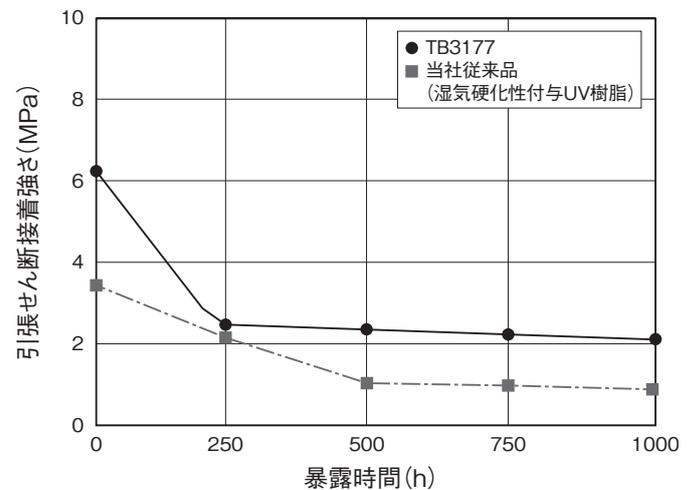
25°C 50%RH、24時間養生後、85°C 85%RHの恒温恒湿槽で所定時間暴露し、室温に戻し測定(10mm/min)

図-5 耐湿性 (Alの場合)

●耐ヒートサイクル性

それぞれ湿気硬化時(被着材:Al)、光硬化時(被着材:PC)の耐ヒートサイクル性を示します。(図-7、図-8) テストピースはそれぞれ、耐湿性と同様な方法で作成し、-40°C 30分~120°C 30分のヒートサイクル下にて所定サイクル暴露したものを25°Cに戻してから測定した結果です。

図-7及び図-8からは、それぞれ格段に高い耐ヒートサイクル性を有しており、当社従来品の瞬間接着剤及び湿気硬化性付与紫外線硬化性接着剤よりも優れていることが分かります。



4kW 高圧水銀灯 10(kJ/m²)の積算光量で光硬化、25°C 50%RHの環境下で24時間養生、85°C 85%RHに暴露し測定

図-6 耐湿性 (PCの場合)

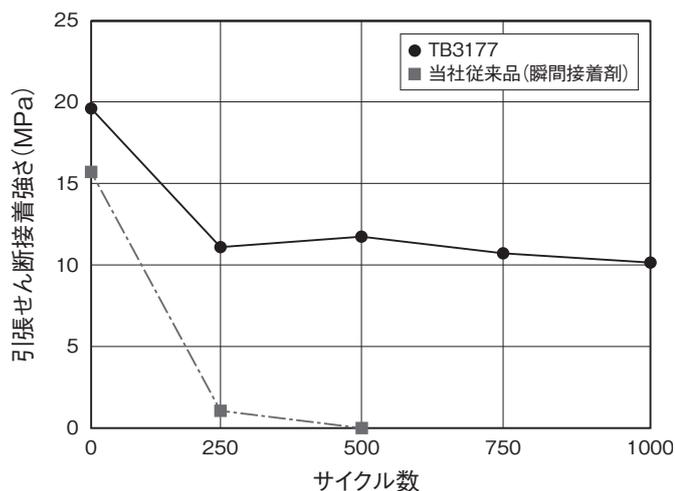


図-7 耐ヒートサイクル性 (Alの場合)

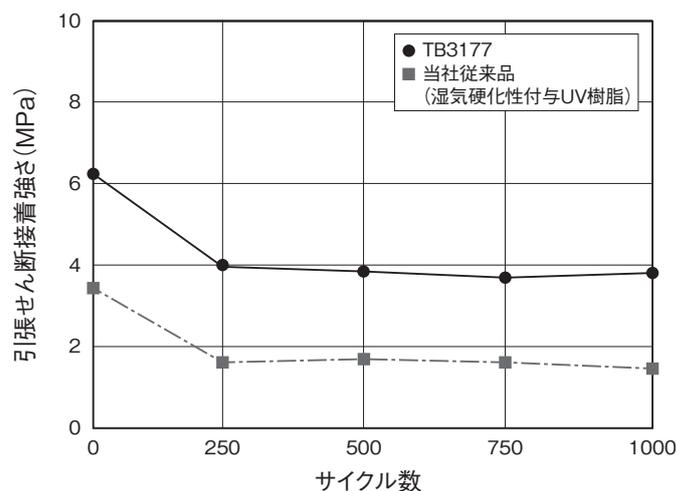


図-8 耐ヒートサイクル性 (PCの場合)

4-4. 各種被着材への接着性

金属やプラスチックなどの各種被着材に対するTB3177の接着性を示します。(表-7)

TB3177にはアクリル系に瞬間接着剤がハイブリッド化されているため、従来の紫外線硬化性接着剤に比べ特にアルミニウム (Al) や亜鉛ダイキャスト (ZnDC) などの金属への接着強度が高くなりま

す。また、瞬間接着剤を含むため瞬間接着剤用の難接着剤用接着プライマーであるTB7797を併用することができ、その結果、接着が困難と言われるポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリアセタール (POM) を材料破壊レベルまで接着することが可能であり、これは一般的な紫外線硬化性接着剤にはない特筆すべき特徴です。

表-7 TB3177の各種被着材質への接着性

硬化タイプ	湿気硬化性		当社従来品 (湿気硬化性付与型UV樹脂)
	TB3177	TB3177 プライマー	
PC/Al	7.7(※)	—	2.4
PC/SUS	10.5(※)	—	3.1
PC/ZnDC	7.3(※)	—	2.8
PC/PBT	1.5	5.8	4.1
PC/PPS	2.9	4.8	1.4
PC/POM	2.4	5.9(※)	1.1
PC/PE	0.4	5.0(※)	0.4
PC/PP	1.0	6.3(※)	0.8

おわりに

シアノアクリレート系接着剤は従来の接着剤と異なる多くの優れた特徴を持ち、実用化されてから半世紀以上が経過しています。今日では多くの企業により、多種多様な商品が上市され、様々な需要分野に定着しつつあります。瞬間接着剤の機能性はほとんどがベースモノマーであるシアノアクリレートに大きく左右されますが、その将来性は幅広いと考えられます。長所を活かし、欠点をカバーできるよう改善することが今後の課題であります。

今回紹介致しました商品は、エトキシエチル - α - シアノアクリレートモノマーの特徴を活かし瞬間接着剤の持つ短所である白化現象の抑制を可能にした商品となります。これにより、被着材の白化汚染によって使用が難しかった光学材料や装飾品の接着用途に利用できると考えております。

また、光硬化型瞬間接着剤の使用分野は、電気・電子分野だけでなく、医療機器向けにまで拡充されています。このような光硬化性と湿気硬化を有する一液性、無溶剤の光硬化性瞬間接着剤は、瞬間接着剤の欠点をカバーし、今後のシアノアクリレート系接着剤の研究ならびに利用面の拡大につながると考えています。

最後に、弊社はこれからも多くのお客様のあらゆるご要望にお応えし、新たな用途、市場の開拓に邁進して参ります。

<参考文献>

- 1) 高分子刊行会, 高分子加工・別冊., 7(19)., P.18, 43, 115, 122, (1970)
- 2) 三国博之, TECHNICAL NEWS., 34, P.2-3(1991)
- 3) 本木督和, TECHNICAL NEWS., 61, P.2-7(2003)
- 4) 高分子刊行会, 接着便覧., 24, P.23-24(2005)

株式会社スリーボンド 研究開発本部

開発一部 工材開発課 川本 一平
小野田友弘
安重 聡



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
東京都八王子市南大沢4-3-3
電話 042(670)5333 代