

ThreeBond 7700 Gold Label シリーズ・新商品紹介

はじめに

瞬間接着剤の開発は1949年、米国グッドリッチ社での α -シアノアクリレート合成法の発見に遡ります。1959年に「Eastman 910」として世界初の瞬間接着剤が発売されて以来、世界中において実用化が進められており、さらなる高機能性付与を実現する為、シアノアクリレート系接着剤の改良が日夜続けられています。

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、環境的な面からも大き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。

弊社においては1969年より瞬間接着剤の製造に着手し「ThreeBond 1700シリーズ」として各種特徴を保持した商品を上市して参りました。また2006年には瞬間接着剤の原点に返り、「瞬時に接着する」ことにこだわった超速硬化型瞬間接着剤「ThreeBond 7780 Gold Label」シリーズを上市しました。

本稿では「ThreeBond 7700 Gold Label シリーズ」において、従来の瞬間接着剤の弱点であった高はく離・耐衝撃性および難接着材料への高接着力を実現する為に、弊社で開発しました二つの商品について紹介します。

目 次

はじめに	1	4.瞬間接着剤専用マルチプライマー「ThreeBond 7797」・・・5
1.瞬間接着剤の反応機構	2	4-1 プライマーについて
2.瞬間接着剤の長所および短所	2	4-2 性状・特性
3.超はく離・耐衝撃タイプ瞬間接着剤「ThreeBond 7737・7738」・・・3		4-3 用途
3-1 概要	3	5.ThreeBond 7700 Gold Label シリーズのラインナップ・・・7
3-2 性状・特長	3	おわりに
3-3 主な用途例	4	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、分子内に極性を保持しています。その為、空気中の水分などの塩基成分が求核剤として作用することで、図-1のようにアニオン重合が進行していきます。

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

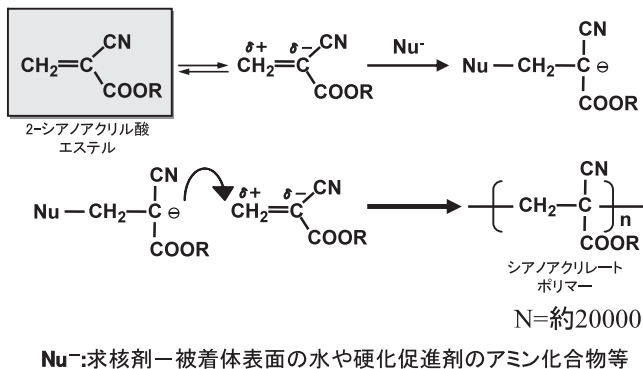


図-1 瞬間接着剤(シアノアクリレート)の反応機構

瞬間接着剤の硬化機構は、そのほとんどがこの鋭敏なアニオン重合に支配されており、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、逆に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、被着材同士を貼り合わせた場合、その被着材表面に吸着されている微量の水分(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されます。また保存中には、非常に緩やかなスピードではありますが、ラジカル重合反応が進行しており、これを回避する目的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としては、

- (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) 広範囲な材質に接着可能
- (5) 硬化接着層は無色透明

などが挙げられます。

一方、短所として代表的なものを挙げると、

- (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・耐衝撃性に劣る
- (4) 耐湿性・耐水性に劣る
- (5) 充填接着性に劣る

などが挙げられます。

瞬間接着剤は速硬化性のみならず、殆どの材料を強力に接着し、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、先に挙げたような短所があることも事実であり、特に瞬間接着剤の硬化物は硬く脆性があるため、接着面の耐衝撃性・耐はく離性・耐熱サイクル性に劣ります。

以上のような欠点はモノマー種類の選択や添加剤検討により徐々に改善されつつあります。

例を挙げると

①耐衝撃性・はく離性の向上

瞬間接着剤にエラストマー等の強靱化成分や添加剤を配合することなどで、はく離強度や耐衝撃性等が大きく改善します(ThreeBond1730シリーズ)。

②耐湿熱性・耐ヒートサイクル性の向上

接着剤成分に添加剤などを加えて架橋構造を導入することにより、従来の瞬間接着剤にはなかった100℃以上の耐熱性やヒートサイクル性向上を図ることが可能です(ThreeBond1757)。

次項より、これら瞬間接着剤の弱点を改善した弊社の新商品について紹介します。

3.超高はく離・耐衝撃タイプ瞬間接着剤「ThreeBond 7737・7738」

3-1. 概要

先に挙げました、瞬間接着剤が耐衝撃・はく離接着強さに劣るという性質を克服する為、瞬間接着剤成分エチル- α -シアノアクリレートに、特殊な強靱化材料（エラストマー）を添加してアロイ化を行い、高はく離強度を有し・耐衝撃性に非常に優れた瞬間接着剤ThreeBond 7737・7738を開発しました。

本接着剤は、上記のような高はく離強度および耐衝撃性に加えて、高熱・ヒートサイクル下においても高い接着性を保持します。（以下ThreeBond 7737・7738をTB7737・7738と略します）。

3-2. 性状・特長

TB7737・7738の基本性状を表-1に示します。セットタイム欄の硬化促進剤併用とは、弊社硬化促進剤TB1796を使用して、貼り合わせ面の一方の表面にTB1796を塗布し30秒経過後、もう一方の表面に接着剤を塗布し、貼り合わせた値です。

表-1 TB7737・7738の基本性状

試験項目	被着体	単位	TB7737	TB7738	試験方法
外観	-	-	淡黄色透明	淡黄色透明	3TS-201-01
粘度	-	mPa・s	2000	5000	3TS-210-01
構造粘性比	-	-	4.8	5.0	3TS-211-02
比重(25℃)	-	-	1.07	1.08	3TS-213-02
セットタイム (25℃, 50%RH)	接着剤のみ	NBR	sec	90	3TS-220-04
		Fe		90	
		ABS		25	
	硬化促進剤併用	NBR		25	
		Fe		7	

また、各種被着材に対する接着強さを弊社従来品と比較して表-2に示します。表において引張せん断接着強さは、金属材料についてはサンドブラスト処理したものを使用し、その他材料については、無処理のまま実施しました。25℃, 50%RHの

環境下にて接着し、同環境にて24時間養生後、室温にて測定を実施しました。

表-2 各種被着材に対する引張せん断接着強さ

各種被着体	引張せん断接着強さ[MPa]		
	TB7737	TB7738	(弊社従来品)
鉄	25.7	27.7	16.0
アルミニウム	20.4	21.4	15.0
ステンレス	18.2	17.5	12.9
真鍮	24.1	26.1	5.2
銅	20.3	18.8	13.8
ニッケル	26.8	28.6	20.0
亜鉛クロメート	9.3	8.4	4.8
硬質塩ビ	1.5	1.4	1.4
PC(ポリカーボネート)	6.2(*)	5.4(*)	2.9
フェノール	9.2(*)	8.5(*)	7.6(*)
6-ナイロン	7.8(*)	5.3(*)	2.7
6,6-ナイロン	11.9	11.6	3.0
ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂)	7.2(*)	7.6(*)	5.9(*)
ガラスエポキシ	16.0	17.5	16.0
PBT(ポリブチレンテレフタレート)	2.4	2.5	
PET(ポリエチレンテレフタレート)	8.8(*)	11.5(*)	9.7(*)
PPO(ポリフェニレンオキサ이드)	4.0	4.0	3.7
PPS(ポリフェニレンサルファイド)	3.2	3.7	4.5
HIPS(耐衝撃性ポリスチレン)	4.0(*)	4.0(*)	4.0(*)
アクリル	6.6(*)	5.4(*)	4.6(*)
ポリアセタール	0.4	0.5	0.5
NR(天然ゴム)	0.4(*)	0.4(*)	0.4(*)
CR(クロロプレンゴム)	0.6(*)	0.6(*)	0.6(*)
NBR(ニトリルゴム)	0.7(*)	0.7(*)	0.8(*)
SBR(スチレン-ブタジエンゴム)	1.5(*)	1.5(*)	1.7(*)
EPDM(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)	0.7(*)	0.7(*)	0.8(*)

※表中の(*)は被着材自体の材料破壊を示します。

表-2に示すように、特に金属材料において高いせん断接着力を発現しており、材質を問わず広範囲の材料において良好な接着性を発現することが分かります。

また併せて、本商品の各種特長を示します。表-3にはく離および耐衝撃接着強さ、図-2に熱時耐熱接着性、ならびに図-3にヒートサイクル接着性を示します。

はく離接着強さは2枚のL字型金属板を25×100mmの接着面積にて25℃, 50%RHの環境下にて接着し、同環境下にて24時間養生後、室温にて50mm/minの速度で25mm幅におけるはく離強度を測定しました。鉄、アルミニウムは脱脂処理したのものを使用しました。

耐衝撃接着強さは、25℃、50%RHの環境下で脱脂した2つの鉄塊を、3cm²の接着面積にて接着し、同環境下にて24時間養生後、シャルピー衝撃試験機にて打撃試験を行い、測定を実施しました。

表-3 はく離および耐衝撃接着強さ

試験項目	被着体	単位	TB7737	TB7738	弊社従来品	試験方法
剥離接着強さ	Fe/Fe	kN/m	3.4	4.2	1.0	3TS-304-21
	Al/Al		3.4	2.9	2.0	
衝撃接着強さ	Fe/Fe	kJ/m ²	28	34	13	3TS-324-01

耐熱接着性は、鉄板を25℃、50%RHの環境下にて接着し、同環境下にて24時間養生後、各温度下にて2時間暴露を行い、その温度環境下にて引張せん断接着強さを測定しました。

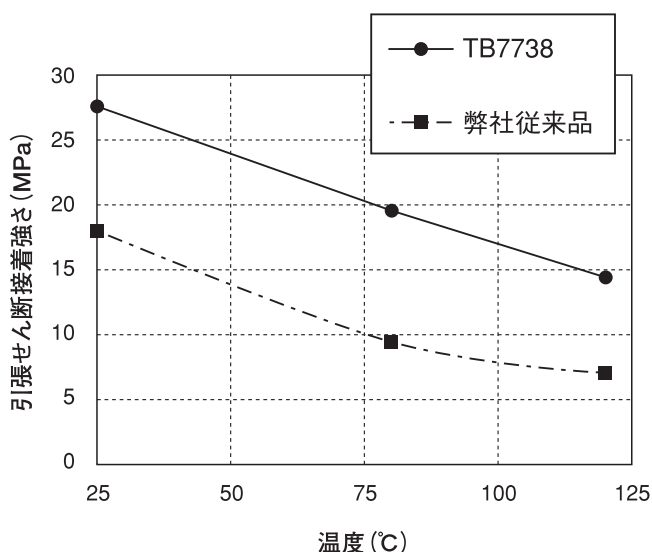


図-2 熱時耐熱接着性

冷熱サイクル性は、鉄板の試験片を25℃、50%RHの環境下にて接着し、同環境下にて72時間養生後、-40℃×1時間～120℃×1時間のヒートサイクル下に所定サイクル暴露し、室温に戻した後の引張せん断接着強さを測定しました。

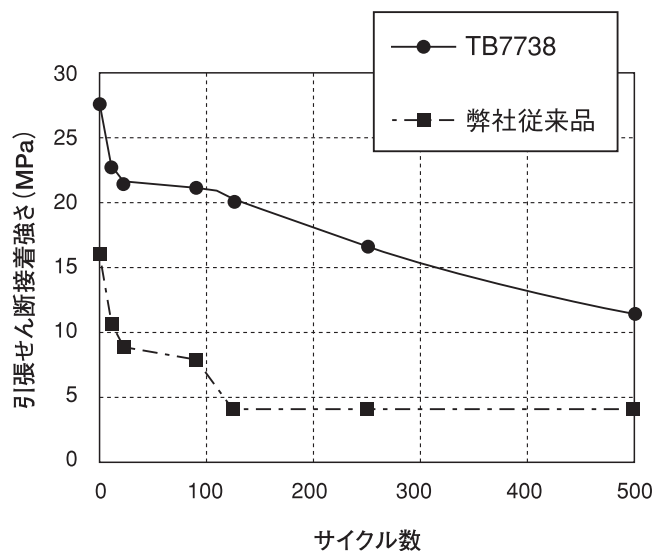


図-3 ヒートサイクル性

表-3より、はく離強度・耐衝撃性を向上させた弊社従来品と比較しても、はく離接着強さおよび衝撃接着強さが大幅に向上していることが分かります。さらに、図-3および4からは、120℃のエイジングおよび500サイクルもの-40℃～120℃冷熱サイクルに対して、10MPa以上の引張せん断接着強さを保持していることが分かります。

このような非常に過酷な環境においてもTB7737・7738は接着強さ・耐衝撃性を保持する高機能性を付与した接着剤です。

3-3 主な用途例

TB7737・7738シリーズは、従来の接着剤では実現できなかった超高はく離強度・耐衝撃性を有しています。この為、これまで瞬間接着剤が使用できなかったより厳しい環境下での使用が可能となります。また外観は半ジェル状で垂れにくい反面流動性も良好なことから電子部品などの細かな部品の接着などにも使用が期待できます。

<主要用途例>

- ① 高強度、耐衝撃性の必要な一般部品の接着
- ② 垂直面など接着剤の垂れ防止接着用途
- ③ プリント基板上のICチップ・コンデンサー等の各種電子部品の接着
- ④ スピーカーコーンやマグネットなどスピーカー部品の接着
- ⑤ 自動車等の窓枠材（ウェザーストリップ）の接着

4 瞬間接着剤専用マルチプライマー 「ThreeBond 7797」

4-1 プライマーについて

高分子材料であるポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアセタール、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン®など）、シリコンゴム等は家庭生活および産業においても非常に多く使用されています。しかし、これら材料は一般的に難接着材料として知られており、その接着は通常の接着剤による貼り合わせだけでは十分な接着力が得られず、問題解決には非常に多くの労力を要していました。

原因となる大きな特徴としては、材料表面の表面エネルギーが小さく、接着に寄与する接着剤の被着体表面に対する「濡れ性」が小さい、すなわち接着剤が被着体に対して十分になじまないことが大きな原因であることが考えられます。

瞬間接着剤においては接着剤材料となるシアノアクリレートが極性を持つ物質であるのに対し、ポリプロピレンなどの難接着物質は非極性物質であり、SP（溶解性パラメーター）値の相違からも接着力の発現は難しいことが分かります。

従来解決手法として代表的なものはアミンや溶剤などの成分からなる前処理剤（プライマー）を難接着材料表面に塗布し介在させることにより、材料表面の「濡れ性」を改善し接着力を発現するという手法でありました。しかしながら、広範囲の難接着材料に対して安定して接着力を発現することは容易ではありませんでした。

今回、弊社におきまして従来接着力を発現することが困難であったこれら難接着物質に対する接着性を高めるプライマーについて検討を進め、広範囲の難接着材料に安定した接着力を発現する高信頼性のマルチプライマーを開発するに到りました。

瞬間接着剤との併用に特化した瞬間接着剤専用マルチプライマーThreeBond7797は、難接着材料に対する接着性付与に加えて、速乾性・作業性等に非常に優れております。次項よりその詳細について紹介します。

（以下ThreeBond 7797をTB7797と略します）。

4-2 性状・特性

TB7797の性状及び一般特性を表-4に示します。引張せん断接着強さについては、各難接着被着体の表面（貼り合わせ面両面）にTB7797を脱脂綿にて塗布し、2分間放置して溶剤揮散させた後、片面に瞬間接着剤TB7784（末尾商品ラインナップ表-8参照）を塗布・貼り合わせを行いました。その後、25℃、50%RHにて24時間養生した後、測定しました。

表-4 TB7797の性状および一般特性

試験項目	被着体	単位	特性値	試験方法
外観	-	-	無色透明	3TS-201-01
比重(25℃)	-	-	0.67	3TS-213-01
引張せん断接着強さ (25℃,50%RH×24時間) TB7784	PE	MPa	5.0(*)	3TS-301-11
	PP		6.6(*)	
	POM		9.0(*)	
	PTFE		2.5(*:変形)	
	シリコンゴム		0.3(*)	

※表中の(*)は被着材自体の材料破壊を示します。

併せて表-5から表-7においてTB7797を各種被着材に塗布してTB7784で接着したときの各種被着材に対する引張せん断接着強さ、各種環境下への耐久性（耐熱性・冷熱サイクル・耐薬品性）について示します。

各種被着材への引張せん断接着力評価については、引張速度をゴム・エラストマーについては50mm/min、その他については10mm/minにて測定を実施しました。

表一五 各種被着体に対する引張せん断接着強さ

各種被着体	引張せん断接着強さ[MPa]	
	TB7784 TB7797併用	TB7784 プライマー併用無し
鉄	8.2	15.3
アルミニウム	11.8	16.1
SUS304	8.1	15.4
真鍮	7.8	11.5
銅	9.6	13.3
ニッケル	6.3	15.7
亜鉛クロメート	3.0	8.0
硬質塩ビ	6.5(*)	4.4(*)
PC(ポリカーボネート)	5.8(*)	6.2(*)
フェノール	6.6(*)	9.2(*)
6-ナイロン	6.1(*)	7.8(*)
6,6-ナイロン	13.1(*)	11.9
ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂)	6.7(*)	7.2(*)
ガラスエポキシ	14.6	18.8
PBT(ポリブチレンテレフタレート)	11.5(*)	4.5
PET(ポリエチレンテレフタレート)	9.3(*)	10.6(*)
PPO(ポリフェニレンオキサイド)	2.8	6.8
PPS(ポリフェニレンサルファイド)	4.6	2.5
HIPS(耐衝撃性ポリスチレン)	4.5(*)	4.4(*)
アクリル	4.6(*)	8.7(*)
液晶ポリマー	3.8	2.0
ポリアセタール	9.0(*)	1.3
PP(ポリプロピレン)	5.0(*)	0.3
PE(ポリエチレン)	6.6(*)	1.2
PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)	2.5(*)変形	0.3
シリコーンゴム	0.3(*)	0.3(*)
NR(天然ゴム)	0.4(*)	0.4(*)
CR(クロロプレンゴム)	0.6(*)	0.6(*)
NBR(ニトリルゴム)	0.9(*)	0.8(*)
SBR(スチレン・ブタジエンゴム)	1.7(*)	1.8(*)
EPDM(エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体)	0.7(*)	0.8(*)

※表中の(*)は被着材自体の材料破壊を示します。

表-5に示すように、特にポリエチレンなどの難接着プラスチックに対して高い引張せん断接着強さを発現していることが分かります。

暴露試験評価については、試験片作成後各条件にて所定時間暴露し、室温に戻してから引張せん断強さを測定しました。

表一六 暴露試験における引張せん断接着強さ

TB7784		引張せん断接着強さ[MPa]				
暴露条件		PE	PP	POM	PTFE	シリコーンゴム
80℃	250h	4.7(*)	6.2(*)	3.0(*)	2.5(*)変形	0.2(*)
60℃×95%	250h	4.6(*)	6.6(*)	2.6(*)	2.5(*)変形	0.3(*)
60℃×95%RH	250h	4.6(*)	6.6(*)	2.6(*)	2.5(*)変形	0.3(*)
ヒートサイクル (-40℃×1h~ 60℃×1h)	60サイクル	4.9(*)	6.6(*)	7.4(*)	2.5(*)変形	0.2(*)

※表中の(*)は被着材自体の材料破壊を示します。

耐薬品性については、試験片作成後各薬品に250時間浸漬させて、室温に戻してから引張せん断強さを測定しました。

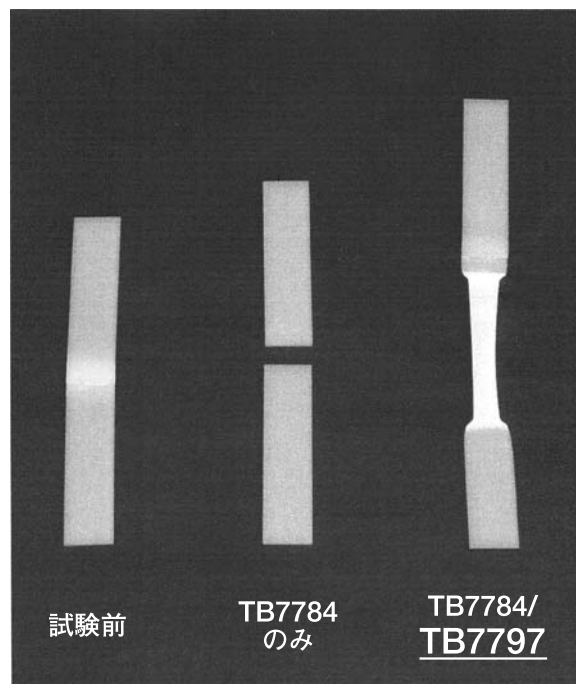
表一七 各種薬品浸漬後の引張せん断接着強さ

TB7784		引張せん断接着強さ[MPa]				
薬品	浸漬温度	PE	PP	POM	PTFE	シリコーンゴム
水道水	40℃	4.8(*)	6.3(*)	7.9(*)	2.5(*)変形	0.3(*)
エンジンオイル	40℃	4.9(*)	6.6(*)	7.9(*)	2.5(*)変形	0.2(*)
ガソリン	25℃	4.2(*)	6.0(*)	8.6(*)	2.5(*)変形	0.2(**)
灯油	25℃	4.6(*)	6.2(*)	7.6(*)	2.5(*)変形	0.1(**)
メタノール	25℃	4.6(*)	6.6(*)	7.2(*)	2.5(*)変形	0.3(*)

※表中の(*)は被着材自身の材料破壊を示します。

(**)はシリコーンゴム自体の膨潤に伴う材料破壊を示します。

図-4はTB7797塗布後、TB7784にて接着したPE(ポリエチレン)試験片の引張せん断接着強さ測定後の様子です。図より、TB7797を塗布することで難接着材料に対する接着力が大きく改善されることが分かります。



図一四 引張せん断接着強さ試験後のポリエチレン試験片

以上に挙げたようにTB7797は、各種難接着材料に対する接着力を劇的に改善するとともに、熱や薬品などの暴露環境下においても安定した接着力を発現させるマルチプライマーです。

TB7797の主な特長は

- ①難接着材料への接着性を格段に向上
- ②速乾性であり、作業性に優れる
- ③刷毛・脱脂綿・綿棒等で容易な塗布が可能
- ④スリーボンドの全ての瞬間接着剤シリーズに使用可能（TB1700および7700シリーズ）
になります。

4-3. 用途

TB7797は瞬間接着剤に特化した専用プライマーです。用途としては各種難接着材質（ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアセタール、ポリテトラフルオロエチレン、シリコーンゴム）から構成される部品の接着に際して、瞬間接着剤の前処理剤としての使用を推奨します。

5. ThreeBond 7700 Gold Label シリーズのラインアップ

本稿の初めにも述べましたが、弊社は瞬間接着剤の開発に当たり、その原点に立ち返り、「瞬時に接着する」ことにこだわった超速硬化型瞬間接着剤「ThreeBond 7780 Gold Label」シリーズを上市しました。また、本シリーズに於いてはさらに瞬間接着剤に対して高機能性を付加し、よりオールマイティーなシリーズへの発展を考えております。2006年の上市から現在までのThreeBond 7700 Gold Label シリーズのラインアップを下記表-8に記載します。

今後もThreeBond 7700シリーズのラインナップをより充実させる商品開発に努めていきたいと考えております。

表-8 瞬間接着剤ThreeBond 7700 Gold Label シリーズのラインアップ(2009年1月現在)

分類	用途	TBグレード	粘度[mPa・s]	特長
ThreeBond 7700 Gold Label シリーズ	超高剥離・耐衝撃タイプ	7737	2000	・剥離強度・耐衝撃性が非常に良好
		7738	5000	・耐熱・耐湿性良好
	スタンダードタイプ	7741	2	・汎用タイプ・各種材料の接着
	超速硬化タイプ	7781	2	・超速硬化性良好 ・多孔質材料・酸性紙に対し有効 ・難接着材料(POM・PPS等)に対する接着性良好
		7782	15	
		7784	160	
		7785	500	
		7786	1000	
	瞬間接着剤専用マルチプライマー	7797	—	・PP・PE・PTFE・POMなどに対し材料破壊をもたらす接着性付与

※TB・・・ThreeBond

おわりに

シアノアクリレート系接着剤は、その開発・発展から約60年が経過し、多くの研究者により度重なる改良が加えられ、多種多様な商品が今日に至るまで提供されてきました。一液無溶剤・瞬間速硬化という長所がある反面、白化現象や耐熱・耐衝撃性に劣るなどの欠点は長年克服すべき大きな課題でありました。

今回紹介しました二つの商品は、瞬間接着剤の持つ短所を克服し、高はく離性・耐衝撃性の改善だけではなく、一般的にどの接着剤でも接着が難しいとされていた難接着材料への接着という課題も克服して、瞬間接着剤がよりマルチな用途にて利用できる可能性を示したものと考えております。

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、新たな商品の開発に邁進して参ります。今後は、瞬間接着剤自体の保存性向上やこれまでの瞬間接着剤には全くない高機能性を有する瞬間接着剤の開発に研鑽していきたいと考えております。

株式会社スリーボンド 研究開発本部

開発部 工材開発課 本木 督和
山田 浩司



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)