

新型光硬化性瞬間接着剤 (スリーボンド1771E・1773E・1776E)

はじめに

瞬間接着剤はその名の通り、瞬間に、数秒～数十秒という“秒速”で被着材同士を固定する接着剤である。これまでに、その瞬間接着性と汎用性、手軽さのために家庭用・工業用と幅広い用途に活躍してきたことは、周知の事実であろう。また、近年、デフレの影響から製品の低価格化が進み、価格競争が激化する中、製造ラインの効率化・合理化によって機能・品質を保ちながらコストダウンする必要性が増している。このため、生産ラインの省力化・スピードアップ化などの見地から瞬間接着剤の瞬間接着性が再認識されてきている。その一方で、光硬化技術の進歩も著しく、光を当てるだけという簡単な作業性・多彩な使用方法・選択硬化性などから、光硬化型接着剤のエレクトロニクス分野等への用途が拡大している。

本稿では、瞬間接着剤の瞬間接着性と光硬化型接着剤の作業性等の長所を併せ持った新型光硬化性瞬間接着剤について紹介する。

目		次	
はじめに	1	2 - 1, 硬化の仕組み	4
1, 瞬間接着剤の特徴	2	2 - 2, 光硬化性瞬間接着剤の特徴	4
1 - 1, 硬化機構	2	2 - 3, 光硬化性瞬間接着剤の性状及び特性	5
1 - 2, 瞬間接着剤の長所・短所	2	2 - 4, 光硬化性瞬間接着剤のセットタイムと接着強度	5
1 - 3, 白化現象	3	2 - 5, 光硬化性瞬間接着剤の用途	7
2, 光硬化性瞬間接着剤の特徴	4	3, おわりに	8

1, 瞬間接着剤の特徴

1-1, 硬化機構

瞬間接着剤の主成分は2-シアノアクリル酸エステルであり、分子中にシアノ基、カルボニル基といった強い求電子基があるために、電子密度が高い部分と低い部分というように分子内に電子の偏りを持っている。そのため水やアミンといった塩基化合物が求核剤として電子密度が低い部分を容易に攻撃することができ、図-1のようにアニオン重合が進行していく。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敏感であることに由来している。

瞬間接着剤の硬化機構は、ほぼ、この敏感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。この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る。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されている微量の水分などで、この酸性物質が中和され、全体がアルカリ域に達した時点で硬化がスタートするのである。また保存中、スピードは非常に緩やかであるが、徐々にラジカル重合が起こることを避ける目的で通常はラジカル重合禁止剤が添加されている。

1-2, 瞬間接着剤の長所・短所

瞬間接着剤の特徴をまとめると表-1のようになる。

瞬間接着剤はその瞬間接着性ばかりが目目されがちであるが、殆どの材料を強力に接着することができ、被着材を選ばないことも大きな長所である。その結果として、家庭用、工業用、医療用と幅広い用途で活躍している。

一方、表-1に挙げたような短所があることも事実であり、白化現象は外観を重視する用途への使用を敬遠させてしまう。また、瞬間接着剤の硬化物は硬くて脆い性質があるため、接着面の耐衝撃性・耐剥離性・耐冷熱サイクル性に劣っている。

しかし、このような欠点はモノマー種類の選択や添加剤の検討により徐々に改善されてきている。例えば、耐衝撃性・耐剥離性については瞬間接着剤にゴム成分を添加し、アロイ化すること等で解決される¹⁾。

光学材料や装飾品の接着などにおいて、見た目や接着剤による被着材の汚染ということを考えると、瞬間接着剤の欠点の中で白化現象が最も神経質になることと思われる。そこで、次項では簡単に白化現象の原理について説明する。

表-1, 瞬間接着剤の長所・短所

長所	短所
1. 常温で速硬化	1. 白化することがある
2. 一液無溶剤	2. 硬化物の柔軟性がない
3. 高い接着力 (せん断・引張強度)	3. 耐衝撃性が低い
4. 広範な材質に接着可能	4. 耐熱性が低い(80)
5. 異種材料の接着可能	5. 高ギャップ、充填接着に 不向きである
6. 硬化物の透明性良好	6. 耐水性が低い
7. 使用量が少ない	7. 皮膚に良く接着する

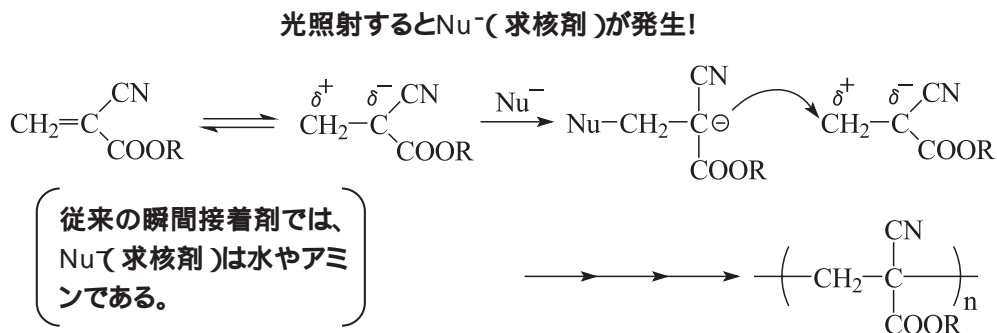


図-1, 光アニオン重合の簡単な反応機構

1 - 3 , 白化現象

白化現象とは、図 - 2 に示すように瞬間接着剤モノマーから蒸発した蒸気が空気中の水分と反応、白い粉となって被着材に付着して、曇ったような外観を与えてしまう現象である。そのため、レンズ周りなどの光学部品、装飾品用途には嫌われる。

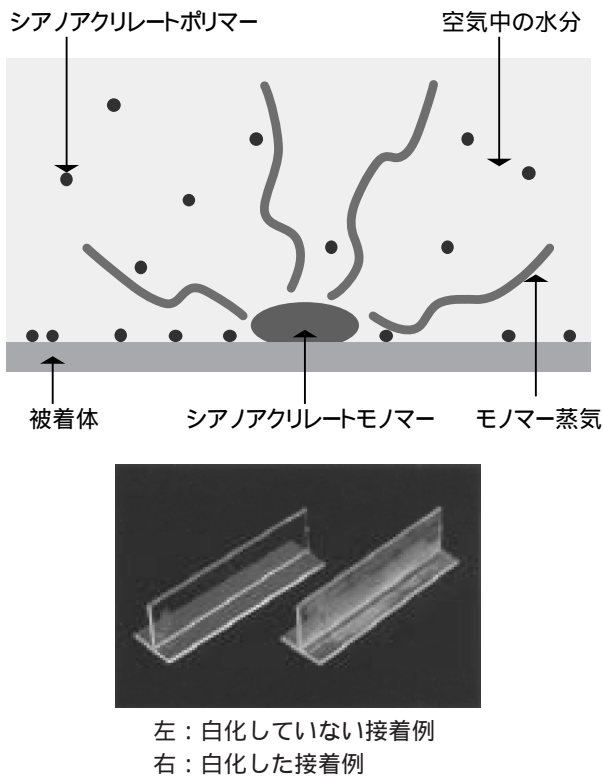


図 - 2, 白化現象の原理と接着例

このような白化現象を防止する方法として、以下の方法が考えられる。

硬化促進剤で強制的に硬化させる方法

この方法は、モノマー蒸気が蒸発する前に、固めてしまうため白化現象は起こらないが、接着剤部分の見た目が悪くなる。また、硬化が急速に起こるために内部応力が大きく、接着強さが低下する傾向にある。促進剤は有機溶剤系であるために作業環境面にも問題が残るが、極めて迅速な手法である(スリーボンド1796シリーズ)。

無臭・低白化タイプを使用する方法

2 - シアノアクリル酸エステルのエステル部分の種類によりモノマーの蒸気圧が異なり、エステル部分の構造が長くなればなるほど、蒸気圧は下がり、蒸発しづらくなる。蒸発しなければ、白化も起きないことになる。しかし、エステル部が大きくなるとセットタイムが遅くなり、接着強度が低下する傾向にある(スリーボンド1721C)。

塗布装置による精密塗布

白化は接着部からはみ出したモノマーから蒸気が蒸発するのが主原因であることから、塗布装置を使用し、塗布量をコントロールできれば、解決可能である。塗布の正確性、信頼性、スピードが向上し合理的であるが、根本的に白化を防止できる方法ではない(Coater S- 、SMF - 02B)。

光硬化性瞬間接着剤を使用する方法

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させることができるものである。はみ出し部分は光照射により硬化するため、外観も非常に綺麗で接着強度の低下を起こさずに白化を防止することができる。しかし、光源となる照射器等の初期投資が必要である(スリーボンド1770シリーズ)。

これらをまとめると表 - 2 のようになる。総合的にみれば、白化現象を防止するには光硬化性瞬間接着剤を使用するのがベストである。

次項より、光硬化性瞬間接着剤について、詳細を説明する。

表 - 2, 白化防止方法の特徴

	促進剤併用	低白化タイプ TB1721C	塗布装置 使用	光硬化性 瞬間接着剤
白化防止性	◎	△	△～○	◎
作業性	△	◎	◎	○
硬化速度	◎	△～○	○	◎
接着強さ	△～○	△	◎	◎
硬化物の外観	△～○	○	○	◎
コストパフォーマンス	○	○	△	△
環境安全性	△	◎	◎	○

2 , 光硬化性瞬間接着剤の特徴

2 - 1 , 硬化の仕組み

光硬化性瞬間接着剤は図 - 1 に示したように、紫外線・可視光を照射すると、内在する光開始剤が分解し、アニオン種【Nu(求核剤)】を発生させることで、アニオン重合が進行する。

従来、光硬化性樹脂としては、ラジカル重合系、カチオン重合系が代表的なものである。特にラジカル重合系はすでに永年の技術蓄積があり、様々な組み合わせにより、多品種の接着剤が開発されている。

その中で、瞬間接着剤のようなアニオン種を重合の開始剤とするアニオン系では、不安定さ・扱いづらさから、未だ基礎研究の段階にあり、現在まで数例の報告があるに過ぎない。2 - シアノアクリル酸エステルがベンゾイルフェロセンなどのメタロセン誘導体により光重合するという報告 (Kutal、山口ら: ジョージア大²⁾)があるものの、“粘度上昇がみられた、ゲル化した”というものであり、また、保存安定性について触れられていないなど接着剤として実用化するには不十分なものであった。

我々は研究の結果、上記のフェロセン誘導体の反応性がラジカル種発生剤により格段に活性化されることを発見し、ラジカル種発生剤を併用することにより、光硬化性が極めて良好で、且つ保存安定性に優れた光硬化性瞬間接着剤を開発するに至った。

光硬化性瞬間接着剤は図 - 3 に示すように、被着材同士を接着してはみ出した部分を照射により硬化させるものである。ベース自身は瞬間接着剤であるため、被着材と被着材で挟まれた部分は従来通り、湿気硬化により瞬時に硬化する。

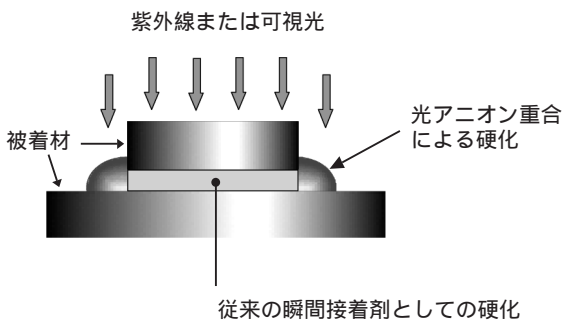


図 - 3 , 硬化の仕組み

2 - 2 , 光硬化性瞬間接着剤の特徴

光硬化性瞬間接着剤は光硬化と湿気硬化を併用した接着剤である。これにより、従来の瞬間接着剤では欠点とされていた白化性、表面硬化性、充填接着性が改善され、大幅に用途が拡大している。

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すると表 - 3 のようになる。

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
遮光性材料の接着	○	○	×
はみ出し部分の硬化	×	○	○
表面硬化性	×	○	△
白化現象	×	○	○
仮固定用治具	不要	不要	必要

遮光性材料の接着性良好

光透過性のある被着材は問題ないが、図 - 3 のように遮光性材料の接着の場合、一般的な光硬化性樹脂では光が当たらないため、硬化不良を起こしてしまう。それに対し、光硬化性瞬間接着剤の場合、被着材同士で挟まれた部分は湿気硬化するため瞬時に接着される。これにより、透明被着材の場合であっても光硬化性樹脂に比べ、光照射が不十分であるなどの理由から固まらないといった心配が少ない。

はみ出し部分、表面硬化性良好 白化防止

はみ出した部分や表面硬化性に対しても、従来の瞬間接着剤は被着材に挟まれた部分は瞬時に硬化するが、はみ出した部分、つまり液体として存在する場合は空気中の湿気と反応しながらゆっくりとしか硬化しない性質がある。これは安定剤である酸性物質と反応開始剤であるアルカリ性物質のバランスの問題であり、湿気の量に対し安定剤量が多いためである。このような状態ではモノマー蒸気が蒸発しやすく、白化現象を促進することとなる。しかし、光硬化性瞬間接着剤や光硬化性樹脂は、光照射さえすれば硬化するため、このような心配はない。

ただ、ラジカル重合により硬化する光硬化性樹脂については、酸素によって硬化阻害を受ける性質があるため、表面硬化性は良いとは言えない。

接着時の固定治具が不要

また、仮固定ということを考えると、光硬化性樹脂は光を当てるまで固定治具が必要であるが、光硬化性瞬間接着剤は殆どの場合、被着材を張り合わせた時点で固定されるため、固定治具が不要であるといった利

点がある。これは、製造ラインの省力化・スピードアップにつながり、非常に有効な特徴である。

2 - 3 , 光硬化性瞬間接着剤の性状及び特性次にスリーボンド1771E、1773E、1776Eについての性状及び特性を表 - 4 に示す。

表 - 4 , 光硬化性瞬間接着剤の性状及び特性

	項目	単位	TB1771E	TB1773E	TB1776E	
単量体	外 観	-	黄色透明液体			
	主 成 分	-	2 - シアノアクリル酸エステル			
	粘 度	mPa・s	2	150	1000	
重 合 体	線膨張率 (0 ~ 100)	$\times 10^{-6}/$	81 ~ 103	75 ~ 99	70 ~ 99	
	ガラス転移温度 Tg		124	123	117	
	標準硬化条件	紫外線硬化	kJ/m^2	10	10	10
		可視光硬化	kJ/m^2	0.4	0.2	0.2
	絶縁破壊電圧	kV/mm	27.0	26.0	25.8	
	体積抵抗率	$\cdot\text{m}$	5.4×10^{13}	5.9×10^{13}	5.4×10^{13}	
	表面抵抗率		1.2×10^{13}	5.9×10^{12}	1.2×10^{13}	
誘電率	1MHz	-	3.27	2.69	2.90	
		-	4.05	3.34	3.61	
	1kHz	-	0.0511	0.0529	0.0555	
		-	0.0522	0.0534	0.0548	

2 - 4 , 光硬化性瞬間接着剤のセットタイムと接着強度

光硬化性瞬間接着剤は従来の瞬間接着剤同様、様々な基材に対し良好な接着性を示す。接着性の例として表 - 5 に光硬化性瞬間接着剤のセットタイムと接着強度を示す。表中の引張せん断接着強さは25 ~ 50%の環境下において接着後、24時間養生してから引張試験を行った値である。金属など、それ自体の材料強度が接着剤よりも大きいもの以外、殆どの被着材は材料破壊（接着剤部分ではなく、その被着材自体が破壊される 強

固に接着されていることを意味する）であることが分かる。

また、表 - 5 には記載されていないが、一般的に接着が困難と言われる非極性または高結晶性樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、可塑剤が大量に配合されている軟質塩ビ、シリコンゴム、EPDMゴムなどもプライマー（スリーボンド 1797）を併用することで強固に接着することができる。

図 - 4 に湿気硬化時と光硬化時の硬化速度を示す。瞬間接着剤は従来、湿気硬化性の接着剤であることは、先に述べたが、被着材を張り合わせた時点で完全に硬化するものではなく、初期こそ強度の立ち上がりは速いが完全に硬化するまでには常温では12~24時間ほど要する。

しかし、光照射を行った場合、強度は瞬時に立ち上がり10秒程で最終強度に達する。故に、光照射するまでは湿気硬化で固定しておき、光照射によって完全に硬化するというのが最良の硬化方法である。

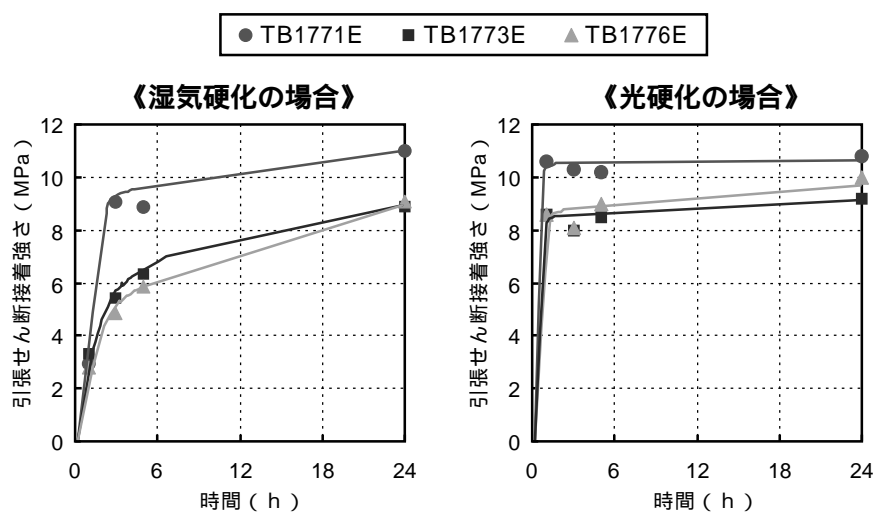
また、瞬間接着剤は一般的に反応性の“溶剤”としても働くため、アクリル、ポリカーボネート、ABSなど一部のプラスチック表面を溶解する性質がある。表 - 5をみると、アクリルとポリカーボネートのセットタイムが比較的遅いことがよく分かる。これは、接着面で瞬間接着剤とプラスチックが相溶しているためである。

このような場合においても、光硬化性瞬間接着剤は光照射により瞬時に硬化できるため、プラスチック表面の溶解を防ぐことができる。

表 - 5, 光硬化性瞬間接着剤のセットタイム及び接着強度

被着材	セットタイム(秒)			引張せん断接着強度(MPa)		
	TB1771E	TB1773E	TB1776E	TB1771E	TB1773E	TB1776E
ポリカーボネート	12	15	20	11.0()	8.9()	9.1()
ABS	2	3	7	7.4()	6.7()	7.0()
6-ナイロン	5	7	15	7.1()	7.1()	7.2()
PET	2	7	10	12.2()	12.9()	12.8()
アクリル	15	25	45	5.8()	8.4()	8.5()
NBR	2	2	2	0.5()	0.5()	0.5()
紙(更紙)	5	15	30	-()	-()	-()
鉄	3	5	10	15.1	15.9	16.8
ステンレス	3	7	15	11.9	11.3	12.4
アルミ	3	10	20	10.6	11.2	11.4
銅	3	7	20	11.5	13.5	11.5
真鍮	3	5	15	9.2	10.3	10.9

試験方法:3TS-220-04(セットタイム) ()は材料破壊を示す
3TS-301-11(引張せん断接着強度)(引張速度:10mm/min)



(注)光照射は4kW高圧水銀灯にて3.5(kJ/m²)の積算光量で行った。

また、湿気硬化は25~50%の環境において、遮光して行った。

図 - 4, 湿気硬化と光硬化の硬化速度比較(被着材:ポリカーボネート)

2 - 5 , 光硬化性瞬間接着剤の用途

光硬化性瞬間接着剤の応用分野は、従来の瞬間接着剤では用いられなかった電気・電子部品をはじめ精密部品など非常に多岐にわたってきている。また、各種被着材の面接着のみならず、シーリング、ポッティング、固定等に応用されている。更に一般的な光硬化性樹脂に比べ、より低照度で硬化する利点があり、つまり、より硬化スピードが速いため高速ラインにおける生産性向上に寄与できるものと考えられる。

以下に主要な用途例をあげる。

無白化性の要求される電気・電子・光学・一般部品。

光学レンズ周り支持体の固定・接着。

各種遮光性被着材の固定・接着。

IC取り付け部の補強。

プリンターヘッド、軸受けなどの嵌合部の接着。

ドラムモーターと主軸の嵌合部の接着。

装飾用材料の固定・接着。

注射針、シリンジの組立。

点字・点図の形成。

小型化・軽量化が進み、部品ひとつとっても非常に細かな構造となってきた。従来は光照射が十分なされていた部分でも、光照射が難しくなる場合が少なくない。そうした場合、硬化・接着の信頼性という点で、光・湿気併用の光硬化性瞬間接着剤が有効である。また、各種基板においても小型化に伴い、使用するハンダ量も減ってきている。しかし、固定強度を維持する必要があり、そこでハンダの補強として光硬化性瞬間接着剤が使用されている。

更に、プラスチックに各種メッキ加工した部品を接着する場合、従来の光硬化性樹脂や嫌気性樹脂などでは接着できない場合がある。その点、光硬化性瞬間接着剤は広範な材質に接着可能という利点があるために採用される例もある。

注射針、シリンジの組立といった人体に影響を与える可能性がある部品では、完全接着・硬化の信頼性が非常に重要である。また、光硬化性樹脂が点字・点図に用いられる例があるが、光硬化性樹脂は先に述べたように酸素阻害により表面硬化性が良好ではなく、完全硬化していない部分を手で触ると“カブレ”が生じる恐れがある。その点、光硬化性瞬間接着剤は酸素阻害を受けないため、より好ましい接着剤だと言える。

3 , おわりに

最近の国際的なグリーンテクノロジーの観点から、光硬化技術は有機溶剤の削減等の環境及びエネルギー面における有効性が再認識されている技術と言える。瞬間接着剤においても、光硬化性が付与されたことにより、瞬間接着剤の欠点が克服され、大いにその可能性が広がってきている。

今後、当社では耐衝撃・高剥離強度グレードの商品化を進めていく。これにより、更に欠点を克服していき、新たな用途、新たな市場を開拓していきたいと考えている。

<参考文献>

- 1) 三国 博之 : TECHNICAL NEWS, .46,p5-6(1996)
- 2) Y.Yamaguchi , B.J.Palmer , and C.Kutal : Macro-molecules,31(15),p5155(1998)

株式会社スリーボンド 研究所

開発部 工材開発課 本木 督和



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 0426(61)1333代