

瞬間接着剤の新商品紹介

はじめに

瞬間接着剤の開発の端緒は、1949年のアメリカ、グッドリッチ社であり、ついでイーストマン社によって実用化されました。この瞬間接着剤は新製品をテスト中の技術者のちょっとした発見がきっかけとなって誕生しました。当時、イーストマン社の技術者が新しく合成したシアノアクリレートの屈折率を測定しようとしたところ、屈折計のプリズムが接着して取れなくなってしまったそうです。これにより、シアノアクリレートの接着力が着目されるようになり、1959年に「イーストマン 910」として初めて発売されました。その後、世界各社でも実用化、改良され現在に至っています。

弊社でも1969年より製造しはじめ、「スリーボンド 1700 シリーズ」として様々な特徴を有する商品をラインナップしてきました。

瞬間接着剤はその名の通り、瞬時に、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す。これまでにその瞬間接着性と汎用性、手軽さによって家庭用・工業用と幅広い用途で活躍してきました。近年、地球温暖化・石油などの資源枯渇・作業環境の改善と言った問題がクローズアップされており、工場のラインなどでも加熱炉を設けない、できる限り消費エネルギーを減らした「より簡易的な」構成になってきています。この流れにより、一液無溶剤であり瞬時に強力な接着力を発揮する瞬間接着剤が見直されており国内外で年々需要が増えてきています。

本稿では「より簡易的な」作業性を実現するために、弊社で鋭意検討して開発した二つの商品について紹介致します。

目次	次
はじめに	1
1, 瞬間接着剤の長所・短所	2
2, 超速硬化型瞬間接着剤	
「ThreeBond 7700 Gold Label シリーズ」	2
2-1, ThreeBond 7700 Gold Label シリーズについて ..	2
2-2, ThreeBond 7700 Gold Label シリーズの特徴 ..	2
2-3, ThreeBond 7700 Gold Label シリーズの用途 ..	4
3, 高耐湿性瞬間接着剤 「ThreeBond 1757」 ..	5
3-1, ThreeBond 1757 について	5
3-2, ThreeBond 1757 の特徴	6
3-3, ThreeBond 1757 の用途	7
おわりに	8

1, 瞬間接着剤の長所・短所

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ます。そのため水（湿気）のような非常に弱い塩基でも容易に求核攻撃することができ、アニオン重合が進んでいきます。

このアニオン重合が極めて敏感であり、リニア状に迅速にポリマー化が進むため、速硬化性に優れているわけです。逆に、リニア状にしかポリマー鎖が展開しないため、耐熱性が弱いなどの欠点も有しています。

瞬間接着剤の特徴をまとめると表-1 のようになります。

表-1 瞬間接着剤の長所・短所

長所	短所
1. 常温で速硬化	1. 耐水、耐湿性が低い
2. 一液無溶剤	2. 白化現象がある
3. 高い接着力	3. 耐熱性が低い(80℃)
4. 広範な材質に接着可能	4. 耐衝撃性が低い
5. 異種材料の接着可能	5. 硬化物に柔軟性がない
6. 使用量が少ない	6. 高ギャップ、充填接着に不向きである

瞬間接着剤はその硬化の速さばかりが目立っていますが、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す。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ます。

一方、表-1 に挙げたような短所があることも事実であり、耐水・耐湿性に劣るために水回り用途には使用しづらく、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います。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・耐はく離性・耐冷熱サイクル性に劣っています。

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ます。例えば、白化現象については蒸気圧が低いシアノアクリレートエステル(ThreeBond1720D シリーズ)を用いた

り、光硬化性を付与した瞬間接着剤(ThreeBond 1770E シリーズ)を用いて紫外線・可視光によりはみ出し部を迅速に硬化させることで防ぐことができます。また、この光硬化性付与型瞬間接着剤を用いて湿気硬化と光硬化を併用することで高ギャップ、充填接着させることも可能です。耐衝撃性・耐はく離性・耐冷熱サイクル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改善されています。

2, 超速硬化型瞬間接着剤 「ThreeBond 7700 Gold Label シリーズ」

2-1, ThreeBond 7700 Gold Label シリーズについて

瞬間接着剤の接着速度が速いのは今や誰もが知っている、もしくはイメージできることですが、紙・木材などの染み込みやすい多孔質・酸性材質や EPDM、ポリアセタールなどの難接着材質では、お客様の期待する秒速での接着が難しい場合があります。また、環境問題・省エネルギー化がクローズアップされている今日、工場のラインでも高効率化が望まれています。ラインの高速化ができれば省エネルギー化が実現できます。常温・速硬化で一液であり作業性が簡便である瞬間接着剤は省エネルギー化に適役であり、その結果として環境保全にも貢献できる可能性があります。

このような中で弊社では、瞬間接着剤の原点に帰り「瞬時に接着する」ということに拘った商品開発を進め、より瞬時に接着させるためにモノマーレベルでの純度・品質向上に注力し、超速硬化型瞬間接着剤「ThreeBond 7700 Gold Label シリーズ」としてオールマイティーな接着剤へと成長させました。

2-2, ThreeBond 7700 Gold Label シリーズの特徴

ThreeBond 7700 シリーズ(以下、ThreeBond を TB と略します)の性状及び特性を表-2 に示します。

また、代表例として「TB7781」のセットタイムを図-1 に、各種被着材に対する接着力を表-3 に示します。

表-2 性状と特性

長所	単位	スタンダード	超速硬化			試験方法		
		TB7741	TB7781	TB7782	TB7784			
性状	外観	—	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	3TS-201-01	
	粘度	mPa・s	2	2	15	160	3TS-210-01	
	比重	—	1.05	1.05	1.05	1.06	3TS-213-02	
特性	線膨張係数 (0~100℃)	/℃	81~124	79~116	77~121	83~135	3TS-501-05	
	ガラス転移点 (DMA E')	℃	110	107	109	118	3TS-501-04	
	硬度	—	D80	D80	D82	D82	3TS-215-01	
	絶縁破壊電圧	kV/mm	30	30	27	26	3TS-406-01	
	体積抵抗率	Ω・m	1.5×10^{14}	1.6×10^{14}	1.8×10^{14}	1.5×10^{14}	3TS-401-01	
	表面抵抗率	Ω	1.2×10^{15}	6.2×10^{14}	1.0×10^{15}	1.8×10^{15}	3TS-402-01	
	誘電率	1MHz	—	3.51	3.93	3.85	6.08	3TS-405-01
		1kHz	—	3.05	3.42	3.33	5.29	
	誘電正率	1MHz	—	0.037	0.037	0.038	0.037	
1kHz		—	0.028	0.028	0.029	0.028		

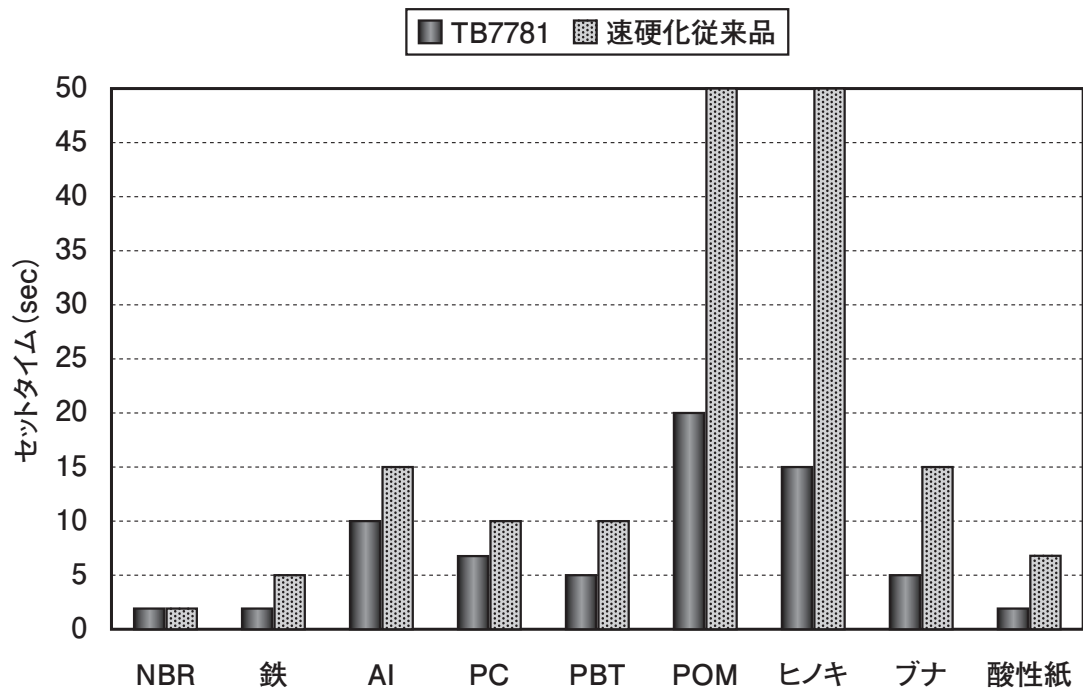


図-1 「TB7781」の各種被着材の対するセットタイム(3TS-220-04)

表-3 「TB7781」の各種被着材に対する接着力

各種被着材	引張せん断接着強さ(MPa)
鉄	14.0
アルミニウム	14.9
SUS	12.2
真鍮	9.0
銅	12.7
ニッケル	13.3
亜鉛クロメート	7.5
硬質塩化ビニル	3.0
PC (ポリカーボネート)	6.9*
フェノール	10.5*
6- ナイロン	8.1*
6,6- ナイロン	13.1*
ノリル	9.3*
ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂)	6.2*
ガラスエポキシ	19.2
PBT (ポリブチレンテレフタレート)	4.3
PET (ポリエチレンテレフタレート)	10.5*
PPO (ポリフェニレンオキサイド)	8.0
PPS (ポリフェニレンサルファイド)	1.9
HIPS (耐衝撃ポリスチレン)	4.4*
アクリル	7.6*
ポリアセタール	1.2
NR (天然ゴム)	0.4*
CR (クロロプレンゴム)	0.6*
NBR (ニトリルゴム)	0.8*
SBR (スチレン-ブタジエンゴム)	1.7*
EPDM (エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)	0.8*
酸性紙	—*
バルサ	1.8*
ラワン(単板)	8.8*
ヒノキ	11.2*

※は材料破壊を示します。

表-2 に示しました通り、現在、スタンダードタイプを1商品、超速硬化タイプを粘度違いで3商品上市しています。どの商品も不純物を最大限除去したことにより、迅速な硬化性及び良好な長期保存性を有しています。

図-1 に弊社速硬化従来品とのセットタイム比較を示します。TB7781 (超速硬化タイプ) はNBR などともセットタイムが速いものを除いて、殆どの被着材でセットタイムの短縮を達成できていることが分かります。特に難接着材である POM (ポリアセタール)、酸性・多孔質材料である紙、木材において大きな差が

生じています。これは、モノマー純度が高いため硬化阻害が少なく、短時間に高分子化できることに起因しています。多孔質であってもしみ込んでしまう前に硬化するため、木材などへも良好な接着性を示します。また、表-3 から分かるように、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)であり、本接着剤が広範な材料に対し十分な実用強度を有していることが分かります。

2-3, ThreeBond 7700 Gold Label シリーズの用途

TB7700 Gold Label シリーズは従来にない超速硬化性を有しているため、様々な生産ラインの高効率化に貢献できると考えられます。硬化速度が速いため、ライン速度を上げられるだけでなく、固定治具の削減・養生場所の削減が可能となります。

これらのことから、生産時の消費エネルギーの削減及びトータルのコストダウンの実現が期待できます。以下に主要な用途例を挙げます。

- ①迅速な接着が要求される一般部品。
- ②多孔質材質の接着用途。
- ③エポキシ樹脂やアクリル系接着剤など、硬化までに時間や固定治具が必要な接着剤を使用するときの仮固定。



写真-1 TB7700 シリーズ外観 (遮光機能を持たせつつ、残量が見える半透明容器)

3, 高耐湿性瞬間接着剤 「ThreeBond 1757」

3-1, ThreeBond 1757 について

表-1 において瞬間接着剤の短所として、耐水・耐湿性が低い特性があることを記述しましたが、現在まで耐水・耐湿性を高めるための手法はあまり報告されておらず、実際に高温高湿下及び浸水下で高い耐久性を示す瞬間接着剤は殆どないに等しい状態でした。また、瞬間接着剤は耐熱性が弱い(80℃まで)のも事実であり、なかなか耐久用途では使用しづらく、折角の瞬間接着性、簡易さを発揮できずにいました。しかし今回弊社では、特に耐水・耐湿性を高める手法について鋭意検討した結果、ある特定の反応性モノマーをブレンドすることにより、実際に高い信頼性を有する高耐湿性瞬間接着剤を開発するに至りました。詳細について次項にて紹介致します。

3-2, ThreeBond 1757 の特徴

TB1757 の性状と特性を表-4 に示します。TB1757 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しています。

また、図-2 及び図-3 に TB1757 の耐湿性を示します。図-2 はアルミ板を 25℃,50%RH にて接着し、同環境下にて 72 時間養生した後、80℃,95%RH の恒温恒湿槽で所定時間暴露し、室温に戻してから引張せん断接着強さを測定(試験片の引張速度 10mm/min)したものです。

図-3 はカチオン電着塗装した鉄と SEBS [スチレン(エチレン-ブチレン)-スチレンブロック共重合体]とを 25℃,50%RH にて接着し、同環境下にて 72 時間養生した後、80℃,95%RH の恒温恒湿槽で所定時間暴露し、室温に戻してから 90° 剥離接着強さを測定(試験片の引張速度 50mm/min)したものです。表中の(TB1757/T1797E) は接着前に SEBS 表面をプライマー (TB1797E : TB1750 シリーズ専用プライマー) 処理したときのものです。

表-4 TB1757 の性状と特性

項 目		単 位	TB1757	試験方法	
単 量 体	外 観	—	淡黄色透明液体	3TS-201-01	
	主 成 分	—	2-シアノアクリル酸エステル	—	
	粘 度	mPa・s	1200	3TS-210-01	
	セットタイム	NBR	sec	20	3TS-220-04
鉄		30			
重 合 体	引張せん断接着 強さ	鉄	MPa	19.2	3TS-301-11
		アルミニウム		16.0	
		ABS		8.1*	
		PC		5.1*	
		NBR		0.8*	
		EPDM		0.8*	
	線膨張率(0℃~100℃)	×10 ⁻⁶ /℃	90~140	3TS-501-05	
	ガラス転移温度 Tg	℃	122	3TS-501-04	
	絶縁破壊電圧	kV/mm	24.0	3TS-406-01	
	体積抵抗率	Ω・m	5.1×10 ¹³	3TS-401-01	
	表面抵抗率	Ω	1.5×10 ¹⁴	3TS-402-01	
	誘電率	1MHz	—	2.87	3TS-405-01
			—	3.37	
1kHz		—	0.029		
		—	0.047		

※は材料破壊を示します。また、表中の略語は表-3を参照してください。

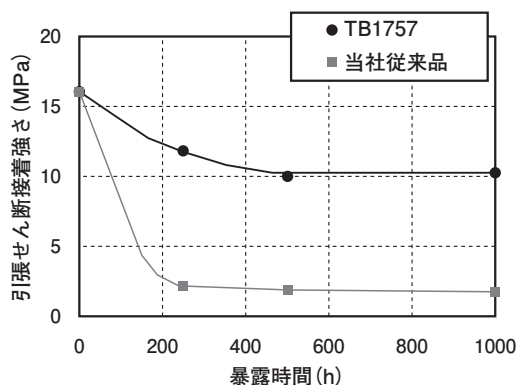


図-2 耐湿性 80°C,95%RH
(アルミニウムの場合)

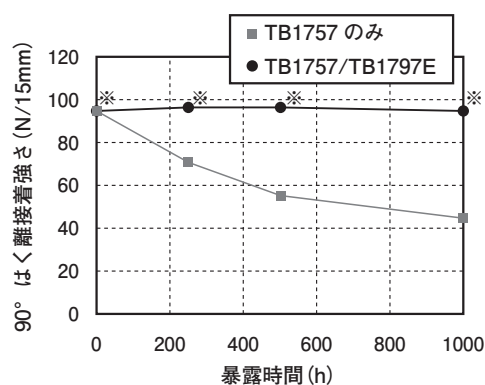


図-3 耐湿性 80°C,95%RH
(カチオン電着鉄/SEBSの場合)
表中の(※)は材料破壊を示します。

図-2 から一般的な瞬間接着剤 (当社従来品) では、200 時間までに急激な強度低下が生じ、接着力を殆ど失ってしまっていることが分かります。それに対し、TB1757 は若干の強度低下はあるものの、(80°C,95%RH)×1,000 時間後においても 10MPa 以上の強度を維持しており、十分な実用強度を示しています。

更に図-3 からカチオン電着鉄 /SEBS のような異種被着材同士の接着においても良好な耐湿熱性を有しています。特に SEBS のようなゴム・エラストマーには様々な添加剤が配合されており、高湿熱下ではブルーム、ブリードすることが知られています。このため接着界面が侵され接着強度が低下する傾向にあります。しかし、TB1757 はその劣化度合いが一般的な瞬間接着剤に比べ格段に少なく、更に TB1750 シリーズ専用プライマーである TB1797E を前処理として SEBS

表面に塗布、乾燥させた状態で接着させると 80°C, 95%RH 環境下においても強度低下なく、非常に良好な耐湿熱性を得ることができます。

つづいて、図-4 に TB1757 の耐水性を示します。これはアルミ板を 25°C,50%RH にて接着し、同環境下にて 72 時間養生した後、各温水中に所定時間浸し、試験片を取り出して室温にて 24 時間乾燥させてから引張せん断接着強さを測定 (試験片の引張速度 10mm/min) したものです。

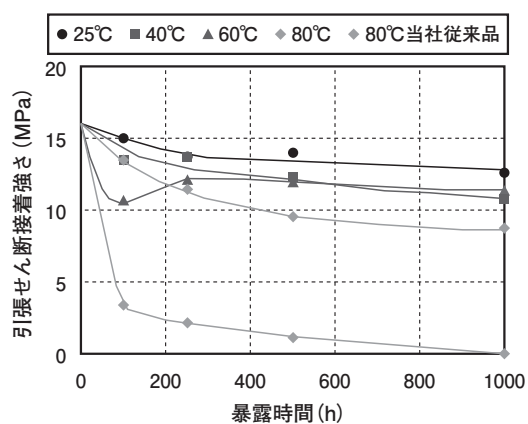


図-4 耐水性

図-4 から一般的な接着剤 (当社従来品) は 80°C 温水下では 100 時間後に殆ど接着力を失っているのに対し、TB1757 は 80°C 温水下 1000 時間後においても 8MPa 以上の強度を有しています。

図-2、3、4 の結果から、TB1757 は今までの瞬間接着剤では使用が困難であった水回り環境においても十分な耐性を有していることが分かります。

最後に TB1757 の耐熱性について示します。図-5 は鉄板を接着後、それぞれの温度下において引張せん断接着試験を行ったものです。また、図-6 には 120°C において所定時間エージング後に 120°C 温度下にて引張せん断接着強さを測定した結果を示します。更に図-7 は鉄板を接着後、-40°C×1 時間⇔120°C×1 時間のヒートサイクル下に所定サイクル暴露し、室温に戻してから引張せん断接着試験を行ったものです。

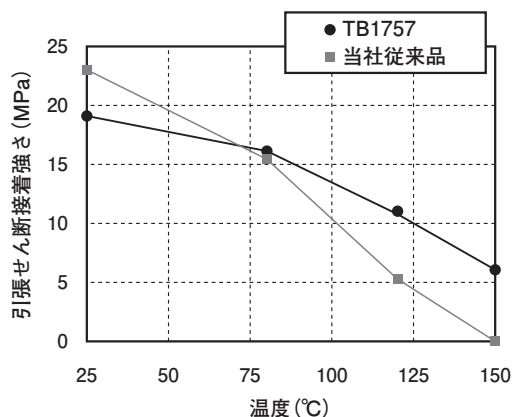


図-5 耐熱性(初期熱時強度)

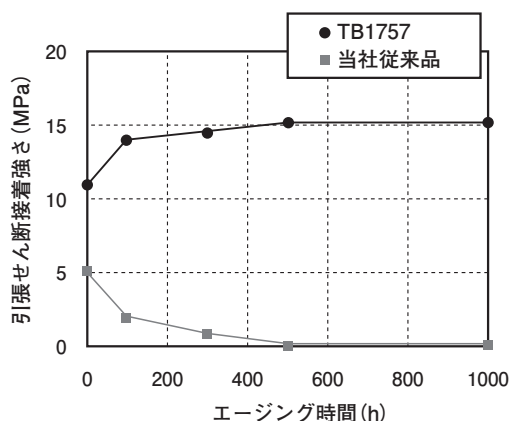


図-6 耐熱性(120°Cエージング後の120°C熱時強度)

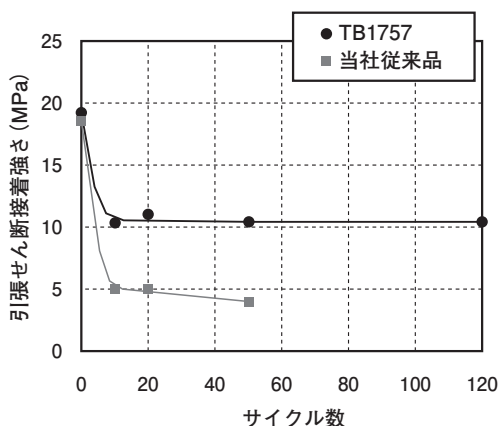


図-7 耐ヒートサイクル性

図-5 及び図-6 から TB1757 は高温環境下においても良好な接着性能を維持していることが分かります。特に、初期だけでなく 120°C×1,000 時間エージング後での熱時強度が低下せず安定な接着状態にあることは今までの瞬間接着剤にはあり得ない特筆すべき特長です。

また、図-7 に示したように、TB1757 は耐ヒートサイクル性も有しています。従来の瞬間接着剤は硬く脆いためヒートサイクル性に乏しかったですが、TB1757 は 100 サイクル後においても 10MPa 以上の接着強度を維持しており、急激な温度変化にも耐え得る耐久性を有しています。

以上のことから、TB1757 は表-1 に示したような瞬間接着剤の欠点とされる耐水・耐湿性、耐熱性及び耐ヒートサイクル性が大きく改善されていることが分かります。

3-3, ThreeBond 1757 の用途

TB1757 の応用分野は、従来の瞬間接着剤では用いることができなかった水回り用途をはじめ高い信頼性を要求される用途など非常に多岐にわたっています。また、耐久性だけでなく、瞬間接着剤としての速硬化性も併せ持っているため、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ています。これらのことから、加熱炉または照射機が必要にも関わらず信頼性の点からエポキシ樹脂やアクリル樹脂を使用していた用途へも常温湿気硬化で「簡易的な」瞬間接着剤を用いることが可能になり、生産ラインの大幅なスリム化が実現可能となります。

以下に考えられる用途例を挙げます。

- ①耐水・耐湿・耐熱性の要求される自動車・輸送機・電気・電子・一般部品の接着。
- ②自動車等の窓枠材(ウェザーストリップ)の接着。
- ③耐水・耐湿の要求されるゴムパッキン等のゴム、エラストマー部品の接着。
- ④モーターマグネット部品の接着。
- ⑤電装部品の接着。

おわりに

瞬間接着剤は実用化されてから半世紀以上が経過し、その間多くの企業により、多種多様な商品が上市されてきました。そして一液で速硬化・幅広い被着材に使用可能であるという特長を活かし、様々な場面・用途で活躍してきました。しかし、耐水性・耐熱性に劣るなどの欠点があるため、信頼性の要求される多くの用途で敬遠されてきたのも事実です。

弊社では瞬間接着剤の長所を活かすべく、速硬化の追求、高信頼性の実現を目指し邁進してきました。今回紹介しました二つの商品は生産ラインを「より簡易的な」構成にすることが可能であり、更なる高効率化に活躍できるものと考えています。その結果として、生産時の消費エネルギーを減らすことができ、トータルのコストダウン、環境保全に繋がっていくことを期待しています。

最後に、弊社では様々なお客様のご要望にお応えし、新たな用途、新たな市場を開拓していきたいと考えています。

株式会社スリーボンド 研究所

開発部 工材開発課 前田 康雄
高橋 秀樹
本木 督和

