

瞬間接着剤「アロンアルファ」開発の最前線

製品研究所第四研究グループ 佐藤三善

1 技術に支えられた世界の「アロンアルファ」

当社の代表製品であるシアノアクリレート系瞬間接着剤「アロンアルファ」は1963年に工業用として市場に送りだされてから34年という長寿命の製品である¹⁾。TVコマーシャルでおなじみの一般家庭用の製品「ボンドアロンアルファ」を発売してからも26年という長い年月が経過している。この接着剤の魔法のごとき瞬間接着性は今日もなお多くの人に驚きを与えているが、一般の家庭から諸産業に至るまで様々な場面で実に多くの人に使用されている。ちなみに、瞬間接着剤の国内生産量は1986年の620tから1238tとこの10年間でほぼ倍増という伸びである。一方、米国でも「Krazy Glue」という商標でまさにCrazyな接着剤として長年愛されてきた。いまや日本、米国を含む世界各地で当社製の瞬間接着剤が発売され、多くの人々に愛用されているのである。

当社は1994年に米国オハイオ州コロパスに工場を設立、さらに1996年にはアジアの生産拠点として中国珠海に工場を設立した。瞬間接着剤「アロンアルファ」を世界中のより多くの人々に使っていただきたいという願いからである。このような国際的な市場展開を支える研究開発の拠点が名古屋総合研究所の当研究グループである。当研究グループでは世界中の人々に高品質で使いやすい瞬間接着剤や新しい機能を持ち新しい使い方ができる瞬間接着剤を提供することを目指して日々新しい技術と製品の開発に努めている²⁾。

当研究グループから世界に送り出された新しい瞬間接着剤の製品は枚挙にいとまが無いが、特に代表的なものを挙げれば耐衝撃性・耐熱性タイプ、木工用タイプ、ポリオレフィン樹脂用のプライマー、ゼリー状タイプなどがある。本稿では瞬間接着剤「アロンアルファ」開発の最前線として当研究グループにおける最近の研究開発成果を紹介し、世界の「アロンアルファ」を生み出す研究開発拠点としての役割と今後の展望を概説する。

2 不可能を可能にするあくなき挑戦

先述したかつての代表的な開発製品は瞬間接着剤が抱える問題点の克服に取り組んだ成果である。最近の主な研究開発には指難接着性タイプ、柔軟性タイプ、超速硬化タイプなどがあるが、これらもまた瞬間接着剤の問題点を克服し、長年の課題を解決すべく取り組んだものである。「アロンアルファ」を世に送り出してから34年とはいえ、いまだに要求は尽きることがないのである。

ここで、瞬間接着剤の一般的な長短所と当研究グループの歴史的な研究開発との関係について簡単に説明しておく。なお、瞬間接着剤は以下のような配合により品質や機能が調整されているが³⁾、研究開発においては主に各種添加剤の配合技術がキーポイントとなっている。

《配合成分》

- (1) 2-シアノアクリル酸エステル
- (2) アニオン重合禁止剤
- (3) ラジカル重合禁止剤
- (4) 増粘剤
- (5) 可塑剤
- (6) その他の改質添加剤

表1 瞬間接着剤の一般的な長短所

長 所	短 所
1. 瞬間接着・高速度産接着 2. 常温硬化 3. 一液無触媒硬化 4. 各種材料・異種材料の接着が可能 5. 低粘度で浸透接着が可能 6. 無色透明で仕上がりが良好 7. 使用量が少なくよい	1. 耐衝撃性が低い 2. 耐熱性が低い 3. 柔軟性が無い 4. 木材、非極性樹脂等の接着が困難 5. 充填接着には不向き 6. 臭気があり接着周辺部が白化する 7. 保管に注意を要する 8. 皮膚をよく接着する

《製品》

耐衝撃性・耐熱性タイプ

瞬間接着剤が硬化収縮して応力緩和性に乏しい硬い樹脂になるために発生する耐衝撃性、耐熱性の欠如という基本的な短所を克服するために開発された製品である。これは特定の酸あるいは酸無水物が金属の界面接着力を高め耐衝撃性、耐熱性を高めることを見いだしてなされたものである。これらの添加剤のごく僅かな量の配合により、瞬間接着性という特性を損なうことなく耐衝撃性、耐熱性に優れたものが得られるのであり、エラストマーによる変性技術と共に準構造用タイプ⁴⁾の重要な要素技術となっている。

木工用タイプ

瞬間接着剤は多くの材料を接着できるという長所を有するが、木材に関しては表面が酸性でかつ多孔質であるがために一液では接着することが難しいという問題点を有している。木工用タイプはこの問題点をポリエーテル化合物などの潜在性硬化促進剤の配合により解決して得られたものである。

この発見は木材のみならず、すべての材料でその瞬間接着性を大幅に向上させるに至り、瞬間接着剤の利便性を一気に拡大した革新的な技術であった⁵⁾。

ポリオレフィン樹脂用プライマー

非極性で表面水分が少なく、また、2-シアノアクリル酸エステルとの親和性が低いポリオレフィン樹脂を瞬間接着剤で接着できるようにしたものであり、木工用と同様に長所の陰の問題点を克服したものである。特定の有機金属錯体を含むプライマーでポリオレフィン樹脂を表面処理することにより、硬化促進とともにカップリング機能が働き、材料破壊するほどに接着力が向上するのである⁶⁾。

ゼリー状タイプ

通常の瞬間接着剤は低粘度であるがゆえに塗れ性、浸透性に優れるが、充填接着用としては不向きであった。これを改良するものとして特定の疎水性シリカが見いだされ、この配合により安定性のよいゼリー状タイプ⁴⁾が得られ充填接着も可能になった。ゼリー状タイプの出現により瞬間接着剤の使い方が大きく変わり、のりと同じ感覚で気楽に使う人が増えたものと思われる。

瞬間接着剤「アロンアルファ」の開発はこのようにその短所を克服し、長所をさらに拡大することを目指して取り組まれてきた。これらはいずれも従来の常識からは困難とみられていた技術を完成したものであり、極めて先進的な開発であった。先に挙げた最近の研究開発もまた同様である。以下にこれらの研究開発、不可能を可能にするあくなき挑戦について解説する。

3 指難接着性タイプ

瞬間接着剤の最大の長所はその瞬間接着性にあるが、その反面、接着に失敗し誤って指を接着してしまうという危険性がある。そのため、瞬間接着剤は怖くて使いたくないという人も多かった。このような問題点を克服する方法として容器の改良やがし液の開発も行われているが、当研究グループでは接着剤そのものの改良でこの問題点を克服できないか、指などの皮膚は接着しにくいのが他のものはよく接着するようにできないかという矛盾に満ちた課題に取り組むことにした。

当研究グループでは皮膚の三大特性、すなわち、pH、皮脂量、水分量に着目しながら接着剤組成の探索を進めた。その結果、特定のエステルを配合することにより上記の課題を達成することができたのである。表2には指難接着性タイプと従来品の接着試験結果を示した。

表2 指難接着性タイプと従来品の接着試験結果

接着剤	指のセットタイム (秒)				セットタイム (秒)	
	A男	B男	C男	D女	硬質塩ビ	パルサ
指難接着性タイプ	>60	>60	>60	>60	3	7
従来品 (汎用タイプ)	<1	<1	<1	<1	10	>60
従来品 (木工用タイプ)	<1	<1	<1	<1	3	7

特定の化合物の配合による指難接着性の発現機構は判明していないが、皮脂と配合したエステルとの親和性が関係しているものと考えている。

この技術を応用した世界初の指難接着性瞬間接着剤である「ボンドアロンアルファハンディライト」及び米国の「Skin Guardシリーズ」は共に好評を得ている。特にハンディライトは一滴ボタン付きの新容器を採用し、中身とともに安全性の向上を図った製品であり、その使い勝手に対する評価が高い。今後、一般家庭で用いられる瞬間接着剤の大部分が指難接着性タイプに置き換わることも夢ではないと思われる。



4 柔軟性タイプ

瞬間接着剤が硬化後に柔らかかったら、という要求は多くの場面で望まれていた。当研究グループは古くからこの課題に取り組んできたが、柔軟性と瞬間接着性や接着強さ、接着耐久性など接着性との両立が困難であった。

当研究グループは最近、ようやくこの困難な課題に対する答え、すなわち、2-シアノアクリル酸エステルに特定の反応性可塑剤を配合したものが柔軟性と接着性とを両立できる瞬間接着剤となることを見いだした。表3に新しい柔軟化技術と従来技術との比較を示した。従来技術ではゴムの接着において耐湿熱性が著しく低下してしまうが、反応性可塑剤により柔軟性を付与した場合は高い耐湿熱性が得られている。

表3 新しい柔軟性タイプと従来品の接着試験結果

接着剤	硬度 シヨアD	クロロレン引張りせん断接着強さ (N/mm ²)	
		初期	70 95%RH x 72hr
柔軟性タイプ	16	材料破壊 (0.8)	0.5
柔軟性タイプ	35	材料破壊 (0.8)	0.6
従来の柔軟性タイプ	34	0.4	剥離
従来品 (汎用タイプ)	88	材料破壊 (0.8)	0.3

特定の反応性可塑剤を配合した場合に接着強さが維持され、接着耐久性が向上するのは、反応性可塑剤と2-シアノアクリル酸エステル重合体との凝集力、反応性可塑剤の部分架橋による効果と推定している。

この技術の応用により開発した「#900Pシリーズ」⁷⁾は柔軟性を有するという特徴から特にゴム材料が多く使用される自動車分野や電気部品分野で高い評価を得ている。また、柔軟性タイプの用途としてつり具用に着目し、1997年1月に「アロンアルフソフト瞬間」を発売した。柔軟性により応力集中が避けられるため、仕掛けの補強効果が高いという特徴がある。

5 超速硬化タイプ

瞬間接着剤の長所の第一は瞬間接着性であるが、その長所にさらに磨きをかけたのが超速硬化タイプである。瞬間接着剤とはいえ苦手な材料は多くある。その一つとして木材があり、その問題点を克服するために木工用タイプが開発されたことは先述した。しかし、この技術をもってしても多孔質材料や非極性樹脂などの一部の樹脂では依然として瞬間接着性に乏しかった。当研究グループは2-シアノアクリル酸エステルをより高純度化することにより瞬間接着性が著しく向上することを確認した。高純度化されたモノマーを用いて配合された超速硬化タイプでは表4に示したように木材、紙などの多孔質材料、軟質塩ビやポリアセタール、EPDMなど瞬間接着性に欠ける材料での接着速度が大幅に向上した。図1は瞬間接着力測定機を使用して短時間での立ち上がり接着強さを測定した例である⁸⁾。また、接着速度が向上するだけでなく、材料によっては接着強さの向上も確認された。接着時に生成する2-シアノ

表4 超速硬化タイプと従来品の接着試験結果

接着試験項目		超速硬化 (#221Z)	従来品
セット タイム (秒)	軟質塩ビ	10	60
	ポリアセタール	5	15
	木材(カバ)	5	20
	酸性紙	5	15
	硬質塩ビ	10	30
	(カリアス80μm)		
接着強さ (N/mm ²)	軟質塩ビ	材料破壊(0.9)	0.5
	ポリアセタール	2.5	2.0

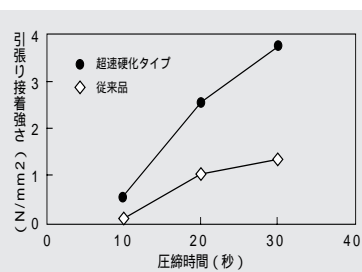


図1 ポリアセタールの立ち上がり接着強さ

クリル酸エステル重合体の分子量が高くなることが確認されており、これにより接着強さが向上するものと推定される。高純度化によりアニオン重合を阻害する酸性不純物などが低減され、高分子量の重合体が生成するのである。また、超速硬化タイプはこのような高い硬化性を有するため、クリアランスが大きな部分での接着にも有用である。

超速硬化タイプの「Zシリーズ」は自動車分野など高速の瞬間接着が要求されている分野、瞬間接着剤の適用が困難であった紙加工分野などでの評価が高い。今後、このような優れた瞬間接着性を有する超速硬化タイプを一般家庭用に広げていきたいと考えている。

6 新規モノマーによる技術革新への期待

瞬間接着剤の短所を克服するとともに新しい用途を提案し、新たな市場を創出していくためには配合技術だけでは限界があり、新規モノマーに期待されるところが大きい。当研究グループでは無臭無白化や耐熱性などの新しい機能を求めて新規モノマーの探索を続けてきている。新規モノマーの探索としては実験的に合成し評価するのが基本ではあるが、分子軌道法を利用した分子設計も効果的である。分子軌道法による種々の2-シアノアクリル酸アルキルのアニオン重合性の解析はその一端である⁹⁾。また、分子軌道法により実際に分子設計された新規モノマーとしては環状のメチレンマロン酸エステルである5-メチレン-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン誘導体(図2)がある。

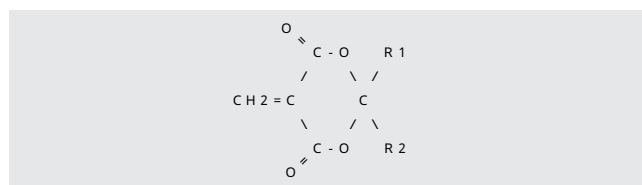


図2 環状のメチレンマロン酸エステル

これは非環状のメチレンマロン酸エステルとは異なり2-シアノアクリル酸エステルと同等以上のアニオン重合性を有することが推定されており、新しい瞬間接着剤原料として興味深い。実用化には至っていないが、このような分子設計の試みにより、全く新しい機能を有する瞬間接着剤が開発される日もそう遠くではないと思われる。

一方、2-シアノアクリル酸エステルの新規モノマーとしてはやはり架橋性のある多官能性モノマーの開発が興味深い。当研究グループでは3位がビニル基で置換された2-シアノ-3-ビニルアクリル酸エステルも含めて、多官能性モノマーの合成と応用に挑戦している。図3にこれまでに検討した主な多官能性モノマーを示した。表5の接着試験結果のように多官能性モノマーの適用により耐熱性や耐湿熱性など接着耐久性が著しく改善される。

引用文献

- 1)大橋九万雄,伊藤博夫,米沢正次,工業材料,3(1963) .
- 2)佐藤三善,CMをにぎわしたヒット商品,p.2,化学同人(1996) .
- 3)接着ハンドブック第3版,p.501,日本接着学会編,日刊工業新聞社(1996) .
- 4)平岩明彦,佐藤三善,接着の技術,8,44(1989) .
- 5)木村馨,接着,21,430(1977) .
- 6)木村馨,伊藤健治,工業材料,34(3),74(1986) .
- 7)安藤裕史,高橋伸,接着の技術,14(4),44(1995) .
- 8)大橋吉春,第34回日本接着学会年次大会講演要旨集,207(1996) .
- 9)柿下直仁,高橋伸,第32回日本接着学会年次大会講演要旨集,9(1994) .

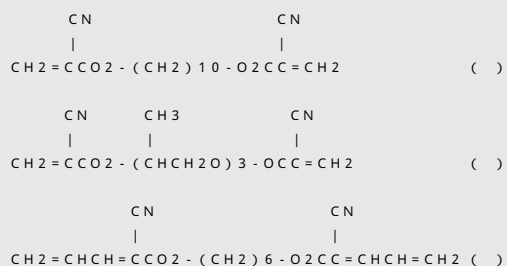


図3 合成した主な多官能性モノマー

表5 多官能性モノマー配合品の接着性能

接着剤	鉄引張り接着強さ (N/mm ²)		クロロレン引張りせん断接着強さ (N/mm ²)	
	初期	120 加熱下	初期	70 95%RH x 72h
多官能性モノマー配合品 (を5%配合)	3.0	1.4	材料破壊 (0.8)	材料破壊 (0.8)
従来品(汎用タイプ)	3.0	1.2	材料破壊 (0.8)	0.3

また、多官能性モノマーを合成する技術はこれまで縮合・解重合法では合成し得なかった特殊モノマーの合成技術にも通じる。このように、新規モノマーの開発は瞬間接着剤の技術革新にとって非常に重要な役割を果たすであろう。

7 より多くの人々に愛される「アロンアルファ」に

瞬間接着剤「アロンアルファ」の愛用者を世界中に広げるため、当研究グループでは今日もなお、不可能を可能にするチャレンジ精神で新しい技術と製品の開発に努めている。超速硬化タイプの開発は瞬間接着性という基本的な長所をさらに伸ばしたものであるが、これをさらに追求していけば接着という界面機能から充填接着や嵌合接着、ポッティングといったバルク機能が要求されるものとなっていくであろう。そのためには瞬間接着性という硬化機能を十分に解析し、デザインすることが重要である。また、バルク機能においては今まで以上に耐衝撃性、柔軟性や無臭無白化といった特徴が要求される。新規モノマーの分子設計、合成技術とともにそれを生かす配合技術の真価が問われることとなるであろう。今後、このような新しい技術の研究を進め、世界中のより多くの人々に愛される「アロンアルファ」を開発していきたいと考えている。