

一般用超速硬化型瞬間接着剤「ハイスピードEX」

高機能材料研究所 第三研究グループ 大橋 吉春

1 はじめに

接着剤工業会による接着剤統計によれば、1999年のシアノアクリレート系瞬間接着剤国内生産量は約1200tであり、その内およそ3割が一般家庭用として消費されている。このことから、一般家庭用は瞬間接着剤の重要なマーケットであり、当社にとって重要な製品と位置づけられる。

当社は1971年に一般用瞬間接着剤「ボンドアロンアルファ」を上市して以来、用途の拡大と使い易さを追求し、現在13種類の製品を市販している。最近では瞬間接着剤の一つの欠点である指に対する接着性を弱めた内容液と、開封時に針が不要で使い易いワンプッシュ型容器を組み合わせた「ハンディライト」や、児童や女性の手フィットし手軽に使用することができるペン型容器の「プチペン」を新発売し、競合他社にはない差別化された製品で新しい市場の創造に努めている。今般は瞬間接着剤の最大の特徴である瞬間接着性について検討し、瞬間接着性をさらに速めた超速硬化型瞬間接着剤を開発したので紹介する。当該新製品は従来品で接着速度が遅かった木材、厚紙、EPDMおよび軟質PVC、ポリアセタールなどの難接着プラスチックの接着も瞬間に行うことができる特長がある。

尚、当該新製品は1999年7月に東京で行われたISOT（国際文具製品事務機器展）に、「ハイスピードEX」として発表した。

2 超速硬化技術

瞬間接着剤の主成分である2-シアノアクリル酸エステルは、シアノ基とカルボニル基を有する強い親電子モノマーであり、被着材表面に付着するわずかな水やアミンなどの弱塩基でアニオン重合が開始して硬化する¹⁾。(図1)この特異な重合メカニズムは2-シアノアクリル酸エステルの純度が接着速度に大きく影響することを意味しており、酸性の多孔質材料に対する超速硬化技術を開発する上で重要なポイントとなる。

一方、超速硬化の要素技術としては硬化促進剤やアニオン

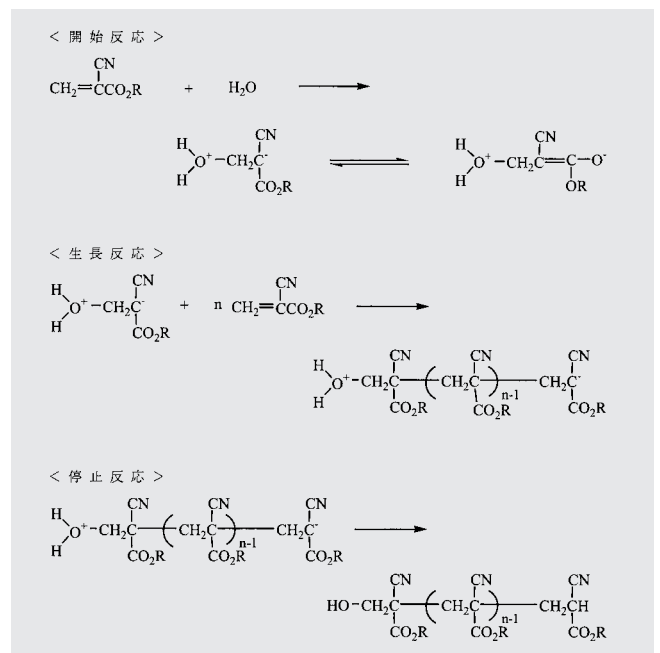


図1 2-シアノアクリル酸エステルの重合メカニズム

重合防止剤が挙げられる。特許上で記載されている硬化促進剤としてはクラウンエーテル類²⁾およびその類縁体³⁾やポリアルキレングリコール⁴⁾およびその誘導体⁵⁾などがあり、またアニオン重合防止剤としては二酸化硫黄⁶⁾、スルホン酸⁷⁾、三フッ化ホウ素およびその錯体⁸⁾などがある。これらの周辺技術を含めて種々検討を行ったところ、超速硬化の性能に最も大きく影響するのは硬化促進剤やアニオン重合防止剤の種類ではなく、2-シアノアクリル酸エステルの純度であることが判明した。通常、2-シアノアクリル酸エステルの純度は99%以上であり問題にならないレベルであるが、木材や厚紙のような酸性で多孔質な被着材を速く接着するためには2-シアノアクリル酸エステル中の不純物濃度を制御する必要があるとの結論に達した。



写真1 ボンドアロンアルファ「ハイスピードEX」

3 2-シアノアクリル酸エステル中の酸性不純物

3.1 酸性不純物の定量

2-シアノアクリル酸エステル中の不純物を低減することにより、被着材を問わず接着強度が高くなることや瞬間接着剤の保存安定性が向上することが知られている。しかしながら、ある程度以上に高純度化することは製造面から困難であり、また所望の速硬化性および接着強度が得られる以上に高純度化することは製造コストの面で不利である。このため、2-シアノアクリル酸エステル中の不純物の内、速硬化性や接着強度に重大な影響を及ぼす成分の量を定量的に測定して数値化し、この数値をもって品質の管理を行うことが好ましい。そこでまず、アニオン重合に悪影響を及ぼす酸性不純物に着目し、これを定量化する方法を検討した。しかしながら、2-シアノアクリル酸エステルは前記したように、微量の水分や塩基性物質の存在により、容易にアニオン重合して急速に硬化するという性質を有するため、2-シアノアクリル酸エステル中の酸分定量は困難で、簡便に測定する方法はなかった。

例えば、2-シアノアクリル酸エステル中の酸分測定方法としては、段階的に弱塩基を添加し、弱塩基の添加された接着剤の重合時間を測定することにより、接着剤中に存在する酸分を間接的に推量することが提案されているが⁹⁾、非常に煩雑な方法であった。また、我々はガスクロマトグラフィーにより酸分を定量するようなことも試みたが、熱に不安定なため注入口の温度で酸分が分解してしまうという問題があり、正確な測定は不可能であった。さらに、液体クロマトグラフィーによる測定では、酸分の含有量がいずれも極微量であり、感度不足のため精度よく測定することはできなかった。そこで種々検討を重ねた結果、アニオン重合に対し不活性な有機溶剤と水を2-シアノアクリル酸エステルに添加してなる混合液を強塩基水溶液によって中和滴定することにより、2-シアノアクリル酸エステル中の酸分を簡便にかつ精度よく定量することができることを見出した¹⁰⁾。

図2は酸分と酸性紙セットタイムの関係を示しており、酸分が低い、すなわち酸性不純物が少ないほど酸性の多孔質材料に対する接着速度は速くなっていることが分かる¹¹⁾。

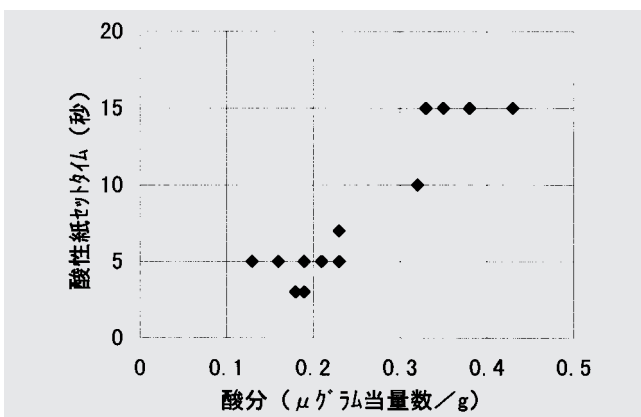


図2 酸分と酸性紙セットタイムの関係

3.2 酸性不純物の種類

一般的な2-シアノアクリル酸エステルの製造工程は図3に示す通りであり、2-シアノアクリル酸エステル中の酸性不純物としては原料由来のシアノ酢酸、解重合工程で発生する酸性オリゴマー、2-シアノアクリル酸エステルの加水分解生成物などが考えられる。また、解重合触媒や蒸留安定剤由来の酸性不純物やアニオン重合防止剤として添加する酸性化合物も不純物となる。超速硬化の技術を確立するためには、これら不純物の総量を減らす必要がある。

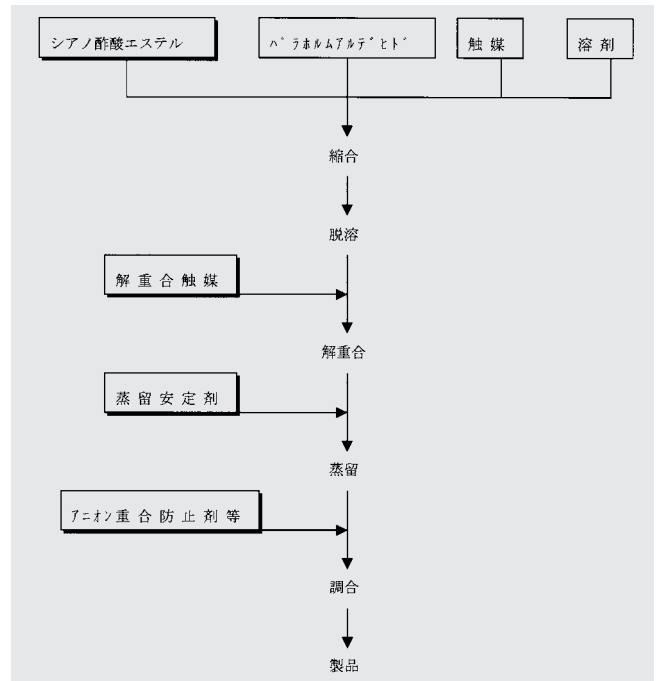


図3 2-シアノアクリル酸エステルの製造工程

当社分析研究室にも協力を要請し、減らすべき酸性不純物について種々検討した結果、解重合工程で発生する酸性不純物を減らすことで超速硬化の性能が得られることを突き止めた。当該酸性不純物は誘導体化することによりガスクロマトグラフィーで精度よく定量することができ、また当該酸性不純物が効率的に除去できるように製造条件を改良すれば、超速硬化型瞬間接着剤のベース液となる2-シアノアクリル酸エステルを得られることも分かった。

以上の結果を踏まえて、一般用製品としての粘度や保存安定性を確保するための最適組成を検討し、一般用超速硬化型瞬間接着剤組成物を完成した。

4 接着性能

一般用超速硬化型瞬間接着剤「ハイスピードEX」の接着性能を表1に示した。目標としていた酸性の多孔質材料である木材や厚紙だけでなく、金属、硬質プラスチックおよび合成ゴムなど幅広い被着材に対する接着性が向上していることが分かる。接着強さ発現性の比較を詳細に行ったところ、明ら

かに超速硬化型の立ち上がりが速いことが分かった。(図4)

さらに、超速硬化型は硬化速度だけでなく、接着強度も向上することが分かった。そこで、高結晶材料であるポリアセタールを接着して硬化物を作製し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより重量平均分子量を測定したところ、超速硬化型は従来品に比べ2倍以上の高分子量体となっていることが分かった。これは、2-シアノアクリル酸エステル中の酸性不純物を除去したことにより、アニオン重合の阻害が少なくなっていることを示唆している。

表1 「ハイスピードEX」の接着性能

製品名	被着体	ハイスピードEX	一般用	木工用
セットタイム (秒)	鉄	5	45	15
	ステンレス	5	45	15
	硬質PVC	3	5	5
	軟質PVC	10	>60	30
	アクリル	5	15	10
	ポリアセタール	3	15	10
	PBT	3	30	10
	FRP	30	>60	60
	スポンジゴム	5	20	10
	バルサ	3	>60	10
	ブナ	10	>60	45
	コルク	15	>60	45
	ダンボール	30	>60	60
台紙	45	>60	45	
引張りせん断	ポリアセタール	1.5	—	0.7
接着強さ (N/mm ²)	PBT	1.5	—	1.5
	ブナ	10	—	5.0

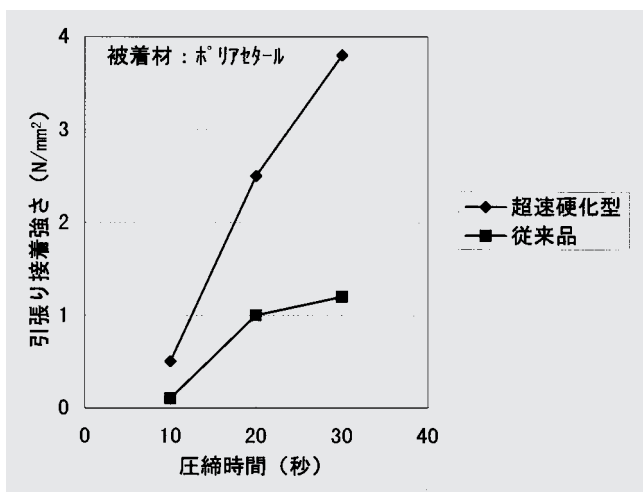


図4 接着強さ発現性の比較

5 容器

「ボンドアロンアルファ」の容器は、おなじみの黄色の円筒形ロケット外容器に、付属の針で開封する内容容器を入れた二重容器がメインである。この容器は保存安定性に優れるものの、針を刺して開封しなければならないことや、内容容器はスタンドがないと立たないなどの欠点があった。そこで使用者

の使い勝手を向上させるために、開封時に針が不要で自立型のワンブッシュ容器¹²⁾を1996年に「ハンディライト」として上市した。今回の「ハイスピードEX」容器は、この「ハンディライト」容器を改良し、初めて開封する際にキャップを一度締め込む必要がなくなり、使い易さはさらに向上したものとなっている。

6 まとめ

当社における一般用瞬間接着剤の開発の歴史は、用途の拡大と使い易さの追求にある。今般の新製品「ハイスピードEX」は、超速硬化内容液によって広範囲の被着材をより速く接着できることで用途が広がり、またワンブッシュ型容器によって使い易さは格段に向上している。図5に一般用製品における「ハイスピードEX」の位置付けを定性的に示した。今後もより多くの人に使用される製品を目指して、開発を進めていきたいと考えている。

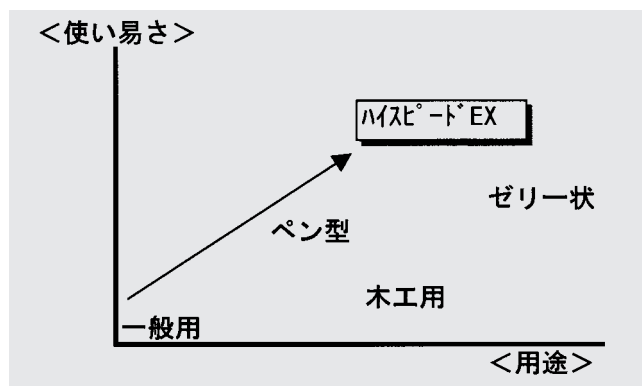


図5 「ハイスピードEX」の位置付け

引用文献

- 1)奥田平偏、西英次郎,“瞬間接着”,高分子刊行会(1970) p.21.
- 2)特許第1013696号.
- 3)特許第1421988号.
- 4)特許第1315151号.
- 5)特開昭63-128088.
- 6)USP2765332.
- 7)特開昭49-94631.
- 8)USP2912454.
- 9)B.D.Cooke,K.W.Allen,INT.J.ADHESION AND ADHESIVES,13,No.2,73(1993).
- 10)特開平10-160723.
- 11)特開平10-140091.
- 12)特許第2964390号.