

# 新工業用アロンアルファ 「EXTRAシリーズ」

機能製品研究所 接着剤グループ 加納 宗明

## 1 はじめに

当社は1963年に工業用「アロンアルファ」を上市し、既に40年余り経過している。この間にも硬化促進剤・安定剤の改良、またシアノアクリレートに含まれている酸性不純物を低減することによる接着速度の向上などにより「アロンアルファ」はより高性能に進化してきた<sup>1)</sup>。

しかし、用途も広範にわたっており、顧客からは以下の性能を向上させることを望まれている。

接着耐熱性

難接着材(FRP、EPDMなど)への接着性

皮革への接着性

高クリアランス接着性(隙間が多い部分の接着性)

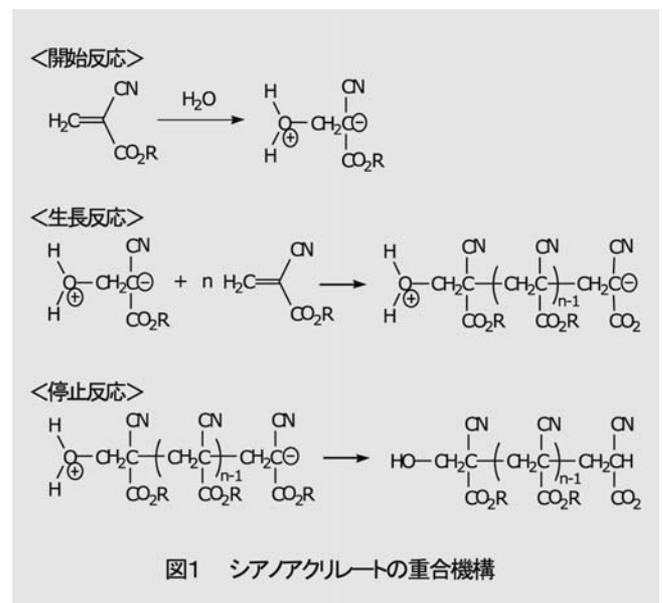
硬化物無白濁

これまで、これらの性能を個別に改良したグレードはあるが、今回はシアノアクリレートの合成及び配合を根本から見直すことによりこれら全ての性能を向上させた「総合力の高い」原液を開発した。そしてその技術をもとにして製品化させたのが、新工業用アロンアルファ「EXTRAシリーズ」である(写真1)。ここでは開発経過とともにその性能を紹介する。



## 2 アロンアルファの接着発現機構

「アロンアルファ」の主成分は2-シアノアクリレートである。これはメチレン炭素に隣接してシアノ基、カルボニル基と強い電子吸引基を2つ持つことからメチレン炭素が+性を帯び、アニオンに対して非常に強い活性を持つ。従って被着体表面の微量な水分等の弱塩基が開始剤としてはたらき、急速なアニオン重合を起す<sup>2)</sup>(図1)。



また、2-シアノアクリレートは低粘度の液体であり、被着体表面の空隙に浸透して完全に濡らすのに好適な物性を持つ。硬化したポリマーと被着体とは水素結合、ファンデルワースル力および投錨(アンカー)効果などによって化学的・機械的結合を形成し強固な接着力を生み出す。

瞬間接着剤には通常2-シアノアクリレートに二酸化イオウや三フッ化ホウ素錯体などの酸性化合物を添加して保存中の重合を防止している。また、速硬化グレードには「硬化促進剤」が添加されており、ポリエチレングリコール類やクラウンエーテル類がこれに含まれる<sup>3)~5)</sup>。これら自体は中性化合物であるから保存中に重合開始剤としてはたらかないが、接着時に被着体上のカチオンを取り込むことによって対アニオンを活性化させるはたらきがある。

この他にも用途に応じて増粘剤や可塑剤、染料などが添加されている。

### 3 シアノアクリレートの高純度化と耐熱性改良

これまで、接着性を向上させる目的で2-シアノアクリレート中に含まれる酸性不純物を除去したグレードを開発してきたが<sup>6)</sup>、2-シアノアクリレート中には酸性不純物以外にも様々な不純物を含んでいる。特に多く含まれる成分は、2-シアノアクリレートの原料であるシアノ酢酸エステルであり、この不純物の影響を精査したところ耐熱性に大きく影響していることが判明した(図2)。

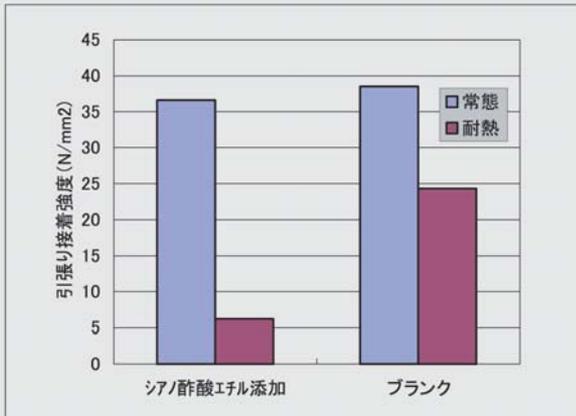
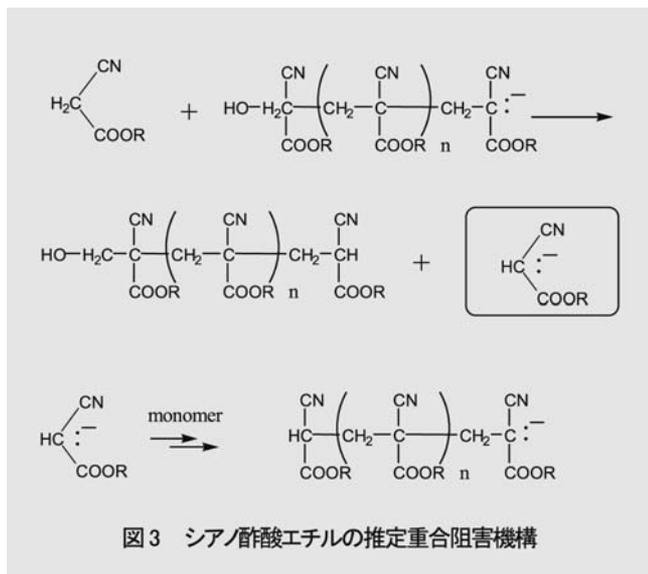


図2 シアノ酢酸エチル添加による接着耐熱性の変化  
高純度モノマーにシアノ酢酸エチル(2000ppm)を添加したサンプルについて鉄の引張り接着強度を測定した。常態は23°Cでの強度。耐熱は120°Cで1時間加熱後の120°C熱間強度。

これは、シアノ酢酸エチルが活性メチレンを有することから、2-シアノアクリレートの重合中に生じるカルバニオンによってプロトンが引き抜かれ、これが新たなアニオン重合開始剤となってシアノアクリレートモノマーと反応し、結果として単一の高分子量体が生成しにくいと考えた(図3)。



そこで、シアノ酢酸エチル等の不純物を除去するため種々検討を行い、2-シアノアクリレートの高純度化技術を確立した<sup>7)</sup>。

得られた高純度モノマーについて、接着耐熱性を評価すると、期待どおりシアノ酢酸エチル濃度が低い程、すなわち高純度化するに従って耐熱性が向上した。

また、溶液重合による重合物の数平均分子量を測定すると、高純度化する程分子量が大きくなることも判り、図3の仮定を裏付ける結果となった(図4)。

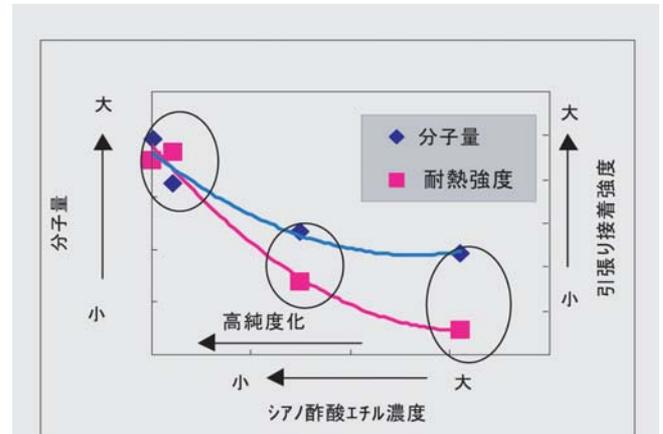


図4 シアノアクリレート高純度化の効果

耐熱性評価: 鉄の引張り接着強度を120°Cで1時間加熱後の120°C熱間で測定。

こうして得られた高純度モノマーを用いて、工業用アロンアルフアの新グレード「EXTRA」シリーズの開発を進めることとなった。以下に「EXTRA2000」「EXTRA4000」の特長について紹介する。

#### 4 高機能型グレード「EXTRA2000」

EXTRA2000は、従来の速硬化グレードの性能を全て改良し、総合的にグレードアップしたまさに高機能型瞬間接着剤である。

##### 4.1 接着速度

本グレードはこれまでの速硬化グレードの進化系であり、汎用基材へのセットタイム(接着するまでに要する時間)が早いだけでなく、これまで瞬間接着剤では不得意とされていたFRPなどの難接着基材、また皮革に対しても従来品に比べてセットタイムが向上している。

それに加えて、高クリアランス、すなわち隙間が多い部分の接着に関しても、これまでは2-シアノアクリレートが低粘度であるために瞬間接着性に乏しかったが、EXTRA2000は硬化性が非常に速いため従来品より先セットタイムが向上している。

このようにEXTRA2000は従来品より先より広範な被着体に対して瞬間接着性を発揮することができる。主な被着体に対するセットタイムについて表1に示す。

表1 EXTRA2000のセットタイム(秒)

	EXTRA2000	従来超速品
FRP	20	60
鉄	15	20
SUS	20	45
ブナ	10	15
厚紙	10	20
牛革	30	90
高クリアランスPVC	45	90

試験方法 JIS K6861に準拠

高クリアランスPVC: 厚さ200ミクロンのポリエチレンメッシュ(100目)を間に挟んで測定



写真2 硬化物外観の比較

EPDM上に一滴ポットイングして硬化させたもの。従来品(左)は硬化物が白濁しているが、EXTRA2000(右)は白濁が抑制されている。

#### 4.2 接着耐熱性

接着耐熱性に関しては、3で述べたように2-シアノアクリレートを高純度化することによって向上した。従来品との比較を図5に示す。EXTRA2000は120℃でも実用レベルの接着強さを有している。

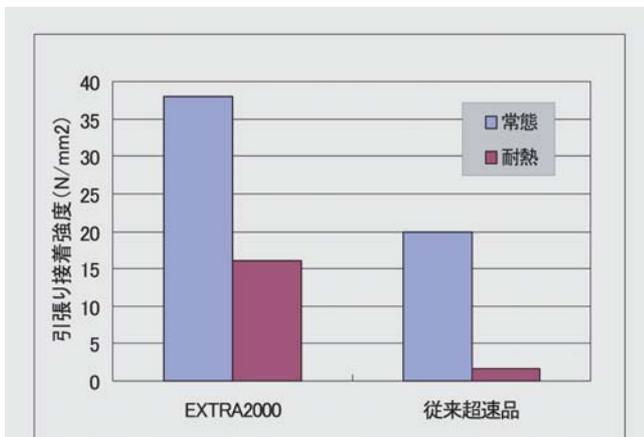


図5 EXTRA2000の接着耐熱性

常温: 23℃での鉄の引張り接着強度

耐熱: 120℃ 1時間加熱後、120℃熱間での鉄の引張り接着強度

#### 5 耐衝撃・耐熱グレード「EXTRA4000」

EXTRA4000は従来の耐衝撃・耐熱グレードに原液として高純度モノマーを用いることによってより耐熱性を向上させたグレードである。

##### 5.1 接着耐熱性

EXTRA4000の一番の特長は接着耐熱性であり、従来の耐熱グレードと比較して熱老化が起こり難い(図6)。EXTRA2000と比較しても耐熱性は良好であり、耐熱性が特に必要な場合にはEXTRA4000が最も適している。

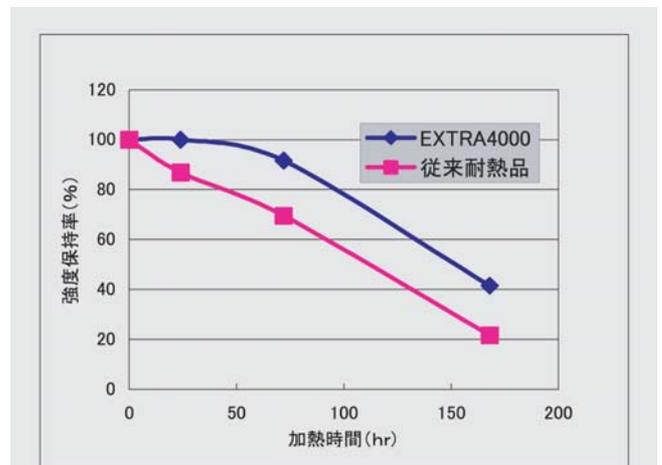


図6 EXTRA4000の接着耐熱性

120℃で所定時間加熱後、室温で強度を測定

鉄/鉄 引張りせん断 接着強度の加熱前強度に対する保持率で評価した。

#### 4.3 硬化物無白濁

従来の速硬化グレードの問題点の一つに、「硬化物白濁」がある。これは、接着部周辺に気化した2-シアノアクリレートが空気中の水分により重合して付着するいわゆる「周辺白化現象」とは異なり、はみ出した部分が硬化した際に白いシワ状の「白濁」が生じることを指す。この現象は汎用グレードでは見られない現象であり、硬化促進剤を添加した速硬化グレードでは硬化促進剤の作用で液滴表面が内部より先に重合を起こすことによって表面にシワが発生し、これが光の乱反射で白く濁ったように見える。

EXTRA2000は硬化物白濁を抑制する物質を添加することによって硬化時間は従来品より先速く、しかも硬化物の外観がきれいである(写真2)。

## 5.2 接着速度

EXTRA4000のもう一つの特長は従来の耐熱グレードと比較してセットタイムが早いことである(表2)。特に金属に対する接着性が良好であり、金属用途ではEXTRA2000より優れた性能を発揮する。

表2 EXTRA4000のセットタイム(秒)

被着体	EXTRA4000	従来耐熱品
PVC	3	15
鉄	3	40
アルミニウム	3	60
銅	3	3
SUS	5	30
Znメッキ	30	50
Niメッキ	3	15
PVC/鉄	3	15

試験方法 JIS K6861に準拠

## 6 EXTRAシリーズの新容器

EXTRAシリーズは容器の改良も行っている。従来は使用時にピンでノズルに穴を開け、使用後はピンを蓋としてノズルに挿して保管するものであった。しかし、使用に際しては下記の点に注意が必要である。

穴を開ける際に液が飛散する恐れがある。

ピンが金属であることからノズルの部分で重合が起きることがあり、そのためノズルがつまる可能性がある。

廃棄の際にプラスチック容器と金属ピンを分別しなければならない。

今回開発した容器は元々ノズルに穴が空いているためすぐに安全に使用でき、重合してノズルがつまるといったトラブルも起きにくい。さらに、容器は全てプラスチックとなるので、廃棄の際に分別の必要もなくなる。すなわち、安全で使い勝手の良い容器となっている。



写真3 EXTRAシリーズの新容器

## 7 おわりに

今回紹介したEXTRA2000、4000は当社が合成及び配合を根本から見直した結果誕生した画期的な新商品であり、接着速度の違いは実際に使ってみるとより鮮明に判るであろう。

工業用「EXTRAシリーズ」として2004年4月に「EXTRA2000シリーズ」、「EXTRA4000シリーズ」を上市したが、今後も瞬間接着剤の機能をさらに追及したEXTRAの新シリーズの開発に向け、さらなる努力を続けたい。

## 引用文献

- 1) 佐藤三善, 東亜合成研究年報, 1, 24(1998)
- 2) 西英次郎, “瞬間接着”, 高分子刊行会(1970)p.21.
- 3) 特許第1013696号.
- 4) 特許第1421988号.
- 5) 特許第1315151号.
- 6) 大橋吉春, 東亜合成研究年報, 4, 40(2001)
- 7) 特願2003 - 154892