

# ●暗部硬化性 UV 硬化接着剤

UV-curable adhesive that also cures in shadowed area

大房 一樹  
Kazuki Oofusa

Key Word : Shadow cure, UV-curable adhesive

## 1 緒言

UV 硬化接着剤は、無溶剤かつ室温で短時間硬化が可能であるため、他の接着剤と比較して環境への負荷が少なく、かつ高生産性といった特長を有している。

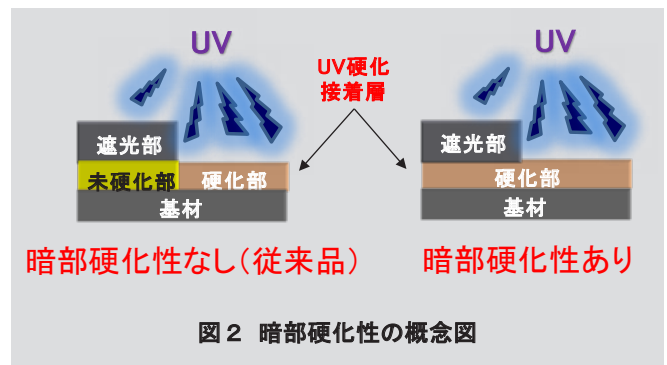
近年、環境に配慮した接着剤を求める市場ニーズが高まっており、UV 硬化接着剤の市場および応用分野は着実に広がっている。さらに近年、小型かつ省電力な UV-LED が普及したことから、DIY ショップ等でも UV 硬化接着剤が販売されており、一般消費者にも身近な存在になりつつある。

当社は、長年にわたって UV 硬化接着剤を開発・販売しており、紙、フィルム、プラスチック成型品などの産業資材や、医療用部材、電子材料、光学部品などの高付加価値品など、幅広い用途で使用されている（図 1）。

本稿では、当社の UV 硬化接着剤の新商品として、UV 照射時に直接光が当たらない暗部も硬化可能な「暗部硬化性」を有する UV 硬化接着剤を紹介する。

## 2 暗部硬化性

UV 硬化接着剤は、直接 UV が当たらない暗部は硬化が不十分になるため、接着不良や絶縁不良の原因となりやすく、用途開発の妨げになっている。そのため、暗部も硬化可能な暗部硬化性を有する UV 硬化型接着剤へのニーズは強い。図 2 に、暗部硬化性の概念図を掲載した。



UV 硬化接着剤へ暗部硬化性を付与する方法としては、光硬化と湿気硬化（イソシアネートやシラン化合物）の併用<sup>1),2)</sup>、過酸化物の熱分解による熱ラジカル重合と光ラジカル重合の併用<sup>3)</sup>、エポキシの光カチオン重合<sup>4)</sup>、過酸化物の酸化還元分解を用いる系<sup>5)</sup>などが実用化されており（表 1）、カメラ筐体の固定やスピーカーの接着、鋼板同士の接着など、さまざまな用途で用いられている。

しかし、どの方法も完全硬化までに長い時間が必要であり、UV 硬化接着剤の特徴である短時間硬化のメリットが損なわれているのが現状である。その他にも、作業性の悪さなどさまざまな問題があり、市場からは UV 照射のみで暗部硬化可能な技術が望まれている。



東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオR&Dセンター 製品研究所  
New Products Research Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, Toagosei Co., Ltd.

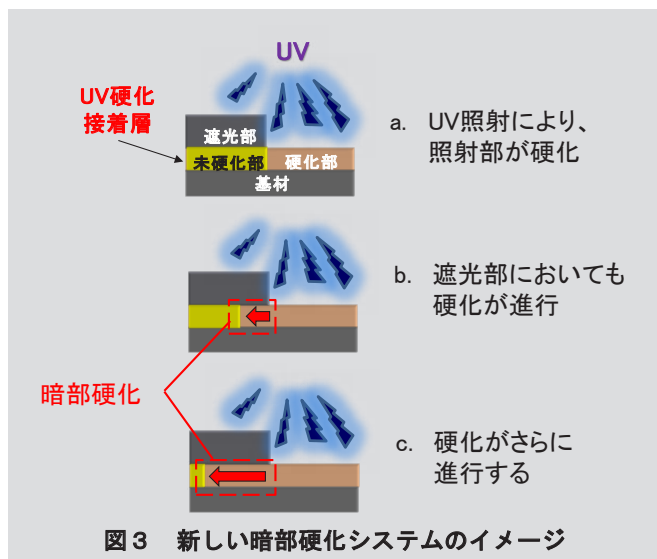
硬化源	暗部硬化に用いる化学反応	問題点
光 + 湿気	<ul style="list-style-type: none"> <li>・イソシアネート架橋</li> <li>・シラン架橋</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・硬化遅い (数時間～数日)</li> <li>・作業性悪化 (湿度の影響大)</li> </ul>
光 + 熱	<ul style="list-style-type: none"> <li>・過酸化物の熱分解によるラジカル重合</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・硬化遅い、加熱必要</li> <li>・低温硬化の場合、二液化が必要</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>・エポキシのカチオン重合</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・硬化遅い、加熱必要</li> <li>・強酸による金属腐食の可能性</li> </ul>
光 + 触媒	<ul style="list-style-type: none"> <li>・過酸化物の酸化還元分解</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・二液化が必要 (プライマー、A/B液)</li> <li>・作業性悪化 (二液化、装置内ゲル化など)</li> </ul>

表 1 暗部硬化の付与方法

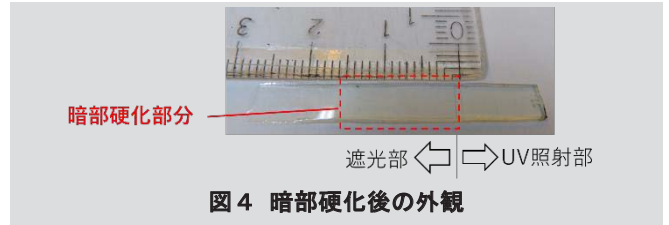
当社は上記課題の解決を目指して新しい UV 硬化システムの構築を検討した結果、熱や湿気硬化を併用せず、短時間の UV 照射のみで照射部周辺を暗部も含めて硬化可能な技術を開発した。この硬化システムのイメージを図 3 に示す。

本硬化システムは、主に特殊アクリレートのラジカル重合によるものであり、カチオン重合やアニオン重合は用いていない。そのため、これらで問題となる水分や酸・塩基性成分による硬化阻害は発生しない。

また、過酸化物やアゾ化合物などの熱ラジカル開始剤も配合していないので、プライマーや二液化も不要であり、金属分の混入による急速な増粘やゲル化も起こりにくい。



本硬化システムで発現する暗部硬化性は、被着体の種類、接着剤の膜厚と光照射量などによって変化するが、基材が黒色 PET、接着剤膜厚が 0.5mm、UV-LED 光源で 15 J/cm<sup>2</sup> (照度 0.5W/cm<sup>2</sup>) の場合、遮光部においても 5～20mm の暗部硬化が可能である。実際に暗部硬化させた硬化物の外観を図 4 に示す。



### 3 「アロニックス® UVX-8032、8037」

#### 3.1 主な物性

「アロニックス UVX-8032、8037」は、前述の当社独自技術により暗部硬化性を付与した UV 硬化接着剤の開発品である。主物性を表 2 に示す。

表 2 アロニックス UVX-8032、8037 主物性

評価項目	UVX-8032	UVX-8037
粘度 (25℃) mPa·s	660～1,500	3,800～8,400
暗部硬化性 (mm) *1	13	15
貯蔵弾性率 E' (MPa) *2	25℃	32
	85℃	18
ガラス転移点 (℃) *3	16	27
伸び率 (%) *4	53	60
ショア硬度	D54	D69
剪断強度 (MPa) *5	ガラス/ガラス	0.84
	PMMA/PMMA	0.62
	SUS/アルミ	0.70
硬化後屈折率 n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	1.52	1.51
硬化収縮率 (%) *6	5.3	4.5
吸水率 (%) *7	1.4	1.2

- \*1: UV-LED、15J/cm<sup>2</sup> (0.5W/cm<sup>2</sup>)、膜厚 0.5mm、黒PET
- \*2: 動的粘弾性 (引張モード)、周波数 1Hz
- \*3: 動的粘弾性 (引張モード)、周波数 1Hz、tanδ 最大温度
- \*4: 引張速度 10mm/分
- \*5: 引張速度 10mm/分
- \*6: 硬化前後の比重から算出
- \*7: 25℃ × 24hr 浸漬

UVX-8032、8037 の大きな違いは粘度であり、塗布方法や基材の種類によって適切な粘度帯の銘柄を選択する必要がある。

るため、グレード分けを行っている。

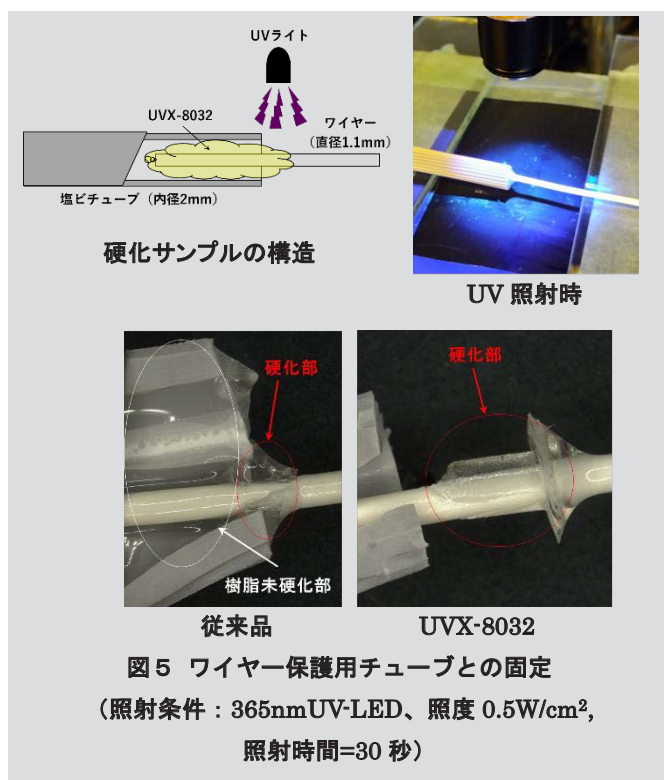
UVX-8032、8037は、ガラス転移温度の指標となる  $\tan \delta$  最大温度がそれぞれ 16°C、27°Cと室温付近にあり、25°Cにおける貯蔵弾性率はガラス領域を下回る 32MPa、133MPa とエラストマー的な硬さを示す。また、伸び率はそれぞれ 53%、60%であり、折り曲げ等の変形時に損傷しにくい柔軟性を有する。

UVX-8032、8037の暗部硬化性はそれぞれ 13mm、15mm (被着体：黒PET、接着剤膜厚：0.5mm、UV-LED光源：15 J/cm<sup>2</sup> (照度 0.5W/cm<sup>2</sup>) の場合) である。以下、この暗部硬化性を応用した接着例を紹介する。

### 3.2 応用例 ～ワイヤーと保護用チューブとの接着

電線やファイバーなどのワイヤーを保護する目的で、プラスチック製のチューブでカバーすることがあるが、チューブがUV不透過性の着色品の場合、通常のUV硬化接着剤では内部が硬化せず、接着不良になることがあった。

そこで、ワイヤーと着色チューブの接着をUVX-8032で行う検討を実施した(図5)。なお、比較品は当社従来品のUV硬化接着剤である。



UV硬化・接着したサンプルを解体して観察したところ、当社従来のUV硬化接着剤では、チューブの内部が全く硬化せず、液状のままであったのに対し、UVX-8032はチューブの内部まで硬化しており、ワイヤーは強固に固定されていた。従来、このような部材をUV硬化接着剤でチューブ内部ま

で硬化させようとする、表1に記載したようなUV硬化接着剤を使用する必要があったが、暗部硬化するまでに時間がかかったり、二液化が必要などの欠点があった。UVX-8032はUV硬化接着剤がもつ速硬化性を損なうことなく、かつ一液で作業が可能であり、本用途に最適と言える。

## 4 「アロニックス® UVX-8092、8093」

「アロニックス UVX-8032、8037」よりもさらに剪断強度を向上させたいという要望があり、新たに「アロニックス UVX-8092、8093」を開発した(表3)。

表3 アロニックス UVX-8092、8093 主物性

評価項目	UVX-8092	UVX-8093
粘度(25°C) mPa·s	8,000~12,000	8,000~12,000
暗部硬化性 (mm) *1	14	9
貯蔵弾性率E' (MPa) *2	25°C	1,125
	85°C	5
ガラス転移点(°C) *3	52	97
伸び率(%) *4	75	320
剪断強度 (MPa) *5	ガラス/ガラス	2.63
	PMMA/PMMA	0.93
	PC/PC	2.39
	SUS/アルミ	3.31

\*1: UV-LED、15J/cm<sup>2</sup> (0.5W/cm<sup>2</sup>)、膜厚0.5mm、黒PET  
 \*2: 動的粘弾性(引張モード)、周波数1Hz  
 \*3: 動的粘弾性(引張モード)、周波数1Hz、 $\tan \delta$ 最大温度  
 \*4: 引張速度10mm/分  
 \*5: 引張速度10mm/分

UVX-8092、8093は、極性基の増加や架橋点間分子量の調整などの組成見直しにより、各種基材への剪断強度を改善したグレードである。UVX-8032、8037と比較して、無機材であるガラスや金属、ポリカーボネート(PC)への剪断強度が大幅に改善されている。

金属はUVが全く透過しない材料のため、金属同士の接着にUV硬化接着剤が適用されることは稀であった。今後、そういった未開拓な分野にも用途展開を進めていく予定である。

## 5 結言

UV 硬化接着剤は、環境負荷の低さや高生産性などのメリットによって、今後も用途と市場の拡大が続くと見込まれているが、暗部が硬化しないという大きな欠点がある。暗部硬化性を付与する従来技術は、硬化時間が長くなったり、二液化などの作業性悪化という問題があり、UV 照射だけで暗部硬化性が発現する技術が望まれていた。

当社は、光ラジカル重合のみを用いた新規の暗部硬化システムを開発し、従来の問題点を解決することに成功した。そして、本硬化システムを応用した UV 硬化接着剤として、「アロニックス UVX-8032、8037」および剪断強度改良品「アロニックス UVX-8092、8093」を開発した。

開発先の顧客からは、暗部硬化性を有するにもかかわらず、UV 硬化接着剤が本来有する、オンデマンドで接着可能という大きなメリットを維持していることに高い評価を頂くことが多く、潜在的なニーズは高いと感じている。今後も用途開発を進め、従来の UV 硬化接着剤では展開できなかった用途への開発を進めていく予定である。

## 引用文献

- 1) 『スリーボンド・テクニカルニュース』, vol.44,p4～5 (1995)
- 2) 例えば, 特許第 6510788 など.
- 3) 山口幸一, 日本接着学会誌, **Vol.42**, No.11, p18～27 (2006) .
- 4) <https://www.epotek.com/wp-content/uploads/2021/01/EPO-TEK%C2%AE-Specialty-UV-Curing-Adhesives.pdf>.
- 5) 『スリーボンド・テクニカルニュース』, vol.44, p9 (1995) .