

●光硬化性瞬間接着剤（開発品）

Photo-curable Instant Adhesive (under development)

大村 健人
Kentō Oomura

Keywords : Instant Adhesive, Photo-cure, Non-blooming, Cyanoacrylate,

1 緒言

1963年に弊社が工業用として上市した「アロンアルファ」は、上市から50年以上経過する現在でもなお瞬間接着剤の代名詞と言われ、日本国内ではトップシェアを誇る。瞬間接着剤の市場規模は他の接着剤に比べ、決して大きくはないものの、その使い勝手の良さから工業用・一般用問わず広く使われている。

瞬間接着剤は、以下に示すように常温硬化、広範な基材を接着可能であるなど多くの長所を有しているが、同時に短所も持ち合わせている。

長所

- ・ごく短時間で接着する。
- ・常温・一液で硬化する。
- ・広範囲の材料を接着可能である。
- ・せん断・引張接着強さが良好である。

短所

- ・厚膜・表面硬化性に乏しい。
- ・白化することがある。

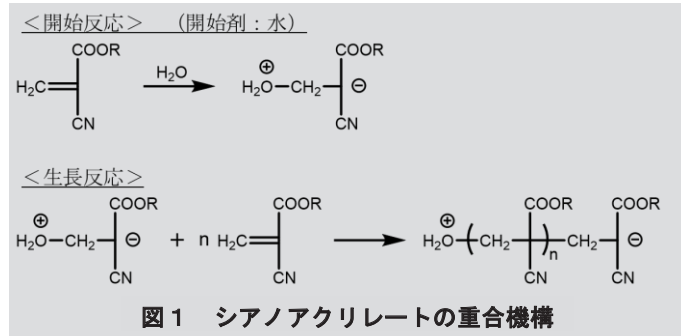
これらの短所によって適用範囲が限定される場合がある。例えば、接着箇所の周辺が白く粉立ちしたような外観になる「白化現象」は、製品に意匠性が求められる用途や光学部品周辺、電子材料分野、医療部部分野で問題となっている。

今回、瞬間接着剤に光硬化性を付与し、厚膜・表面硬化性を向上させ、白化現象を克服した製品「アロンアルファ LCA-11」を開発した。

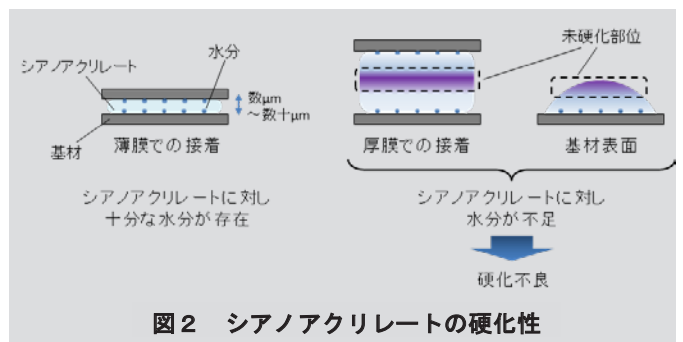
2 シアノアクリレート系接着剤の短所

2.1 厚膜や表面での硬化不良

「アロンアルファ」の主成分は、2-シアノアクリレート（以下シアノアクリレート）である。シアノアクリレートは炭素-炭素二重結合にエステル結合とシアノ基を有しており、これら2つの電子求引性基によりβ炭素の求電子性が非常に高くなっている。そのため、水のような弱い求核剤であってもβ炭素に容易に付加し、アニオン重合が開始される（図1）。

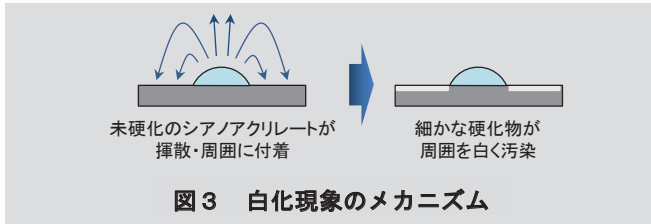


アロンアルファはこの性質を利用した接着剤であり、接着剤層の厚みが数μmから数十μmの場合にはシアノアクリレートに十分な量の開始剤が供給され、重合・硬化し接着強さが発現する（図2左）。一方で、500μmを超える厚膜の中央部や接着箇所からはみ出した部分では、シアノアクリレートに対し開始剤である水分が少ないため、未硬化の部位が残る（図2右）。この未硬化の部位が残ることで接着強さの低下、周囲の汚染などの問題が生じる。このような理由から、瞬間接着剤は点接着や盛り上げ接着には用いられず、適用できる用途が限定されていた。



2.2 シアノアクリレート系接着剤の白化現象

前述の通り、厚膜部や表面では硬化が不十分になりやすく、残った未反応モノマーが室温でもわずかに揮発して周囲に付着・重合する。このとき生成した細かなシアノアクリレート硬化物により基材表面全体が白く汚染されることを「白化現象」と呼んでいる¹⁾（図3）。



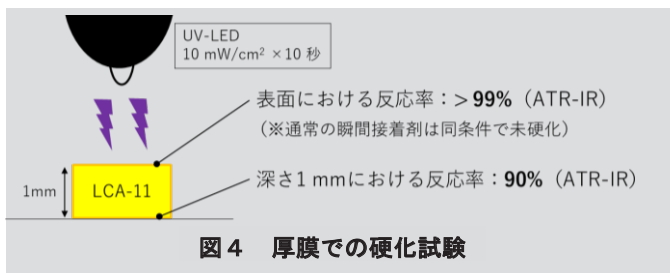
白化現象を回避するためには未反応のモノマーを消失させれば良く、これまでは貼り合わせ後に aa アクセレータールのような硬化剤溶液を吹き付け、全体を硬化させる方法が取られていた²⁾。しかし、接着剤表面から硬化剤を吹き付けるという性質上、厚膜の内部まで十分に硬化させることは難しい。

3 光硬化性瞬間接着剤の特徴

3.1 厚膜硬化性および表面硬化性

光硬化性瞬間接着剤は、シアノアクリレートが有する瞬間接着性そのままに、光アニオン重合開始剤により光硬化性を付与したシアノアクリレート系接着剤である。開始剤が接着剤に内包されているため、照射時には接着剤層全体で重合が進行し、基材表面の水分のみに頼ることなく硬化が可能である。そのため、従来の瞬間接着剤では困難であった厚膜硬化やはみ出し部の硬化が可能である。

実際に 1 mm 厚の液膜とした LCA-11 に波長 405 nm の光を 100 mJ/cm² 照射したところ、表面の反応率が 99%以上、裏面でも 90%と非常に高く、表面硬化性・厚膜硬化性に優れることを確認できた (図4)。



また、厚膜硬化が可能な接着剤としてアクリル系光硬化接着剤が挙げられるが、表面硬化性に劣ることが知られている。一般的なアクリル系光硬化接着剤は光ラジカル重合開始剤を含有しており、照射によりラジカル重合が進行する。ラジカル重合においては、発生したラジカルは酸素と反応し低反応性の化学種となり、重合反応の進行が阻害される(酸素阻害)。空気界面である表面では特に酸素阻害を受けやすく、硬化が不十分になり”べたつき感”(タック)が残ってしまう。

一方、LCA-11 では照射によりアニオン重合が進行する。アニオン重合はラジカル重合と異なり酸素阻害を受けないため、表面であっても重合が良好に進行しタックが残らない。

上述の光硬化性と瞬間接着剤としての性能を組み合わせることにより、LCA-11 では照射部、表面、暗部のいずれも十分に硬化させることができる (図5、表1)。

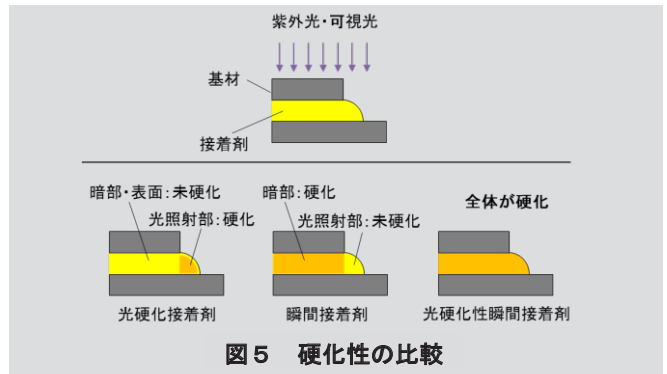


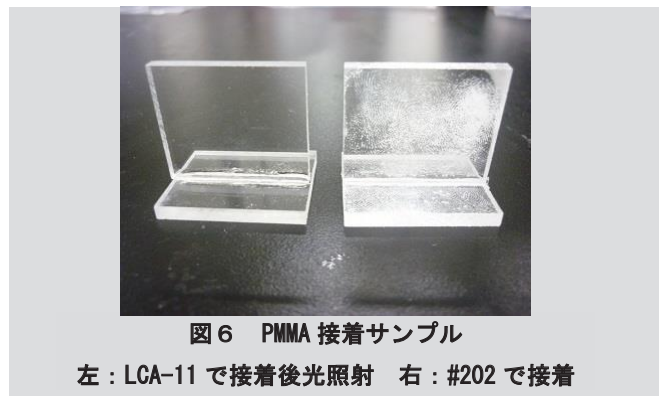
表1 硬化機構・硬化性の比較

	光硬化接着剤	瞬間接着剤	LCA-11
硬化機構	光ラジカル重合	アニオン重合	(光)アニオン重合
酸素による重合阻害	あり	なし	なし
表面硬化性	△	×	○
暗部硬化性	×	○	○
厚膜・はみ出し部の硬化性	○	×	○

3.2 完全無白化

一般的に白化が起こりやすい厚膜部や表面であっても、照射により未反応モノマーを残させずに硬化させることができるため、LCA-11 では「完全無白化」という特徴を有する。

図6に PMMA 板を LCA-11 またはアロンアルファ#202 (以下#202) で接着し一日静置したものを示す。#202 で接着したサンプル(右)は、激しく白化しているのに対し、LCA-11 で接着・照射したサンプル(左)では、白化が起きていない。



3.3 接着特性

LCA-11、アロンアルファ#202F（速硬化グレード）およびアクリル系光硬化接着剤（市販品）の接着特性、硬化特性を比較した（表2）。

表2 硬化性および接着特性比較

評価項目	条件	LCA-11	(比較1) #202F	(比較2) アクリル系 光硬化接着剤
セット タイム (秒)	鉄	10	15	未硬化
	ABS	5	15	未硬化
光硬化時間 (秒)	照度 100 mW/cm ² (405 nm)	1	—	2
引張接着強さ (N/mm ²)	鉄	36	32	未硬化
引張せん断 接着強さ (N/mm ²)	アルミ / アルミ	11	12	未硬化
	アルミ / ABS	8 ^{b)}	8 ^{b)}	未硬化
	PC / PC ^{a)}	6 ^{b)}	6 ^{b)}	4
	PMMA / PMMA ^{a)}	5 ^{b)}	5 ^{b)}	1
	PMMA / PMMA ^{a)} 接着剤層: 500 μm	3 ^{b)}	未硬化	1

a) 接着後に波長405 nmの光(積算光量 300 mJ/cm²)を照射
b) 材料破壊

セットタイムを比較すると、金属やABSといった遮光材料でも秒単位での接着が可能であり、瞬間接着剤としての性能を保持していることが確認できる。光硬化時間の評価では、可視領域である波長405 nmの光(100 mW/cm²)をわずか1秒照射するだけで硬化した。光硬化時間はセットタイムよりも圧倒的に短く、瞬間接着剤をさらに速く硬化させることができる。また、極めて少ない積算光量で硬化が可能であるため、図7に示すLEDキーライトのような簡便な器具も適用可能である。

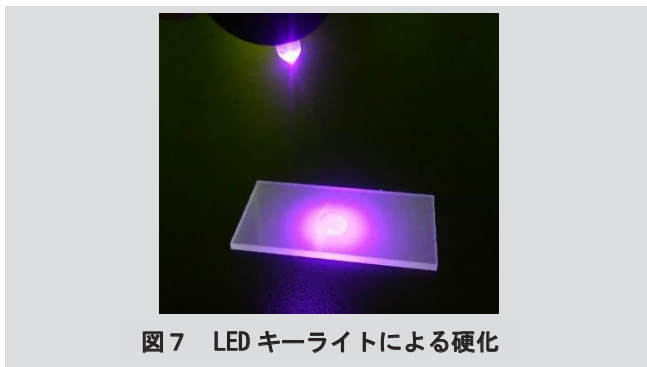


図7 LEDキーライトによる硬化

引張せん断接着強さの評価では、通常の瞬間接着剤と同様に広範な材料で良好な接着強さを示した。特筆すべきは厚膜硬化性である。500 μmの厚膜であっても、LCA-11では光照射により接着することができる。

3.4 液安定性

表3にはLCA-11の液安定性を示す。

表3 光硬化性瞬間接着剤の液安定性

	アロンアルファ LCA-11	
	初期	23°C 6ヶ月
ABSセットタイム(秒)	5	7
光硬化時間(秒)	1	1
粘度変化率	1.2	

LCA-11は23°C、6ヶ月後でも粘度変化率が1.2倍と小さい。また、光硬化時間も6ヶ月の間で変化しておらず、液安定性に優れていることがわかる。

4 結言

瞬間接着剤に光硬化性を付与した「アロンアルファ LCA-11」は、従来の瞬間接着剤が持つ短所を克服し、かつ液安定性にも優れる製品である。LCA-11は、完全無白化という特徴から、白化現象の理由により敬遠されている光学部品周辺や電子材料分野、医療部部分野への展開を期待している。また、意匠性を重視する模型やアクセサリ製造などの用途への適用も考えている。

それに加えて、瞬間接着剤が苦手とする点接着や盛り上げ接着が可能であるため、作業性の観点からもこれまで以上に広い用途での使用を期待している。

冒頭で述べたように、弊社はアロンアルファを上市して50年以上が経過している。しかし、50年という歳月で性能が頭打ちになっているわけではなく、新技術を取り入れ続けることでアロンアルファは絶えず進化し続けている。今後も新たな価値を付与した製品を開発し、より広いユーザーにより快適に使用してもらえるよう努力を続ける所存である。

5 引用文献

- 1) 杉山岩吉, 亀山真, “接着”, 高分子刊行会, 20, 7 (1970) pp.272-280.
- 2) 特許第2929113号.