< 綜 説 >

(受理: 平成 16 年 4 月 7 日)

水性高分子-イソシアネート系接着剤 Water Based Polymer Isocyanate Adhesives for Wood

藤 井 一 郎^{*}
Ichiro FUJII

はじめに

水性高分子-イソシアネート系接着剤は、約 30 年前市場に登場した。日本接着剤工業会の規格化 (JAI 9/1981) の際には「水性ビニルウレタン系木材接着剤」(Aqueous Vinyl Polymer Solution-Isocyanate Adhesives for wood: 通称 API) と公称され、現在でも通称「水ビ」と言う略称にて広く知られている。

その後、1985 年に日本工業規格にて規格化 (JIS K 6806) された際には「水性高分子-イソシアネート系木材接着剤」(Water Based Polymer-Isocyanate Adhesives for wood: 通称 WPI) とする名称に変わった。

市販された当初は、従来のホルムアルデヒド系接着剤と比べコストが高い事と、架橋剤の配合後の粘度変化が大きく、発泡する等の作業性での問題点も指摘されたが、反面高い接着性能と木質以外の被着材に対応できる事、また、集成材の製造に於いては従来の接着剤と比較して圧縮時間の短縮による生産性が向上する等の特徴が認められ使用量が増加した。水性高分子-イソシアネート系接着剤の近年の生産量推移を図 1 に示す。

1992 年に特認という形で一部の構造用集成材への使用が可能となり、その後、特認も 1996 年取り払われて「構造用集成材の日本農林規格」に小断面集成材への使用が可能な接着剤としてその名称が記載された。1998 年には、同じく「構造用集成材の日本農林規格」に定義されている「中断面集成材の使用環境 2」にまで使用可能な範囲が広がり、現在ではホルムアルデヒド問題による追い風にも乗って、非ホルムアルデヒド系の最右翼の接

図 1 接着剤の生産量の推移

着剤として需要を伸ばしている。

1. 特 徴

水性高分子-イソシアネート系接着剤は、現在では主に集成材用の接着剤として使用されているが、木質材料の接着だけでなく、無機材料やプラスチックと木質材料等の接着にも使用されている。

この接着剤の一般的な特徴としては、

藤 井 一 郎

略歴: 1980年 3 月 島根大学大学院
農学研究科林学専攻改良木材
学講座修士課程終了
同年 4 月 オーシカケミッ
ク (株) 水島工場入社, 1986年
2 月 (株) オーシカ 中央研究
所に転籍, 現在に至る。就職
後は主に水性高分子-イソシ
アネート系木材接着剤の開発・
研究に携わる。

趣味: 読書・スポーツ (但し観戦専
門)

* 株式会社オーシカ 中央研究所 第 2 グループ
東京都板橋区舟渡 145 〒174-0041
OSHIKA CORPORATION
Research & Development Center
1-4-5 Funato, Itabashi-ku, Tokyo, 174-0041 Japan

利点

- ・接着剤糊液は水性なので取り扱いが容易。
- ・pH が中性域の為、木材の変色、変質が少ない。
- ・接着強さの立ち上がりが早く、圧縮時間の短縮が可能。
- ・冷圧、熱圧、高周波印加加熱プレス等幅広い接着方法が可能。
- ・木材だけでなく、無機材料、金属、プラスチック等と木質材料の接着が可能。
- ・耐水、耐久性能に優れ住宅建材としてレゾルシノール樹脂系接着剤に匹敵する性能を有する。
- ・ホルムアルデヒド、フェノール、アミン等の原料を使用していない。

問題点

- ・架橋剤配合後、時間経過とともに耐水性能の低下がある。(可使時間に制限がある)
- ・架橋剤配合後に増粘、発泡がある。
- ・堆積時間の影響を受け易く作業時間に制限がある。(乾燥し易い)
- ・機械などに付着した乾燥皮膜の除去が困難。
- ・ユリア樹脂系接着剤と比較するとコストが高い。

注意点としては、接着剤が皮膜を形成するためには接着剤中の水分揮散が必要なこと、また、イソシアネートが水との反応により炭酸ガスを発生するので、被着材の一方が必ず水分が浸透し、ガスを透過する木材の様な多孔質な材料であることが必要である。

2. 組成

接着剤組成として、活性水素(-H)を有する主剤とイソシアネート系の架橋剤とを混合することにより接着剤の硬化皮膜に高度な耐水性を付与する事が出来る接着剤である。

主剤の組成としては、ポリビニルアルコール水溶液と、水性高分子エマルジョン(酢酸ビニル系、エチレン酢酸ビニル系、アクリル酸エステル系、スチレン-ブタジエン系、アクリロニトリル-ブタジエン系等)と、炭酸カルシウムなどの無機物質等を主成分とした混合物である。

架橋剤はジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)などのジイソシアネート化合物類(図2)を主成分としている。通常は、使用時に要求性能により主剤に対し5~20部添加される。

商品化された当初の主剤組成は主にポリビニルアルコール(図3)、スチレン-ブタジエン共重合体(図4)、炭酸カルシウムが主流であったが、接着性能の向上や圧縮時間の短縮を可能とするために、酢酸ビニル樹脂(図5)

図2 イソシアネート

図3 ポリビニルアルコール

図4 スチレン-ブタジエン

図5 酢酸ビニル

を代表とする各種の水性高分子エマルジョンが使用されている。ポリビニルアルコールは種類によりケン化度、重合度、変性などにより性能、性状を変化することが出来る。水性高分子エマルジョンは、その組成、Tg、変成等の項目を調整する事により耐水性能を含む接着性能の調整や、圧縮時間を左右する初期接着性能発現性の調整が可能となるものなど、接着剤に要求される性能を調整出来る原料である。この様に、水性高分子-イソシアネート系接着剤は、原料の配合技術により異なった性能の接着剤を設計できると言う特徴により、広範囲の接着条件に対応できる接着剤である。

3. 反応機構

水性高分子-イソシアネート系接着剤の反応の特徴としては、架橋剤として用いるイソシアネート化合物を主剤中の活性水素(-H)との反応以外にも被着材(木材中の水酸基(-OH))との間で図6の様にイソシアネート基(-NCO)を反応させウレタン結合となることを狙っている。

しかし、イソシアネート基は図7の様に主剤中に含まれる水と反応しカルバミン酸となり、炭酸ガスを発生しアミンを形成する。このアミンは更に-NCOと反応してユリアとなる。一方カルバミン酸の一部は更に-NCO

図6 主剤・架橋剤・木材の反応

- ①：カルバミン酸 ②：アミン
 ③：アンモニウム塩 ④：カルバミン酸無水物
 ⑤：ユリア ⑥：ビウレット

図7 イソシアネートと水系の反応

に塗布した場合には水分は木材に浸透して揮散するので、イソシアネート基が水と反応するのを抑えることができるため、混合した接着剤はできるだけ早く使用した方がよい。

4. 品質

品質は JIS K 6806「水性高分子-イソシアネート系木材接着剤」に定められており、2003年3月の改正で新たにホルムアルデヒド放散による区分が設けられた。「F☆☆☆☆」の等級が設定され、近年問題となっている接着剤から放散するホルムアルデヒドを規制する内容となっている。

表1 JIS K 6806 に記載される品質

試験項目	単位	試験条件	品質	
			主剤	架橋剤
外観	—	—	異物の混入がない	均質な液状である
不揮発分	%	105±1.5℃	30.0以上	—
粘度	Pa・s	23±0.5℃	0.1以上	0.01～3.5
pH	—	23±1℃	3.5～8.5	—
水混和性	(倍)	23±1℃	2以上	—
保存性	H	60±2℃	15以上	—
NCO量	%	—	—	10以上

表2 JIS K 6806 に記載される性能

試験項目		単位	試験条件	性能			
				1種		2種	
				1号	2号	1号	2号
圧縮せん断接着強さ	常態	N/cm ²	—	981以上	981以上	—	—
	耐温水	N/cm ²	60±3℃温水3時間	—	588以上	—	—
	煮沸繰り返し	N/cm ²	沸騰水中4時間 60±3℃20時間 沸騰水中4時間	588以上	—	—	—
合板引っ張りせん断接着強さ	常態	N/cm ²	—	—	—	118以上	118以上
	耐温水	N/cm ²	60±3℃温水3時間	—	—	—	98以上
	煮沸繰り返し	N/cm ²	沸騰水中4時間 60±3℃20時間 沸騰水中4時間	—	—	98以上	—
接着強さ保持時間		min	23±0.5℃	10以上			

と反応しカルバミン酸無水物となる。ユリアは更に反応してビウレットを生成する。接着剤糊液が発泡するのはこの反応の際に生じた炭酸ガスによるものである。

主剤と架橋剤の配合後に可使時間に制限が生じるのはイソシアネート基が目的の-OH基と反応する前に水と反応して消費されてしまうためである。また、木材など

この内容は接着剤に、「ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、ホルムアルデヒド系防腐剤、メチロール基含有モノマー及びロングリット系触媒のいずれも使用してはならない」としている。

JISの定める品質と性能を表1及び表2示す。

5. 使用方法と特徴

接着剤の使用法と性能を、水性高分子－イソシアネート系接着剤 PI-I を例に紹介する。

5.1 架橋剤添加量と接着性

架橋剤の添加量を 0 部から 20 部まで変化し、その時の接着性能を JIS K-6806 に準じたカバ材の圧縮せん断接着強さ（煮沸繰り返し試験）にて傾向を見た。（図 8）

図 8 接着剤 PI-I を用いた架橋剤添加量と接着強さの関係 圧縮せん断試験（煮沸繰り返し試験）

架橋剤添加量 0 部の主剤のみで接着した場合は当然の事ながら耐水性能は発現していない。架橋剤添加量 10 部以上で JIS K-6806 の定める接着強さを発現している。この様に架橋剤の配合比率を増加する事により、耐水性を向上することが出来る。但し次項目の架橋剤配合後の経過時間とともに耐水の接着強さが低下することを考慮すると 15 部以上の添加が望ましい。また、20 部以上の添加では接着剤の粘度変化が大きくなる為使いにくくなり、接着剤によっては被着材への濡れ性低下により接着性能が低下する場合もある。

5.2 架橋剤配合後の経過時間と接着性

架橋剤添加量を標準仕様の 15 部とし、接着剤の温度を 20℃ と 35℃ 条件での架橋剤添加後の経過時間と接着性能の関係を調べた。（図 9）

経時とともに耐水接着性能の低下が見られる。これはイソシアネートが接着剤中の水分と反応し消費されている結果と思われる。

5.3 堆積時間と圧縮時間

接着剤の不揮発分を調整する事で、堆積時間、圧縮時間の調整が出来る。

接着剤の硬化は接着層の乾燥による被膜形成速度により左右される。従って、接着剤不揮発分を高くして乾燥速度を速めることにより圧縮時間を短縮することが出来る。（表 3）

また、逆に、不揮発分を低くする事により乾燥速度を

図 9 接着剤 PI-I を用いた架橋剤添加後の経時と接着性能の関係 圧縮せん断試験（煮沸繰り返し試験）

表 3 不揮発分と堆積時間

堆積時間	不揮発分 60%	不揮発分 40%
0 分	0%	0%
5 分	0%	0%
10 分	0%	0%
15 分	3%	0%
20 分	9%	0%

表中数値：はく離率

接着条件：被着材レッドウッド

接着剤配合：主剤/架橋剤=100/15

塗布量：250g/m²

圧縮：1.2MPa

試験方法：構造用集成材の日本農林規格に記載される減圧加圧試験

表 4 不揮発分と圧縮時間

圧縮時間	不揮発分 60%	不揮発分 40%
10 分	4%	—
20 分	0%	9%
30 分	0%	6%
40 分	0%	0%
50 分	0%	0%

表中数値：はく離率

接着条件：被着材レッドウッド

接着剤配合：主剤/架橋剤=100/15

塗布量：250g/m²

圧縮：1.2MPa

試験方法：構造用集成材の日本農林規格に記載される減圧加圧試験

遅くして堆積時間を長くする事が出来る。（表 4）

しかし、圧縮時間の短縮を目的として設計した場合、雰囲気温度が高いと乾燥が早くなり、接着剤を塗布してから圧縮を行うまでに過乾燥による接着不良を起こしてしまう危険性がある。従って、堆積時間に制限が生じるという問題は残る。

水性高分子-イソシアネート系接着剤が、「構造用集成材の日本農林規格」に定義されている「構造用集成材の使用環境 2」への使用が認可されて以来、生産性向上のために自動混合塗布機の開発と接着剤の改良が行われ、常に新鮮な混合物が必要な時に必要な量だけ供給出来る事が可能となり、短時間で大量の集成材を貼り合わせる事が可能となった。現在では管柱の製造に於いては 20～30 分の圧縮で作業している工場もある。

5.4 材種と接着性能

近年は被着材料に変化が見られ比重が高く樹脂分の多い材料が使用される場合がある。これは木材の伐採地が

表 7 造作用集成材の接着性能試験

被着材樹種	接着剤 PI-II	接着剤 PI-I
タモ	0%	0%
ナラ (a)	0%	0%
ナラ (b)	0%	7%

表中数値：はく離率

接着条件：被着材：24～27mm 厚 5ply

接着剤配合：主剤/架橋剤=100/15

塗布量：250g/m²

圧縮：1.2MPa×40 分

試験方法：成材の日本農林規格に記載される浸せきはく離試験

表 5 圧縮せん断試験

項 目	接着剤 PI-II	接着剤 PI-I
常 態	1764 (100)	1991 (93)
耐温水	875 (93)	833 (50)
煮沸繰り返し	767 (85)	690 (45)

表中数値：接着強さ：N/cm²

() 内：木部破断率 (%)

接着条件：被着材：10mm 厚 カバ 2ply 比重 0.76

接着剤配合：主剤/架橋剤=100/15

その他：JIS J 6806 に準拠

表 6 構造用集成材の接着性能試験

被着材樹種	接着剤 PI-II	接着剤 PI-I
スプルース	0%	0%
ベイマツ	0%	0%
レッドウッド	0%	0%
ヒノキ	0%	1%
ダフリカカラマツ (a)	0%	2%
ダフリカカラマツ (b)	0%	7%

表中数値：はく離率

接着条件：被着材：20～30mm 厚 5ply

接着剤配合：主剤/架橋剤=100/15

塗布量：250g/m²

圧縮：1.2MPa×40 分

試験方法：構造用集成材の日本農林規格に記載される減圧加圧試験

次第に環境の厳しいところに移ったためで、同じ樹種であっても 10 年くらい前に使用していた材料と現在の材料では大きく物性が異なっている場合がある。

このような材料に対応するために、前述 1.2 組成に述べた接着剤組成の検討を行い接着剤 PI-II を開発した。この接着剤の接着性能を表 5, 表 6, 表 7 に示す。

おわりに

水性高分子-イソシアネート系接着剤は、最近大きな社会問題となっているホルムアルデヒド等 VOC 物質が原因と言われている「シックハウス症候群」に対応出来る接着剤として浮上してきている。その需要に応えるためにも、配合組成の組み合わせにより様々な変成が可能であると言う特徴を生かして、顧客からの更なる要求性能を満足出来るよう技術改良を行う事により、その需要が更に伸びる事が予想される。

引 用 文 献

- 1) 日本接着剤工業会 会報 1990～2002 年
- 2) 木材の接着・接着剤 P131 (社) 日本木材加工技術協会
- 3) JIS K-6806 2003 P1, 2 (財) 日本規格協会
- 4) 接着ハンドブック第 3 版 P 467～469 日本接着学会