< 綜 説 >

(受理: 平成 18 年 3 月 8 日)

SU ポリマー系接着剤
SU Polymer Based Adhesive佐藤 慎一*・佐藤 明寛**・伊豫 和裕**
Shinichi SATO, Akihiro SATO and Kazuhiro IYO

1. はじめに

近年、熱膨張係数の異なる材料同士のはり合わせに用いられる接着剤として、硬化物に弾性を付与した弾性接着剤が注目を集めている。また環境負荷が少なく、しかも 1 液で使いやすい接着剤として、水性あるいは無溶剤形の接着剤の需要が増大している。そこで我々は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが各種被着材に対する接着性に優れ、かつイソシアネート含有率が低い場合、硬化物が弾性体になることに着目し、無溶剤形弾性接着剤の開発に着手した。しかしながらこの系は、硬化に長時間を有する、発泡する、貯蔵安定性が悪いなどの欠点を有していた。

これらの欠点を解消するため、イソシアネート基の硬化による反応とは異なる、新しい室温硬化反応を導入する研究に着手した。具体的には、イソシアネート基を化学修飾するシリコン反応性基含有化合物の検討をすすめ、湿気硬化型加水分解性シリコン反応性基含有ポリマーの開発に成功した¹⁾。このポリマーはシリコン成分とウレタン成分とのハイブリッド構造を有するシリル化ウレタンポリマーであり、SU ポリマーと命名した。この SU ポリマーはイソシアネート基由来のウレタンプレポリマーに比べて、環境に優しく速硬化性などの特長を有する新材料である。

本稿では、この SU ポリマーを用いた、無溶剤形 1 液湿気硬化型接着剤を紹介する。

2. SU ポリマーの特長

図 1 に SU ポリマーの一例を示す。図 1 に示すように、

SU ポリマーはシリコン成分とウレタン成分とのハイブリッド構造であり、シリコン反応性基に由来する湿気硬化型の反応硬化機構のため、以下に示す特長を有する。

佐 藤 慎 一

略歴：コニシ株式会社浦和研究所研究開発第 7 部マネージャー
日本大学大学院理工学研究科修了（1984 年）。同年コニシ株式会社入社。
以来、現在まで反応型接着剤の開発に従事している。
博士（工学）（1994 年）
趣味：山歩き、音楽鑑賞、ゴルフ

佐 藤 明 寛

略歴：コニシ株式会社大阪研究所研究開発第 2 部リーダー
東京農工大学大学院応用化学研究科修了（1995 年）。同年コニシ株式会社入社。以来、ゴム系接着剤及びシリル化ウレタン系接着剤の研究開発に従事し、現在はウレタン系接着剤の研究開発グループに属す。
趣味：アウトドア、ガーデニング

伊 豫 和 裕

略歴：コニシ株式会社大阪研究所研究開発第 1 部研究員
信州大学大学院工学系研究科精密素材工学専攻修了（1998 年）。同年コニシ株式会社に入社。
以来、家庭用接着剤の製品開発を主に担当している。
趣味：旅行

* コニシ (株) 浦和研究所
埼玉県さいたま市桜区西堀 5-3-35 〒338-0832
Konishi Co., Ltd
5-3-35, Nishibori, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama
338-0832, Japan
** コニシ (株) 大阪研究所
大阪市鶴見区鶴見 4-7-9 〒538-0053
Konishi Co., Ltd.
4-7-9, Tsurumi, Tsurumi-ku, Osaka 538-0053, Japan

図 1 SU ポリマーの化学構造

- ・室温において、大気中の水分等により短時間で架橋が進む。さらに、イソシアネート基を含有しないため、発泡しない。
- ・主鎖骨格や硬化に寄与する加水分解性シリコン反応性基の構造を自由に変性できるため、物性や硬化スピードを目的性能に応じて設計できる。
- ・ポリマーの骨格内にウレタン結合や置換尿素結合を含有するため分子の極性が高く、優れた接着性を発現する。
- ・分子内の極性基に由来すると思われるが、特別な変性を加えることなくコンタクト接着の機能を発現するため、溶剤形のゴム系接着剤の代替品としての使用方法も考えられる。

3. SU ポリマーの構造が物性等に及ぼす影響

3.1 ペンダント基の影響²⁾

図 1 に示す SU ポリマーのペンダント基の違いが、粘度・皮張り時間・硬化物物性に及ぼす影響を検討した。充填剤、添加剤等は一般的な処方である。加水分解性シリコン反応性基（本稿では、以下シリル基とする）は、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランとアクリル酸メチル（以下 MA と略記）、アクリル酸ブチル（以下 BA と略記）、アクリル酸 2-エチルヘキシル（以下 2EHA と略記）、アクリル酸ラウリル（以下 LA と略記）を等モルで反応させたものをを用いた。

SU ポリマーの粘度、硬化性、硬化物の貯蔵弾性率（G'）の結果をそれぞれ表 1、2、3 に示した。

表 1 から、MA を除いてペンダント基のアルキル鎖が長いほど粘度が高くなる傾向にあることがわかった。しかし例外的に MA を用いた場合に、BA の場合より粘度が高くなった。これは、シリル化ウレタン分子内にあるウレタン結合やウレア結合がシリル化ウレタン同士の水素結合を引き起こすが、MA はアルキル鎖が短いため水素結合の影響をより受けやすくなっているためと考えられる。

表 2 の結果から、ペンダント基のアルキル鎖が長くなるほど皮張りするまでの時間が長くなることがわかる。これは、ペンダント基のアルキル鎖が長くなるほどシリル基近

表 1 ペンダント基の異なる SU ポリマーの粘度

アクリルの種類	粘度 (Pa・s)
MA	79
BA	78
2EHA	83
LA	84

表 2 ペンダント基の異なる SU ポリマーの皮張り時間

アクリルの種類	皮張り時間 (分)
MA	11.5
BA	12.0
2EHA	13.0
LA	15.0

表 3 ペンダント基の異なる SU ポリマーの 20℃における貯蔵弾性率

アクリルの種類	貯蔵弾性率 G' (Pa)
MA	1.60×10^4
BA	2.31×10^4
2EHA	1.76×10^4
LA	1.97×10^4

傍の立体障害が大きくなり、シリル基同士のカップリング反応に必要な水が供給されにくくなるため及びシリル基同士の接触確率が減少するためであると思われる。

表 3 から MA、2EHA、LA を比較すると立体障害が大きいほど硬化物が硬くなっていることがわかる。これは、立体障害が少ないほど硬化が速く、急激な架橋反応によりポリマー鎖が動きにくくなり、その結果架橋密度が高くなりになるためと思われる。BA の場合は適度な立体障害とそれに伴う反応速度のバランスが架橋密度の上昇に寄与し、MA、2EHA、LA の系よりも G' が高くなったものと推察される。

表4 シリル化剤による硬化物物性^{*1}及び硬化速度(皮張り時間)^{*2}の違い

項目	メチルジメトキシシリル基	トリメトキシシリル基
50%モジュラス (N/mm ²)	0.24	0.35
100%モジュラス (N/mm ²)	0.38	0.52
破断時強度 (N/mm ²)	0.70	0.71
破断時伸び (%)	260	145
皮張り時間 (分)	60	5

*1 末端がメチルジメトキシシリル基またはトリメトキシシリル基のSUポリマー硬化物について、JIS K 6251のダンベル状3号形を用いて、引張速度200mm/分でモジュラス、破断時強度、破断時伸びを測定した。

*2 各ポリマー(100重量部)、シリカ系フィラー(10重量部)、エステル系希釈剤(5.0重量部)、3-アミノプロピルトリメトキシシリラン(5.0重量部)、ジブチルスズジパーサテート(1.0重量部)の割合で混練りしたサンプルについて、23℃相対湿度50%における皮張り時間(塗布してから表面に硬化皮膜ができるまでの時間)を測定した。

3.2 シリル化剤の加水分解性基の影響

シリル化剤の加水分解性基の種類と硬化物のモジュラス・伸びの関係及び硬化速度の関係を表4に示した。

表4に示すように、硬化物のモジュラス・伸びを比較すると、トリメトキシシリル基(以下、3官能と略記する)タイプがメチルジメトキシシリル基(以下、2官能と略記する)に比べて、高モジュラス・低伸びとなった。これは、3官能タイプは加水分解性基が多いことから架橋密度が高くなるためであると考えられる。しかしながら、破断時強度においては、3官能・2官能の差はほとんどなかった。これは、SUポリマーがポリマー分子内にウレタン結合及びウレア結合を有していることから、ポリマー同士の相互作用が非常に強く、それが凝集力アップに寄与しているためであると考えられる。

また、硬化速度を皮張り時間で比較すると、3官能タイプの方が圧倒的に速硬化であることがわかる。

以上のことから、シリル基の組み合わせによって、モジュラス・伸び・硬化速度を自由に設計できることがわかる。また、シリル基の組み合わせによらず、比較的高い凝集力を示すことから、接着剤のベース原料として活用することができる。

3.3 主鎖分子量の影響

SUポリマー(3官能タイプ)の主鎖PPGの分子量と硬化物の破断時強度・破断時伸びの関係を図2に示した。

図2より明らかなように、主鎖PPGの分子量が長けれ

図2 主鎖分子量(Mw)と破断時強度、破断時伸びの関係

図3 原料PPG粘度とSUポリマー粘度の関係

ば長いほど、弾性に富み強度とのバランスがよい樹脂が得られた。

しかしながら、図3に示すように原料となる主鎖PPGの粘度に比べ、SUポリマーを合成した際の粘度の上昇が、高分子量になればなるほど際だつことがわかる。これは、ウレタン化反応時にPPGが2分子・3分子以上連なる高分子連結体が生成するためである。

従って、実際に接着剤として配合する際は、充填剤や各種添加剤等の組み合わせにより、どの程度の強度・伸度が必要か、またどの程度の作業性が必要かを考慮して樹脂の分子量を決定する必要がある。

4. 製品紹介

4.1 性状、物性

表5にSUポリマーを用いた製品(クリアー、ホワイト、ブラックタイプ)の性状及び皮張り時間等を、表6に硬化物の物性を示した。表5に示すように、3タイプの製品はSUポリマーを主成分とし、硬化性、接着性、透明性(クリアータイプ)等に優れた接着剤である。特に皮張りまで

表5 SU ポリマーを用いた製品の性状

項 目	性 状			備 考
色 調	クリアー	白	黒	
外 観	透明ペースト状	白色ペースト状	黒色ペースト状	
主 成 分	シリル化ウレタン樹脂			
粘度 (Pa・s)	20～60 (23℃)	40～80 (23℃)		JIS K 6833
比 重	1.03 (23℃)	1.10 (23℃)		JIS K 6833
不揮発分 (%)	95 以上			JIS K 6833
皮張り時間 (分)	3～5 {23±1℃, (50±5)%}	0.5～2 {23±1℃, (50±5)%}		JIS K 6833

表6 硬化物物性

項目	クリアー	ホワイト	ブラック
50%モジュラス (N/mm ²)	0.53	0.62	0.62
100%モジュラス (N/mm ²)	1.04	1.59	1.50
破断時強度 (N/mm ²)	3.52	3.24	3.42
破断時伸び (%)	200	200	225

試験条件：2号ダンベル（厚さ：2mm）JIS K 6301 に準拠
養生条件：7日間養生 {23±1℃, (50±5)%}

の時間が非常に速いことが特徴的である。技術的には数秒で皮張りさせることも可能である。速硬化にできる理由は、シリル基近傍にウレタン結合等の極性基が存在することにより、予め水素結合により硬化前に極性基同士が接近しシリル基の反応場が接近しているためと考えている。

また、表6に示すようにいずれの製品も200%以上の伸びを示すことから、熱膨張係数の異なる材料同士の接着にも適していることがわかる。

4.2 用 途

- ・アクリル樹脂、硬質塩化ビニルなどの各種プラスチック材料の接着
- ・初期接着強さを要求する接着
- ・熱膨張係数の異なる硬質材料同士の接着
- ・衝撃や振動を受けやすい部分への接着

4.3 使用方法

4.3.1 前処理

被着材表面の錆、油、汚れ、離型剤等は必要に応じてサンドペーパー等で除去した後シンナー等の溶剤で脱脂する。プラスチックや塗装面については表面を侵さない溶剤（n-ヘキサン、アルコール等）を用いる。

4.3.2 塗布、はり合わせ

通常条件下でのはり合わせは、塗布後直ちに行う。一般的な塗布量は、80～150[g/m²]である。

☆注意事項

- ・はり合わせ可能時間は、温度湿度に大きく影響されるため、はり合わせ前に十分確認する必要がある。

4.4 技術データ

4.4.1 引張せん断接着強さ、はく離接着強さ

表7、8に引張せん断接着強さ、およびはく離接着強さのデータを示した。表7、8の破壊状態の結果から、SU ポリマー系接着剤は各種金属、プラスチック、ゴムなどの被着材に対する接着性に優れていることがわかる。

4.4.2 初期立ち上がり接着強さ

図4にクリアータイプで木材同士をはり合わせた場合の初期立ち上がり接着強さを示す。図4から10分後には通常使用するには十分な接着強さに達していることが分かり、初期強度の要求される接着用途に適していることがわかる。

5. 安全管理

SU ポリマーを用いた製品は、労働安全衛生法、毒物及び劇物取締法、PRTR 法等の規制を受けない。また平成15年7月に施行された改正建築基準法では、建材や接着剤・塗料などにホルムアルデヒドの放散等級を義務付けているが、SU ポリマーを用いた製品は、無制限に使用できる等級（F☆☆☆☆等級）にランクされているため、内装用接着剤としても安心して使用できる。

6. 終わりに

冒頭にも述べたが、今後ますます環境問題がクローズアップされてくることは間違いない。近年特に環境に配慮した無溶剤形若しくは水性形の接着剤を求められるケースが多くなっている。これまで示してきたデータから、SU ポリマー系接着剤は、こうした時代の要求にも答えられる接着剤としても位置付けられる。また、溶剤形ゴム系接着剤を無溶剤化するという視点で捉えれば、接着強さでは十分代替可能な性能を有していると思われる。さらに、クリアータイプは透明性に優れ、はみ出し部がほとんど目立たないという特徴を有するため、意匠性を要求される用途には最適である。

表7 引張せん断接着強さ, はく離接着強さ (クリアタイプ)

試験方法	被着材	材種	表面処理	接着強さ	破壊状態
引張せん断 接着強さ	ステンレス	SUS 304 2B	アセトン脱脂	3.2	CF/AF
	軟鋼板	SPCC-SB	アセトン脱脂	2.8	CF/AF
	アルミニウム	JIS A1050P	アセトン脱脂	3.3	CF/AF
	アクリル樹脂		エタノール脱脂	5.6	CF
JIS K 6850	硬質塩ビ樹脂		エタノール脱脂	5.8	CF
	ポリカーボネート		エタノール脱脂	3.8	AF
	ABS樹脂		エタノール脱脂	3.5	CF/AF
	ポリスチレン		エタノール脱脂	1.4	AF
単位 N/mm ²	アサダ		エタノール脱脂	3.5	CF/AF
	軟質塩ビ		エタノール脱脂	1.0	CF
	SBR		*	1.5	CF
	牛革		未処理	1.5	CF
はく離接着強さ JIS K 6854 単位 kN/m					

(破壊状態 AF; 界面破壊, CF; 凝集破壊)

* #80 の研磨紙で研磨後, アセトン脱脂

接着条件: 両面塗布, 塗布直後はり合わせ {23±1°C, (50±5)%}

養生条件: 7日間養生 {23±1°C, (50±5)%}

表8 引張せん断接着強さ, はく離接着強さ (ホワイト, ブラックタイプ)

試験方法	被着材	材種	表面処理	接着強さ (ホワイト)	破壊状態 (ホワイト)	接着強さ (ブラック)	破壊状態 (ブラック)
引張せん断 接着強さ* 単位 N/mm ²	アルミニウム/アサダ	JIS A1050P	アセトン脱脂	3.7	CF	3.6	CF
	アクリル/アサダ		エタノール脱脂	3.3	CF	3.8	CF
	ABS/アサダ		エタノール脱脂	3.4	CF	3.0	CF
はく離接着強さ JIS K 6854 単位 kN/m	ステンレス/帆布	SUS 304 2B	アセトン脱脂	2.3	CF	2.2	CF
	アクリル/アサダ		エタノール脱脂	2.2	CF	2.1	CF
	ABS/アサダ		エタノール脱脂	2.2	CF	2.1	CF

(破壊状態 CF; 凝集破壊)

* JIS K 6850

接着条件: 両面塗布, 塗布直後はり合わせ {23±1°C, (50±5)%}

養生条件: 7日間養生 {23±1°C, (50±5)%}

図4 SUポリマーを用いた製品 (クリアタイプ)

の初期硬化性

被着体 : アサダ/アサダ

養生条件: 23±1°C, (50±5)%

塗布 : 両面塗布

試験方法: JIS K 6850 に準拠

本稿で紹介したシリル基は, 水性形接着剤³⁾の要求にも応えられることが見出されている。弊社では無溶剤形・水性形の両面から開発を進めている。

参 考 文 献

- 1) 特許第 3030020 号, 3317353 号他
- 2) 野村幸弘, 川島康一郎, 佐藤慎一, 日本接着学会第 41 回年次大会 講演要旨集 p 81
- 3) 原田邦治, 森茂樹, 日本接着学会第 42 回年次大会 講演要旨集 p 3