<総 説>

(受理：平成 21 年 9 月 30 日)

シリル化ポリウレタン系弾性接着剤
「ボンド ウルトラ多用途™ SU シリーズ」の開発
Development of Elastic Adhesive Based on Silylated
Polyurethane “BOND ULTRA-TAYOTO™ SU” Series

佐藤 慎一**・佐藤 明寛**・伊豫 和裕**・野村 幸弘**・乾 純*
Shinichi SATO, Akihiro SATO, Kazuhiro IYO,
Yukihiro NOMURA and Jun INUI

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研究開発に従事している。
博士（工学）（1994 年）
趣味：卓球、山歩き、音楽鑑賞、ゴルフ

佐 藤 明 寛

略歴：コニシ株式会社浦和研究所研究開発第 2 部マネージャー
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、反応型接着剤の研究開発に従事している。
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 部リーダー
信州大学大学院工学系研究科精密素材工学専攻終了（1998 年）。同年コニシ株式会社入社。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

野 村 幸 弘

略歴：コニシ株式会社浦和研究所研究開発第 7 部研究員
名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻終了（2000 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研究開発に従事している。博士（工学）（2008 年）
趣味：ドライブ、テニス、バドミントン、読書

乾 純

略歴：コニシ株式会社浦和研究所研究開発第 7 部研究員
早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻修了（2003 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研究開発に従事している。
趣味：バレーボール

* 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, Nishihori, Sakura-ku, Saitama 338-0832, Japan
** コニシ (株) 大阪研究所
大阪府大阪市鶴見区鶴見 4-7-9 〒538-0053
Konishi Co., Ltd.
4-7-9, Tsurumi, Tsurumi-ku, Osaka 538-0053, Japan
(平成 21 年度日本接着学会技術賞受賞)

1. 緒言

近年、環境に対する配慮から、水性形接着剤や無溶剤形接着剤が注目されている^{1,2)}。特に、無溶剤形接着剤は、硬化収縮あるいはVOC（揮発性有機化合物）成分が少ないということから、非常に有用である^{3,4)}。この無溶剤形接着剤の分野では、硬化後にゴム弾性を有する湿気硬化型接着剤（いわゆる湿気硬化型弾性接着剤）が、熱膨張係数の異なる材料同士のはり合わせや振動のかかる部位のはり合わせ、また、住宅内装分野の各種部材のはり合わせなどに、効果的に用いられている⁵⁾。このような湿気硬化型弾性接着剤は、図1に示されるように、販売数量・売上金額ともに年々増加を続けている。

一般的に、湿気硬化型弾性接着剤には、分子末端に架橋可能なアルコキシシリル基を有するポリエーテル化合物（いわゆる変成シリコンポリマー）がベースポリマーとして用いられる^{6,7)}。そこで、我々は、同様にポリエー

図1 変成シリコン系接着剤のマーケット推移と今後の予測。2004-2006: 実績, 2007: 見込み, 2008: 予測¹¹⁾。

ル化合物から誘導され、なおかつ、工業的にも合成が容易であるポリウレタンに着目し、湿気硬化型弾性接着剤のベースポリマーへの応用を試みた。従来、湿気硬化性のポリウレタンは、イソシアナート末端ポリウレタンを用いる。そのイソシアナート末端ポリウレタンからアルコキシシラン

図2 シリル化ポリウレタン系接着剤調製の流れ。

末端ポリウレタンを調製するには、イソシアナート基と反応性を有する官能基をもつアルコキシシラン化合物（シリル化剤）を用いるのが、有用な方法である。我々はシリル化剤として、2級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物（2級アミノシラン）を調製し、その2級アミノ基とイソシアナート末端ポリウレタンのイソシアナート基とを反応させることで、アルコキシシラン末端ポリウレタン（シリル化ポリウレタン）を合成した（図2）^{8-10）}。

2級アミノシランは、1級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物（1級アミノシラン）とアクリル酸エステルとの共役付加反応を用いて合成した。1級アミノシランとしては、3-アミノプロピルアルコキシシラン、及び、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルアルコキシシランを、アクリル酸エステルとしては、アルキル鎖の長さの異なるアクリル酸メチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸イソステアリルの3種を用いた。なお、本報告では、3-アミノプロピルアルコキシシランを用いた検討について述べる。

シリル化ポリウレタンをベースポリマーに、硬化触媒、充填材、接着性付与剤等の各種添加剤を配合することで、硬化物にゴム弾性が付与されたシリル化ポリウレタン系1液湿気硬化型接着剤である「ボンド ウルトラ多用途 SU シリーズ」を調製した。「ボンド ウルトラ多用途 SU シリーズ」には、クリアタイプ、ホワイトタイプ、ブラックタイプの3種類をラインナップした。本報告では、それらの諸性能についても簡単に述べる。

2. シリル化ポリウレタンの諸性能

2.1 シリル化剤の調製¹⁰⁾

α , β -不飽和カルボニル化合物と第1級アミン化合物

の共役付加反応は、マイルドな条件で定量的に進行する。そこで、その共役付加反応をシリル化剤合成に応用し、1級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物である3-アミノプロピルトリメトキシシラン（APTMS）とアクリル酸エステル化合物からシリル化剤を合成した（スキーム1）。APTMSは市販のアミノシランであり、湿気硬化型弾性接着剤の分野では接着性付与剤として一般的に用いられている化合物である。アクリル酸エステルとしては、アルキル基の長さの異なるアクリル酸メチル（MA）、アクリル酸ラウリル（LA）、アクリル酸イソステアリル（i-SA）の3種を選択した。等モルのAPTMSと各アクリル酸エステルとを、反応溶媒を用いず40~50℃で3~7日間反応させることで、シリル化剤を合成した。代表して、MAを用いた合成例（シリル化剤1a）について詳細に述べる。

図3に示されるように、¹H NMRによって、5.82~6.43 ppmのビニル基のピーク（g）の消失から、MAが完全に反応していることを確認した。また、APTMSでは観察されていた1.18 ppmのNH₂基の消失から、1級アミノ基が2級アミノ基に変化したことがうかがえる。MAの転化については¹³C NMRにおけるビニル基に対応する

式1 シリル化剤の合成経路。

図3 アクリル酸メチル、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、シリル化剤1aの¹H NMR スペクトル（重クロロホルム）。

ピーク (128.2, 130.7 ppm) の消失でも確認できた。さらに, ^1H NMR において, 2.30–2.91 ppm に新しいピーク (d) が観察された。これは, 窒素原子の α 位とカルボニル基の α 位のメチレン鎖に対応するものである。ケイ素原子の α 位のメチレン鎖のピーク (a) に対するピーク (d) の比 d/a は 3.06 であり, 理論値の 3.00 と一致する。また, APTMS の NCH_2 基のピーク (e) は 2.30–2.91 ppm に観察されるが, その比 e/d も 1.48 と理論値の 1.50 と一致している。これらの結果から, アクリル酸メチル由来のビニル基は, 共役付加反応後に定量的にメチレン基に変化したことが分かった。同様の傾向が, LA, i-SA でも観察された。

2.2 シリル化ポリウレタンの調製¹⁰⁾

図 2 (step 3) に示すように, シリル化ポリウレタンを調製した。代表して, ポリオールとして PML S 4012 (ポリプロピレングリコール, 水酸基価¹²⁾ = 12.0, 平均分子量¹³⁾ = 1 万, 旭硝子株式会社製) を, ジイソシアナートとしてイソホロンジイソシアナート (IPDI) を用いた合成例について述べる。NCO/OH モル比 = 2.0 で PML S 4012 と IPDI を混合し, PML S 4012 に対して 50 wt ppm のジオクチルスズジパーサテートを反応触媒に, 80°C で 3 時間反応させることで, イソシアナート末端ポリウレタン 2a を合成した。得られたイソシアナート末端ポリウレタン 2a に, シリル化剤 1a を NH/NCO モル比 = 1.0 で混合し, 80°C で 1 時間反応させることで, 無色透明のシリル化ポリウレタン 3a を得た。シリル化ポリウレタン 3a の同定は, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR を用いて行った。

図 4 に, PML S 4012, イソシアナート末端ポリウレタ

ン 2a, シリル化ポリウレタン 3a の FT-IR スペクトルを示す。イソシアナート末端ポリウレタン 2a で観察されるイソシアナート基のピーク (2265 cm^{-1}) が, シリル化ポリウレタン 3a では観察されないことから, イソシアナート基は定量的にトリメトキシシリル封鎖されていると判断した。

シリル化ポリウレタン 3a の ^1H NMR では, 主鎖 (ポリプロピレンオキサイド) の CH 基, CH_2 基, 及び CH_3 基のピークが 1.10–1.29 ppm 及び 3.24–3.80 ppm に観察された。末端のアルコキシシリル基は 3.50 ppm に現れるはずであるが, アルコキシシリル基自体の濃度が低いうえ, 主鎖のピークと重なってしまうため判別できなかった。一方, ^{13}C NMR スペクトル (図 5) においては, チャート

図 4 PML S 4012 (ポリプロピレングリコール), イソシアナート末端ポリウレタン 2a, シリル化ポリウレタン 3a の FT-IR スペクトル (NaCl 板)。

図 5 シリル化ポリウレタン 3a の ^{13}C NMR スペクトル (重クロロホルム)。

表1 シリル化ポリウレタンの粘度

ペンダント化合物 (アクリル酸エステル)	シリル化ポリウレタン粘度 (mPa・s) ^a
アクリル酸メチル	60,800
アクリル酸ラウリル	60,000
アクリル酸イソステアリル	64,000
なし	> 200,000

^a B型粘度計 (No. 7 ローター, 10 rpm, BH 型, 23℃).

を拡大すると-NHCOO-(b), -NHCON<(c), >C=O(d), -SiOCH₃(e) が観察されたことから、イソシアナート基末端ポリウレタン 2a のイソシアナート基が-NHCON< となったうえ、アルコキシシリル基が導入されていると判断した。

表1に示されるように、アクリル酸エステルと反応させなかった APTMS をシリル化剤として用いたシリル化ポリウレタンと比較すると、ペンダント化合物としてアクリル酸エステルを用いたシリル化ポリウレタンの粘度は、極めて低かった。この理由としては、APTMS をシリル化剤として用いた場合、イソシアナート基と反応して生成する尿素結合 (-NHCONH-) の水素結合能が非常に強い¹⁴⁾ため凝集性が非常に高くなり¹⁴⁾粘度が高くなることが考えられる。これに対して、アクリル酸エステルで1級アミノ基を2級アミノ基に変換したシリル化剤から誘導したシリル化ポリウレタンでは、生成する結合が一方のNH基がアルキル置換された尿素結合 (-NHCON<) であるため、その凝集性が制限され、粘度が低くなるものと推察される。なお、シリル化剤のアルキル基の長さによる粘度の違いはほとんど見られなかった。以上のことから、APTMS をアクリル酸エステルで2級アミノシランとする方法は、低粘度なシリル化ポリウレタンを合成するうえで非常に簡便で有用な手法であるといえる。

2.3 シリル化ポリウレタンの耐熱性

原料イソシアナートの異なるシリル化ポリウレタンの耐熱性を確認した。脂肪族ジイソシアナートとして、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI)、*m*-キシリレンジイソシアナート (XDI) を、芳香族ジイソシアナートとして、2,4-トリレンジイソシアナート (TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) を用いた。各イソシアナート化合物とポリプロピレングリコール (PML S 4012) とからイソシアナート末端ポリウレタンを調製し、さらにシリル化剤として、3-アミノプロピルトリエトキシシランとアクリル酸ラウリルから誘導した2級アミノシラン化合物を反応させることで、対応するシリル化ポリウレタンを調製した。硬

図6 シリル化ポリウレタン硬化物の耐熱性.

化触媒として、各シリル化ポリウレタンに対して1.0重量%のジブチルスズジメトキシドを混合した後、23℃相対湿度50%で7日間硬化養生させた。得られた各硬化物を80℃で1~7日間暴露した。80℃暴露前と暴露後のデュロメーターA硬度を測定した(図6)。その結果、芳香族ジイソシアナートの場合、暴露にともなって硬度が大きく低下しているのに対して、脂肪族ジイソシアナートでは比較的硬度を維持することが分かった。このことから、芳香族ジイソシアナートは比較的安価で反応性も高いためポリウレタン分野では工業的によく使用されるが、シリル化ポリウレタンにおいて耐熱性が求められる用途に対しては、脂肪族ジイソシアナートが圧倒的に優位であることが分かった。

3. ボンド ウルトラ多用途TM SU シリーズの諸性能

3.1 ウルトラ多用途TM SU シリーズの調製

シリル化ポリウレタンをベースポリマーに、硬化触媒、充填材、接着性付与剤等の各種添加剤を配合することで、「ボンド ウルトラ多用途TM SU シリーズ」を調製した。「ボンド ウルトラ多用途TM SU シリーズ」のラインナップは、クリアータイプ、ホワイトタイプ、ブラックタイプの3種類である(表2)。

3.2 ウルトラ多用途TM SU シリーズの特徴

「ボンド ウルトラ多用途TM SU シリーズ」は、シリル化ポリウレタンをベースとした1液湿気硬化型弾性接着剤であり、硬化物にゴム弾性が付与されている。「ボンド ウルトラ多用途TM SU シリーズ」の特徴としては、硬化が速いこと(図7)と、クリアータイプの透明性が高いこと(図8, 9)が挙げられる。シリル化ポリウレタンをベースポリマーとすることで、硬化後の柔らかいゴム弾性、及び、速硬化性が得られる。また、クリアータイプの透明性については、シリル化ポリウレタン以外の添加剤をうまく選択することで達成される。そのため、クリアータイプには配合上の制約が多く、接着性能においては、ホワイトタイプ・ブラックタイプに若干の優位性がある(表3)。

図7に、従来型(市販変成シリコンポリマー使用)の

表2 ボンド ウルトラ多用途™ SU シリーズの性状

	ボンド ウルトラ多用途™ SU		
	クリアー	ホワイト	ブラック
ベースポリマー	シリル化 ポリウレタン	シリル化 ポリウレタン	シリル化 ポリウレタン
外観	無色透明 ペースト状	白色 ペースト状	黒色 ペースト状
粘度 ^{a,b} [Pa・s] (10 rpm)	40-80	50-100	50-100
比重 ^{a,b}	1.03±0.05	1.25±0.05	1.25±0.05
不揮発分 ^a [%]	95 以上	95 以上	95 以上
皮張り時間 ^c [min]	1.0-2.0	2.0-4.0	2.0-4.0

^a JIS K 6833, ^b 23°C, ^c 23°C 相対湿度 50% において、接着剤を塗布してから、表面に形成される硬化皮膜が金属スパチュラで触れても転着しなくなるまでの時間。

図7 ボンド ウルトラ多用途™ SU クリアータイプの初期硬化性。

硬化厚み: 3mm

硬化条件: 23°C 相対湿度50%、7日間

図9 ボンド ウルトラ多用途™ SU クリアータイプの透明性 (硬化後)。

図8 ボンド ウルトラ多用途™ SU クリアータイプの透明性 (硬化前)。

クリアータイプとボンド ウルトラ多用途™ SU クリアータイプの養生時間と引張せん断接着強さ (アサダ材/アサダ材) の関係を示す。その結果、従来型のクリアータイプはなかなか接着強さが立ち上がってこないのに対して、ボンド ウルトラ多用途™ SU クリアータイプは、養生5分でも接着強さが若干発現し始め、その後も継続的に接着強さが上がっていった。このことから、ボンド ウルトラ多用途™ SU クリアータイプは、従来型と比較して、非常に速硬化であることが分かる。

ボンド ウルトラ多用途™ SU クリアータイプの外観 (硬化前) を、図8に示す。アクリル板上に塗布されたク

表3 ボンド ウルトラ多用途™ SU シリーズの接着性能

被着材	クリアータイプ		ホワイトタイプ ブラックタイプ	
	接着強さ ^a	破壊状態 ^b	接着強さ ^a	破壊状態 ^b
アルミニウム ^c	3.8	CF/AF	3.4	CF
ステンレス鋼板 ^d	4.5	CF/AF	3.3	CF
軟鋼板 ^e	3.0	CF/AF	3.4	CF
ABS 樹脂	4.0	CF/AF	2.7	CF
ポリスチレン樹脂	1.9	AF	2.9	CF
塩化ビニル樹脂	5.1	CF/AF	3.0	CF
アクリル樹脂	5.6	CF/AF	2.9	CF
ポリカーボネート樹脂	2.2	AF	2.7	CF/AF

^a 引張せん断接着強さ [N/mm²] (JIS K 6850)。

^b CF: 凝集破壊, AF: 界面破壊。

^c JIS: A1050P, ^d JIS: SUS304 2B, ^e JIS: SPCC-SB。

リヤータイプを通して、アクリル板下の文字が十分判読できる。また、図9に示すように、その硬化物も、従来型のクリアタイプと同等以上、そして、硬化前と同等レベルの透明性を維持している。ことから、透明な材料のはり合わせに適している上、透明ではない材料でもはみ出し部分が目立たないなど、利用価値は高いといえる。

ボンド ウルトラ多用途™ SU シリーズの接着性能を、表3に示す。ホワイトタイプとブラックタイプはほぼ同レベルの性能であるので、まとめて表記した。この結果からも分かるように、ホワイトタイプ・ブラックタイプの各種被着材に対する凝集破壊が多く、接着性能としてはクリアタイプより勝っている。しかしながら、クリアタイプにおいても、凝集破壊と界面破壊が混在しているとはいえ、広範囲な被着材に対して実用上十分な接着強さが発現していることが分かる。また、比較的接着が難しいABSやアクリル(PMMA)に対しても接着性が発現しており、ホワイトタイプ、ブラックタイプ、クリアタイプともに、実用的な接着性能を有しているといえる。

4. おわりに

市販の3-アミノプロピルトリメトキシシランとアクリル酸エステルとの共役付加反応によって2級アミノシラン化合物(シリル化剤)を合成した。また、得られたシリル化剤を用いて、イソシアナート末端ポリウレタンのイソシアナート基をキャップすることにより、アルコキシシラン末端ポリウレタン(シリル化ポリウレタン)を合成した。さらに、シリル化ポリウレタンをベースポリマーとして使用し、硬化触媒、充填材、接着性付与剤等の各種添加剤を配合することで、シリル化ポリウレタン系1液湿気硬化型弾性接着剤である「ボンド ウルトラ多用途™ SU シリーズ」

を調製した。「ボンド ウルトラ多用途™ SU シリーズ」は、幅広い被着材に対して接着性を示す上、従来製品と比べて非常に速硬化であるという特徴を持つ。また、クリアタイプは、その透明性が良いことから利用価値が高い。現在、「ボンド ウルトラ多用途™ SU シリーズ」は、販売7年目を迎えているが、販売本数・売上金額ともに年々増加している。とはいえ、用途によっては、より高い性能が求められるため、今後は、さらに市場に要求される性能を付与し、ますます消費者・需要家に受け入れられる製品にしていきたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) G.Gierrenz and W.Karmann, "In Adhesives and adhesive tapes", WILEY-VCH Verlag GmbH; Weinheim, Germany (2001) p. 16.
- 2) D.E.Packham, "In Handbook of adhesion second edition", John Wiley & Sons: West Sussex, England (2005) p. 358.
- 3) Z.Czech and R.Milker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 182 (2003).
- 4) T.Oda, K.Honjo, and M.Ohyama, *JSAE Review*, **16**, 317 (1995).
- 5) T.Ohashi, *Technology on Adhesion & Sealing*, **43**, 298 (1999).
- 6) M.Fujita, Y.Nakagawa, and M.Kusakabe, US Patent 6407146 (2002).
- 7) 堀江康信, 工業材料, **50**, 57 (2002).
- 8) 佐藤慎一, 佐藤明寛, 特許第3,030,020号.
- 9) 佐藤慎一, 佐藤明寛, 特許第3,317,353号.
- 10) Y.Nomura, A.Sato, S.Sato, H.Mori, and T.Endo, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **45**, 2689 (2007).
- 11) 富士経済, 粘接着剤の用途・機能別マーケットの展望, 247 (2007).
- 12) 試料1.0gから得られるアセチル化合物に結合している酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数.
- 13) ポリプロピレンオキサライドの水酸基価から計算した平均分子量.
- 14) "ポリウレタンの構造・物性と高機能化および応用展開", 技術情報協会, Tokyo, Japan (1998) p. 51.