

完全無溶剤型高軟化点 エマルジョンタッキファイヤー

Volatile Organic Solvent Free, High Softening Point Tackifier Emulsion

水本敏之 / 中央研究所開発室

Toshiyuki Mizumoto Central Research Laboratory, Research & Development Department



1 はじめに

シックハウス対策のひとつとして1997年に厚生省（現厚生労働省）はホルムアルデヒドの室内濃度基準値を設定し、現在までに13の物質についての濃度指針値と総揮発性有機化合物（TVOC）の暫定指針値を発表している。2003年7月には改正建築基準法が施行され、ホルムアルデヒド発散建築材料の使用規制が開始された。

揮発性有機化合物（VOC）は浮遊粒子状物質および光化学オキシダントの原因物質とされており、2004年5月に改正大気汚染防止法が公布され2006年4月からVOCの排出規制が実施されている。また2008年4月には日本接着剤工業会の4VOC（トルエン・キシレン・エチルベンゼン・スチレン）自主管理制度の運用が開始されている。そのため粘着剤中に含まれる微量の有機溶剤も無視できないようになってきており、粘着剤の無溶剤化、特にエマルジョン型粘着剤の需要が増加するものと考えられる。

アクリルエマルジョンや天然ゴムラテックス、SBRおよびCRなどの合成ゴム系の各種ラテックスに代表されるベースポリマーに対し、タック、粘着力、保持力といった粘着特性のバランスを取るために重要な役割を果たしている粘着付与剤樹脂（タッキファイヤー）についてもエマルジョン型の製品が上市されているが、一般的な乳化方法では工程中に有機溶剤を使用しているため微量の有機溶剤を含んでいる。

粘着付与剤樹脂エマルジョンを製造する際、常温より高い融点を示すロジン誘導体を乳化する際に液状化する必要がある。そのため一般的な製造方法としてロジン誘導体をトルエン等の有機溶剤に溶解液状化し乳化剤水溶液と混合したものを乳化機により微細化した後、溶解に使用した有機溶剤を留去するといった工程を経て製品を得ている。しかし有機溶剤を留去するには限界があり数百ppmの有機溶剤が製品中に含まれている。

有機溶剤を使用しない手段として、転相法が考えられるがこの方法では微細かつ安定なエマルジョンを得るために多くの乳化剤を使用する必要がある。一般的には、乳化機を用いた乳化に対して転相法による乳化では2倍以上の乳化剤が必要となる。このことから、アクリルエマルジョン

等と混合し粘着剤として製品化したとき、著しく耐水性が悪化することが容易に推測できる。

そこで有機溶剤による液状化の代替方法としてロジン誘導体を高温加熱することにより液状化し、高温高压下で乳化剤水溶液と直接強制乳化する方法を用いて微細化の検討を行った。さらに乳化が困難であると予想される高軟化点ロジン誘導体の乳化検討を試みたので物性結果と含めて報告させていただく。

2 完全無溶剤型エマルジョンタッキファイヤーの調製

2.1 接着剤用エマルジョンタッキファイヤー

床材といった建築材料に用いられる接着剤の粘着付与剤樹脂として一般的に軟化点が100℃前後のロジン系粘着付与剤樹脂が多く使用されている。改正建築基準法の施行により接着剤メーカーの対応が早く要望が多かったのがこのタイプの粘着付与剤樹脂であった。そのため最初に軟化点が100℃のロジンエステルを乳化を試みた。

乳化に際し重要な要素となるのが乳化条件となる温度-粘度の関係と乳化剤の選定である。軟化点が100℃のロジンエステルを乳化するには比較的軟化点が低いこともあり製造上、温度-粘度には問題が生じなかったが、微細なエマルジョンを得るために乳化剤の選定に工夫を要した。有機溶剤を使用した乳化方法では種々様々な乳化剤で微細化が可能であるのに対し、当社が開発した新規乳化方法ではある特定の乳化剤を用いたときに微細かつ安定な乳化物が得られることがわかり、「SK-218NS」を得た。粒度分布の比較用サンプルとして「SK-218NS」と同じロジンエステル樹脂を既存のトルエンを用いた乳化方法により試作した「LP-218T」とフラスコ内で転相法にて試作した「LP-100」を調製した。これらのサンプルの粒度分布をレーザー回折散乱法粒子径分布測定装置にて測定した。図1において、「SK-218NS」は実線で、「LP-100」は点線で、「LP-218T」は破線にて、それぞれの粒度分布を示す。

「SK-218NS」、「LP-100」、「LP-218T」の平均粒子径はそれぞれ0.29 μ m、0.27 μ m、0.29 μ mであり、また分布の指標となるスパン（通過分積算が80%の粒子径の値から20%

の粒子径の値を引いた数値)はそれぞれ0.10、0.13、0.10であった。一般に粒子径が小さいエマルジョンほどスパンも小さくなるが「SK-218NS」は「LP-218T」と同程度の分布幅を示し、平均粒子径の小さい「LP-100」よりも分布幅が狭い乳化物が得られている。

具体的な乳化剤の種類等、乳化の条件については重要な機密事項となるため割愛させていただくことでご容赦願いたい。また、言うまでもなく乳化剤に関しては環境ホルモンとして疑われているアルキルフェノール系乳化剤は一切使用していない。

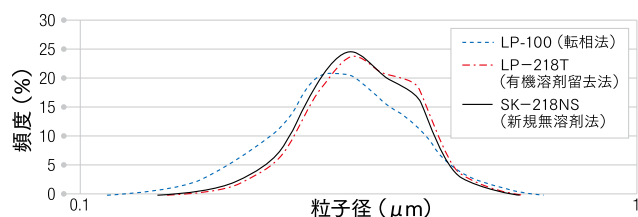


図1：粒度分布

2.2 粘着剤用エマルジョンタッキファイヤー

両面テープといった粘着剤には比較的軟化点の高いロジン系粘着付与剤樹脂が用いられることが多い。これは粘着剤の基材あるいは被着体として広く使用されてきたポリ塩化ビニルが徐々に使用されなくなり、代わってポリプロピレンやポリエチレンといった非極性のプラスチック基材が多く使用されるようになってきたことによる。これらの非極性基材に対し軟化点の高い重合ロジンエステルを粘着付与剤樹脂として用いた場合にバランスの取れた粘着特性を発現させることが分かっている。

高軟化点である重合ロジンエステルの乳化に際して、高軟化点であるために乳化系内の温度も高温となる。連続相となる水を加熱溶解した重合ロジンエステルと混合したとき水の飽和蒸気圧温度を越えないように高圧下で乳化を行わなくてはならないが、この度、軟化点130℃の重合ロジンエステルを乳化することに成功し、「SK-350NS」を上市した。

上記以外にも軟化点が170℃の重合ロジンエステルに

表1：完全無溶剤型製品一覧

品名	ベース樹脂の性状		エマルジョンの性状(代表値)			特徴および主な用途
	種類	軟化点(℃)	固形分%	pH	粒子径(μm)	
SK-501NS	安定化ロジンエステル	液状	50	7.5	0.30	濡れ性・可塑性向上
SK-385NS	ロジンエステル	85	50	7.5	0.33	濡れ性向上 粘着剤用途、 JIS対応建材
SK-218NS	安定化ロジンエステル 重合ロジンエステル	100	50	8.0	0.30	初期接着向上 粘着剤用途、 JIS対応建材
SK-370N	変性ロジンエステル	100	50	6.0	0.35	濡れ性向上 粘着剤用途、 JIS対応建材
SK-323NS	重合ロジンエステル テルペン樹脂	125	50	7.0	0.35	耐熱性 粘着剤用途
SK-350NS	重合ロジンエステル	130	50	7.6	0.38	耐熱性 粘着剤用途

VOCに影響のないテルペン樹脂を配合し、新規製造法にて乳化した製品である「SK-323NS」についても上市している。

その他にも軟化点の異なるロジン誘導体について乳化検討を行い、商品化にいたっており、表1に一覧を記した。

3

エマルジョンタッキファイヤーからのVOC放散速度

改正建築基準法の施行により、JIS A-1901に建築材料の揮発性有機化合物、ホルムアルデヒドおよび他のカルボニル化合物の小型チャンバー法による放散測定方法が規定されている。「SK-218NS」と「SK-350NS」をJIS A-1901に準拠し、外部機関にて化学物質放散量測定した。

表2に示すとおり、2種類の粘着付与剤樹脂エマルジョンともホルムアルデヒドについては検出限界以下であることが確認された。

表2：小型チャンバー法によるVOC放散速度

分析対象物質	小型チャンバー法による放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h} - 3\text{days after}$)	
	SK-218NS	SK-350NS
ホルムアルデヒド	検出限界以下 (<3.8)	検出限界以下 (<2.5)
アセトアルデヒド	検出限界以下 (<7.5)	検出限界以下 (<2.5)
トルエン	検出限界以下 (<1.3)	検出限界以下 (<1.3)
キシレン	検出限界以下 (<1.3)	検出限界以下 (<1.3)
エチルベンゼン	検出限界以下 (<1.3)	検出限界以下 (<1.3)
スチレン	1.7 (<1.3) ^{*1}	検出限界以下 (<1.3)
p-ジクロロベンゼン	検出限界以下 (<1.3)	検出限界以下 (<1.3)
ノナール	検出限界以下 (<1.3)	検出限界以下 (<1.3)
テトラデカン	検出限界以下 (<1.3)	検出限界以下 (<1.3)
TVOC	510	78

JISA1901:2003「建築材料の揮発性有機化合物(VOC)、ホルムアルデヒドおよび他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法」に準拠して測定。
温度:28±1℃ 相対湿度:50±5% チャンバー容量:20L 試験片表面積:80m² 試料負荷率:0.4m²/m²

※1 原料としてスチレン由来のものは使用していません。

4

SK-350NSの物性試験

弊社の既存品である従来の製造方法を用いて得られた「SK-508H(軟化点130℃)」と新規プロセスにより製造した完全無溶剤型「SK-350NS」について感圧型接着剤用アクリル系エマルジョンと配合し感圧型接着剤とし、PETフィルムに塗工して粘着テープを試作し、粘着物性の評価を行った。なお粘着テープの試作および粘着力の測定はJIS Z-0237に準拠した。評価サンプルの一覧を表3に、評価用テープの作成条件を表4示す。

ステンレス(SUS)およびポリプロピレン(PP)に対する粘着力の測定結果を図2、3に、その他の粘着物性を表5示す。

SK-350NSとSK-508Hでは同様の測定結果が得られ、乳化方法が異なっても粘着性能に及ぼす影響はほとんど見られないことがわかった。

表3：評価サンプル

品名	SK-350NS	SK-508H	SK218NS
軟化点	130	130	100
乳化方法	無溶剤法	溶剤留去法	無溶剤法

表4：評価用テープ作成条件

ベースポリマー	n-BA(67)/2-EHA(30)/MMA(2)/AA(1)(平均粒子径:約0.3μm)
増粘剤	ローム&ハース社製# ASE-60使用(有姿比1%添加)
粘着シートの基材	PETフィルム(東レ/ルミラー) 25μm厚み
粘着剤塗布量	25g/m ² ドライ
乾燥条件	120°C×5分
熟成条件	23°C×1日

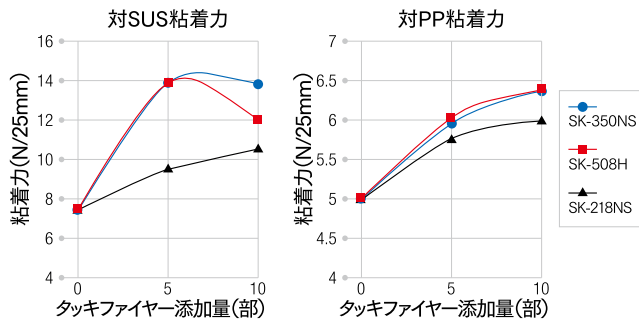


図2：SUSに対する粘着力

図3：PPに対する粘着力

表5：ハリエスターシリーズを配合したエマルジョン型アクリル粘着剤の粘着物性

タックファイヤー	種類	無添加	SK-350NS		SK-508H		SK-218NS	
			5部 ^{※1}	10部 ^{※1}	5部 ^{※1}	10部 ^{※1}	5部 ^{※1}	10部 ^{※1}
定荷重 ^{※2} (40°C) 1kg 静荷重 mm/lhr (25mm)		29min↓	36min↓	0.1	38min↓	0.1	33min↓	0.2
タック J.Dow法 23°C		9	8	6	8	6	8	7
曲面接着性 ^{※3} (23°C×4hr) PE-10mmφ 80%被覆		×	△	○	△	○	×	△

※1 ベースポリマー中の固形分 100 部に対するタックファイヤー固形添加部数

※2 2kg ハンドローラー往復圧着 30 分後に測定

※3 完全剥離 (×)、若干の浮きあり (△)、浮きなし (○)

5

消泡剤の影響

完全無溶剤化プロセスにおける二次的な利点として、これまで有機溶剤留去の工程で発泡を抑えるため消泡剤の添加が不可欠であったが新規製造方法では有機溶剤留去の工程がないため消泡剤を添加する必要がなくなった。消泡剤は粘着剤塗工時のハジキの原因となる可能性があるため、今回紹介した新規乳化方法にて得られた粘着付与剤樹脂エマルジョンを用いることでハジキ問題を解決できるひとつの手段として期待している。

6

機械的安定性

完全無溶剤化プロセスでは有機溶剤留去の工程をとらなわなため機械的安定性の向上が見られる。一般に溶剤留去は減

圧高温下で行うため、有機溶剤がミセル系外に分散するときミセルを覆っている乳化剤の分離を引き起こす。そのためエマルジョンは不安定なものとなり機械的な安定性が低下する(図4)。

新規製造方法では有機溶剤留去の工程がないため理想的なミセルが形成されていると考えられる。そのため有機溶剤留去法にて得られたエマルジョンタックファイヤーと比較して機械安定性(マーロン試験¹⁾)は良好なものとなっている(表6)。

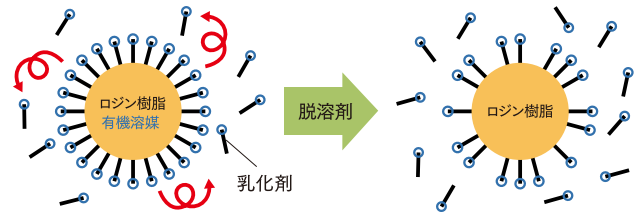


図4：脱溶剤工程のイメージ図

表6：マーロン試験結果

粘着付与剤樹脂	品名	SK-350NS	SK-508H	SK-218NS
	軟化点	130	130	100
乳化方法	無溶剤法	溶剤留去法	無溶剤法	
マーロン試験 (%) 1000rpm 10kg/cm ² ×15分		0.9	2.8	0.8

7

まとめ

有機溶剤を使用せず高温高圧下で乳化することにより、微細かつ安定な完全無溶剤型乳化物を得ることができた。またこれまで困難であった高軟化点のロジン誘導体については130°Cのロジン誘導体を乳化することに成功した。これにより非極性のプラスチックに対してもバランスが取れた粘着特性を与えるエマルジョン型の粘着付与剤を得ることができた。しかしこれまでのところ限られた乳化剤でしか乳化できておらず、この部分は改良すべき点であると考えている。

8

おわりに

大気汚染防止法により工場から放出される有機溶剤についても規制されており、今回紹介した新規乳化方法は当社にとって、有機溶剤を使用しないことで環境対応型企業としての役割も果たしている。

完全無溶剤型の粘着付与剤樹脂エマルジョンはVOC測定結果からも「健康」と「環境」に配慮した製品を調製するうえでお客様に役に立てる商品であると考えている。しかし耐水性の問題等まだまだ研究開発の余地が残されており、当社としては今後継続して新規商品開発を進めると同時に、昨今の環境重視指向が強まるなかで各方面のお役に立てるよう努力する次第である。

<参考資料>

1) 日本工業標準調査会JIS K6387