

オレフィン接着性・耐応力性を向上したロジン系粘着付与樹脂の開発



阿部 洋樹



御厨 昭平

Development Trends of Rosin Type Tackifier with Improved Olefin Adhesion And Stress Resistance.

阿部洋樹 御厨昭平 / 研究開発カンパニー 研究開発センター パインケミカル開発室 ロジン開発課
Hiroki Abe Shohei Mikuri Rosin Development Section, Pine Chemicals Development, R&D Center, R&D Company

1 はじめに

ロジンおよびその誘導体は印刷インキや製紙用サイズ剤、合成ゴム用乳化剤、粘接着剤などの原料として幅広く使用されている。本稿では、粘着剤分野において粘着付与樹脂（タッキファイヤー）として使用される当社の製品開発状況について述べる。

まずは、粘着剤について簡単に説明する。接着剤と粘着剤は物と物を繋ぐという点では同じであるが、異なる性質を持つ。接着剤は「使用前は液体で、被着体に貼り付けると固体になる」のに対し、粘着剤は「使用前後で液体と固体状態の両方の性質を維持するので再貼付ができる」ものをいう。粘着剤はアクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤が多く開発されている。これらは単独でも粘着剤としての性能は発揮するが、粘着性能をさらに向上させる手法のひとつとして粘着付与樹脂を用いる方法がある。

粘着付与樹脂とは、主成分（粘着剤）と比較して分子量が低く（分子量が数100から数1,000程度の重合体）、常温において液状または固形の熱可塑性樹脂のことをいう。また、粘着付与樹脂を添加することで流動性・初期粘着力（タック）を付与し、粘着力を向上させる。

粘着付与樹脂としては、ロジン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、石油系粘着付与樹脂などが挙げられる。以下では、当社で開発しているロジン系粘着付与樹脂について詳細を述べる。

2 ロジンの種類

ロジンはマツ科植物に多量に含まれる松やにの不揮発性成分であり、樹脂酸と呼ばれる炭素数20の三環式ジテルペノイド異性体を主成分としている。また、ロジンは製法

により、トールロジン、ガムロジン、ウッドロジンに分類される。

【トールロジン】

トールロジンは、木材チップに化学薬品を加え、高温、高圧力下で分解するクラフトパルプ製造時に副生する粗トール油を精留し、トール脂肪酸を除去することで得られる。当社では国内唯一のトールロジンメーカーとしてトールロジンを生産している。

【ガムロジン】

ガムロジンは、松の幹に傷をつけ、そこから滲み出る樹液（生松やに）を濾過した後、水蒸気蒸留を行い、低沸点成分（テレピン油）を除去することで得られる。

【ウッドロジン】

ウッドロジンは、松の切株のチップから樹脂成分を溶剤にて抽出し、水蒸気蒸留にて抽出物から溶媒と低沸点成分（テレピン油）を除去することで得られる。

これら3種のロジンは樹脂酸組成が違うため、酸価や軟化点が若干異なる（表1）。

また、ガムロジンの中でも産地、樹種によって差異があり、ロジン系粘着付与樹脂の開発には、産地、種類の特徴を理解したうえで設計することが必要不可欠である。

表1 各ロジンの恒数

ロジン種	トールロジン	ガムロジン	ウッドロジン
酸価 (mgKOH/g)	165-175	160-170	160-170
軟化点(℃)	70-75	70-80	70-80
色調	N-X	N-X	D-X

3 粘着付与樹脂の特性

アクリルポリマーをベース樹脂とした際に使用される粘着付与樹脂の種類とその特徴について表2に示す。

表2 アクリルポリマーをベース樹脂とした際の粘着付与樹脂の種類と特徴

		粘着力	タック	凝集力	相溶性	価格
天然樹脂	ロジン系樹脂	○	◎	○	◎	△
	テルペン系樹脂	○	△	◎	○	×
合成樹脂	石油樹脂	△	△	○	△	◎
	その他	△	△	◎	△	△

◎:優 ○:良 △:可 ×:劣

参考資料: 福沢敬司「粘着技術」(1978 高分子刊行会)

大きく分けて天然樹脂と合成樹脂に分類され、天然樹脂はロジン系樹脂とテルペン油を原料とするテルペン系樹脂に分類でき、さらに変性方法によって細分化できる。また、合成樹脂の多くは石油ナフサ分留時の留分を原料とする石油樹脂であり、使用する留分の違いから、C5系(脂肪族系)、C9系(芳香族系)、C5/C9系(脂肪族/芳香族共重合系)に分別することができる。その他にもアルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂などがある。

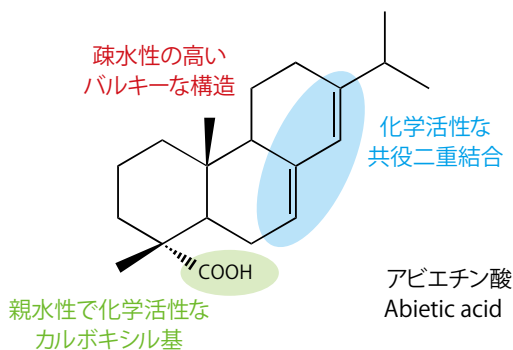


図1 ロジンの化学構造

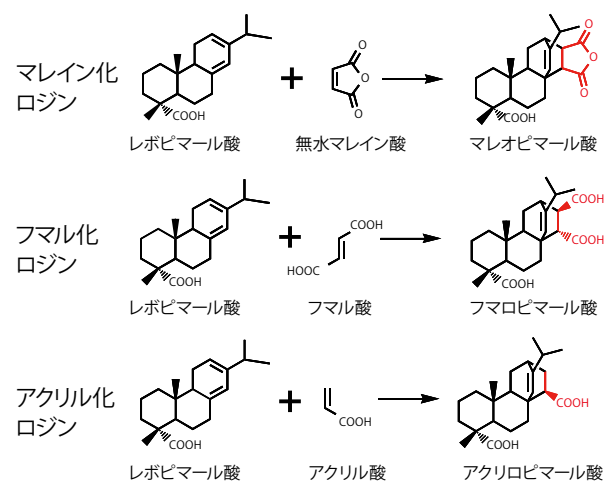


図2 ディールスアルダー付加反応

表2に示すように、ロジン系樹脂はタック性能およびベース樹脂への相溶性(SP値)に優れる。ここで、SP値とは溶解度パラメータとも呼ばれ、お互いのSP値に近いほど相溶性が良好であることが知られており、物質同士の溶解性を大まかに判断する指標となる。

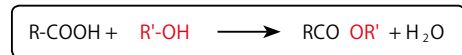
4

ロジン系粘着付与樹脂の特性

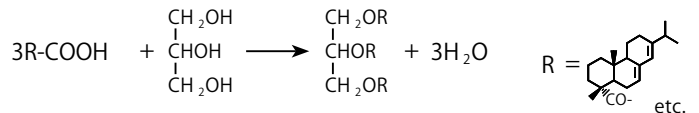
ロジンとは樹脂酸の混合物であるが、主成分であるアビエチン酸の特徴として、ヒドロフェナントレン骨格と称される疎水性の高いバルキーな環構造を持つ。また、親水性で化学活性なカルボキシル基を持つことや、さらには、化学活性な共役二重結合を持つことで、反応性に富む(図1)。

ロジンの化学修飾方法としては、共役二重結合にマレイン酸やフマル酸をディールスアルダー付加(図2)や、多価アルコールによるカルボキシル基のエステル化(図3)、強酸触媒を用いたロジンの二量化などが挙げられる。

また、共役二重結合は熱安定性や酸化安定性が不安定であるが、水素化や不均化によって、安定化することもできる(図4)。



グリセリンエステル



ペンタエリスリトールエステル

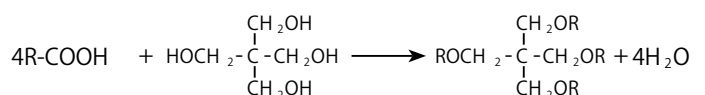


図3 エステル化反応

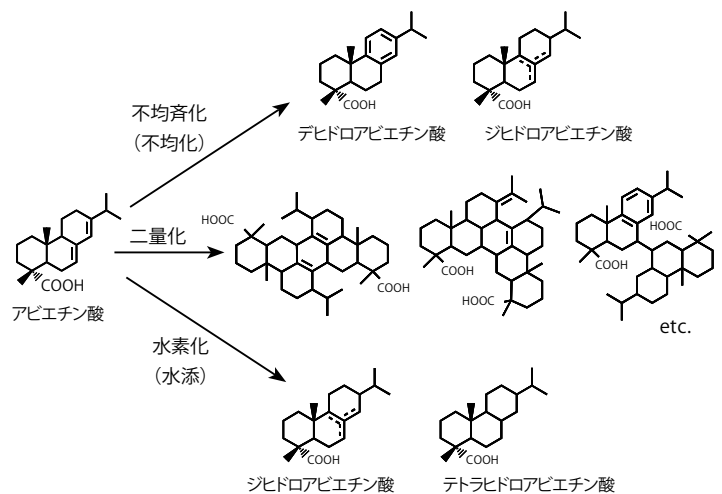


図4 安定化反応

これらの反応は単独で行うことは少なく、実際には要求性能を満たすために種々の反応を組み合わせる。例えば、耐熱性を付与するためにマレイン酸やフマル酸を付加させたり、高分子量化するために多価アルコールとエステル化させたりする。これらの反応を複合的に行うことで、「オレフィン系被着体への接着力向上」「被着体への濡れ性向上」「曲面部への接着性向上」などを狙った、粘着付与樹脂の設計ができる。

また、樹脂やガラスなどの物質が軟化し、変形を始める温度を軟化点と呼ぶが、その軟化点を揃えて比較すると、ロジン系樹脂は石油樹脂よりも低分子量かつ分子量分布が狭く、極性基があるため、アクリルポリマーやゴムといったさまざまな粘着剤の主剤（ベースポリマー）と非常に相溶しやすい（図5）。

軟化点：100℃で比較

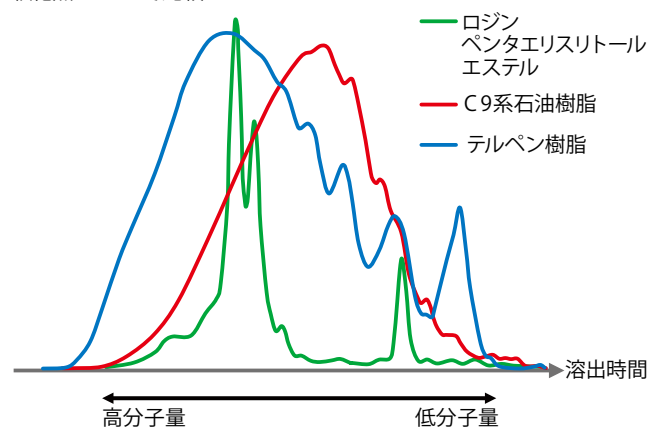


図5 各種粘着付与剤樹脂の分子量分布

粘着付与樹脂の軟化点と酸価は、粘着性能に大きく影響する。粘着剤では、粘着付与樹脂の軟化点上昇にともない、初期粘着性能が低下するが内部凝集力は上昇する。ホットメルト型粘着剤では、粘着付与樹脂の軟化点が低いと接着剤の伸びと可撓性が向上するが、引っ張り強度は低下する。よって、要求される性能を満足させるために粘着付与樹脂を複数併用して主剤（粘着剤）と混合する場合がある。これは接着物性のバランスを取るために非常によく使われる手法である。

ロジン中のカルボキシル基の量を酸価として表すがEVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）系ホットメルトに配合した場合、酸価が高いと酸化されやすく粘度安定性と色調安定性が悪化する。その対策として、アルコールとエステル化していない未反応の部分を蒸留除去する方法がある。それとは逆に、高酸価のものは極性が大きい分、極性表面に対して良好な接着性を示し、極性基のある樹脂との相溶性が良好である。また、残存するカルボキシル基を利用し架橋反応や硬化反応を行うことができる。

一方で、一般的に使用されているロジン系粘着付与樹脂

は無色ではなく、特有の色を持つ。そのため、添加量が増えるにつれ主剤である粘着剤の色調が悪化する傾向にある。これは、アビエチン酸などに代表される共役二重結合が空気中の酸素、光や熱の影響を受けて酸化され、着色するためである。また、色調の悪化だけではなく、接着不良、相溶性不良、ブロッキングなどの問題を引き起こす。そのため、美観性が要求されるような分野（光学用途など）においては蒸留や不均化、水素化した淡色系のロジン系粘着付与樹脂が使用される。

5 オレフィン接着性・曲面反発性を向上したロジン系粘着付与樹脂の開発

粘着テープのひとつとしてアクリル系粘着テープがあるが、これは、ベースポリマーであるアクリル樹脂とロジン系樹脂の粘着付与剤で構成される。一般に、粘着付与剤の中でも、ロジンの二量体物である重合ロジンの誘導体（重合ロジンエステル）を添加すると、粘着テープの「オレフィン接着性」「耐熱性」「曲面反発性」が向上する。しかし、重合ロジンの製造には触媒として強酸を用いるため、反応後に中和する製造コストから製品価格が高くなり、また、その中和排水の処理は環境面で悪影響を与える。

一方で、従来の重合ロジンエステルを粘着付与剤として添加した場合、添加量が増加するにつれて初期粘着力（タック）が低下する。そこで我々は、重合ロジンを用いず、環境負荷が少ない合成手法で、かつ従来の重合ロジンエステルと同等以上の「オレフィン接着性」「耐熱性」「曲面反発性」を有する、新たな分子デザインのロジン誘導体を開発した。

6 開発品の粘着物性

まず粘着物性の測定方法について述べる。ロジンエステル（開発品①および②）を、感圧型アクリル粘着剤と配合し、それを、PETフィルムに塗工して粘着テープの粘着物性を評価した。比較対象は、従来の重合ロジンエステルを原料とする当社のハリタックPCJおよびハリタックDP-2669とした。

【評価用粘着テープの作成条件】

主剤：n-BA (49) / 2-EHA (49) / AA (2) のアクリル粘着剤

架橋剤：トリレンジイソシアネート

粘着シート基材：PETフィルム（東レ/ルミラー）25 μm厚

粘着剤塗布量：25 μmドライ

乾燥条件：100℃×5分

養生条件：40℃オープンで4日養生

タッキファイヤー添加量：10%（主剤の固形分を100部としたときの添加量）

【粘着物性評価試験条件（JIS Z-0237に準拠）】

粘着力：ステンレス（SUS）板およびポリエチレン板に粘着テープを貼り付け180度の角度で剥がしたときの力を測定。
保持力：ステンレス（SUS）に粘着テープを貼り付け40℃の温度条件下で1kgの重りをかけて1時間後に、テープのずれた距離、または落下した時間を測定。

ボールタック：粘着テープの粘着面を上にし、ステンレス（SUS）製のボールを転がして測定部内に完全に停止するボールの最大径の大きさを測定。

【耐応力性の評価条件】

曲面反発性（図6）：両面粘着テープをABS板に貼付した後にアルミ板を貼り合わせ試験片とし、それを弓なりに曲げ23℃の温度条件下で24時間後に剥がれた距離を測定。
なお、最大剥離距離は180mmとした。

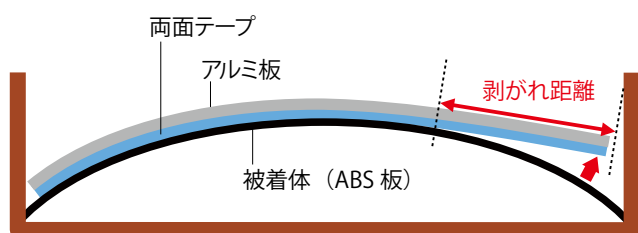


図6 曲面反発性の評価方法

【評価結果（表3・4・5）】

開発品①および②は、従来品（ハリタックPCJやDP-2669）と比べて優れたオレフィン接着性を持ち、同等以上の曲面反発性を有する。曲面反発性では特に開発品②が優れる結果となった。80℃条件下での保持力により耐熱性を評価した結果も、開発品①および②は従来品と遜色なかった。また、開発品①および②は強酸触媒を使わないことで環境対応性が向上している。

7
まとめ

重合ロジンエステルと同等以上の「オレフィン接着性」と「耐熱性」、「曲面反発性」を有するロジン系粘着付与剤を開発した。これにより、従来の重合ロジンエステルの課題であった環境対応力を向上でき、また「オレフィン接着性」「耐熱性」「曲面反発性」を向上できた。オレフィン接着用途や高温環境下での粘・接着用途など幅広い展開が期待される。

表3 評価サンプル

品名	ハリタック PCJ	ハリタック DP-2669	開発品①	開発品②
酸価(mgKOH/g)	9-16	9-13	9-15	6-11
軟化点(℃)	118-128	128-137	125-135	145-155

表4 粘着物性

粘着付与剤樹脂	種類	ハリタック PCJ	ハリタック DP-2669	開発品①	開発品②
	添加量	10部 ^{*1}			
粘着力 N/25mm(23℃)	SUS	12.1	12.1	13.0	15.4
	PE	7.4	8.8	9.6	7.6
保持力(40℃) 1kg静荷重 mm/1hr-(25mm×25mm)		0.1	0.1	0.1	0.1
ボールタック(23℃) J.Dow法 傾斜角30°		10	7	10	10

※1ベースポリマー中の固形分100部に対する粘着付与剤の添加部数

表5 耐熱性、曲面反発性、環境対応性の評価結果

粘着付与剤樹脂	種類	ハリタック PCJ	ハリタック DP-2669	開発品①	開発品②
	添加量	10部 ^{*1}			
保持力(80℃) 1kg静荷重 mm/1hr-(25mm×25mm)		0.1	0.1	0.1	0.1
曲面反発性(mm)		110	105	96	76
環境対応性		△	△	○	○

※1ベースポリマー中の固形分100部に対する粘着付与剤の添加部数

8
おわりに

粘着剤中にはさまざまな種類の粘着付与樹脂が配合されており、おのおの特徴的な性能を有する。性能面をとってもロジン系粘着付与樹脂でしか達成できない点もあり、今後もロジン系粘着付与樹脂は必要不可欠になるものと考えられる。今後は高付加価値な製品への要求が増え、さらには環境に優しく、省エネルギー化、省資源化への取り組みも活発になると考えられる。「自然の恵みをくらしに活かす」というハリマ化成グループの企業理念のもと、社会に貢献できるものづくりができるよう、より一層開発に努めていきたい。

<引用文献>

- 1) 柴田 光「HARIMA Quarterly No.62 1999」(1999 ハリマ化成株式会社)
- 2) 岩佐 哲「HARIMA Quarterly No.109 2011」(2011 ハリマ化成株式会社)
- 3) 河野雅和、松芳勝也、阿部洋樹「HARIMA Quarterly No.126 2016」(2016 ハリマ化成株式会社)
- 4) Duane F. Zinkel, James Russell編、長谷川吉弘 訳「松の化学」(1993 ハリマ化成株式会社)
- 5) 谷中一朗「ウッドケミカルの新展開」(2007 株式会社シーエムシー出版)
- 6) 棚次智也「粘着剤、接着剤の最適設計と適用技術」(2014 株式会社技術情報協会)