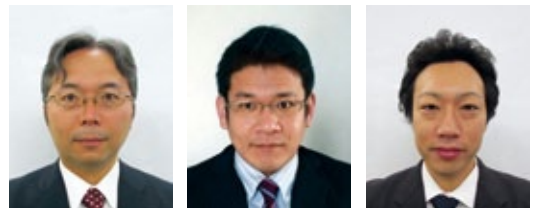


ロジン系粘着付与樹脂の開発状況

Development Trends of Rosin Type Tackifier



河野 雅和

松芳 勝也

阿部 洋樹

河野雅和 松芳勝也 阿部洋樹 / 研究開発カンパニー 研究開発センター 樹脂・化成品開発室
Masakazu Kono Katsuya Matsuyoshi Hiroki Abe Resins&Tall Oil Products,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つなぐという点では同じであるが、英訳すると前者は「Adhesive」、後者は「Pressure sensitive adhesive」と訳され実際は異なる性質を持つ。接着剤は「使用前は液体で、被着体に貼りつけると固体になる」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、すなわち再貼付が可能である」ものをいう。粘着剤はゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤が多く開発されており、これら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が添加されている。

粘着付与樹脂とは分子量が主成分と比較し低く（分子量が数百から数千程度の重合体）、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い、粘着付与樹脂を添加することで流動性・タックを付与し、接着力を向上させる。

粘着付与樹脂の代表的なものとしては、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ていく。

2 ロジンに関して

ロジンはマツ科植物に多量に含まれる松やにの不揮発成分であり、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。

トールロジンは、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、そこからしみ出る樹液（生松やに）をろ過した後、水蒸気蒸留を行い、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分を溶剤にて抽出し、水蒸気蒸留にて抽出物からテレピン油を除去することで得られる。

3種のロジン中の樹脂酸組成は異なっており、それにともない酸価や軟化点が若干異なる。また、ガムロジンの中でも産地、樹種によって差異がある。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である。

3 ロジン系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1に示した。

表1 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 (水添、不均化、重合、エステル)	○	◎	○	◎	△
	テルペン系樹脂 αピネン、βピネン、 テルペンフェノール樹脂	○	△	◎	○	×
合成樹脂	石油系樹脂 脂肪族系、芳香族系、 水添	△	△	○	△	◎
	その他 アルキルフェノール樹脂、 キシレン樹脂	△	△	◎	△	△

Ref. 福沢敬司：「粘着技術」高分子刊行会（1978）

◎優 ○良 △可 ×劣

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レピン油を原料とするテルペン系樹脂に分類でき、変性方法によってさらに細分化できる。また、合成樹脂は石油ナフサ分留時の各種留分を原料とする石油系樹脂が大部分となっており、使用原料留分の違いから、C5系（脂肪族系）、C9系（芳香族系）、C5/C9系（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挙げられる。

表1に示されているように、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値が近いほど相溶性が良好であることが知られており、物質同士間の溶解性を大まかに判断する指標となる。

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こと、親水性で化学活性なカルボキシル基を持つこと、化学活性な共役二重結合を持つことにより反応性に富むことなどがある。

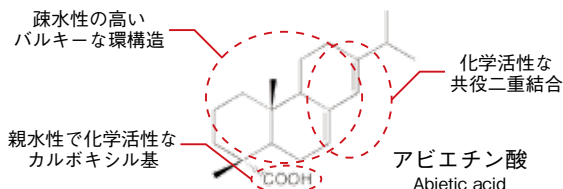


図1 ロジンの化学構造

たとえば、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させたり、多価アルコールによりカルボキシル基のエステル化を行ったり、強酸触媒を用いてロジン同士で二量化することができる。

また二重結合の存在は熱安定性や酸化安定性が不安定であるが、不均化や水素化によって、安定化することもできる。

これらの反応を単独で行うことは少なく、実際には要求される性能を満たすように種々の反応を組み合わせる樹脂を設計する。たとえば、耐熱性を付与する目的でマレイン酸やフマル酸を付加し、さらに高分子量化するために多価アルコールとエステル化反応を行う。これらの反応を複合的に行うことで幅広い樹脂設計が可能である。

各合成技術により得られたロジン誘導体は粘着付与剤として用いたとき、他の粘着付与剤と比べて、「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

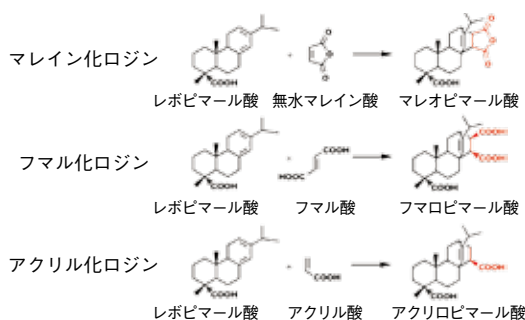


図2 ディールスアルダー付加反応

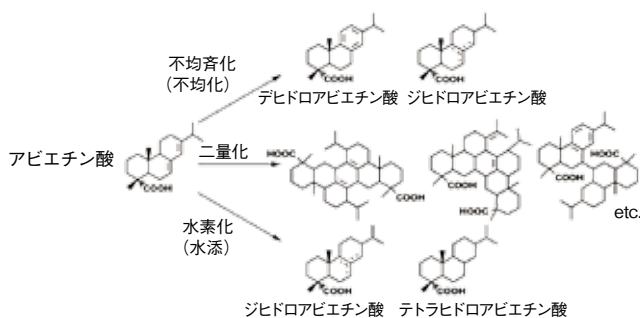
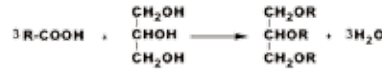


図3 安定化反応



グリセリンエステル



ペンタエリスリトールエステル

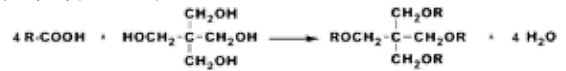


図4 エステル化反応

部への接着性向上」の特性を持つ。また、同じ軟化点で比較した場合、石油樹脂などと比較すると低分子量かつ分子量分布が狭く、極性基を持ち合わせているため、多くのベース樹脂と非常に相溶しやすい。

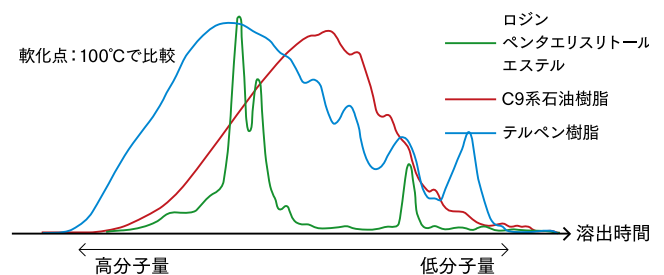


図5 各種粘着付与剤樹脂の分子量分布

4

固形ロジン系粘着付与樹脂の開発について

粘着付与樹脂の軟化点と酸価は、粘着性能に大きな影響をおよぼす。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。ホットメルト型接着剤では、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ベース樹脂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劣る。よって、このような安定性が求められる場合は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粘着剤の色調が悪化する傾向がある。これは、アビエチン酸などに代表される共役二重結合の部分が空気中の酸素により、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。

以上より、当社では各ロジン種の特性を理解したうえで、軟化点、酸価を幅広く調整し「ハリエスターシリーズ」、「ネオトルシリーズ」、「ハリマックシリーズ」の製品を上市している。さらに、2009年に理化ファインテックのロジン関連営業権取得により、アクリル系粘着剤の粘着付与剤として、オレフィン基材への接着性や、酸化安定性に特化した「ハリタックシリーズ」(表2)、同じく2009年に日立化成ポリマーのロジン関連事業取得により、耐熱性と極性のある基材への粘着物性に特化した、「テスポールシリーズ」(表3)も、新しく加わり、より商品力の高い製品により充実した製品ラインナップとなっている。

表2 ハリタックシリーズラインナップ

品名	色調 (USDA)	酸価 (mgKOH/g)	軟化点 (°C)	
ハリタック	SE10	N \geq	2-10	78-87
	PH	M \geq	7-16	93-101
	F85	WG \geq	4-12	80-90
	PCJ	K \geq	16 \geq	118-128
	DP-2669	M \geq	9-13	128-137
	FK100	N \geq	5 \geq	96-102
	FK125	N \geq	14-20	122-128

表3 テスポールシリーズラインナップ

品名	色調 (USDA)	酸価 (mgKOH/g)	軟化点 (°C)	
テスポール	1040	N-XC	10-20	95-105
	1101	X-XC	30 \geq	107-115
	1107	WG-X	32-39	136-145
	1150	WG-XC	120-130	153-165
	1152	N-XC	137-147	134-144
	1154	WG-X	168-180	136-145
	1158	N-XC	270-300	150-165

5 エマルジョン型ロジン系粘着付与樹脂の開発について

エマルジョン型ロジン系粘着付与樹脂(エマルジョンタックファイヤー)とは、ロジンを微粒子化し水に分散させたものである。ロジンは疎水性が高いバルキーな環構造であるため、単独では水に分散させることができず乳化剤(界面活性剤)が必要となる。また、微生物による腐敗抑制を目的とした防腐剤や泡立ちを抑制するための消泡剤など、各種添加剤が含まれる。しかしながら、乳化剤や添加剤は塗工時のハジキを助長したり、粘着物性に悪影響を与えたりするので使用量は必要最低限となるように調整されている。

エマルジョンタックファイヤーは、アクリル系のエマルジョンやゴム系などの各種ラテックスに配合され、さまざまな粘着剤や接着剤となって使用される。粘着剤としては、紙ラベル用途が多く、アクリル系エマルジョンタイプが多い。アクリル系エマルジョンに対し、固形換算で5~20%程度のエマルジョンタックファイヤーが添加される。日本では経済低迷もあって市場規模は横ばいで推移しているも

の、世界全体では中国や東南アジア、中南米での経済成長を背景に、需要が拡大している。接着剤としては、床や壁紙などの用途が多く、アクリル系エマルジョンもしくは各種ラテックスに対し、エマルジョンタックファイヤーは10~30%程度配合されている。

当社では、エマルジョンタックファイヤーの製造法として溶剤型乳化法と完全無溶剤型乳化法の2種類で製造を行っている。

・溶剤型乳化法

粘着付与樹脂を有機溶媒であるトルエンに溶解させ、乳化剤水溶液と攪拌混合し乳化を行ったあと、溶剤を蒸留にて留去する方法。

・完全無溶剤型乳化法

粘着付与樹脂を熔融し、高温・高圧化の条件において乳化する方法。有機溶媒をまったく使用しないため、環境問題に対応した製品が得られる。

6 環境対応型エマルジョンタックファイヤーの開発

粘・接着剤は溶剤系と水系に分別することができ、近年では大気汚染が少なく、使用上の安全衛生面に負荷が少ないなどの利点から水系粘・接着剤が増加傾向にある。また、2008年4月から日本接着剤工業会では4VOC(トルエン・キシレン・スチレン・エチルベンゼン)の自主管理制度の運用が開始されたことにより、微量な有機溶剤の排出量でも無視できなくなってきた。当社では、トルエンタイプの高軟化点エマルジョンタックファイヤーを製造しているが、ノントルエンタイプエマルジョンのニーズに対応するため、トルエンより環境負荷が少ないメチルシクロヘキサン(MCH)に置き換えた製品の開発を行った。表4に製品のラインナップを示す。

表4 溶剤系エマルジョンタックファイヤーのラインナップ

商品名	ベース樹脂の性状		エマルジョンの性状				特徴および主な用途
	種類	軟化点*	固形分*	pH*	平均粒子径*	残存溶剂量	
SK-822E	重合ロジンエステル	170°C	50%	6.5	0.30 μ m	<3,000ppm (トルエン)	粘着剤用途 耐熱性・耐反発性付与 エンドクリン対応
SK-816E		145°C	55%	7.0	0.30 μ m	<1,700ppm (トルエン)	粘着剤用途 耐熱性付与 エンドクリン対応
SK-508H		130°C	55%	7.0	0.35 μ m	<1,500ppm (トルエン)	粘着剤用途 エンドクリン対応 一般タイプ
SK-822MH		170°C	50%	6.5	0.30 μ m	<10,000 ppm(MCH)	SK-822Eの ノントルエンタイプ
SK-816MH		145°C	55%	7.0	0.30 μ m	<10,000 ppm(MCH)	SK-816Eの ノントルエンタイプ
SK-508MH		130°C	55%	7.0	0.35 μ m	<10,000 ppm(MCH)	SK-508Hの ノントルエンタイプ

※軟化点、固形分、pH、平均粒子径はすべて代表値

また、トルエンを使用したSK-816EとMCHを使用したSK-816MHの粘着物性を測定した結果を 表5 に示した。

粘着剤および粘着シート作成条件

n-BA (75) / 2-EHA (22) / MMA (1) / AA (2) のアクリル系エマルジョン (平均粒子径: 約0.3 μm)

増粘剤: ローム&ハース社製#ASE-60・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: 120℃×3分・養生条件: 23℃ 50%RH恒温恒湿室で1日養生・評価タッキファイヤー添加量: 無添加、5%、10% (対固形)

粘着物性評価試験条件

ボールタック: 23℃ 50%RH, J.Dow法、傾斜角30°・180°
粘着力: 23℃ 50%RH, 剥離速度300mm/min, SUS板/PE板・保持力: 40℃, 試験面積25mm×25mm, 荷重1kg
※試験板に粘着テープを貼り付け2kgローラーにて1往復、30分放置後測定

表5より、溶媒をトルエンから溶解性の低いMCHに変更しても粘着物性は、同等のものが得られている結果となっている。

表5 SK-816EとSK-816MHの粘着物性

粘着付与剤樹脂	種類	無添加		SK-816MH		SK-816E	
	添加量	—	5%	10%	5%	10%	
粘着力N/25mm (23℃)	SUS*	6.8	8.9	10.1	7.7	9.9	
	PE	2.0	3.1	3.5	3.2	3.5	
保持力(40℃) 1kg静荷重 mm/1hr-(25mm×25mm)		1.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
ボールタック(23℃) J.Dow法 傾斜角30°		17	15	10	16	11	
曲面接着性(23℃×1week) PE-10mm φ 80%被覆	完全剥離	×	△	○	△	○	
	若干の浮きあり		○	△	○	△	
マロン試験(%)10kg/cm ² ×10分		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

※280番サンドペーパーにて研磨

7

LAWTER 社との製品について

当社では、2011年に米国化学会社モメンティブ社のロジン関連事業取得により、LAWTER社が設立された。LAWTER社でも当社と同様にエマルジョンタッキファイヤーを上市しており、LAWTER社の代表的なエマルジョンタッキファイヤーと当社品の物性評価による比較を行った。LAWTER社の代表的なエマルジョンタッキファイヤーとして、Snowtack SE780G (以下、SE780G)、樹脂軟化点 (SP): 78℃を用いた。当社品でSE780Gと軟化点の近いハリエスターSK-385NS (SP: 80℃)、ハリエスターSK-218NS (SP: 100℃)、さらに、高軟化点タッキファイヤーであるハリエスターSK-508H (SP: 130℃) を比較用サンプルとして評価を行った。結果を表6に示す。

一般に粘着付与樹脂の軟化点が高くなるほど粘着力が向上し、タックが下がる傾向があるが、表6の結果からも同じ傾向がうかがえる。また、使用したSE780Gで特異的なところはポリエチレンに対する粘着力が当社品と比較し良好な点である。

今後は海外市場でも、日本と同様、粘着付与樹脂の軟化点が高い製品が望まれる傾向にある。その要望に応じてい

表6 Snowtack粘着3物性

	粘着力 N/25mm(23℃)		保持力(40℃) 1kg静荷重 (25mm×25mm) 完全落下時間(h)	ボールタック(23℃) J.Dow法 傾斜角30°
	SUS板	PE板		
未添加	4.5	0.7	18	10
SE780G	5.2	2.2	9	9
SK-218NS	5.2	1.3	24	7
SK-385NS	5.0	0.9	14	9
SK-508H	5.9	1.4	12	6

※アクリルエマルジョン: BA/アクリル酸=97/3 添加量: 10%

くために、ハリマ化成の乳化技術とLAWTER社の乳化技術を組み合わせ、従来のSnowtackシリーズより、軟化点の高いグレードを共同開発した。現在この開発品は、ヨーロッパでサンプルワークを開始している。

開発品の粘着物性を確認するため、ハリエスターSK-218NS (以下SK-218NS) を比較用サンプルとして評価を行った。その結果を表7に示す。

表7 Snowtack新規開発品の粘着3物性

	粘着力 N/25mm(23℃)		保持力(40℃) 1kg静荷重 (25mm×25mm) スレ距離mm/1h	ボールタック(23℃) J.Dow法 傾斜角30°
	SUS板	PE板		
未添加	4.2	3.5	0.1	11
SK-218NS	5.6	3.8	0.1<	11
SE780K	5.7	2.9	3.5	10
100G	9.1	4.5	0.9	11
110X	7.8	3.3	1.2	7

※アクリルエマルジョン: BA/2-HEA/MMA/AA=75/22/1/2 添加量: 10%

開発品3品種 (SE780K、100G、110X) に関しては、SUSに対する粘着力が、当社品に比べて同等かそれ以上であることが良好な点である。今後、LAWTER社との技術交流を深め、Snowtackシリーズのラインナップを拡充していく考えである。

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ると予想され、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。ロジンを原料とするメーカーとして、社会に貢献できるものづくりができるよう、一層開発に努めていきたいと考える。

<参考文献>

- 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) 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)
- 4) 谷中一郎(監修: 飯塚堯介)『ウッドケミカルの新展開』(2007 シーエムシー出版)
- 5) 棚次智也『粘着剤、接着剤の最適設計と適用技術』(2014 技術情報協会)
- 6) 東京マーケティング本部第二統括部第三部 調査・編集『粘着剤&粘着テープ・フィルム市場の全貌』(2013 富士経済)