

アクリル系粘着剤用 高耐熱性粘着付与剤の開発

Development of high-heat-resistant tackifier for acrylic pressure sensitive adhesive

大前正憲 / 塩貝雄太

Masanori Omae / Yuta Shiogai

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

Pine Chemicals Development, R&D Center, R&D Company



大前正憲

塩貝雄太

1 はじめに

ロジンの特異的な構造と反応活性から、さまざまな誘導体を形成し、印刷インキや製紙用サイズ剤、合成ゴム用乳化剤、粘着剤の添加剤などの多岐にわたる用途で利用される。特に粘着付与剤と呼ばれる、ロジンを多価アルコールで変性した樹脂（ロジンエステル）は、粘着剤の設計において不可欠である。

接着剤と粘着剤は、対象物を固定するという共通点を持つが、その性質は大きく異なる。接着剤は、使用前は液体であり、反応の進行によって固体化し、対象物を永続的に強く固定することが可能である。一方で粘着剤は、流動性のある固体（粘弾性体）から状態変化せず、即座に貼り付け、再剥離することが可能である。

粘着剤は単独でも粘着性能を発揮するが、さらに粘着付与剤を配合すると不足した性能を補うことができる。粘着付与剤は、粘着剤主成分と比較して分子量が低く、常温で粘性液体状または固形状の熱可塑性樹脂である。これを粘着剤に配合することで、柔軟性・凝集力・表面状態が変化し、粘着性能が強化される。そのため、粘着剤設計において粘着付与剤の選定は極めて重要である。

代表的な粘着付与剤には、ロジン系樹脂（ロジンエステル）やテルペン系樹脂、石油系樹脂が挙げられ、特に本稿では当社で開発しているアクリル系粘着剤用ロジン系粘着付与剤について、具体的な製品開発の進捗状況や特性について述べる。

2 粘着剤とは

2-1 粘着剤の動向

従来、対象物を強く固定したい場合、接着剤が優先的に使用されてきた。接着剤には溶剤（トルエンなど）を使用する有機溶剤型、ホルムアルデヒドを硬化剤として使用するホルムアルデヒド型といった、液体から固体に変化する過

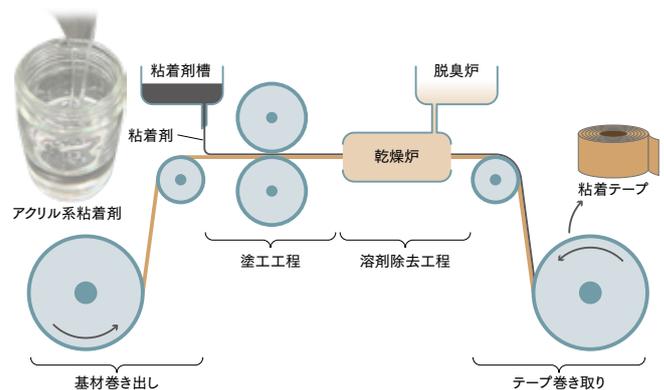


図1 粘着テープ製造工程

程において、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds：VOC）を排出するものがある。このVOCは環境負荷が大きく、作業者の健康に害を与えるため、低減が求められる。また、接着剤は剥離時に固化した接着剤が破断し、被着体に破断物（糊残り）が生じる。この糊残りは除去が困難であり、被着体の再利用に影響を及ぼす¹⁾。

一方で粘着剤は、メーカーで粘着テープを製造する際の乾燥時にVOCが発生するものの、製造工程中でVOCは回収される（図1）。そのため、製造後の粘着テープから大気中に放出されるVOCは微小であり、環境汚染や健康被害のリスクが低減できるといった利点がある。さらに、粘着テープは再剥離が容易であり、被着体が再利用できる。このように、粘着剤は環境負荷が小さく、接着剤から粘着剤に代替する動きが強まっている。

粘着剤には、ゴム系、アクリル系、シリコーン系などさまざまな種類が存在するが、中でもアクリル系粘着剤は、特に設計の幅が広く、性能を調整しやすいため、接着剤の代替候補として挙げられることが多い。

2-2 アクリル系粘着剤の特徴

アクリル系粘着剤はアクリル樹脂を主成分としており、耐候性や透明性に優れる。このアクリル樹脂は、高い分子量（数十万～）と常温以下の低いガラス転移温度（Tg）を有し、モノマーの組成を変更することで、目的に応じた物性を得ることが可能である。

粘着剤は多くの利点を持つが、接着剤のような材料表面

の孔や谷間での固化を伴わないため、接着剤と同等の剥離強度(耐熱性)を得ることは容易ではない。このような背景から、粘着剤性能を接着剤と同水準に高めるためには、アクリル樹脂に加える粘着付与剤の選定と併用が重要となる。

2-3 アクリル系粘着剤の構成

アクリル系粘着剤は主成分であるアクリル樹脂、アクリルポリマー同士を結び付けてネットワーク構造を形成する架橋剤、粘着剤特性を調整するための粘着付与剤といった3つの成分から構成される(図2)。

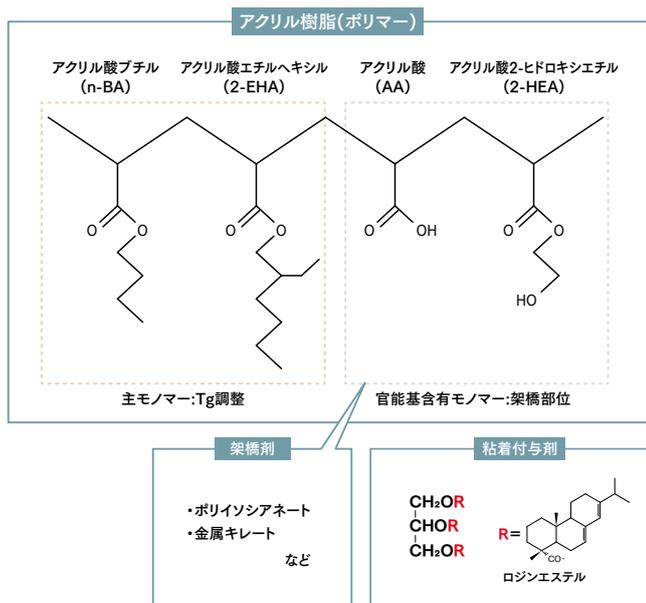


図2 アクリル系粘着剤の構成

アクリル樹脂成分は高分子量であるが、単独で粘着テープに使用した場合、凝集力の不足から糊残りが生じるおそれがある。そのため、アクリル樹脂成分の凝集力をさらに高めるために架橋剤が使用されることが多い。架橋剤にはポリイソシアネートや金属キレートなど数多くの種類があり、用途に応じて使い分けられる。またアクリル樹脂成分には架橋剤との反応部位が必要であり、カルボキシ基を有するアクリル酸やヒドロキシ基を有するアクリル酸2-ヒドロキシエチルなどが微量加えられる。

次に、粘着付与剤ごとの特徴を表1に示す。

粘着付与剤は種類によって大きく特徴が異なる。そのため、粘着剤に求められる性能・コストを考慮し、最適な粘

表1 粘着付与剤の特徴²⁾

種類		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	石油系樹脂	△	△	○	△	◎
	その他(アルキルフェノール樹脂など)	△	△	◎	△	△

着付与剤とその配合量を選定する。一般的に粘着付与剤は、アクリル樹脂に対して5~20部加えられ、より性能を高めるために20部より多く加えられることがある。

3

ロジン系粘着付与剤とは

3-1 ロジン

ロジンは、マツ科植物に多量に含まれる松脂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た混合物である。ロジンの主成分であるアビエチン酸は図3のような構造式で示される。

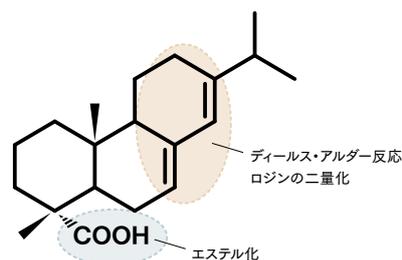


図3 アビエチン酸の構造式

アビエチン酸は疎水性の高いバルキーな環構造と親水性のカルボキシ基を有し、さらに構造中に共役二重結合を持つため、さまざまな反応が可能となる。例えば、多価アルコールを用いてエステル化する、不飽和二塩基酸をディールス・アルダー反応により付加する、強酸触媒を用いてロジンを二量化することにより、ロジンにさまざまな機能を付与することができる。

これらの変性によって、ロジンは分子構造や分子量、極性などの樹脂物性の調整が容易であり、耐熱性や耐水性などの機能を発現する粘着付与剤として設計が可能である。

3-2 ロジン系粘着付与剤が粘着性能に与える影響

対象物(被着体)に貼り付けられた粘着テープが剥離する際のイメージを図4に示した。

粘着テープは支持体層、粘着剤層から成り、粘着剤成分が被着体と接することで粘着性能を発揮する。この粘着テープがより強力な性能を発揮するためには、以下の3項目が求められる。

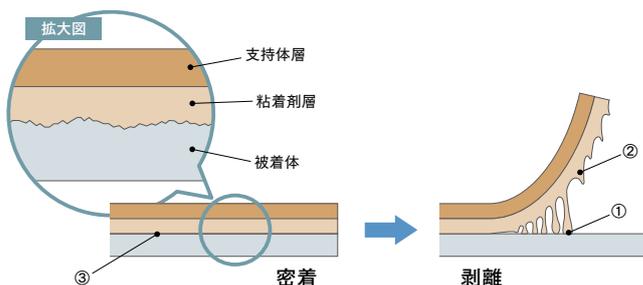


図4 粘着テープの剥離イメージ³⁾

- 1.被着体への強い密着性
- 2.熱や荷重に対する形状保持力（凝集力）
- 3.被着体の変形に追従できる柔軟性

ロジン系粘着付与剤は、特異な構造、アクリル樹脂より高い軟化点を持ち、粘着剤に求められる3項目を同時に与えることが可能である。

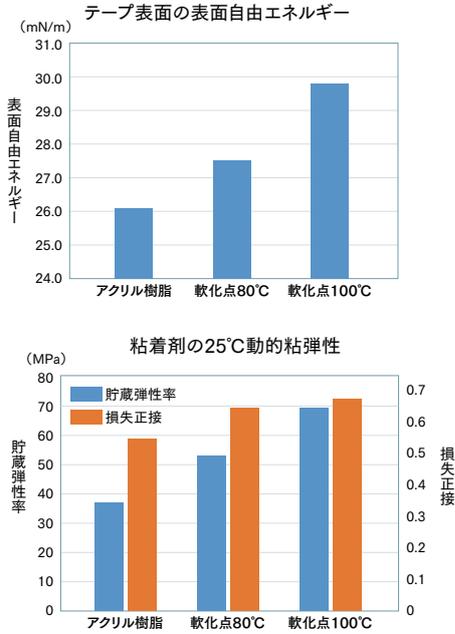
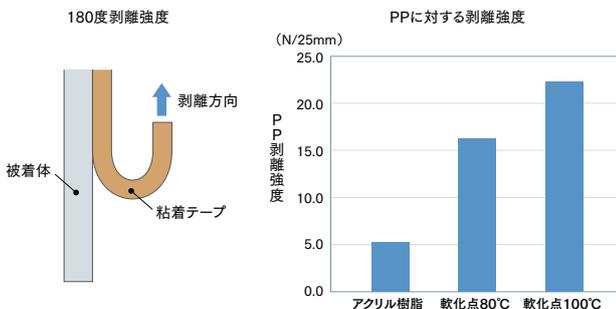


図5 ロジン系粘着付与剤が粘着剤物性に与える影響

粘着剤の密着性は表面自由エネルギーの測定、粘着剤の凝集力・柔軟性は動的粘弾性を測定することで確認した(図5)。また、粘着テープとしての総合的な粘着性能は180度剥離強度の測定にて確認を行った(図6)。これらの評価のため、アクリル樹脂100部に、軟化点80°Cもしくは100°Cのロジン系粘着付与剤を30部加えてポリイソシアネートで架橋させた粘着テープを使用した。

ロジン系粘着付与剤を加えた粘着テープは表面自由エネルギーが増加しており、PPの表面自由エネルギー(34.2 mN/m)に値が近づいている。表面自由エネルギーは差が



ベース樹脂:n-BA系アクリル樹脂
 粘着剤配合:アクリル/ロジン系粘着付与剤/架橋剤=100/30/1.6
 支持体:50 μmPETフィルム
 粘着剤膜厚:30 μm
 引張速度:300 mm/min

図6 ロジン系粘着付与剤が粘着性能に与える影響

小さいほど、粘着剤の基材に対する濡れ性が向上し、接着界面の安定性が高まる。そのため、ロジン系粘着付与剤を使用することで、粘着剤のPPに対する密着性が向上していることが示唆される。

また、ロジン系粘着付与剤を配合した粘着剤は貯蔵弾性率と損失正接が同時に増加している。貯蔵弾性率は粘着剤の硬さ、損失正接は粘着剤のタック(柔軟性)を示しており、この結果から、粘着剤がより強靱になりつつ、柔軟性が向上していることが示唆される。実際にPPに対する剥離強度を測定した結果、ロジン系粘着付与剤を加えた粘着テープの剥離強度が大きく増加しており、粘着付与剤がアクリル系粘着剤の性能に強く影響していることがわかる。

3-3 粘着付与剤としての重合ロジンエステル

ロジン系粘着付与剤の中でも、耐熱性を高めるために使用される樹脂として、重合ロジンを多価アルコールで変化した樹脂(重合ロジンエステル)が挙げられる(図7)。重合ロジンは通常のロジンよりも分子量が高く、反応点となるカルボキシ基を2つ持つ。そのため、一般的なロジンエステルより高分子化しやすく、高い軟化点を得やすい。この高い軟化点により、重合ロジンエステルをアクリル樹脂に配合することで、より高い耐熱性能が得られる。



図7 重合ロジンの構造およびその変性

その一方で、重合ロジンエステルはアクリル樹脂との相溶性に劣る問題を抱えている。一般的に粘着付与剤はアクリル樹脂と相溶することで高い粘着性能を発揮するが、従来の重合ロジンエステルは相溶性に劣るため使用量に制限があった。十分な粘着性能および耐熱性を粘着剤に付与するには、アクリル樹脂との相溶性に優れた新たな樹脂設計が必要となる。当社ではこの課題を解決するために、新規ロジンエステル系樹脂の開発を行った。

4 新規高耐熱性粘着付与剤の開発

4-1 ロジンエステル系樹脂の相溶性改善

鋭意検討の結果、耐熱用途として広く用いられるn-BA系アクリル樹脂と極めて相溶性が良好である軟化点150~165°Cの新規ロジンエステルの開発に成功した。

この開発品を、n-BAを主成分とした分子量95万のアクリル樹脂100部に対して5~50部配合し、ポリイソシアネートを1.6部加えて50μmPETフィルムに塗工することで粘

着テープを作製した。粘着付与剤の比較として開発品と同程度の軟化点を有する既存品（重合ロジンエステル）を使用し、同様に粘着テープを作製した。

粘着付与剤とアクリル樹脂を混合した粘着テープは、両者が均一に混ざり合っている（相溶している）場合、外観の透明性を維持する。一方、相溶しない場合はテープが白く濁る。本検討では、粘着付与剤とアクリル樹脂の相溶性を評価するため、当社のロゴマークを印刷した紙の上（右半分）に作製した粘着テープを載せ、上から目視でロゴの見え方を観察した（図8）。

配合量	0部(Blank)	10部	30部	50部
開発品				
既存品				

図8 粘着付与樹脂とアクリル樹脂の相溶性

既存品を配合したテープでは、配合量が多くなるほど相溶性が低下し、白濁が顕著になった。一方、開発品を配合したテープでは、配合量を50部としても白濁する傾向は見られず、アクリル樹脂単独のテープと同等の透明性を維持していた。この結果から、開発品は従来の重合ロジンエステルと比較してアクリル樹脂との相溶性が大幅に改善されていることが示された。

4-2 開発品の耐熱性能

粘着テープによる固定方法は多岐にわたり、さまざまな角度で重量物を固定する場面が想定される。例えば、自動車の内装ではPPなどのオレフィンから成る部材を天井に貼り合わせ、さらに夏場では、最大で70°C近い高温環境にさらされる可能性がある。そのため、高耐熱性粘着剤には、高温の環境でも剥がれない性能が求められ、その性能の指標として、定荷重剥離という測定方法が用いられる。定荷重剥離は、粘着テープを被着体に貼り付け、その状態でテープの片末端に90度の角度で荷重を一定時間かけ、その後の剥離距離を測定する（図9）。

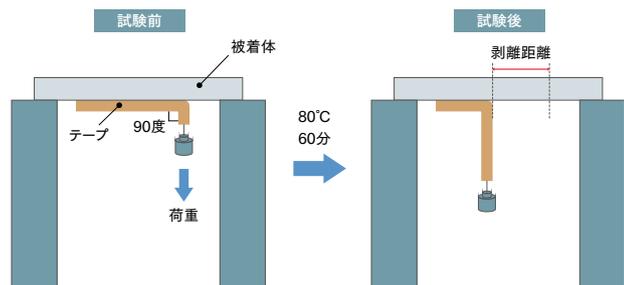


図9 定荷重剥離の測定方法

本検討では、80°C環境下におけるPPに対する定荷重剥離性能と180度剥離強度を評価した。定荷重剥離性能は、50gのおもりを粘着テープに60分間加え続け、剥離した距離（剥離していない場合0mm）で評価した（図10）。また、180度剥離強度は、剥離試験機を用いて、粘着テープを300mm/minの速度で剥離することで評価した。

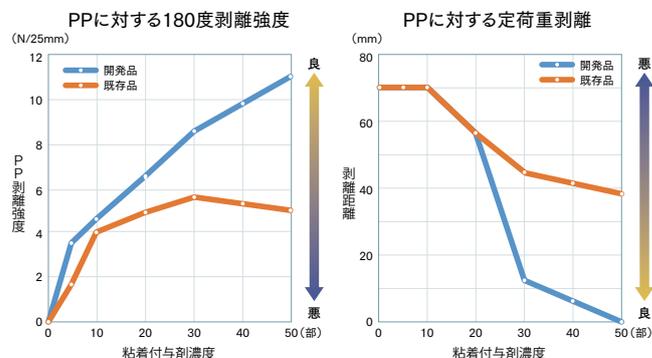


図10 開発品と既存品の耐熱性能評価

既存品の定荷重剥離性能は、配合量が増加するほど徐々に剥離距離が短くなる。一方、開発品は30部以上の配合で著しく剥離距離が短くなり、50部配合したテープでは剥離しない結果であった。また、180度剥離強度は、既存品では性能向上に上限があるが、開発品では配合量が多くなるほど性能が上昇し、50部配合したテープで既存品の約2倍の値を示した。以上の結果から、開発品はアクリル系粘着剤の耐熱性を大幅に向上させられると考えられる。

5

おわりに

今回、高軟化点ロジンエステル系樹脂のアクリル樹脂に対する相溶性改善および耐熱性能の向上を目的として、新規ロジンエステルを開発した。開発品ではアクリル樹脂への配合量を増加させてもアクリル単独と同等の透明性を維持し、定荷重剥離性能および180度剥離強度が上昇した。この結果は、従来の重合ロジンエステルを使用することで成しえなかった耐熱性に優れるアクリル系粘着剤の開発に貢献できると考えている。

今後、本開発品の市場投入を進め、接着剤から粘着剤への代替を推進させることで、社会の環境問題改善に貢献していきたい。

(参考文献)

- 1) 公益財団法人 日本合板検査会, “ホルムアルデヒド及びVOC”, J PIC-ew, 2025, <https://www.jpica-ew.net/faq/formaldehyde.shtml>, (参照 2025-02-17)
- 2) 福沢敬司, 『粘着技術』, 高分子刊行会, 1978
- 3) 地畑健吉, 北崎寧昭, 加納義久, 杉崎俊夫, 『粘着技術の3A』, リアライズ理工センター, 2006