< 綜 説 >

(受理: 平成 12 年 9 月 1 日)

新規 UV 重合型無溶剤アクリル粘着剤
Non-Solvent-Type Acrylic PSA with
UV Irradiation Polymerization

中 沢 光 彦*

Mitsuhiko NAKAZAWA

1. はじめに

粘着剤は、瞬間接着性、繰り返し接着性、仮止め性などの機能的な特徴や接着作業が簡便であるという作業性の良さから、粘着テープや粘着ラベルに代表される様々な製品に応用され、その用途も多方面に広がっている。粘着剤の用途の広がりと共に、粘着剤に対する要求性能も幅広くなり、様々な粘着剤が開発されてきた。ところが、こうした粘着剤の大半が、有機溶剤を多量に使用する溶剤型であったため、塗工工程での VOC (Volatile Organic Compound) 排出など、環境に対する負荷の大きさが問題視されるようになってきた。このため近年、粘着剤の一部の用途において、ホットメルト型やエマルジョン型などの無溶剤化技術が実用化されている。しかし、耐候性や耐熱性の面など高性能が必要とされる用途分野では、代替無溶剤化技術は完成しておらず、今なお溶剤型アクリル粘着剤が多く使用されている。

環境保護を優先するという社会認識の大きな変化の中で、高性能アクリル粘着剤の無溶剤化は大きな技術課題である。我々はこの無溶剤化という課題に取り組み、溶剤型並の高性能を実現できる UV 重合型無溶剤アクリル粘着剤を開発した。本稿では、UV 重合型無溶剤アクリル粘着剤技術とその粘着性能について、設計思想を含め紹介する。

2. アクリル粘着剤の無溶剤化技術

アクリル粘着剤の無溶剤化技術としては、エマルジ

ョン型、ホットメルト型が代表的であり、それぞれが実用化の域に達している。エマルジョン型は早くから検討が行われ、汎用性が高いなど、多くのメリットを持っているため市場に取り入れられた無溶剤化技術である。今日では、粘着ラベル用途のほとんどがアクリルエマルジョン粘着剤を使用している。しかし、高性能用途（高性能粘着テープなど）への使用を考えた場合、界面活性剤に起因する粘着性能の低下をはじめとし、技術的な課題を多く抱えており、全てを満足するエマルジョン型の技術はいまだ開発されていない¹⁾。また、SIS 系粘着剤に代表されるホットメルト型は、最近アクリル樹脂タイプのもも上市されてきている。ホットメルト型は、生産設備や生産スピードの面など多くのメリットを持っているが、粘着剤を加熱溶融させ塗工することから粘着剤ポリマーの分子量に制限がある。このため塗工性と粘着性能のバランスをとることが難しく、十分な耐熱性能が得られない。耐熱性能の改良方法として、UV や EB を用い架橋構造を形成する方法も多く用いられているが、溶剤型の性能に匹敵するような高性能を実現するのは難しいと考えられる²⁾。

今回紹介する UV 重合型粘着剤は、エマルジョン型やホットメルト型に比べて比較的新しい無溶剤化技術で

中 沢 光 彦

略歴: 1996年豊橋技術科学大学大学院工学研究科物質工学専攻修士課程修了
同年綜研化学(株)入社
アクリル樹脂材料、アクリル粘着剤の研究開発を担当
趣味: 旅行、スノーボード

* 綜研化学(株)研究開発センター 基礎研究グループ
埼玉県狭山市広瀬東 1-13-1 〒350-1320
Soken Chemical & Engineering Co., Ltd
1-13-1, Hirosehigashi, Sayama-shi, Saitama-Ken,
350-1320 Japan

ある。この方式は、高分子量の設計が可能であることから高性能分野での実用化が期待できる。

3. UV重合型粘着剤の特徴

UV重合型粘着剤は、アクリル系モノマーを主成分とする粘着剤原料を、塗工に適した粘度まで増粘させたアクリルシロップ粘着剤である。アクリルシロップの製造方法としては、アクリルモノマーに増粘用ポリマー樹脂を溶解させる方法やモノマーを塊状重合により部分的に重合させる方法が挙げられる。塊状重合によりアクリルシロップを製造する方法として、モノマーと熱分解型開始剤をフィードして重合させる方法³⁾、バレル式反応装置にUV透過性材質のUV照射窓を設けた装置を使用する方法⁴⁾、光ファイバーを反応槽内部に導入し、連続的または間欠的にUV照射する方法⁵⁾などが提案されている。我々は、重合時の温度コントロールを精密に行いながら安全にバッチ反応缶内部で塊状重合を行う技術を開発し、アクリルシロップの製造を行った。

表1にUV重合型無溶剤アクリル粘着剤技術の特徴を示す⁶⁾。UV重合型粘着剤は、テープ基材などに塗工後、UV照射により含有されている重合性ビニルモノマー

表1 UV重合型無溶剤アクリル粘着剤技術の特徴

	長 所	短 所
粘着性能	・高分子量の設計が可能 (高性能な粘着剤が得られる)	・市販タックファイヤーの添加が困難 (タックファイヤーによる重合阻害あり)
生産性	・溶剤を全く使用しない ・厚膜塗工が可能	・酸素による重合阻害あり
加工性	・多官能モノマーの配合により 1液化が可能	・モノマーを含有しているため 臭気や揮発の問題あり

を重合硬化し製品化する。このため粘着剤ポリマーを高分子量に設計することが可能であり、高性能な粘着剤を得やすいと考えられる。問題点としては、重合硬化時に酸素が存在する場合、酸素による重合硬化阻害を受けることや、タックファイヤーの添加により重合硬化阻害および生成ポリマーの分子量低下が引き起こされることが挙げられる。

本稿では、重合阻害を起こさない新規なタックファイヤーの添加により、従来のタックファイヤーを添加した溶剤型粘着剤並の高性能を実現するシロップについても紹介する。

4. UV重合型粘着剤のポリマー設計

高性能用途として用いられている溶剤型アクリル粘着

従来の溶剤型アクリル粘着剤

UV重合型粘着剤

図1 UV重合型粘着剤のポリマー設計イメージ

剤の分子量は、40～60 万もしくはそれ以上に設計されているものがほとんどである。UV 重合型粘着剤のポリマー設計を行うにあたっては、溶剤型の組成設計、分子量(分布)設計をそのまま参考にするのが一番の近道と思われるが、UV 重合型粘着剤のポリマー設計においては、アクリルシロップ製造時の部分重合および塗工後の UV 重合という 2 回の独立した重合によりその設計を完成させることとなる (図 1)。

アクリルシロップ製造時の部分重合はアクリルモノマーの増粘が目的であるが、粘着性能が大きく左右されるポリマー設計にも関与するため、アクリルシロップ製造の段階から最終的な粘着剤ポリマーの設計を考えた重合を行う必要がある。

5. UV 重合型粘着剤の硬化挙動

UV 重合型粘着剤 (アクリルシロップ) について、実際に UV 開始剤を添加し、UV 照射を行ったときの転化率変化と生成ポリマーの分子量から、UV 硬化挙動について述べる。

図 2 に開始剤添加量を一定としたときの種々の照射強度における積算光量と転化率の関係を示す。ここで UV 照射は、ポリエステルフィルムセパレータで照射面を被覆することにより酸素を遮断して行った。積算光量に対する転化率は、UV 照射強度が小さいほど大きくなる。ただし、UV 照射時間は照射強度が小さいほど長くなっている。このことから、照射強度が小さいほど UV エネルギーが効率的にポリマーの重合に利用されていると考えられる。図 3 に UV 照射パス回数と転化率の関係を示す。パス回数に対する転化率は、UV 照射強度が大きいほど大きくなり、分子量は小さくなる。これは照射強度が大きい方が単位時間あたりに発生するラジカル量が多いからであり、UV 重合工程では通常のラジカル重合反応の理論に基づく。この結果から照射強度が大きい方が重合硬化に必要な時間は短く、生産性を考えると効率的であるが、生成ポリマーの分子量が小さくなるため粘着性能の低下につながる。

図 4 に照射強度 40mW/cm² と 200mW/cm² において、開始剤添加量を変化させ、生成ポリマーの分子量が一定 (Mw75 万) となるときの、パス回数と転化率の関係を示す。この結果は、UV 重合工程における生成ポリマーの分子量を一義的に定めれば、UV 照射強度に関係なく重合硬化速度は一定になることを示している。すなわち、UV 重合型粘着剤において、設計通りの分子量(分布)を実現し目標の粘着性能を引き出すためには、UV 照射工程での分子量(分布)制御が重要であり、重合硬化速度が一定となる様に UV 照射条件、UV 開始剤濃度を

図 2 開始剤添加量を一定としたときの積算光量と転化率の関係

粘着剤 : 2EHA/AA 系シロップ, 加熱残分 25%
開始剤 : 0.3wt%
塗布量 : 57 μ m
UV ランプ : フェージョン UV システムズ(株)製 H パルプ
(ポリエステルフィルムでラミネートして照射)

図 3 開始剤添加量を一定としたときのパス回数と転化率の関係

粘着剤 : 2EHA/AA 系シロップ, 加熱残分 25%
開始剤 : 0.3wt%
塗布量 : 57 μ m
UV ランプ : フェージョン UV システムズ(株)製 H パルプ
(ポリエステルフィルムでラミネートして照射)

図 4 分子量が一定 (Mw75 万) となるときの転化率変化

粘着剤 : 2EHA/AA 系シロップ, 加熱残分 25%
塗布量 : 57 μ m
UV ランプ : フェージョン UV システムズ(株)製 H パルプ
(ポリエステルフィルムでラミネートして照射)

図5 硬化挙動における酸素濃度の影響
 粘着剤 : 2EHA/AA系シロップ, 加熱残分 25%
 UV ランプ : フュージョンUV システムズ(株)製 H パルプ
 照射強度 : 200mW/cm²

調整する必要がある。

次に、UV 照射面をポリエステルフィルムセパレータで被覆した場合、UV 照射雰囲気酸素を窒素置換により酸素濃度 5%、1%としたときの硬化挙動を比較する。図 5 に各条件における UV 照射パス回数と転化率の関係を示す。酸素濃度 5%では、重合硬化速度、生成ポリマーの分子量ともにポリエステルフィルムを被覆したときに比べ大きく低下するのに対し、酸素濃度 1%では、低下は少なく実用可能な範囲である。このことから粘着テープ製造に際しては、ポリエステルフィルムセパレータなどで UV 照射面を被覆して酸素を遮断するか、UV 照射雰囲気を窒素などで置換し酸素濃度 1%以下の条件で UV 照射を行う必要がある。

6. 架橋構造の形成

アクリル系粘着剤は、ほとんどの場合イソシアネート系架橋剤やエポキシ系架橋剤などの架橋剤を配合し、ポリマー中の官能基と反応させることにより架橋構造を形成させ凝集力を向上させる。UV 重合型粘着剤においては、分子内にアクリロイル基を複数個持つラジカル重合性多官能モノマーを配合し、UV 硬化時にアクリルモノマーと同時に重合硬化させ架橋構造を形成できるという特徴がある。多官能モノマーの配合により架橋構造を形成させる方法は、粘着剤の一体化などの利点があるため広く用いられている。しかし、重合硬化時に架橋構造を形成する方法の場合、その架橋構造が重合硬化条件によ

り大きく左右され、粘着性能にバラツキが生じやすい。つまり、全く同一の UV 照射条件でなければ粘着性能の再現性が得られないということになる。

このため今回開発した UV 重合型アクリル粘着剤の設計では、架橋成分として溶剤型アクリル粘着剤に使用されているエポキシ架橋剤やイソシアネート架橋剤などを配合し、これらと反応する官能基を有する成分を粘着剤ポリマー中に導入し、重合硬化後に熟成して架橋構造を形成させる方法を採用している。この選択により、UV 重合型粘着剤の粘着性能のバラツキを抑えることが可能となり、たとえば UV 照射ランプや UV 開始剤、テープ製造におけるラインスピードなどの選択の幅が広がる。また表 2 に示すように、架橋剤添加量とせん断保持力はきれいに相関関係を示しており、同一条件下で架橋剤添加量を任意に変更することで架橋度も自由に設定できることがわかった。

7. タッキファイヤーの影響

アクリル粘着剤に求められる性能は様々であり、接着しようとする被着材もバラエティーに富んでいる。このためアクリル成分のみでは十分な粘着性能が得られない場合も多く、タッキファイヤーを添加することにより粘着性能の改質を行い、求められる多彩な性能を実現している。例えば、ポリオレフィンなど低エネルギー表面への接着力を向上させる場合などに効果を発揮する。しかし、UV 重合型粘着剤中に従来から溶剤型アクリル粘着剤に使用されている様なタッキファイヤーが存在すると、図 6 に示すように重合硬化阻害や生成ポリマーの分子量低下が起こる。UV 重合型粘着剤が溶剤型に匹敵する高性能を実現できるといっても、多用途に対応できる設計が可能でなくては魅力的な無溶剤化技術とはいえない。すなわち、重合阻害を起こさない新規のタッキファイヤーが必要であることから、特にポリオレフィンに対する粘着性能を向上できるタッキファイヤーの開発も行い良い結果を得た。図 6 中の SK ダイシンシロップ C は、新規に開発したタッキファイヤーを添加したシロップであり、良好なオレフィン接着性能を示している。さらにタッキファイヤーを添加していないベースシロップと比較しても良好な UV 硬化性を示している。

表 2 UV 重合型粘着剤の架橋剤添加量とせん断保持力

	架橋剤添加量				
	1.0wt%	1.2wt%	1.4wt%	1.6wt%	1.8wt%
せん断保持力 貼付面積 20mm×20mm 対 SUS 80℃-1kg 60 分後のズレ距離	1.6mm	1.1mm	0.9mm	0.7mm	0.3mm

8. UV 重合型無溶剤アクリル粘着剤“SK ダイシンシロップ”の粘着性能

次に、今回開発した UV 重合型無溶剤アクリル粘着剤“SK ダイシンシロップ”の粘着性能について述べる。SK ダイシンシロップ

図6 UV 重合時のタッキファイヤーの影響

ベースシロップ : 加熱残分 20%

タッキファイヤー : 20wt%

添加量

UV 照射条件 : ランプ アイグラフィック (株) 製 高圧水銀灯

照射強度 40mW/cm²

表3 SK ダイシロップの性状および粘着性能

	SKダイシロップA	SKダイシロップB	SKダイシロップC	SKダイシロップD
特徴	SKダイシロップ1604N 同等品	耐熱接着用 低臭気	SKダイシロップ1717 同等品 (新規TF配合)	プラスチック接着用 低臭気 (新規TF配合)
性状				
外観	無色透明 粘稠液	無色透明 粘稠液	無色透明 粘稠液	無色透明 粘稠液
加熱残分 (%)	19-21	24-26	34-36	34-37
粘度 (Pa・s, 25℃)	10-20	8-15	10-20	10-20
粘着性能				
せん断保持力				
貼付面積 対SUS 20mm×20mm 80℃-1kg	1.1mmズレ	1.1mmズレ	1.4mmズレ	0.7mmズレ
180° 剥離粘着力 (N/m)				
引き剥がし速度 対SUS 300mm/min	880	880	880	880
対PP	340	340	690	540
対PVC	—	—	—	1100
定荷重ハクリ				
貼付面積 対SUS 20mm×50mm 80℃-200g	60°-3mm cf	60°-2mm cf	60°-7mm cf	60°-5mm cf
対PP 40℃-100g	6°落下	60°-40mm	60°-11mm	60°-30mm
ボールタック (J.Dow法)	32<	32<	26	16

両面テープ 芯材 レーヨン不織布

テープ厚 150μm

(測定資料は 25μmPET で裏打ちした)

UV 照射条件 UV ランプ フェュージョン UV システムズ (株) 製 H バルブ

UV 照射 90sec

ブは、これまで述べてきた設計や技術を基に開発された、高性能溶剤型粘着剤に匹敵する性能を発現する UV 重合型粘着剤である。その性能は、UV ラジカル開始剤およびエポキシ架橋剤やイソシアネート架橋剤を所定量添加し、UV 照射を行うことにより引き出される。表 3 に、開発した SK ダイシロップの性状と両面テープとしての粘着性能を示す。SK ダイシロップ A, B はタッキファイヤー未配合系であり、SK ダイシロップ C, D は新規タッキファイヤーを配合している。SK ダイシロップ A は高性能溶剤型粘着剤 SK ダイシ 1604N (綜研化学 (株) 製) の設計を参考に開発し、同様の性能を得ることができた。SK ダイシロップ C は、両面テープ用やウレタンフォーム用などで他社から高い評価を得ている SK ダイシ 1717 (綜研化学 (株) 製) 同等の粘着性能を目標に開発した。新規タッキファイヤーを配合することにより種々の被着材に対して高い接着力を得ることに成功し、目標の性能が得られた。また、SK ダイシロップ B, D においても高度な粘着性能を示している。

おわりに

今回紹介した UV 重合型無溶剤アクリル粘着剤 “SK ダイシロップ” は、溶剤型アクリル粘着剤に匹敵する高度な粘着性能が得られており、高性能分野の無溶剤化を実現できる技術であるといえる。生産性の面からみるとまだまだ硬化性や生産設備を検討していく必要があると思われるが、新規の機能性粘着製品の材料としても展開が期待できる。

(本稿は文献 6) に記載した講演要旨を一部改訂したものである。)

参 考 文 献

- 1) 中壽賀章, 接着, 40(7), 306 (1996)
- 2) 大西啓仁, 日東技報, 35(1), 20 (1997)
- 3) 特開昭 58-168610
- 4) 特開平 3-227305
- 5) 特開平 7-330815
- 6) 中沢光彦, 嶋田貴之, 滝沢容一, 川瀬進, 第 38 回日本接着学会年次大会講演要旨集, 159 (2000)

会員の欄用原稿投稿歓迎

日頃、当学会誌を御愛読頂き厚くお礼を申し上げます。

さて、当学会誌では、読者の皆様に親しみを持って頂くために「会員の欄」を設けております。

この欄は、接着に関係したことで読者が日常考えておられること或いは経験されたこと、夢、展望、挑戦などで御自由に書いて頂く欄であります。

是非お気軽に御投稿下さいますようお願い申し上げます。

ただし、原稿の採否は編集委員会できめられますことを御諒承下さい。

記

原稿枚数：400字詰原稿用紙 2 枚程度

原稿締切：毎月 10 日が学会誌原稿の締切日です。

送 付 先：〒 556-0005 大阪市浪速区日本橋 4 丁目 2 番 20

日本接着学会誌「会員の欄」係