<綜 説>

(受理:平成13年2月26日)

粘着剤用ウレタン樹脂の開発と応用

Development and Application of Polyurethane for Pressure Sensitive Adhesive

大槻 司*・重森 一範*

Tsukasa OTSUKI and Kazunori SHIGEMORI

1. はじめに

ウレタン樹脂を主剤として粘着剤を作る試みが全くなかったわけではないが、実用的な粘着性の発現はウレタン樹脂では非常に難しいとされていた。現在、特殊な用途に少量使われているが、汎用用途としては殆ど普及していない。ウレタン樹脂よりなる粘着剤に関する報告や特許も、医療用のような極めて限られた分野で散見できる程度である。これも粘着剤というより粘着性ゲル状弾性体であり、テープやラベルに加工できるようなものではない。

しかし、粘着剤の用途が拡大し、要求性能が多様化すると、従来使用されていたアクリル樹脂、ゴム、シリコン樹脂で設計された粘着剤では対応できない用途も多くなった。例えば、工業用では再剥離性、微粘着性を要求する用途が急増しており、市場のニーズに応えるためには、今までとは異なる樹脂で設計した新しい機能を有する粘着剤が求められるようになった。医療用でも、皮膚刺激性や臭気が少ないばかりでなく、角質剥離量を少なくして貼り直しも可能にするような繊細な性能が要求されるようになった。更に、新しいニーズとして、生分解性を有する粘着剤も求められるようになった。ウレタン樹脂による粘着剤は、このような市場動向より生まれたものであり、少量ではあるが徐々に普及し始めている。ウレタン樹脂は典型的な縮合系のポリマーであり、アクリル樹脂に代表される重合系ポリマーでは得られない精

密な樹脂設計が可能である。用途に応じて主剤となるポリマーをテーラーメイドに合成できる技術力が問われている。

2. 粘着剤用ウレタン樹脂の設計

粘着剤は、エラストマー、粘着付与剤、及び様々な添加剤等より構成されているが、この中でもエラストマーは粘着性能を決める重要な材料である。実際に、粘着剤で適用されているエラストマーは、アクリル樹脂やSBS・SIS等のゴム系材料に限定されており、素材選択の幅がそれほど広いわけではない。

大 槻 司

略歴: 東洋インキ製造(株) 技術研究
開発本部 ポリマー研究所
所長
1973年、北海道大学理学部化
学科卒業、同年、東洋インキ
製造(株)入社
高分子分析、高分子合成研究
に従事、1998年より現職
趣味: ゴルフ、魚釣り

重 森 一 範

略歴: 東洋インキ製造(株) 技術研究
開発本部 ポリマー研究所所
属
1999年、九州大学理学研究科
化学専攻修了、同年、東洋イン
キ製造(株)入社
高分子合成研究に従事
趣味: スノーボード、読書

* 東洋インキ製造(株) ポリマー研究所
兵庫県神戸市西区高塚台1-5-7 〒651-2271
Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.
Polymer Research Laboratory
1-5-7, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe-si,
Hyogo-ken, 651-2271 Japan

アクリル樹脂の場合、単独で粘着剤の主剤になり得るが、どのようなアクリル樹脂でも粘着剤になるわけではなく、ガラス転移点温度 (T_g) の低いモノマー組成を選択し、分子量をできる限り大きくすることが粘着性発現には必要である。アクリル樹脂では T_g が -30°C 以下、重量平均分子量は 20 万以上の樹脂が使用されている。 T_g が -30°C より大きくなると、粘着特性の中で粘着力 (ピール) や初期粘着力 (タック) が不足する傾向になり、重量平均分子量が 20 万以下では保持力 (クリープ) を維持することは難しい。通常、分子量が大きくなれば T_g や粘度は大きくなるため、高分子量を保ちながら樹脂の T_g を下げることは容易ではない。単独で粘着性を発現する樹脂が、アクリル樹脂の中でも極めて特殊な構造に限定されるのは以上のような理由からである。

ウレタン樹脂の場合も、アクリル樹脂同様、 T_g ができる限り低くなるよう樹脂構造を設計し、重量平均分子量を大きくすることが求められるが、粘着特性を実用レベルまで到達させるには、樹脂設計^{1)~8)}に多くの工夫を要する。

アクリル樹脂では、2-エチルヘキシルアクリレートのような長鎖アルキルアクリレートを共重合し、側鎖に長鎖アルキル基をつけて T_g を下げている。アクリル樹脂は、図 1 のように主鎖が剛直な構造を有しているが、側鎖として長鎖アルキル基のような柔軟な構造を持つことにより、あたかも側鎖が主鎖を軟化させるかのように T_g を下げていると考えられる。これに対し、ウレタン樹脂では、ポリオール成分として、PPG (ポリプロピレングリコール)、PEG (ポリエチレングリコール) 等のポリエーテルポリオールを用い、図 1 のように主鎖を柔軟にすることによって T_g を下げた。構成成分の概要は、表 1 に示す通り通常のウレタン樹脂と大きく変わることはないが、ポリオール成分に由来するソフトセグメントとウレタン結合やウレア結合に由来するハードセグメントを意識した樹脂設計は粘着性発現に重要である。一方、分子量を大きくすることによって、凝集力を大きくし粘着特性の中の保持力を確保するが、ウレタン樹脂の場合は、ウレタン結合やウレア結合の働きでそれ自体に凝集力があり、アクリル樹脂ほど高分子量にしなくても保持力を確保することができる。通常、粘着剤用ウレタン樹脂の重量平均分子量は 5 万以上であるが、アクリル樹脂に比べると小さい。

しかし、アクリル樹脂の場合と同様、ウレタン樹脂の場合も粘着剤として使用する時は、塗工前に硬化剤を加えて架橋させないと十分保持力を発現させることができず、一般的にウレタン樹脂粘着剤も主剤、硬化剤よりな

図 1 粘着剤用樹脂の構造概念図

表 1 ウレタン樹脂粘着剤の構成成分

イソシアネート	TDI, MDI, HDI, IPDI
ポリオール	ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール
鎖延長剤	アミン化合物、多価アルコール
硬化剤	イソシアネートアダクト体、アジリジン化合物、エポキシ化合物

るニ液硬化型である。

3. 粘着剤用ウレタン樹脂とアクリル樹脂の粘弾性

ウレタン樹脂粘着剤 (東洋インキ製造 (株) 製 サイアバイン SP201) と従来のアクリル樹脂粘着剤 (東洋インキ製造 (株) 製 オリバイン BPS-5448) の動的粘弾性を図 2 に示した。何れも粘着剤用樹脂に所定の硬化剤を加えて架橋させたもので、粘着剤塗工時と同じ処理をしたものである。

ウレタン樹脂粘着剤は約 -50°C より弾性率が低下しはじめ、 $-50 \sim 30^\circ\text{C}$ 付近で急激に低下する。しかし、 -30°C 以上の弾性率変化は非常に緩やかで 120°C 付近でも高い弾性率を維持している。 $\tan \delta$ は、 $-40 \sim 30^\circ\text{C}$ に大きなピークがあるが、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 付近にも微かにピークがあり、アクリル樹脂粘着剤とは明らかに異なる特異な粘弾性を示している。一方、アクリル樹脂粘着剤は、 -10°C より弾性率が下がり始め、 $0 \sim 20^\circ\text{C}$ の常温付近では急激に低下する。 $\tan \delta$ のピークも約 0°C である。

アクリル樹脂粘着剤は、 0°C 以下では粘着力は大きくなるが剥離が滑らかではなくなる。常温付近では温度の違いによって粘着特性は大きく変化する。このような粘着剤の挙動は、図 2 の動的粘弾性のデータとよく対応しており、これを裏付ける結果となった。

ウレタン樹脂粘着剤は、 -10°C 付近でも剥離は円滑で、常温領域の温度の違いによる粘着特性の変化もアクリル樹脂系ほど大きくはない。更に、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ の $\tan \delta$ のピークは、ウレタン樹脂がこの温度領域に相変化を起こす成分を含むことを示唆しており、常温付近で粘着特性が安定している要因の一つと考えられる。

図2 ウレタン樹脂粘着剤とアクリル樹脂粘着剤の動的粘弾性

4. ウレタン樹脂粘着剤の特性と性能

ウレタン樹脂粘着剤の特徴を、他の樹脂系の粘着剤と比較して表2に示した。価格がアクリル樹脂系に比べて高いため、汎用用途には適していないが、アクリル樹脂系には見られない特徴が多くあり、これを生かした用途展開を図ることができる。ウレタン樹脂粘着剤の特徴は、主剤ポリマーであるウレタン樹脂自体の性質に由来するものであり、アクリル樹脂系やゴム系で得ることが難しかった性能が容易に得られたり、逆に、他の樹脂系では容易に得られる性能がウレタン樹脂粘着剤では難しかったり、明らかに異なる挙動が認められる。

4.1 再剥離型粘着剤としての利用

図3は温度の違いによる粘着力の変化を示したが、ウレタン樹脂粘着剤はアクリル樹脂粘着剤に比べて、常温

領域の温度の違いによる粘着力変化が小さく、図2の動的粘弾性の結果と良く一致していた。図4は塗工物を温度40℃、湿度80%で保存したときの粘着力の変化をみたものであるが、ウレタン樹脂粘着剤、アクリル樹脂粘着剤とも、安定した粘着力を示し、時間が経過しても粘着力は殆ど変化せず再剥離型粘着剤の特徴を示していた。しかし、図5のように、耐候性試験のような苛酷な条件に晒すと、アクリル樹脂粘着剤は、時間の経過とともに粘着力が大きくなり糊残りも認められる。ウレタン樹脂粘着剤は、通常、アクリル樹脂粘着剤に比べて耐候性が悪いといわれているが、開発したウレタン樹脂粘着剤では粘着力の変化は小さく、もともと粘着力が大きいかかわらず糊残りは全く起こらない。このような性能より、このウレタン樹脂粘着剤は優れた再剥離性を示すことが期待できる。

表2 ウレタン樹脂粘着剤の一般的な特徴と他の樹脂系との比較

粘着剤	樹脂	特徴	
		長所	短所
ウレタン系	ウレタン ウレタンウレア	・微粘着性能が出易い ・保持力を出し易い ・低臭気、低皮膚刺激性 ・高透湿性 ・高透明性 ・耐寒性良好	・強粘着力を出し難い ・タック小さい ・ポリオレフィンへの接着強度小さい ・価格高い
アクリル系	アクリル酸エステル 共重合体	・強粘着性が出易い ・タック出し易い ・耐候性に優れる ・高透明性	・耐寒性不良 ・臭気、刺激性あり
ゴム系	天然ゴム SBS, SIS	・被着体の選択性小さい ・価格が安い	・耐候性著しく不良 ・透明性不良
シリコン系	シリコンゴム	・適用温度範囲が広い ・耐候性、耐薬品性に優れる	・粘着特性の調整が難しい ・価格高い

図3 温度の違いによる粘着力の変化
被着体: SUS304

図4 塗工物保存中の粘着力変化
被着体: SUS304

図5 耐候性試験による粘着力変化
被着体: SUS304

図6 各種被着体への粘着力

一般的に、ウレタン樹脂で粘着剤を設計すると、強粘着にすることは難しいが、微粘着領域での粘着力の調整は比較的容易である。アクリル樹脂粘着剤は、強粘着から微粘着まで幅広く設計できるといわれているが、アクリル樹脂単独で微粘着性を出すことは、モノマー組成を最適化しても容易ではなく、再剥離型粘着剤として、微粘着型を主に考えるとすれば、ウレタン樹脂粘着剤が有利である。また、ウレタン樹脂の凝集力はアクリル樹脂に比べて大きいと言われているので、再剥離性発現には有利と考えられるが、これには検証が必要であろう。実際の系では、粘着剤の微量成分が被着体に移行する場合が多く、主剤樹脂の凝集力だけで再剥離性を議論することは難しいが、被着体への移行成分は、粘着剤にもともと含まれていた低分子物や処理中に生じた樹脂分解物等と考えられる。再剥離性発現のためには、低分子物や分解物の低減が不可欠であり、可塑剤や低分子粘着付与剤のブレンドは好ましくない。また、熱分解を起こし易いアクリル樹脂よりもウレタン樹脂は、分解物を出にく

いので、再剥離型粘着剤には適している。但し、ある種のポリエーテルポリオールは熱分解し易く糊残りを起こす場合があるので注意が必要である。

図6は各種被着体に対するウレタン樹脂粘着剤とアクリル樹脂粘着剤の粘着力を示したものである。アクリル樹脂系がどのような素材に対しても、あるレベルの粘着力を維持しているのに対し、ウレタン樹脂系はポリオレフィンに対し全く接着しない。表3に代表的なウレタン樹脂粘着剤の粘着特性を示したが、保持力が比較的大きいのに対し、粘着力、タックは出にくい傾向がある。以上のことから、アクリル樹脂粘着剤とウレタン樹脂粘着剤は異なる様式で接着している可能性が高い。アクリル樹脂粘着剤がいわゆるレオロジー的な接着であるのに対し、ウレタン樹脂粘着剤の場合はレオロジー的な接着に加えて、被着体の極性基との相互作用が大きく関与しているものと推定される。

4.2 医療用粘着剤としての利用

ウレタン樹脂粘着剤を皮膚に貼付するとアクリル樹脂

表3 ウレタン樹脂粘着剤の粘着特性

粘着剤の種類	粘着力 (N/25mm)	ボールタック 23°C, 65%	保持力 40°C, 1kg
サイアバイン SH-101 (微粘着型)	0.5~ 7.0	4~ 5	NC (72000sec 以上)
サイアバイン SP-201 (中粘着型)	7.0~15.0	7~11	NC (72000sec 以上)
サイアバイン試作品 (強粘着型)	15.0~20.0	4~ 5	NC (72000sec 以上)

サイアバイン：東洋インキ製造 (株) 製ウレタン樹脂粘着剤

表4 ウレタン樹脂粘着剤の透湿性

粘着剤の種類	透湿性 g/m ² ・24h (JIS1099)
サイアバイン SH-101 (微粘着型)	2000~2200
サイアバイン SP-201 (中粘着型)	2100~2500
アクリル粘着剤 BPS-5448	600~ 700

サイアバイン：東洋インキ製造 (株) 製ウレタン樹脂粘着剤
膜厚 30 μ BPS-5448：東洋インキ製造 (株) 製アクリル樹脂粘着剤
膜厚 30 μ

系やゴム系に比べて、非常にしっとりした感触が実感できる。ウレタン樹脂粘着剤はアクリル樹脂粘着剤に比べて臭気が少なく、皮膚刺激性も殆どない。アクリル樹脂系やゴム系粘着剤を剥がした後のベタベタとした皮膚に残る不快感は、ウレタン樹脂粘着剤ではあまり感じられない。ウレタン樹脂粘着剤は透湿性に優れており、表4に示すようにアクリル樹脂粘着剤に比べて3~4倍の透湿性を有することが確認されている。また、アクリル樹脂粘着剤ではモノマーの残留は避けられず、しかも、アクリル酸のような刺激性の強いモノマーの使用が良好な粘着特性確保には不可欠であるため、臭気や皮膚刺激性は避けられない。これに対し、ウレタン樹脂粘着剤は残留モノマーも少なく、生体に対し非常にやさしい粘着剤といえる。

ウレタン樹脂粘着剤は、皮膚刺激性が少ないだけでなく、周波数特性も優れていることから、生体電極材^{9~15)}、経皮吸収材^{16~19)}、その他^{20~24)}の用途で特許が多数出願されている。

4.3 生分解性粘着剤としての利用

ポリ乳酸による生分解性フィルムが開発され、生分解性粘着剤の需要も現実のものになりつつある。生分解性粘着剤は、概ね天然樹脂系と合成樹脂系に大別されるが、天然樹脂系としては天然ゴムやロジン等の天然素材よりなる粘着剤²⁵⁾、合成樹脂系では脂肪族ポリエステルからなる粘着剤^{26~28)}が特許出願されている。生分解性脂肪族ポリエステルをポリオール成分としたウレタン樹脂は、イソシアネート成分の構造や存在比を最適化すると生分解性にすることができる。このようなウレタン樹脂を用いた生分解性粘着剤も特許出願²⁹⁾されている。

5. 終わりに

ウレタン樹脂粘着剤は構成成分や分子量を変えることにより、幅広い性能を引き出すことができる。既に確認されている再剥離性、低臭気、低皮膚刺激性、高透湿性の他にも、優れた性能を発現するポテンシャルをウレタン樹脂粘着剤は有しており、いろいろな用途に展開することが考えられる。ウレタン樹脂は自在に樹脂設計をして容易に合成できるのが強味であり、様々なニーズにこたえる粘着剤を作ることができるはずである。高次構造も考慮して、今までと異なる視点の設計をすれば、新しい機能が発現し研究が更に進展してゆくことが期待できる。

参 考 文 献

- 1) 特開 2000-256629 東洋インキ製造
- 2) 特開 2000-256630 東洋インキ製造
- 3) 特開 2000-256638 東洋インキ製造
- 4) 特開 2000-256639 東洋インキ製造
- 5) 特開 2000-256640 東洋インキ製造
- 6) 特開 2000-328032 東洋インキ製造
- 7) 特開 2000-328034 東洋インキ製造
- 8) 特開 2000-328035 東洋インキ製造
- 9) 特公平 6-18558 タキロン
- 10) 特開平 1-266161 タキロン
- 11) 特開平 1-304109 タキロン
- 12) 特開平 2-131753 タキロン
- 13) 特開平 2-261882 タキロン
- 14) 特開平 3-178647 タキロン
- 15) 特開平 4-303433 タキロン
- 16) 特開平 4-13618 タキロン
- 17) 特開平 4-13620 タキロン
- 18) 特開平 4-18023 タキロン
- 19) 特開平 9-188618 タキロン
- 20) 特開平 2-229876 タキロン
- 21) 特開平 4-343811 タキロン
- 22) 特開平 5-178741 タキロン
- 23) 特開平 6-79847 タキロン
- 24) 特開平 6-80758 タキロン
- 25) 特開平 7-173442 東洋インキ製造
- 26) 特開平 11-21533 昭和高分子
- 27) 特開平 11-279393 三井化学
- 28) 特開平 6-228508 日東電工
- 29) 特開平 6-21340 昭和高分子