<総説>

(受理：平成27年8月4日)

「人にやさしい」エマルジョン形接着剤 Emulsion-based Adhesive Using a Material Friendly to the Natural Environment and a Human Body

福本 好央*
Yoshio FUKUMOTO

1. はじめに

エマルジョン形接着剤は、高分子微粒子が水に分散した接着剤である。分散媒が水であるために、溶剤形接着剤に比べると元々「人にやさしい接着剤」といえる。表1にはエマルジョン形接着剤の代表的な構成を示す。樹脂や水以外に様々な添加剤が使用されている。

接着剤が使用されるプロセスを「人にやさしい」というキーワードで考えると、接着剤を直接使用するユーザーにとって、接着剤を使用した最終製品を使用するユーザーにとって、そして接着剤を使用した最終製品の解体・廃棄しやすいことが「人にやさしい接着剤」であろう。また、組成で考えると、人にとってより安全な化学物質に代替することが挙げられる。具体的には、①可塑剤、成膜助剤や溶剤など添加剤の代替、②従来は溶剤形接着剤を使用してい

た用途でのエマルジョン形接着剤の代替、③解体・廃棄を意識した技術開発が挙げられる。

本稿では、エマルジョン形接着剤について、この3点を概説するとともに、最近の動向についても紹介したい。

2. 可塑剤、成膜助剤や溶剤など添加剤の変更

ここ20年近くは、安全性の面からエマルジョン形接着剤に使用している原料の変更がたびたび行われてきた。まず、1990年代後半に「内分泌かく乱物質」、いわゆる「環境ホルモン」が問題となり、フタル酸エステルやノニルフェノールもその疑いを受けた。エマルジョン形接着剤では、主に酢酸ビニル樹脂エマルジョンに使用していたフタル酸ジ-n-ブチル (DBP) もフタル酸エステルに含まれることからノンフタル酸系可塑剤への代替や無可塑化が積極的に行われ、今ではグリコール系可塑剤、安息香酸エステル系可塑剤、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートなどが標準品となっている。また、ノニルフェノールに関しては、主にアクリル樹脂エマルジョン等に使用されている界面活性剤がノニルフェノール誘導体であったことから、この代替も積極的に行われ、今では炭素数12-15の高級アルコールにエチレンオキシサイトを付加重合させた高級アルコールアルコキシレート系界面活性

表1 エマルジョン形接着剤の構成

樹脂	酢酸ビニル樹脂
	エチレン酢酸ビニル共重合樹脂
	アクリル樹脂
	スチレンアクリル樹脂
	ウレタン樹脂
	天然ゴム
分散媒	クロロブレンなど
	水
界面活性剤	界面活性剤
	ポリビニルアルコールなど
添加剤	可塑剤
	成膜助剤
	溶剤
	接着付与樹脂
	消泡剤
	防腐剤
	その他添加剤

* コニシ (株) 大阪研究所
大阪市鶴見区鶴見 4-7-9 〒538-0053
Konishi Co., Ltd. Osaka Institute
4-7-9 Tsurumi, Tsurumi-ku, Osaka 538-0053, Japan

福本 好央

略歴：1997年3月神戸大学工学部応用化学科卒業
1999年3月神戸大学大学院自然科学研究科応用化学専攻博士課程前期課程修了
1999年4月コニシ株式会社入社
担当：水性接着剤
趣味：岡本太郎の作品を見に行くこと

表2 無可塑剤型酢酸ビニル樹脂エマルジョンと可塑剤含有型酢酸ビニル樹脂エマルジョンを使用した紙管（11 プライ）の耐圧強度比較

	無可塑剤型	可塑剤含有型
養生日数		
製造後2日後	720	670
製造後7日後	740	690

単位：N/100mm

剤やスチレン化フェノール系界面活性剤などが標準品となっている。

ここで、市場への導入が進んだ1例として可塑剤、成膜助剤を含まない無可塑剤型酢酸ビニル樹脂エマルジョンについて示したい。低ガラス転移点のエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂エマルジョンをシードとして酢酸ビニルを重合した接着剤であり、低温でも成膜できることを特長とする。可塑剤、成膜助剤を含まないことは環境対策としてアピールとなる。そして、この接着剤の導入が進んでいる紙管や合紙業界においては、表2の耐圧紙管強度に示すように、可塑剤含有型と比較して紙製品の強度が高くなるという無可塑剤型の特長をうまくユーザーにとってのプラスワンの性能に結び付けている。このように単なる代替に終わらず、ユーザーが求めている重要な機能を、プラスワンの性能として提供することも市場に積極的に受け入れられる重要な因子である。

また、近年の住宅の高気密化などにより、シックハウス症候群も大きな問題となっている。これに関しても、厚生労働省から13物質の指針値および総揮発性有機化合物（Total Volatile Organic Compounds (TVOC)）の暫定目標値が示されている（表3）（<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html>）。2003年には建築基準法改正で室内居住空間に用いられる建材のホルムアルデヒドの量的な規制が行われた。これらを受けて、日本接着工業会では接着剤への4VOC含有量管理値¹⁾（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン）（表4）、ノンホルムアルデヒド登録規定（室内空気汚染対策のための自主管理規定）²⁾を定め、基準を満たした製品を認定し、表示できる制度ができています。また、JISにおいても使用物質の禁止に加えて、ホルムアルデヒド放散速度の等級区分が加わっている（表5）。

これらの規制や基準に対して技術的変遷をみると、まず、トルエン、キシレンは、エマルジョン形接着剤では接着面のコーティング層を接着剤の塗布時に微妙に溶解させて接着性を向上させる場合などに使用されてきたが、現在はメチルシクロヘキサンなどに代替されている。

ホルムアルデヒド放散の問題では、多くのエチレン酢酸ビニル樹脂エマルジョンの重合開始剤の還元剤として用いられたロンガリット（ナトリウムホルムアルデヒドスルホ

表3 厚生労働省の13物質とその指針値

	指針値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ホルムアルデヒド	100
アセトアルデヒド	48
トルエン	260
キシレン	870
エチルベンゼン	3800
スチレン	220
パラジクロロベンゼン	240
テトラデカン	330
クロルピリホス	1 (少児の場合は0.1)
フェノプロカルブ	33
ダイアジノン	0.29
フタル酸-n-ジブチル(DBP)	220
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120
TVOC(暫定目標値)	400

表4 日本接着剤工業会 4VOC 含有量管理値

物質	JAIA 4VOC含有量管理値 (重量%)
トルエン	0.1未満(0.05未満※)
キシレン	0.1未満
エチルベンゼン	0.1未満
スチレン	0.015未満

※エチレン酢酸ビニル共重合樹脂系エマルジョンを含有する接着剤は、0.05重量%未満

表5 ホルムアルデヒド放散による区分
(JIS A5549 造作用接着剤より)

単位： $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

区分	記号	内容
F☆☆☆☆等級	F☆☆☆☆	ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、ホルムアルデヒド系防腐剤、メチロール基含有モノマー及びロンガリット系触媒のいずれかをもち使用してはならない
	F☆☆☆☆	放散速度が5以下のもの
F☆☆☆等級	F☆☆☆☆	放散速度が20以下のもの
F☆☆等級	F☆☆	放散速度が120以下のもの

キシレート二水和物)が、他の還元剤に代替され、今ではロンガリットを使用していないグレードが標準品となっている。

最近では、建材からの総揮発性有機化合物（TVOC）を減少させるために、接着剤に対してTVOC対策の要求も出てきている。特に、木材等の多孔質体に対し難接着物であるプラスチックを接着させる場合、エマルジョン形接着剤には可塑剤や溶剤は必須であり、低温時の接着性、耐熱クリープ性などに大きな影響を与える。蒸気圧の低い、そして沸点の高い化合物への単純な変更は難しく、樹脂側の改良や添加する化合物の化学構造など接着剤設計を考えて改良する必要があると考えられる。

2.1 溶剤形接着剤の置き換え

溶剤形接着剤のエマルジョン形接着剤への置き換えは、上述した可塑剤、成膜助剤や溶剤などの添加剤の変更よりもさらに技術的なハードルが高くなる。長年、溶剤形接着剤を使用している場合、手作業であろうと、機械を使用し

た工場ラインであろうと溶剤形接着剤の特長を最大限に活かしたものとなっている。また、水と溶剤の蒸発速度の違い、初期接着性、可使時間、コストなどの様々なハードルを乗り越えなければならない。接着剤メーカー各社は今なお大きな市場をもっている溶剤形接着剤の置き換えを意図し、研究開発を積極的に行っている。

ここでは溶剤形接着剤からエマルジョン形接着剤に置き換えが進んでいる1例を示したい。自動車内装・補修、家具、寝具などに使用されるウレタンフォームの接着には古

図1 ウレタンフォームのつまみ部

図2 通常の(安定な)エマルジョン

図3 感圧ゲル型エマルジョン

くから溶剤形ゴム系接着剤(不燃溶剤形(ジクロロメタンなどのハロゲン系溶剤)と可燃溶剤形がある)をスプレー塗布で使用されてきた。通常、スプレー塗布は換気設備の整ったスプレースペースで行うが、溶剤のミストが舞ってしまい、作業環境として必ずしも最適であるとはいえない。また、ウレタンフォームの接着は、図1に示すようなつまみ部の接着は、手で圧力を加えた瞬間にウレタンフォームの反発に耐える高い初期接着性が必要である。ここをターゲットとして、クロロブレンラテックスに弱酸やアミノ酸などを添加し、粒子の安定性を適度に不安定化させて、スプレー塗布時の機械的なせん断力でエマルジョンの乳化を壊すことで、塗布直後の湿潤状態でも十分な初期接着性を有する感圧ゲル型エマルジョン形接着剤が開発されている。図2と図3には通常の(安定な)エマルジョンと感圧ゲル型エマルジョンの違いを模式図で示す。通常の(安定な)エマルジョンは界面活性剤で粒子を安定化させているのに対して、感圧ゲル型エマルジョンは弱酸やアミノ酸によって粒子表面を不安定化させている。ただし、接着剤の保存安定性は確保できるようにバランスを調整され、弱酸およびアミノ酸は各社それぞれに工夫されている。最近では、スプレー塗布性を改良し、材料への接着剤の定着率を大幅に高めたものや、溶剤形では難しいロール塗布タイプなど単なる代替はなく、エマルジョンの特長を活かした用途開発がなされて、研究開発がさらに進んでいる。

2.2 解体・廃棄を意識した技術開発

接着では異種材料を接着させる場合が多く、そのままでは埋め立て処分となる。これらが容易に分別解体できれば埋め立ても少なくなる。これに関してはエマルジョン形接着剤に熱膨張性マイクロカプセルを混合しておき、廃棄時に加熱することで接着剤層を脆弱化させて、材料同士を容易に分離できる接着剤が出願されている³⁾。また、現在の合成高分子から生分解性高分子や天然高分子への変更も易分解という点で期待できる。生分解性高分子としてはポリ乳酸が有力な候補であり、特許出願を調べると、ポリ乳酸エマルジョンが接着剤用途向けに出願されている⁴⁾。これらに関しては、大きなインパクトを与えられるような今後の研究・用途開発に期待したい。また、天然高分子エマルジョンも古くは天然ゴムラテックスに代表されるように使用されており、「温故知新」で現在の技術をもってもう一度見直す時期に来ていると思われる。

3. 最後に

「人にやさしい」エマルジョン形接着剤について述べてきた。これから先も終わることなく、様々な化学物質が規制されていくと思われる。それに対する代替も終わることはない。ただ単に「人にやさしい」化学物質への代替で終わ

ることなく、これを良い機会と捉える必要がある。事例が示すように、ユーザーが要望する機能をプラスワンできれば、市場を大きく変え、さらに新たな用途も見えてくる。そして、エマルジョン形接着剤の使用領域を拡げていくことにつながると考えられる。我々接着剤に関わる関係者の不断の努力が試されている。

文 献

- 1) “室内空気質汚染対策のための VOC 自主管理規定 (第 7 版)”, 日本接着工業会 (2013).
- 2) “室内空気質汚染対策のための自主管理規定 (第 7 版)”, 日本接着工業会 (2013).
- 3) 特開 2014-139265.
- 4) 特許第 3591639.