

ハイソリッドアクリルエマルジョン粘着剤 - High-solids acrylic emulsion PSAs -

高分子材料研究所 第二研究グループ 家迫 博

1 はじめに

粘着剤 (Pressure Sensitive Adhesives) とは、水、溶剤、熱などを使用せず、常温で短時間、わずかな圧力を加えるだけで接着することが出来る材料のことで、その接着の簡便さから包装用テープ、事務用テープ、医療用テープ、両面テープ、表面保護テープ、塗装用マスキングテープ、粘着シートなどに利用されている。粘着剤を応用したこれらの製品は、産業分野ならびに日常生活のさまざまな分野で使用され、国内における生産金額は、年額3000億円以上とも言われている¹⁾。開発当初、粘着剤は天然ゴム溶剤系を中心に発展を遂げてきた。天然ゴムは、各種の粘着付与樹脂 (タッキファイヤー) との相溶性が良く、初期の粘着性能に優れている為である。応用分野の拡大につれて、原料の範囲も各種合成ゴムおよびビニルポリマーへと拡大し、更に近年の有機溶剤利用回避の要請から無溶剤系へと形態面でも展開が進んできている。

2 アクリル系エマルジョン粘着剤

従来、中心であったゴム系粘着剤は、老化しやすく、かつ変色するという大きな欠点を有している。これらの欠点を解消する為に、アクリル系粘着剤が開発された。耐老化性、耐候性および透明性に優れたアクリル系粘着剤は、従来のゴム系では適用が不可能であった分野までも粘着剤の応用範囲を広げることが可能になり、粘着剤製品工業も飛躍的な躍進を見せた²⁾。当社でも主原料であるアクリル酸、アクリル酸エステルから最終製品であるアクリルポリマーまでの一貫した製造技術をもとに各種のアクリルポリマー粘着剤の開発を行ってきた。

Fig.1には、アクリル系粘着剤の主原料である主要な4種のアクリル酸エステルの最近10年間の国内における総売上げ高 (輸出分含む) を示した³⁾。

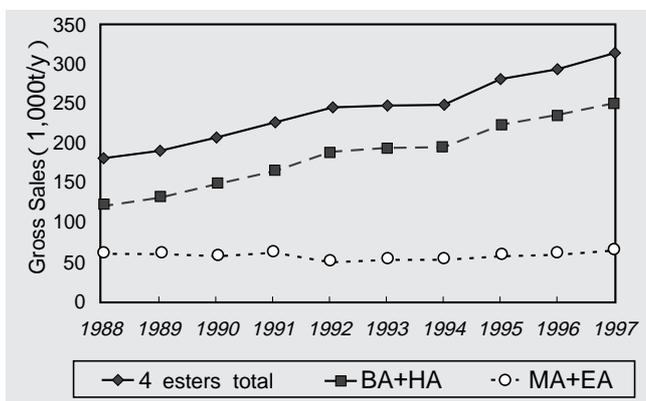


Fig.1 Gross sales of acrylic esters

繊維用が主用途のMA (メチルアクリレート) やEA (エチルアクリレート) が10年間ほぼ横這いなのに対して、2-エチルヘキシルアクリレート (HA) やブチルアクリレート (BA) といった高級エステルが年率、約10%と確実に伸びていることがわかる。

Fig.2には、その売り上げ伸び率が顕著である高級アクリル酸エステルであるHAとBAの1997年度の国内における用途別の需要を示した³⁾。

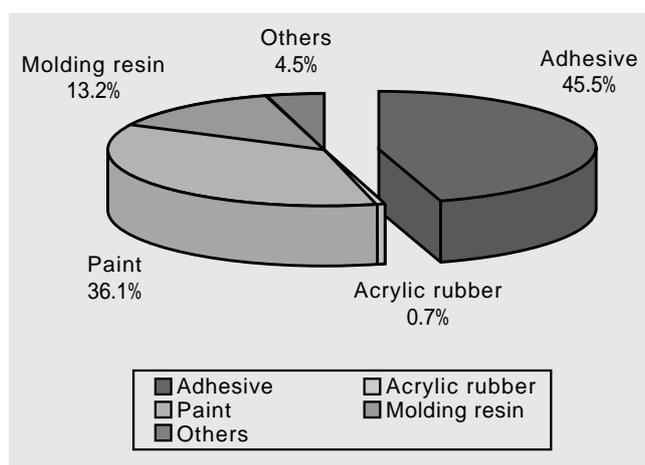


Fig.2 Demand by purpose of acrylic esters (BA + HA) in Japan (1997)

図からもわかるように、粘着剤用途が45.5%と最大の用途分野であり、この分野の市場は拡大しており、需要も多く、また近年の伸びも大きい。

このようにアクリル系粘着剤が大量に使用され、伸びている理由としては、上記に述べたアクリル系の特徴に加えて、アクリル系モノマーは、他のビニル系モノマーと共重合する事で粘着付与剤を用いなくても、目的にあった物性 (粘着性能) のものを比較的容易に品質設計することができる事があげられる。

また、これまでは粘着製品の製造において、ゴム系、アクリル系共に溶剤系粘着剤が主であったが、原油価格の高騰、環境保護を目的とする溶剤の排出規制、火災に対する安全性および労働安全性の観点から無溶剤型への転換が大きな課題となってきた。

VOC (揮発性有機物質) 規制や環境問題等でも、日本より厳しいアメリカにおける1970年~1997年 (予想含む) の間の粘着剤の形態別需要量をFig.3に示した⁴⁾。

溶剤系粘着剤が大幅に減少し、エマルジョン、ホットメルトといった溶剤を含まない無溶剤型の粘着剤が著しく伸びていることがわかる。また、溶剤系においても高濃度化が進み、排出溶剤低減の方向へ進んでいる。

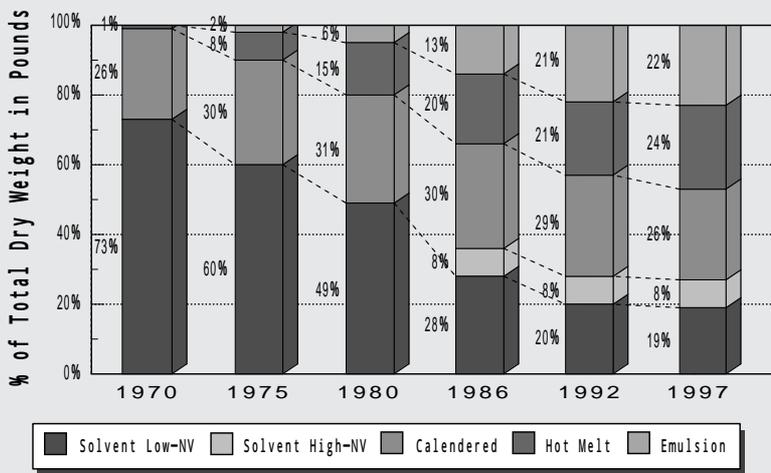


Fig.3 Adhesive forms & application methods in USA

脱溶剤化の柱のひとつであるアクリルエマルジョン粘着剤も高機能化し、溶剤系粘着剤並みの性能を有するものも開発され、実用化もかなり進んできている。このような機能面での開発状況は別紙に譲り⁵⁾⁶⁾、本紙ではアクリルエマルジョン粘着剤の高固形分化について記す。また、この高固形分エマルジョン粘着剤の特徴を更に活かすための高速塗工についての試みも紹介する⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

3 アクリルエマルジョン粘着剤の高固形分化

通常の粘着剤製品の製造においては、粘着剤を溶液状態で基材もしくは離型紙上に塗工し、溶剤を乾燥蒸発させて製品化する。エマルジョンは、媒体が水であるため有機溶剤に比較して乾燥性の点で劣ることが指摘されている。Fig.4には、エマルジョンと溶剤系の乾燥時間（乾燥温度は100℃）の比較を乾燥塗工膜厚の関数として示した¹¹⁾。

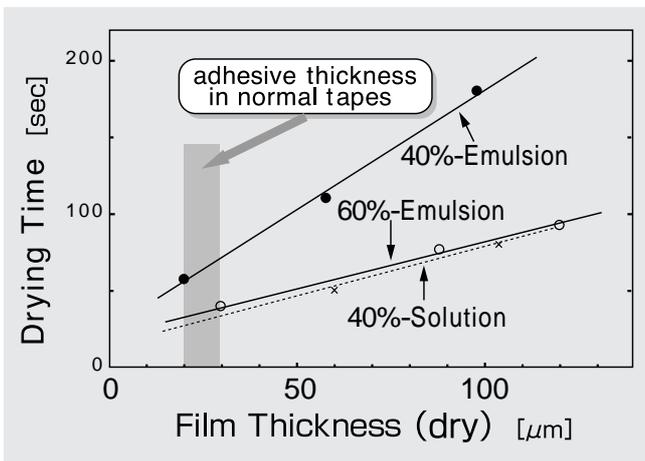


Fig.4 Drying time of emulsion and solvent-based systems

一般的に同じ固形分（40%）でエマルジョンと溶剤系を比較した場合には、エマルジョン系の方がはるかに乾燥速度は遅いが、固形分を高めるにつれて乾燥速度は早くなる。有効成分（固形分濃度）40%の溶剤系粘着剤の乾燥性に匹敵させ

るには、エマルジョンの固形分を60%に高めることが必要である。さらに固形分を60%以上に高くすることができれば溶剤系以上の乾燥性を付与することも可能である。また、このような高固形分化は、塗工速度を速くしたり、乾燥エネルギーを低減させるといった生産性向上の点からも大きなメリットとなる。

高固形分化にあたっては、通常のエマルジョン重合法では、重合途中でエマルジョンの粘度が上昇し、安定にエマルジョンを製造することが困難である。高固形分エマルジョンを製造するには、粘度上昇を抑えて如何に安定に重合させられるかがキーポイントとなる。溶剤系粘着剤は、均一系であるため、一般的に固形分濃度に比例して粘度は高くなる。一方、エマルジョンでは、微粒子ポリマーの水分散体であるため、粒子が最密充填に近くなると急激に粘度が上昇する傾向にある。一般的なエマルジョン系と溶剤系の固形分と粘度の関係は、Fig.5のような関係にある¹²⁾。

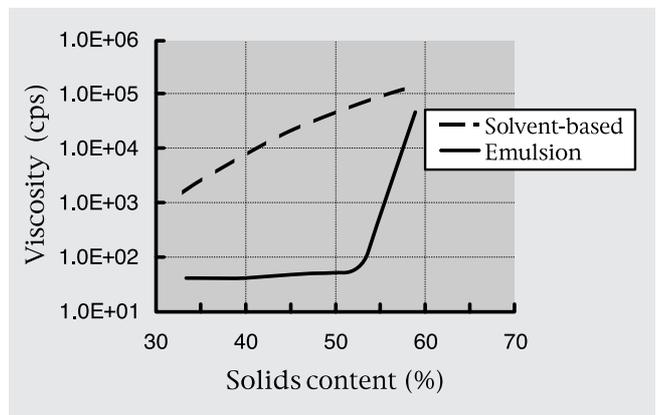


Fig.5 Relationships between solids content and viscosity

エマルジョンを低粘度かつ高固形分で安定に製造するファクターとして以下のことが重要である。

まず、エマルジョン中に分散するすべての粒子の大きさが均一であれば、同じ固形分濃度のエマルジョンを製造するのに粒子径が大きくなればなる程、エマルジョンの粘度は低くなる。Fig.6にエマルジョンの粒子径の大きさと粘度の関係について図示した¹³⁾。

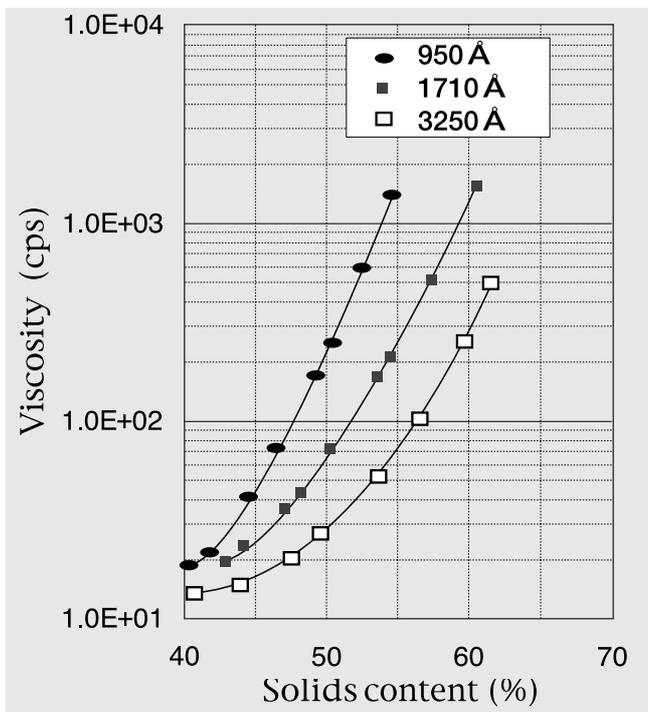


Fig.6 Effect of particle-size of emulsion on viscosity

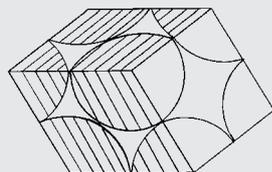
次に単位体積当たりのエマルジョン粒子の充填という見方をすると、エマルジョン粒子の粒子径が均一な場合、理論的には、六方系最密充填では、最大74%、正方系粗充填では、たかだか最大52%までしか充填できない。しかし、粒子径に分布を持たせれば、充填密度をさらに高くすることが可能になる。まず、均一な1次粒子で最密充填させ、その最密充填空隙にちょうどはまる径の均一2次粒子を充填させれば79%まで可能になる。またその空隙を3次粒子で埋めれば81%、4次粒子で埋めれば84%、5次粒子で埋めれば85%と充填容積の理論最大値は高くなる。このような最密充填を構成するようなエマルジョン粒子の粒子径分布が達成できれば、安定で低粘度な高固形分エマルジョンの製造が理論上、可能となる。

この模式図及び粒子径次数と最大理論固形分との関係をFig.7に示した¹⁴⁾。

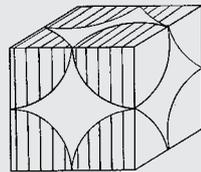
1. The uniform Particle-size

	Tetrahedral	Cubic	Practical
Solid Content	74 %	52 %	55 ~ 60 %

Tetrahedral



Cubic



2. The various Particle-size

	Primary	Secondary	Third	Fourth	Fifth
Diameter	d	0.414 d	0.225 d	0.177 d	0.166 d
Solid Content	74 %	79 %	81 %	84 %	85 %

Fig.7 Model of packing structure of emulsion particles

工業的にこのモデルのような粒子径分布を持つエマルジョンを製造することは不可能だが、出来るだけ、粒子径が大きく、かつ幅広い粒子径分布をもったエマルジョンが高固形分化に適しているといえる。我々が工業的に製造している高固形分(70%)エマルジョンの粒子径分布を通常のエマルジョンの粒子径分布と比較してFig.8に示した。

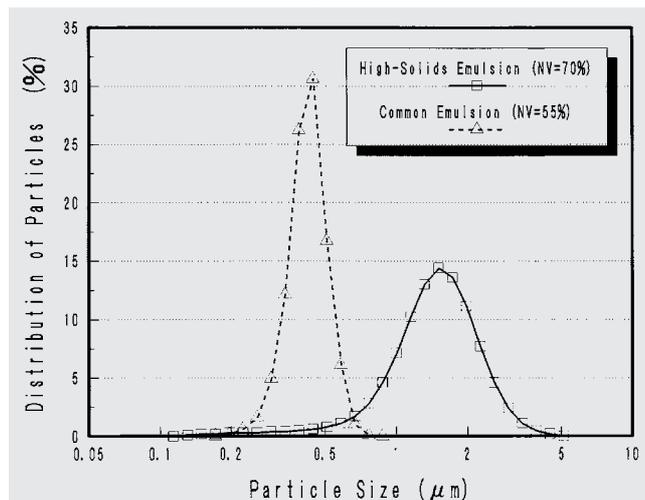


Fig.8 Particle-size distribution of emulsions

高固形分エマルジョンの平均粒子径は大きく、かつ分布が幅広いことが分かる。また、このエマルジョンを乾燥させた皮膜の透過型電子顕微鏡写真(TEM)をPhoto.1に示す。

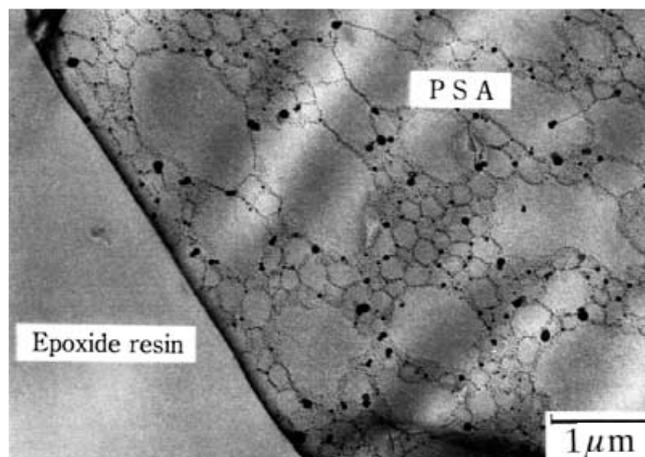


Photo.1 Transmission electron micrograph of polymer particle (High solids emulsion)

このTEM写真からも大粒子の中に粒子径の異なる小さな粒子が充填された成膜を形成していることがわかる。

4 高固形分エマルジョンの製造方法

3章で述べたようなコンセプトを基に、幾つかの高固形分エマルジョン粘着剤の製造方法が公開(特許)され^{15)~21)}、実用化されている。その代表的な製造法を紹介する。

固形分濃度(不揮発分換算)で70%以上のエマルジョン製造では、種ポリマーを調整し、この種ポリマーの存在下で更にエマルジョン重合する(二段重合)ことにより、粒子径分布

を広くし、高固形分エマルジョンを製造するものと一段で^{15)~21)}、幅広い粒子径分布を持ったエマルジョンを製造するものに大別できる^{19)~21)}。

二段重合では、種ポリマーの粒子径や粒子径分布の制御、乳化剤量が高固形分化のポイントとなる。一方、一段重合では、親水性モノマーの選択やアニオン系乳化剤とノニオン系乳化剤の比率、量や反応性乳化剤を用いることで粒子径分布の広いエマルジョンを製造して高固形分化を達成している。

当社でも独自のエマルジョン重合技術をベースに70%の高固形分エマルジョン粘着剤を安定的に製造し、製品化している。近年、生産の合理化を目的にこのような高固形分エマルジョン粘着剤の需要が急激に伸びてきている。

当社の持つ高固形分エマルジョン粘着剤“アロンタック HV-Cシリーズ”の代表グレードのTechnical BrochureをTable.1に示す。

Table.1 Technical brochure Arontack HV-C series

【Tapes】			
Field	Grade	Features & Purposes	Solids content
Kraft paper	HV-C 6280	High solids, Good sealability of cardboard at wide temp. range, High cohesion.	64 %
	HV-C 6300	High solids, Good initial adhesion, Good adhesion at low temp., Good tackiness.	64 %
	HV-C 6320	High solids, Good initial adhesion and tackiness, Good sealability of cartonboard at wide temp. range.	64 %
OPP	HV-C 5190	High solids, Clear, Good sealability of cartonboard at wide temp. range, High cohesion.	63 %
	HV-C 5165	High solids, Clear, Good sealability of cartonboard at wide temp. range, Good adhesion.	60 %
Double Coated	HV-C 5350	High solids, Excellent adhesion to various adherends.	63 %

【Labels】			
Field	Grade	Features & Purposes	Solids content
Permanent (Common)	HV-C 3500	For woodfree & coated paper High solids, Good adhesion to PE (850 gf/25mm), Excellent resistance to edgelifting.	65 %
	HV-C 3800	For woodfree & coated paper High solids, Good adhesion at low temp., Excellent resistance to edgelifting.	65 %
Thermo-sensible paper	HV-C 3700	High solids, Good cohesion. Good developing and little faded colour on therosensible papers.	68 %
	HV-C 3900	High solids, Excellent cohesion. Good developing and little faded colour on therosensible papers.	70 %
Frozen food	HV-C 3522	High solids, Good adhesion to polyolefins and wet surfaces at low temp., Good resistance to edgelifting.	64 %
Tag paper	HV-C 3506 S	High solids, Excellent adhesion to card-board, Good adhesion at low temp.,	66 %
Excellent Adhesion	HV-C 5200	High solids, Excellent adhesion to polyolefins and good adhesion to rough surfaces.	65 %
	HV-C 3000	Excellent adhesion, especially to polyolefins and rough surfaces.	58 %

5 高固形分エマルジョン粘着剤による高速塗工

高固形分エマルジョンの特徴は、塗工時の乾燥エネルギーの節減や塗工速度の向上といった粘着ラベル、テープの生産性向上の他、輸送・貯蔵時に不要な水を低減でき、不揮発分当たりの製造、輸送及び貯蔵コストを低減できる等がある。

近年、世の中の低価格化の流れから生産性の向上、コストダウンといったことは、最も関心のあるところである。これまで日本国内の粘着テープやシートの製造においては、おおよそ100~200m/min.のライン速度で粘着剤を塗工し、製品化している場合が多い。しかし、海外、特に、ヨーロッパでは、500m/min以上の高速で粘着剤が塗工されている。

Table.2に粘着製品の国別の一般的な塗工速度の一覧を示す²²⁾。

アクリル系エマルジョンでもこのような高速塗工が現実に行われ、実用化されてい

ることがわかる。

当社の持つ高固形分エマルジョン粘着剤もその特徴をさらに活かすために、日本国内では初めての高速塗工(500m/min)の可能性について検討した結果を紹介する。

高速塗工に関しては、単に乾燥性の問題だけでなく、高速塗工時におけるエマルジョンの機械的安定性も同時に要求さ

Table.2 Maximum coating speed difference among countries

Products	PSA type	Coating speed	Countries
Kraft tape	Solvent NR	100-150 m/min	Japan
Kraft tape	Hotmelt	150 m/min	Japan
OPP tape	Solvent NR	30-150 m/min	Japan
Label	Emulsion Acryl	150-200 m/min	Japan
OPP tape	Solvent NR	300-350 m/min	Italy
OPP tape	Hotmelt	450-600 m/min	Italy
OPP tape	Emulsion Acryl	250 m/min	Italy
Label	Emulsion Acryl	400-600 m/min	Germany
OPP tape	Hotmelt	300-500 m/min	USA
OPP tape	Solvent Acryl	120 m/min	Taiwan
OPP tape	Emulsion Acryl	80-130 m/min	Taiwan, China South Asia
Label	Emulsion Acryl	400 m/min	Taiwan
OPP tape	Solvent Acryl	120 m/min	Taiwan
OPP tape	Solvent NR	250 m/min	Korea

れる。500m/min塗工時のシアレート（せん断速度）の概算をFig.9に示す。

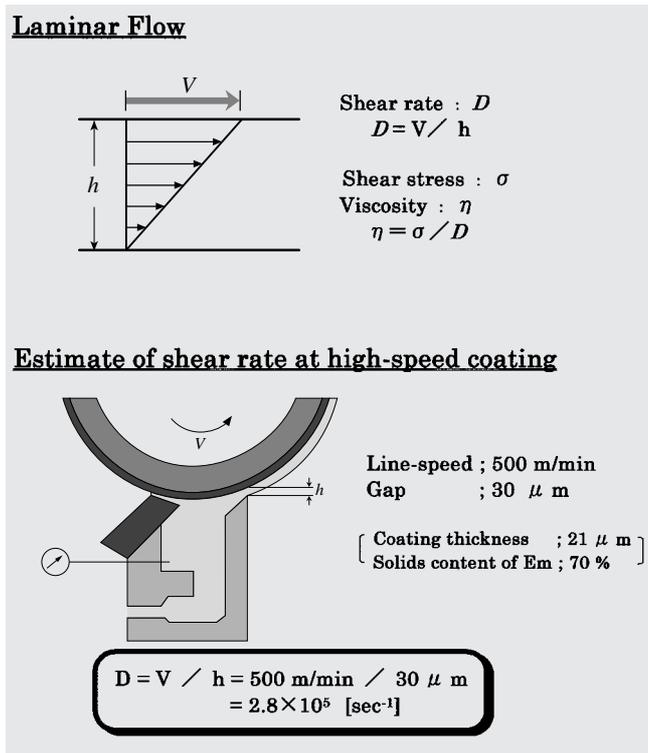


Fig.9 Laminar flow and estimate of shear rate at high-speed coating

この70%固形分エマルジョン粘着剤の高速塗工時のシアレート（せん断速度）は、最大で $2.8 \times 10^5 \text{sec}^{-1}$ というハイシア領域まで達する。このようなハイシア領域におけるエマルジョンの安定性も満たさなければ高速塗工における良好な塗工は期待できない。

塗工は、実ラインではこのような高速塗工できる設備が無い為、塗工機メーカーのパイロットコーターを改造したもので行った。コーターヘッドは密閉型のクローズドエッジコーター（改良型ダイコーター；Fig.10参照）を使用した。

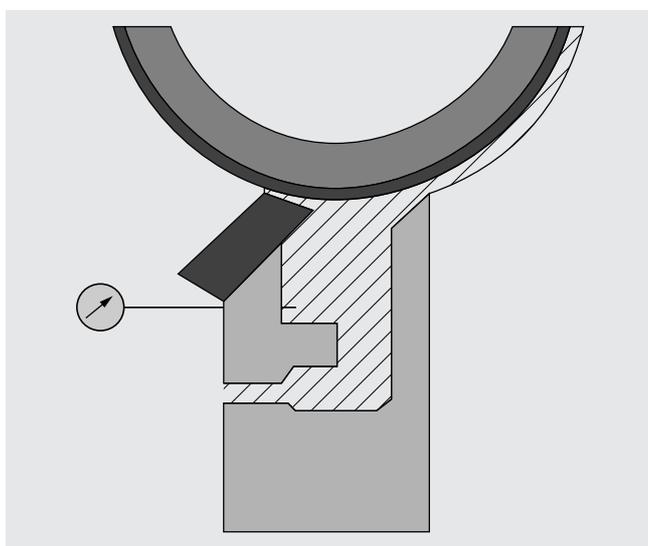


Fig.10 Model of closed edge coater

塗工試験は、乾燥炉長が短い為、乾燥は取りあえず無視し、既存の乾燥炉のままで行った。粘着剤は、当社の高固形分エマルジョン粘着剤“アロンタックHV-C 3900”（固形分70%）を使用した。

“アロンタックHV-C 3900”を1,500cpsと9,000cpsの2水準に粘度を変えてセパレーター上に塗工を行った結果、塗工速度50m/minの低速から500m/minの高速まで、非常に良好な塗工面を得ることができた。その塗工時の模様をPhoto.2に示す。

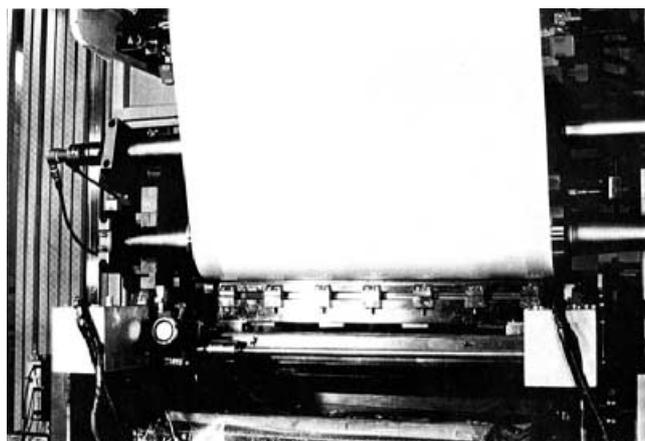


Photo.2 Coating at high-speed (500m/min)

塗工面のハジキ、ピンホールやスジといったものは観察されず、非常に滑らかな平滑面であった。

今日まで、高固形分エマルジョン粘着剤は、固形分が高い為、コーターパン中での泡噛みや乾燥による皮膜の混入等による塗工上の問題が指摘されてきたが、密閉式のコーターヘッドを使用することで空気に触れることなく、安定的に高速塗工することが可能になった。

当社のもつ高固形分エマルジョン粘着剤“アロンタックHV-Cシリーズ”は、単に、固形分が高く、乾燥性が早いという特徴だけでなく、高速塗工時におけるハイシアに対するエマルジョンの安定性や幅広い粘度領域でのレベリング性といった点でも優れており、これらの面からも高速塗工に非常に適したエマルジョン粘着剤であると言える。

6 最後に

これまでに述べてきたように、いろいろな環境問題への対応や低価格化による生産性の向上・合理化といった風潮が強くなり、粘着剤製造メーカーとしても大きな激動期を迎えている現状である。そういった中で、エマルジョン指向、高固形分化という流れは、避けられない課題であろうと予想される。

これまで、高固形分エマルジョン粘着剤は、塗工機や設備上の制約もあり、その特徴を十分に発揮できない状況であった。しかし、ボーダーレスの時代を迎え、海外からの廉価品が国内市場に出回り、価格競争が益々激化していく中で、コスト競争力をつけ、国際化社会で生き残る為に国内での高速塗工化が現実味を帯びてくる日が近いだろうと予想される。

そのような事態に備え、今から十分な検討を行うことは意義深いことであると思う。その様な思いを抱いている人に、この拙文が少しでもお役にたてれば幸いである。

7 引用文献

- 1) 粘着ハンドブック 第2版、日本粘着テープ工業会 (1995)
- 2) 室井宗一, “高分子ラテックス接着剤”, 高分子刊行会 (1984), pp.179 ~ 181.
- 3) アクリル酸エステル工業会資料.
- 4) Adhesives, Skeist, August, 1993.
- 5) 地畑健吉, 日本接着協会誌, 31 (1), pp.21 ~ 26, 1995.
- 6) 田村良夫, 接着, 39 (4), pp.157 ~ 160, 1995.
- 7) H.Iesako, H.Matsuzaki and H.Ota, The Eleventh Annual Meeting, the Polymer Processing Society, Seoul, Korea, p.161 (1995)
- 8) 家迫 博, 第17回「粘着技術研究会」講演要旨集, 日本粘着テープ工業会, p.62 (1996)
- 9) 家迫 博, 接着, 41 (9), pp.7-12, 1997.
- 10) Y.Kirito, A.Koketsu and H.Iesako, Proceedings of the International Pressure Sensitive Adhesive Technoforum, Tokyo, Japan, p.121 (1998)
- 11) 杉山 正, “粘着の新技术とその用途”, 経営開発センター, p.122 (1977)
- 12) 大森英三, “アクリル酸エステルとそのポリマー”, 昭晃堂, p.151.
- 13) H.Johnson, R.H.Kelsey, *Rubber World*, 138, p.875 (1958)
- 14) J.M.Dellavalle, *Micrometrics*, p.142 (1948)
- 15) 特開昭 53-84092号公報 (東洋インキ製造株式会社)
- 16) 特開昭 56-141311号公報 (ナショナル・ディステイラーズ・アンド・ケミカル・コーポレーション)
- 17) 特開昭 60-179402号公報 (東亜合成株式会社)
- 18) 特開昭 63-308002号公報 (カネボウ・エヌエスシー株式会社)
- 19) 特開昭 59-15297号公報 (ダイセル化学工業株式会社)
- 20) 特開平 5-255411号公報 (昭和高分子株式会社)
- 21) 日本特許 第1828852号公報 (東亜合成株式会社)
- 22) 福沢敬司, 粘着研究会15周年セミナー「粘着の科学の現状と未来」, 日本接着学会・粘着研究会, p.65 (1996)