

水系ポリエステル樹脂アロンメルトPES

高機能材料研究所 第三研究グループ 高橋 伸・山田 成志

1 はじめに

近年、地球温暖化、オゾン層破壊、大気汚染などの環境問題に社会の関心が集まっている中、地球環境保護を目的とする種々の規制が世界規模で進められている。接着剤やコーティング剤に多量に使用されている有機溶剤に関しても、80年代に入ってVOC（揮発性有機化合物）排出規制が始まり、それに伴って産業界において使用される材料の有機溶剤系から無溶剤系、或いは水系への切替が各方面で検討されている。

そのような状況下、プラスチック材料、金属材料に対して優れた接着性と耐久性を有する水系飽和ポリエステル樹脂の開発が産業界から強く求められている。

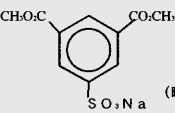
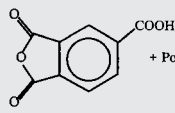

本稿では水系飽和ポリエステル樹脂の一般的製法、当社開発品「アロンメルトPES-1000」、「アロンメルトPES-2000」の特長、接着性能ならびに具体的な応用例について紹介する。

2 水系飽和ポリエステル樹脂の製法と設計

2.1 ポリエステル樹脂の水溶性化技術

一般に樹脂は炭素と炭素の結合で形成されているため疎水性であり、有機溶剤には溶解するが水には殆ど溶解しない。したがって、水系樹脂液を調製する方法としては、表1に示す様な親水性基を樹脂骨格に導入する自己乳化、あるいは乳化剤を用いて樹脂を強制的に分散させる強制乳化の2つが一般的である¹⁾²⁾。強制乳化型の水溶性化方法の場合、系内に乳化剤が存在するため耐水性が低いのに対し、自己乳化型はフリーの乳化剤が存在していないので比較的耐水性が高いことが特長である。

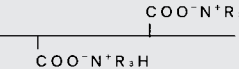
表1 樹脂の水溶性化材料

| タイプ | 親水化原料例 |
|-------|---|
| アニオン系 | $\sim \text{SO}_3^-$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{OH}$  (略: DMSP) |
| | $\sim \text{COO}^-$ $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{Base}$  + Polyol + Base |
| カチオン系 | $\sim \text{N}^+$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH}$ + Acid / Alkylating Reagent |
| ノニオン系 | $\sim \text{OH}$ $\sim \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$  $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{R}$ |

水系ポリエステル樹脂については自己乳化型が一般的であり、大別すると表2に示すように二つに分類される。一つは、ポリマー骨格中に存在するCOOH基（カルボキシル基）をアミンで中和することにより水性化した、アルキッド系塗料で高い実績のある不飽和ポリエステル樹脂であり、もう一方はスルホン酸金属塩含有モノマーを共重合することにより水性化した飽和ポリエステル樹脂である³⁾。

カルボン酸中和タイプは比較的分子量の高酸価の樹脂であり、分散剤となる中和アミンの影響で、異臭および塗膜黄変等の問題がある。一方、スルホン酸金属塩タイプは高分子量化が可能であり、樹脂特性を大きく損なうことなく水性化が可能である。また、結晶性をもつ樹脂は有機溶剤に難溶であるが、スルホン酸金属塩を分子内に有する飽和ポリエステル樹脂は親水性が高いため水性化が可能となる。アロンメルトPES-1000、アロンメルトPES-2000シリーズは、スルホン酸金属塩モノマーの共重合樹脂を乳化剤，中和剤を使用すること無く、水、もしくは水と水溶性有機溶剤の混合溶剤に溶解・分散させている。

表2 水系ポリエステル樹脂のタイプ

| | スルホン酸金属塩含有モノマー共重合タイプ | カルボン酸中和タイプ |
|----|---|---|
| 構造 | $\sim \text{CO}_2-\text{R}-\text{O}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\sim$ SO_3M | $\text{COO}^-\text{N}^+\text{R}_3\text{H}$  $\text{COO}^-\text{N}^+\text{R}_3\text{H}$ |
| 特徴 | 高分子量化が可能 (Mn: 1~2万) 低酸価 (5以下)、高い親水性 SO ₃ M | 低~中分子量 (Mn: 2000~8000) 高酸価 (50~100)、アミンによる乾燥障害・異臭・塗膜黄変の恐れあり |
| 用途 | 接着剤、バインダー（コーティング材、塗料、インキ）、繊維処理剤 | バインダー（コーティング材、塗料、インキ）→ 常乾型アルキッド塗料 |

2.2 水系飽和ポリエステル樹脂の要求特性と設計

水系飽和ポリエステル樹脂に要求される性能とそれに対応するポリエステル樹脂の特性ならびに当該特性を調整する設計要因の関係を図1に示した。

共重合組成および分子量の調整により、ポリエステル特性をコントロールすることができる。図2に水系飽和ポリエステル樹脂合成の反応式を示す。

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|------------|----------|-----|-----|------|-----|---------|
| ポリエステル設計 重合触媒・安定剤 分子量 共重合組成 | 水系接着剤の要求性能 | 溶解性・液安定性 | 濡れ性 | 反応性 | 接着強度 | 耐熱性 | 安全性・衛生性 |
| | 化学的性質 | ○ | ○ | | | | ○ |
| | 親水性基種類・数 | ○ | ○ | | ○ | | ○ |
| | 機械的性質 | | | | ○ | | |
| | ガラス転移温度 | | | | △ | ○ | |
| | 軟化温度(融点) | | ○ | | ○ | ○ | |
| | 熔融粘度・液粘度 | | ○ | | ○ | | |
| 結晶化度 | ○ | | | ○ | △ | | |
| 末端官能基種類・数 | △ | | ○ | ○ | | | |

○：大きな相関がある
△：相関がある場合がある

図1 水系ポリエステル樹脂に要求される性能とポリエステル樹脂特性の関係

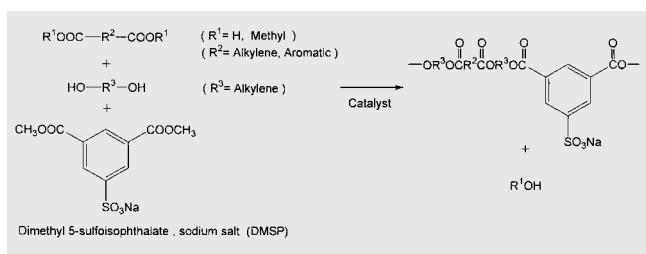


図2 水系飽和ポリエステル樹脂合成方法

3 アロンメルトPES-1000、2000シリーズ⁴⁾⁵⁾

3.1 特長

アロンメルトPES-1000、2000シリーズは、次の様な特長をもつ。

(1) 安全性

溶媒は水が主成分で非引火性、低臭気性である。従来の有機溶剤タイプと比べ溶剤の毒性が低減し、作業環境の安全性を確保することができる。

(2) 優れた接着性

各種基材に対する接着性に優れており、特に塩ビ、PET、ABSなどのプラスチック材料、アルミニウム、銅、鋼板などの金属材料に対して良好な接着性を示す。

(3) 優れた樹脂物性

可とう性に優れた皮膜を形成する。また、共重合モノマーの選択および硬化剤の併用により、軟質から硬質まで広範囲の樹脂物性を設計できる。

(4) 優れた相溶性

ポリエステル同士、あるいは水溶性もしくは水分散性のイソシアネート硬化剤、ブロックイソシアネート硬化剤、メラミン硬化剤、改質樹脂、添加剤などと相溶性を示すため、種々併用することで耐久性を向上させることができる。

3.2 樹脂液特性および樹脂特性

アロンメルトPES-1000、アロンメルトPES-2000シリーズには、溶媒が水単独であるWタイプと約10wt%の親水性有機溶剤を含むAタイプがあり、どちらも固形分濃度30%が標準である。

樹脂液の外観は乳白色で、粒子径は主に0.1 μm以下(約90%)であり、コロイダルディスページョン型に属する水性樹脂である(表3参照)⁶⁾。図3に粒度分布測定結果の一例を示す。コロイダルディスページョンは水溶性樹脂と比べ耐水性が高く、エマルジョン型よりも塗工性の面で優れているのが特長である。

表3 水性樹脂の形態および特性

| 項目 | 水溶性型 | コロイダルディスページョン型 | エマルジョン型 |
|-------|-----------|----------------|---------|
| 外観 | 透明 | 半透明～乳白色 | 乳白色 |
| 樹脂粒子径 | 0.01 μm以下 | 0.01～0.1 μm | 0.1 μm |
| 樹脂分子量 | 小～中 | 中 | 中～大 |
| 粘度 | 高い | 低い | 低い |
| 溶剤含有量 | 10～40% | 5～15% | 0～5% |
| 固形分濃度 | 比較的低い | 比較的高い | 高い |
| 塗工性 | ○ | ○ | △ |
| 乾燥性 | △ | ○ | ○ |
| 光沢 | ○ | ○ | △ |
| 耐水性 | △ | ○ | ○ |

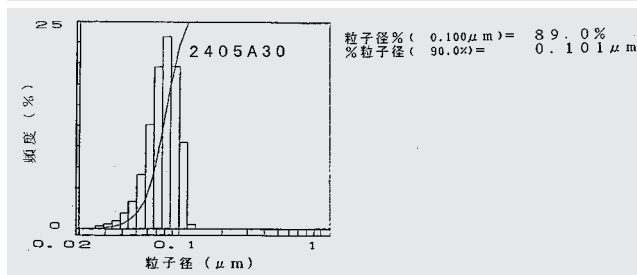


図3 PES-2405A30の粒度分布

アロンメルトPES-1000、アロンメルトPES-2000シリーズの種類ならびに樹脂液特性・樹脂物性を表4に示す。また、それぞれのグレードの相関図を図4に示す。

また、表5にアロンメルトPES-1000、アロンメルトPES-2000シリーズのそれぞれの特性から考えられる適用例を示す。

Wタイプは固着後も温水により樹脂が再溶解するため仮止め剤として使用することができる。一方、Aタイプの樹脂は温水に再溶解しないので、単独でも接着耐水性を有する。用途によって更に耐久性が求められる場合は、後述の硬化剤の併用が必要となる。

4 硬化剤併用時の接着性能

アロンメルトPES-1000、アロンメルトPES-2000シリーズは単独でも接着剤として使用できるが、水溶性または水分散性の硬化剤を併用することにより接着強度および耐水性を向上させることが可能となる。高い耐水性、耐熱性、耐候性が求められる用途については硬化剤の併用が好ましい。

硬化剤としては、ポリエステル樹脂にはポリマー骨格中に

表4 PES-1000、2000シリーズの樹脂液と樹脂物性

| | 1055A30 | 2000A30 | 2005A30 | 2155A30 | 2255A30 | 2500A30 | 2655A30 | 2405A30 | 2353A25 |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 樹脂液外観 | 乳白色 | 乳白色 | 乳白色 | 乳白色 | 乳白色 | 乳白色 | 乳白色 | 乳白色 | 乳白色 |
| NV (%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 25 |
| 有機溶剤含有量 (%) | 10 | 0 | 10 | 10 | 10 | 0 | 10 | 10 | 15 |
| イオン性 | アニオン | アニオン | アニオン | アニオン | アニオン | アニオン | アニオン | アニオン | アニオン |
| 引火点 () | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 | 測定不可 |
| 粘度 (mPa s at25) | 300 | 500 | 1000 | 500 | 5000 | 500 | 2000 | 5000 | 1000 |
| 比重 (at25) | 1.07 | 1.06 | 1.06 | 1.06 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.07 | 1.07 |
| 最低造膜温度 () | < 12 | < 12 | < 6 | 0 | 20 | 40 | 8 | 0 | 0 |
| 樹脂特性 | 結晶性軟質 | 非晶性軟質 | 非晶性軟質 | 非晶性半硬質 | 微結晶性半硬質 | 非晶性軟質 | 非晶性軟質 | 非晶性軟質 | 非晶性軟質 |
| 外観 | 白色不透明 | 淡黄色透明 | 淡黄色透明 | 淡黄色透明 | 淡黄色透明 | 微緑色透明 | 淡黄色透明 | 淡黄色透明 | 微褐色透明 |
| マルチインデックス (g / 10分 at190) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| ショアD硬度 | 25 | 25 | 15 | 50 | 55 | 80 | 75 | 80 | 65 |
| R & B軟化点 () | 130 | 140 | 135 | 139 | 135 | 160 | 150 | 158 | 140 |
| ガラス転移点 () | - 5 | 0 | 0 | 15 | 25 | 50 | 65 | 40 | 35 |
| 引張り破断強度 (N/cm ²) | 490 | 1320 | 1180 | 780 | 1760 | 2010 | 2300 | 1860 | 1760 |
| 引張り伸度 (%) | 825 | 400 | 490 | 390 | 225 | 3 | 5 | 10 | 360 |
| 表面タック | ~ x | x | x | | | | | | |
| PVC | | | | | | | | | |
| PET | | | | | | x | x | | |
| SPCC | | | | | | | | | |
| 特徴 | PVC接着性 | 非晶性軟質 | 非晶性軟質 | 金属接着性 | 金属接着性 | 高引張破断強度 | 高引張破断強度 | 金属接着性 | 金属接着性 |
| | | | | PVC接着性 | PVC接着性 | | | PVC接着性 | PVC接着性 |

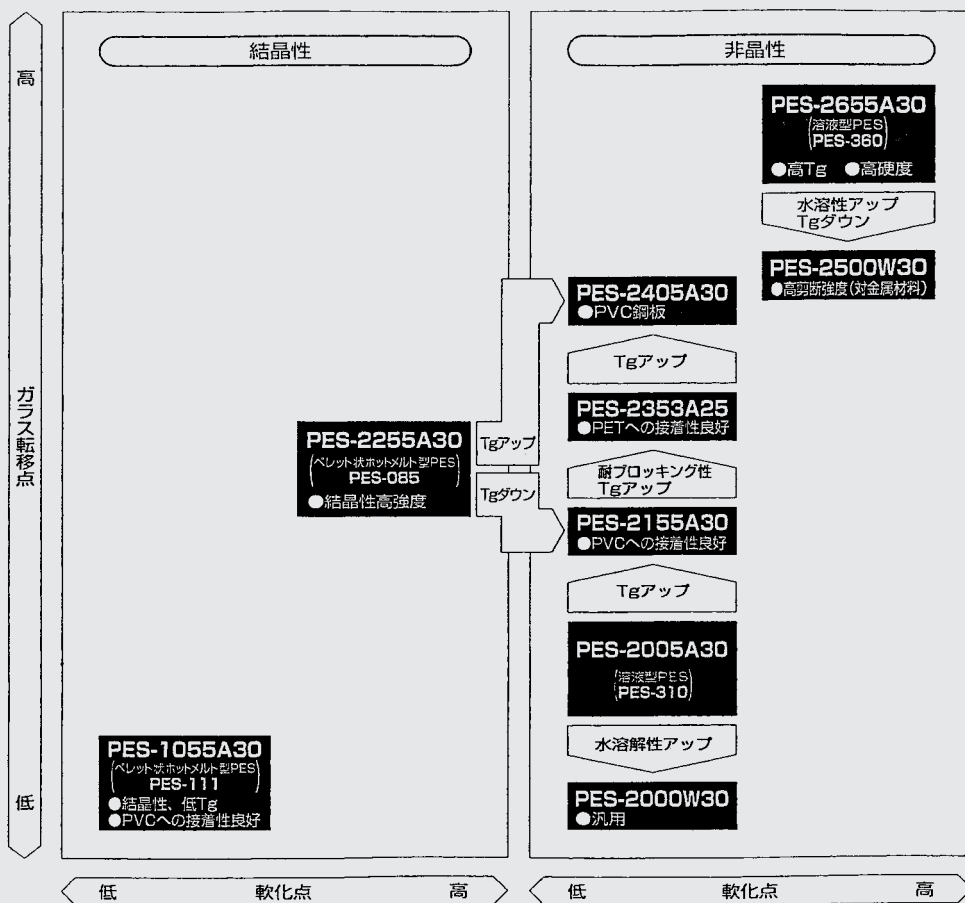
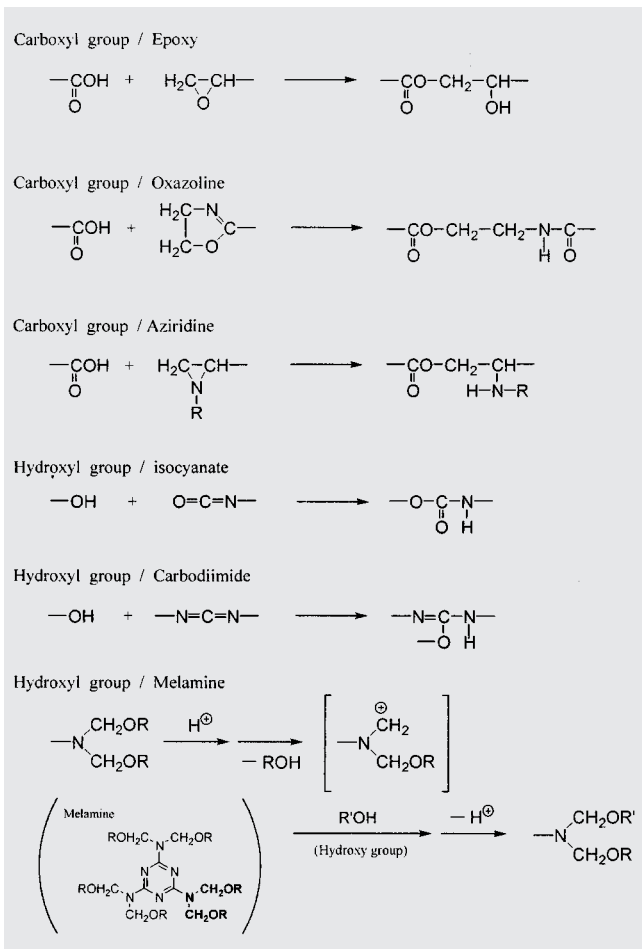


図4 PES-1000、2000シリーズの製品系統図

表5 PES-1000、2000シリーズの適用例

| 用途 | 適用例 | 適用グレード |
|---------|-----------|--|
| 接着剤 | PVC、金属接着 | 1055A30、2155A30、2255A30、2405A30 |
| | PET接着 | 2353A25 |
| コーティング剤 | 焼付塗料 | 2005A30、2155A30、2655A30 |
| | PET表面処理 | 2353A25 |
| その他 | 各種水系樹脂の改質 | (硬質) 2500W30、2655A30 (軟質) 2000W30、2005A30 |
| | 仮止め | 2000W30、2500W30 |

水酸基およびカルボキシル基が存在しているのでこれらの官能基と反応するものが好ましい。図5に利用可能な硬化剤の架橋システムを示す。イソシアネート系（自己乳化型、ブロック型）、エポキシ系、メラミン系、カルボジミド系などが挙げられるが、ここではイソシアネート系硬化剤を用いた例を示す。



イソシアネート系硬化剤を用いた接着方法

イソシアネート系硬化剤としては、ブロックイソシアネートならびに自己乳化型ポリイソシアネートが用いられる。

塗工方法：ディップコート、バーコート、スプレーコート、ロールコートなど

乾燥温度：80～120

加熱圧着：熱プレス、熱ラミネーター、加熱炉

加熱温度：軟化点+10 以上

ブロックイソシアネートはブロック剤の解離温度以上に加熱する。

硬化剤との反応時間を考慮してアフターキュアが必要

接着例：アルミニウム / 軟質塩ビの接着性能

PES-2405A30を用いたアルミニウム / 軟質塩ビの熱ラミネートによる接着の場合の硬化剤の配合量と強度の関係を図6に示した。硬化剤として自己乳化型ポリイソシアネート（アクアネート100：日本ポリウレタン工業(株)製）を配合すると、硬化剤配合量が7重量部付近（[NCO] / [OH]の計算上の当量比が2～3）で高い剥離接着強さと良好な耐水性（40 温水×3日間浸漬）が得られる。

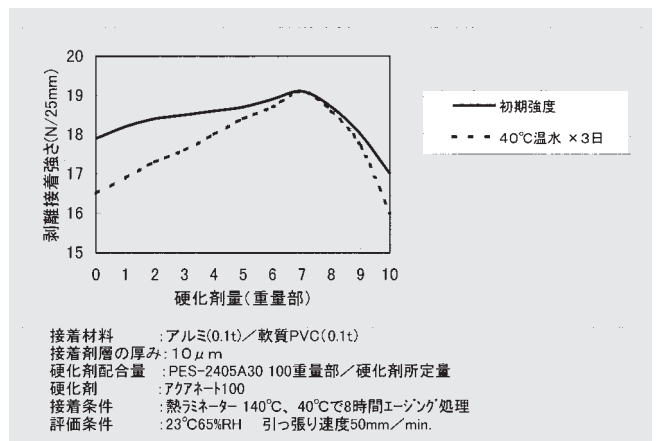


図6 硬化剤の配合量と接着強さ、耐水性の関係

また、同じくPES-2405A30、硬化剤として自己乳化型ポリイソシアネート（アクアネート100：日本ポリウレタン工業(株)製）を用いたアルミニウム / 軟質塩ビの接着における、熱ラミネーターの設定温度（接着温度）と剥離接着強さならびにその耐水性（40 温水×3日間浸漬）の関係を図7に示した。接着温度の上昇に従い初期剥離接着強さ、ならびに耐水性試験後の強度が向上することがわかる。

また、硬化剤を用いない場合、接着温度の低い領域で耐水性試験後の強度低下が大きい。接着耐水性が要求されかつ接着温度を高く設定できない場合は硬化剤の併用が必要である。

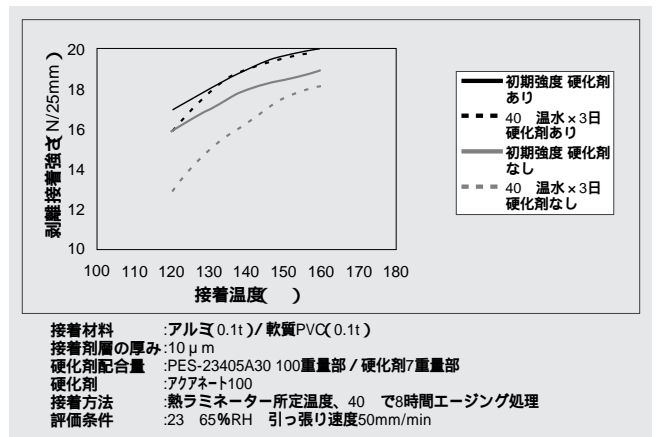


図7 接着温度と接着強さ、耐水性の関係

図8では、各種フィルムに対する接着性ならびにその耐沸騰水性を示した。ここで示されているPETフィルム/アルミニウム、表面コロナ処理CPPフィルム(無延伸ポリプロピレンフィルム)/アルミニウム、およびPETフィルム/表面コロナ処理CPPフィルムの組み合わせは食品包装用ラミネートフィルムとして広く用いられるものである。

表面タック性の高いPES-2005A30ならびにPET密着性の良好なPES-2353A25での評価では、初期ならびに耐沸騰水試験後の剥離接着強さが母材破壊するほどの値を示している。

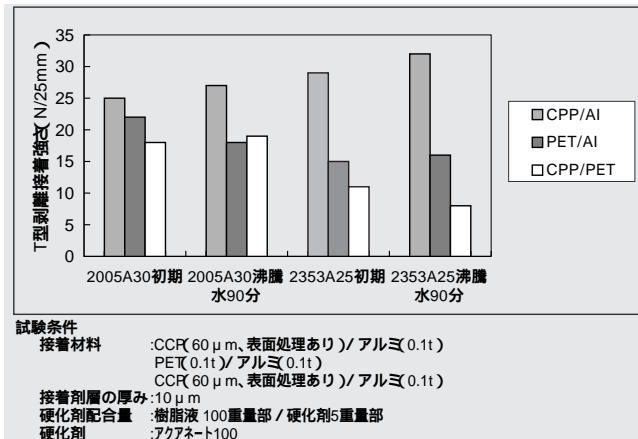


図8 各種フィルムに対する接着性、耐沸騰水性

5 PET積層鋼板への応用とコーティング剤の可能性

アロンメルトPES-1000、アロンメルトPES-2000シリーズは、金属、プラスチック、木材に対して良好な接着性を発現するため、建材、自動車、家電などのプラスチック被覆鋼板、PVC積層体、制振鋼板等の接着用途に留まらず、その基材への密着性を生かしたコーティング剤としての用途展開が可能である。ここでは、PET積層鋼板への応用例と、コーティング剤として用いた例を示す。

5.1 PET積層鋼板への応用

接着剤にはPETに対して良好な接着性を有するPES-2353A25を使用し、硬化剤として自己乳化型ポリソシアネートおよびソルビトールポリグリシジルエーテル(デナコールEX-614B、ナガセ化成工業(株)製)を使用した場合のPETとTFS鋼板との接着強さを表6に示した。沸騰水2時間浸漬試験後も初期と同等の剥離接着強さならびに良好なエリクセン値A-5(鋼球押し出しによる試験片変形試験の結果、#型の切断面に割れ、剥がれが無い)を示すことがわかる。

表6 PET/TFS鋼板接着評価結果

| 評価項目 | 状態 | 評価結果 |
|--------------------|-----------|------|
| 剥離接着強さ (N/10mm) | 初期 | 6 |
| | 沸騰水2時間処理後 | 6 |
| #型エリクセン剥離 | 初期 | A-5 |
| | 沸騰水2時間処理後 | A-5 |

被着体: PET (25 μm) / TFS鋼板 (0.23mmt)

接着剤: PES-2352A25 100重量部/アケネート100 5重量部

/デナコールEX-614B 1重量部

接着剤厚み: 10 μm

乾燥: 150℃×1分

接着条件: 熱プレス150℃×5kgf/cm²×1分、40℃で8時間E-ジソック処理

5.2 コーティング剤への応用

ベース樹脂にPES-2005A30を用い、硬化剤としてメチル化メラミン(ヘキサメトキシメチルメラミン)を用いた場合のコーティング特性を表7に示した。この塗膜性能は他のグレードとの併用あるいは硬化剤の選定により調整することが可能である。

表7 PES-2005A30のコーティング膜性能

| 評価項目 | 評価結果 | 備考 |
|---------------|-------------------|---|
| 60度光沢 (%) | 113 | コーティング組成: PES2005A30 100重量部 /メチル化メラミン 20重量部 (ヘキサメトキシメチルメラミン) |
| 鉛筆硬度 (傷) | 2B | |
| 基盤目密着性 (1mm角) | 剥がれなし | コーティング基材: 電気亜鉛メッキ鋼板クロム処理 (0.5mmt) |
| キシレンラビング | >50回 | |
| 折り曲げ加工性 | 3T | 塗装厚: 乾燥20 μm |
| 耐汚染性 | 赤 ○ 黒 ◎ 青 ◎ | 焼き付け条件: 180℃×60秒 |

その他の用途例としては、開発中のものを含め、プラスチック被覆鋼管用用途、建材中木用途、自動車ドアトリムの接着、繊維型仕上げ用途など多種多様にわたっている。

6 課題と今後の展望

水系飽和ポリエステル系接着剤は有機溶剤の使用量が少なく、安全性も高いため、低公害型接着剤として注目されつつあるが、実際には現時点ではあまり市場に普及しておらず、有機溶剤系ポリエステル系接着剤に代わるほどには至っていない。これは日本国内における有機溶剤規制が現時点では当初予想されていたほど厳しくなっていないことが理由として挙げられるが、それ以上に有機溶剤系と比較して接着性、作業性のいずれにおいても同等以上の性能が発現できていないことが最大の原因と考えられる⁷⁾。

水系接着剤の性能上の最大の問題としては、有機溶剤系と比べ蒸発速度が遅いため乾燥に長時間を要しワキ(乾燥温度が高いと水が沸騰し塗膜が不均一になる)やタレが発生しやすいことが挙げられる。これを抑制するために乾燥時間の延長および乾燥設備の増強が必要となり生産性の低下とコスト高につながってくる。また、基材への塗れ性も有機溶剤系と比較して劣っている為、良好な接着性を得られない場合があ

る。例えば金属材料を接着する場合、金属材料表面に油が付着していると水系接着剤をはじき金属界面との濡れを達成することができず、接着不良につながることもある。この問題を解決するには予め脱脂をしておくことが必要となる。

今後、有機溶剤排出規制がこれまで以上に厳しくなっていくと予想され、それに伴い水系樹脂の需要が高まっていくことが推察されるが、その際に現在未解決の課題である乾燥性や塗工性の問題を克服する必要がある。具体的な方策としては、水系飽和ポリエステル系接着剤のハイソリッド化ならびにポリエステル分子内への界面活性を有する基の導入が挙げられる。また、被着材料も環境を配慮した材料であるPPなどのポリオレフィンへの移行が進められており、それらの基材に対して良好な接着性を示す樹脂の開発についても検討を進めていく考えである。

引用文献

- 1) 池田康郎, コンパーテック, (9), 20(1996)
- 2) 玉木淑文, *DIC Technical Review*, (3), 1(1997)
- 3) R. A. Miller and G. M. Althen, *Hot Melt Symposium*, 65 (1996)
- 4) 俵 邦夫, 今堀 誠, 奥山 登志夫, 接着の技術, 14(1), 95 (1994)
- 5) 今堀 誠, 山田 成志, 高橋 伸, 工業材料, 46(2), 57 (1998)
- 6) 竹内英策, 塗装技術, 31(8), 70(1982)
- 7) 小島 靖, 塗装工学, 30(4), 144(1995)