

環境対応エマルジョン粘着剤の開発

高分子材料研究所 第二研究グループ 神谷 大介

1 緒言

粘着剤は、常温でわずかな圧力を加えるだけで接着が出来ることから、ラベルやテープに加工されて多くの分野で使用されている。

一般に粘着ラベルは、粘着面を保護する為に剥離紙と呼ばれる紙に高価なシリコン樹脂を塗工したものを粘着面に貼り合せて、製造、保存、流通、販売が行われている。

その剥離紙は、ラベルを物品に貼った後は不要なものに変わり、更に廃棄処理費用が必要となる。

また製造ラインでラベルを貼るには、剥離紙を剥がすための複雑な装置が必要となり、ラインスピードが上がらない等の問題がある。

省資源とコスト低減が叫ばれる今、剥離紙を使用しない(ノンセパ)ラベルの普及が求められている。

図1には一般の粘着ラベルとノンセパラベルの特徴を表した各々の貼り付け工程を示す。

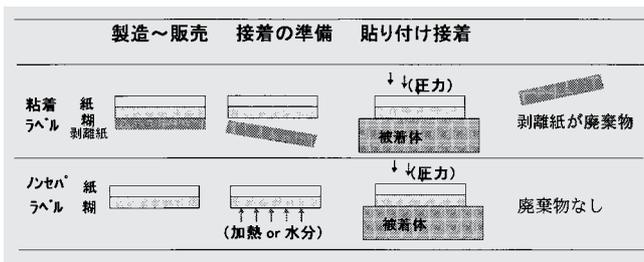


図1 粘着ラベルとノンセパラベル

従来から使われているノンセパラベルには、グルーラベルとディレードタックラベルがある。

グルーラベルはコールドグルーと呼ばれる澱粉やカゼイン等からなる糊を紙基材に塗り、未乾燥の状態では被着体に貼り付けて使用するものである。それらは主にビール瓶等のラベルとして普及している。

一方、ディレードタック¹⁾ラベルは、ペースラテックスに固体可塑性剤と粘着付与剤を分散配合して作られたエマルジョンを紙基材等に塗布して乾燥させたものである。

貼り付けの際には、ラベルを加熱することで粘着性を発現させて使用する。

これらは清涼飲料水や医薬品等のガラスビン容器等のラベルに使用され注目されてきている。

表1に粘着ラベルとグルーラベルとディレードタックラベルの特徴を示す。

次に、グルーラベルには多くの問題点がある。下記にそれらの一例を記す。

表1 各ラベルの特徴

比較項目	ノンセパラベル		剥離紙が必要な 一般の粘着ラベル	
	ディレードタック	グルーラベル		
環境・資源	ゴミ	○	△(残糊)	×(剥離紙)
	作業環境	×(環境ホルモン成分?)	×(糊の飛沫)	○
ラベル機能	被着体	×(限定)	×(限定)	○
	基材	×(限定)	×	○
コスト	接着剤価格	×(高価)	×(高価)	○
	ラベル価格	△(バリアー層必要)	○	×(剥離紙)
	管理人件費	○	×	○
工程	精度	○	×	○
	作業性	○	×(熱練度必要)	○
ラベリング	不良率	○	×(糊のはみ出し)	○
	ライン速度	○(～1000枚/分)	△(～600枚/分)	△(～300枚/分)

1. 塗布時に飛び散った糊で、作業場や商品を汚す恐れがある。
2. ラベルが糊の水分で皺になりやすい。
3. 貼り付け時に糊がラベルからはみ出して、商品的美観を損なう恐れがある。
4. 塗工に伴う工程管理が必要であり、作業者はかなりの熟練度が求められる

これらは、グルーラベルを使用するユーザーが塗布と貼り付けの二つの工程を同時に行なわなければならない点から派生しているものである。

また、ディレードタックラベルにも下記のような問題点がある。

1. 固体可塑性剤が基材表面に染み出して印刷面を汚す為にバリアー層を設ける必要がある。
2. 使用する固体可塑性剤が環境ホルモンの疑いを持つフタル酸ジシクロヘキシルである。
3. 固体可塑性剤が再結晶化して白化する為、透明性を求める用途には不向きである。
4. 固体可塑性剤の再結晶化に伴って柔軟性が低下する為、被着体からラベルが脱落する危険性がある。

これらは、いずれも主成分に使用する固体可塑性剤に由来するものであり改良は困難と思われる。

この様に従来のノンセパラベルには、種々の課題があり用途が制限される為、市場の拡大には新しい技術が求められている。

当社が開発したアロンタックTT-1212は、このような背景のもとに、固体可塑性剤を使用せず、独自の技術をベースに新しいコンセプトで開発したノンセパラベル用粘着剤である。

2 性能評価

2.1 製法

アロンタックTT-1212は、非粘着性の高分子乳化剤を用いて、Tgの低い粘着性のアクリルモノマーを乳化重合して得た、

一種のコア - シェル構造のエマルジョンである。図2にその模式図を示す。

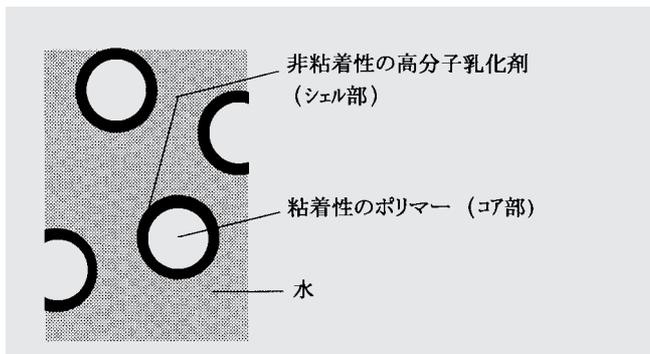


図2 アロンタックTT-1212の構造模式図

2.2 液性状

液性状を表2に示す。アロンタックTT-1212の成分は、ポリマーと水から成り、溶剤や可塑剤を全くを含んでいない為に安全性が高い。粘度は、種々の塗工条件に対応出来る様、調整が可能であるが、ここでは標準値を示した。粒子径の測定は、レーザー回析 / 散乱式粒度分布測定装置 ((株)堀場製作所製、LA-910型) を使用したメジアン径の値を示した。固形分の値は155 に設定した通風乾燥機内で30分間乾燥した値を、乾燥前の重量で割った値から求めた。

表2 アロンタックTT-1212の液性状

- ・ 成分 : アクリルポリマー
- 溶剤、可塑剤を含まず -
- ・ 粘度 : 2000 mPa·S / 25℃
- 増粘剤にて調整 -
- ・ 平均粒子径 : 0.08 μm
- ・ 固形分 : 40.0%

2.3 実験

2.3.1 粘着性能評価用シートの作成

アロンタック TT-1212の粘着性能を評価する為に、50 μm厚のポリエステル (PET) フィルム上に、乾燥後の塗膜の厚みが約25 μmとなるようアプリケーションナーを用いて塗布し、40 に設定した通風乾燥器内で5分間乾燥させて評価用サンプルを作成した。

2.3.2 加熱前後の粘着性能の評価

加熱前と後の粘着性能を評価する為に、前項のサンプルを「加熱前のシート」とし、それを所定の温度で1分間再加熱し「加熱後のシート」を作成した。

粘着力の測定はJIS Z 0237に準じて、各々のシートを23、65%RHの条件下に戻し、2 kgの圧着ローラーで一往復した

後、引張試験機 ((株)東洋精機製作所製、ストログラフR型) で引っ張り速度200mm/minにて180度剥離強さを測定した。被着体には50 μm厚のポリエステルフィルムを使用した。

2.3.3 粘着性と透明性の持続の評価

発現した粘着性の持続性を評価する為に、120 で1分間加熱した「加熱後のシート」を保管して経時での粘着性の変化を指触感で判断した。同時に「加熱後のシート」は透明性の変化についても目視にて観察した。

2.3.4 リターナブル適性の評価

ガラス瓶やペットボトル等に使用するラベルでは、瓶やボトルを再利用する際にラベルを剥がす性能 (リターナブル適性) が必要である。

本実験においては、下記に示す評価方法でアルカリ剥離性ならびに耐水性を評価してリターナブル適性を調べた。

アルカリ剥離性評価は、粘着性が発現した「加熱後のシート」を幅80mm x 長さ100mmに切り出して、ビール瓶の側面に貼り付けた。貼付2日後に、その貼付けシートを70 に温めた3 wt%のカセイソーダ水溶液に浸し、シートが完全剥離する迄の時間を測定した。

耐水性評価は、アルカリ剥離性の評価と同様に作成したシートを、10 の水中に浸してシートが完全剥離する迄の時間を測定した。

2.3.5 塗膜のモルフォロジー分析 TEM観察

透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて塗膜断面を観察した。塗膜はTEM観察がしやすい様にルテニウム酸水溶液による蒸気染色とエポキシ樹脂埋包による処理を事前に施した。

測定装置は日立製作所のH-7100を使用し、加速電圧は75KVとした。

2.3.6 塗膜の動的粘弾性測定の測定

測定装置にはレオメトリックス社のRDS-II(動的ずり粘弾性測定装置)を使用し、周波数1 Hz、昇温速度3 /minの条件で、-60 ~120 の温度領域の動的粘弾性測定を行った²⁾。

3 結果および考察

3.1 粘着力に及ぼす加熱温度の影響

表3にアロンタックTT-1212の加熱温度毎の粘着力測定結果を示す。

表3 アロンタックTT-1212の加熱前後の粘着性

基材 : 50 μm PET Film (gf/25 mm)						
		加熱前	60℃	80℃	100℃	120℃
貼付け	30分後	< 1	< 1	15	170	610
貼付け	1日後	< 1	< 1	730	740	1030

表3に示す様に、アロンタックTT-1212は60 以下の加熱では、殆ど粘着性を示さなかった。

ところが80 に加熱することで、急激に粘着性が発現し、加熱温度を高くするにつれて粘着力も向上し、120 では貼付1日後の粘着力は1000(gf/25mm)以上に迄達した。

アロンタックTT-1212で作ったラベルを実際のディレドタックラベル用のオートラベラーを使用してガラスビンに貼り付けた場合にも、強い粘着力を発現してガラスビンに接着し、実用レベルの接着性を有していると考ええる。

3.2 粘着性と透明性の持続性

表4に経時での粘着性と透明性の変化についての評価結果を示す。120 で加熱して粘着性が発現したアロンタックTT-1212は、90日を経過しても粘着性と透明性は加熱直後のものと殆ど差はなかった。つまり加熱により粘着性が発現すれば、一般の粘着ラベル同様、永続的に粘着性、透明性が維持することがわかる。

表4 アロンタックTT-1212とディレドタックの経時での粘着性と透明性の変化

基 材 ; 50 μ m P E T F i l m			
	10日後	30日後	90日後
アロンタック®TT-1212 120℃加熱品	粘着性有り 透明	粘着性有り 透明	粘着性有り 透明
比較：ディレドタック 120℃加熱品	粘着性低下 やや白濁	粘着性無し 白濁	粘着性無し 白濁

一方、比較に用いたディレドタックラベルは、固体可塑性剤が経時で再結晶化し、10日後には粘着性と透明性が低下し、30日以上経過すると粘着性が完全に消失した。

アロンタックTT-1212は、加熱によって一旦発現した粘着性は、通常の粘着剤と同じように粘着性が半永久的に持続する特徴を有している。それは同時に柔軟性が持続するものと推定され、スクイーズ性が求められる軟質なプラスチックボトル等に使用するラベルにも適したものと考えられる。

アロンタックTT-1212は、アクリル系で透明性にも優れている為、透明性を必要とする透明フィルム基材を用いたラベルにも適用が可能である。

3.3 リターナブル適性について

図3にアルカリ剥離性の評価結果を示した。この評価には、比較に市販のビールラベル(グレーラベル)、ディレドタ

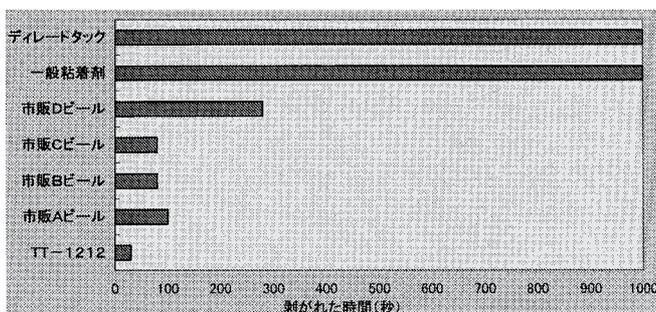


図3 各ラベルのアルカリ剥離性

ックラベル及び一般の粘着ラベルを使用した。

その結果、アロンタックTT-1212は市販のビールラベルよりも短い時間でラベルが剥離することが明らかになった。

比較に用いたディレドタックラベルと一般の粘着ラベルは、1000秒後においても剥離する様子は見られなかった。アロンタックTT-1212はアルカリ剥離性においても従来ラベルよりも優れているといえる。

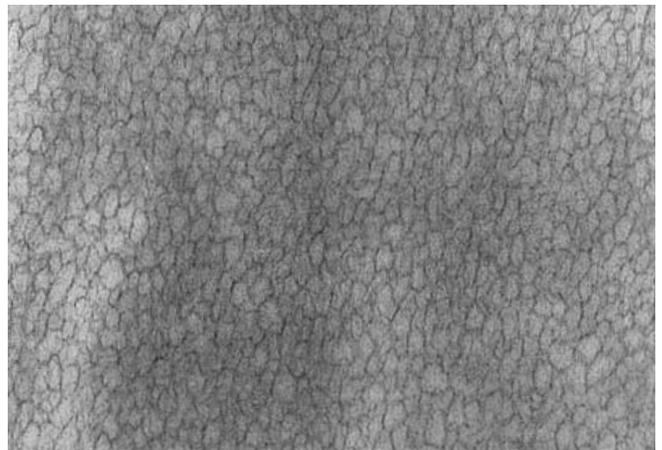
耐水性に関しては、今回評価した全てのラベルのいずれもが30時間以上剥がれがなく、良好な耐水性を示した。

アロンタックTT-1212は、市販のビールラベルよりも優れたリターナブル適性を示しており、ビール瓶を始め飲料水ボトル等に使用するラベルにも適していると考えられる。

3.4 塗膜構造

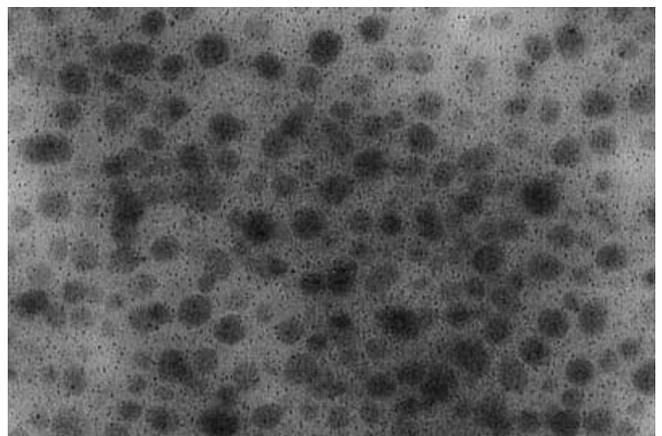
アロンタックTT-1212は加熱により接着性が大きく変化し異なる。その差異を調べる為に加熱前と加熱後の塗膜構造についてTEM(透過型電子顕微鏡)を用いて観察した。

写真1には「加熱前の塗膜」、写真2には「加熱後の塗膜」のTEMによる観察写真を示した。



(x40,000)

写真1 アロンタックTT-1212加熱前の塗膜断面のTEM写真



(x40,000)

写真2 アロンタックTT-1212加熱後の塗膜断面のTEM写真

写真1の黒い網目状の部分が染色された非粘着性の高分子乳化剤である。つまり「加熱前の塗膜」は、非粘着性の高分

子乳化剤が粘着成分の周りを覆った海島構造である。加熱後の写真2は、黒い高分子乳化剤が球状となり塗膜中に分散している。つまり「加熱後の塗膜」は、粘着成分中に高分子乳化剤が分散した海島構造に変化していた。

従って粘着性の発現は、加熱によって塗膜中の非粘着性高分子乳化剤成分と粘着成分の海島構造の相転移がおこったことによるものと考えられる。

その相転移の模式図を図4に示した。

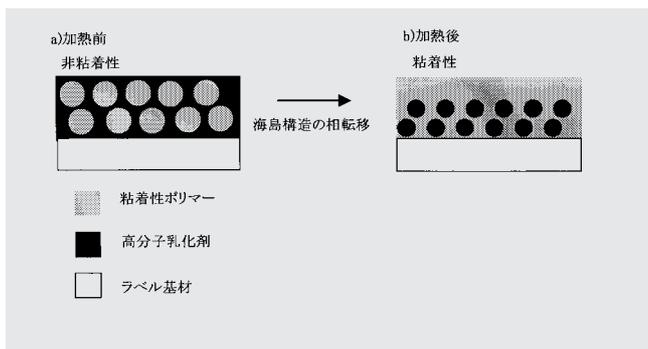


図4 アロンタックTT-1212の加熱前と加熱後の塗膜構造模式図

3.5 塗膜の動的粘弾性

図5に、アロンタックTT-1212の塗膜について「加熱前」と「加熱後」動的粘弾性の温度分散曲線を、一般的なアクリル系粘着剤の塗膜と比較して示した。

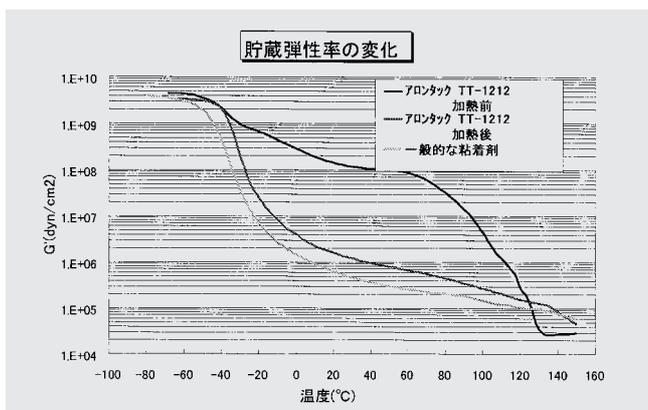


図5 動的粘弾性測定による貯蔵弾性率G'の変化

アロンタックTT-1212の「加熱前」は、低温から約60 の温度域迄の貯蔵弾性率G'が高く、ガラス状態であった。また80 以上で急激にG'が低下している。

一方「加熱後」は、-40 付近にガラス転移点(Tg)を有し、0 ~ 120 領域では、ゆるやかで平坦なG'を示し、「加熱前」に比較して二桁も低い値を示している。

「加熱後」の粘弾性曲線は、一般的なアクリル系粘着剤の曲線と類似していた。

つまり、アロンタックTT-1212の塗膜の動的粘弾性は加熱前後で大きく異なり、ラベルを使用する室温付近の条件下では、加熱前にはガラス状の硬い性質を示すのに対し、加熱後にはG'が大幅に低下して一般的な粘着剤と同様のゴム状の柔らかい性質に変化している。

このことは、先に実験した加熱による粘着力の変化に対応している。

また、Dahlquist³⁾の研究によれば粘着剤が粘着性を発現する為には、貯蔵弾性率G'は10⁷以下でなければならないと定義している。アロンタックTT-1212の「加熱後の塗膜」は、一般の粘着剤同様に、可使用領域においてそれを満たしていることがわかる。

4 まとめ

本研究においては、アロンタックTT-1212の製法、ラベルにした時の粘着性能、TEMによる塗膜構造の観察、粘弾性の測定から、以下の結論を得た。

- 1) 当社の独自技術により開発したアロンタックTT-1212は、有害な溶剤や可塑剤を含まない、ポリマーと水から出来た環境にやさしい、コアシェルエマルジョン粘着剤である。
- 2) アロンタックTT-1212を使用したラベルは、60 以下で乾燥した塗膜は粘着性を示さないが、120 以上の加熱によって強い粘着性を発現するので、ノンセパラベル用に適している。
- 3) アロンタックTT-1212を使用したラベルは、一旦発現した粘着性と透明性は半永久的に持続する。従って、ディレドタックで問題となっている柔軟性と透明性を必要とするペットボトル等のラベルにも適している。
- 4) アロンタックTT-1212を使用したラベルは、優れたアルカリ剥離性と耐水性を有しており、アルカリ温水で剥がすことが必要なリターナブル容器のラベルにも適している。
- 5) アロンタックTT-1212の塗膜が非粘着から粘着に変化するのには、加熱によって塗膜の海島構造の相転移に起因することが、塗膜のTEM観察結果から明らかになった。さらに、それらは塗膜の粘弾性の変化とも一致することがわかった。

5 おわりに

アロンタックTT-1212は、従来の粘着剤や接着剤とは異なる性質を有しており、ノンセパラベルとして、従来のグルーラベルやディレドタックラベルでは困難であった新しい用途にも使用できる可能性がある。

現在、粘着性が発現する温度や各種被着体への接着性を変えたものを準備しており、自動車内装用や建材用途向けの接着剤としても開発中である。

本報は、高分子学会主催の第8回ポリマー材料フォーラム⁴⁾ならびに、日本接着学会主催の第38回日本接着学会年次大会の講演資料⁵⁾に加筆したものである。この場をお借りして関係各位に感謝致します。

以上

引用文献

- 1) 亀山眞, 佐藤馨一, 飯田博之, 日本接着学会誌, 33, No.7 (1997).
- 2) 岡部雅之, 赤名義徳, 接着, 32, No.2, 23 (2000).
- 3) C.A.Dahlquist, Adhesion, Fundamental & Practice, McLaren & Sons, Ltd., London, 143, (1969)
- 4) 神谷大介, 米田耕太郎, 家迫博, 水谷邦彦, 第8回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, 75, (1999).
- 5) 神谷大介, 家迫博, 第38回日本接着学会年次大会講演要旨集, 155, (2000).