

	アサダ カズタカ
氏 名	朝田 和孝
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第969号
学位授与の日付	平成27年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	脱溶剤型粘着剤の構造と特性に関する研究 (Research on structure and characteristic of non-solvent type pressure-sensitive adhesives)
論文審査委員	主査 教授 中西 英二 教授 山下 啓司 教授 猪股 克弘 准教授 杉本 英樹

## 論文内容の要旨

工業的に製品を生産する上で、法的にも社会的にも環境対応が求められている。粘着製品の製造においても環境対応が求められているが、粘着製品は製造時に多量の有機溶剤を使用することが一般的であることから、主たる環境対応は溶剤を使わない生産システムをいかに構築し、その適応領域を増やして行くのかにある。脱溶剤系の粘着剤としては、水系(エマルジョン)とスチレン系ブロック共重合体によるホットメルトが実用化されているが、既存の溶剤系の粘着剤と比較して、特性面で劣る項目が種々あるため、その適応は限定的であり、依然として溶剤系の粘着剤が主流となっているのが実情である。そこで、脱溶剤系粘着剤の特性改善を目的に以下の研究を行った。1つは水系(エマルジョン)粘着剤に関する研究であり、もう1つはホットメルトに変わる新しい熱加工型粘着剤に関する研究である。

水系粘着剤の製造においては、エマルジョン化のために界面活性剤を必須成分として使用するため、界面活性剤を原因とする特性低下が不可避とされている。反応性界面活性剤を使用することにより特性を改善しようとする試みがなされているが、効果は限定的である。本研究では、界面活性剤を使用せずポリビニルアルコール(PVA)による高分子保護コロイドを検討している。汎用のアクリル系粘着剤ポリマーを、PVAを保護コロイドとして重合し

た場合には粘着剤として機能しない材料になってしまうが、特殊な親水性モノマーを共重合させることにより、粘着剤として機能する複合材料を作成することに成功した。得られた粘着剤は、耐水性及び耐溶剤性において従来の粘着剤に無い優れた特性を示すことが確認され、水系粘着剤の適応用途を拡大する可能性が示された。

ホットメルト粘着剤は耐熱性、耐溶剤性が劣ることが知られている。その原因はホットメルト粘着剤に使用する原材料の持つ本質的な性質、すなわち、加熱により融解すること、溶融させるために分子量が小さいこと、低分子量の添加剤を含むこと、に由来することから、その改善には加熱融解を利用しないまったく新しいシステムが必要と考えられる。そこで、本研究では、化学結合の解離に基づく新しいシステムを提案、検証している。具体的には、イソシアネートの2量体であるウレトジオン構造が、加熱により解離し、イソシアネート基を再生する現象を利用している。ウレトジオン構造を含む材料を粘着剤の原材料として準備し、加熱により結合が解離して低分子量化することで、材料に流動性が発現し、加工可能な性状へと変化する。そこにイソシアネート基と反応する材料を添加し、粘着シート状に加工した後、反応させることにより粘着剤ポリマーを生成させるという方法である。

先ず、ジイソシアネート2量体がウレトジオン構造を保持したまま両端のイソシアネート基を反応させることでポリマー材料中に取り込むことが可能であること、および他の結合を熱分解しない温度でウレトジオン環が熱解離しイソシアネート基を発生させることが可能なことを確認した。その後、ポリマー材料にウレトジオン構造を導入し、加熱により加工可能な性状に変化すること、加工後に粘着剤として機能する材料の作成が可能であることを確認した。本方法を適応した場合、粘着剤の元になるポリマー材料を作る工程も無溶剤化できるため、環境対応面で既存のホットメルトよりも優位性がある。既存のホットメルト粘着剤の欠点である、耐熱性、耐溶剤性が改善可能であることが確認され、加工時に添加する原材料により幅広い特性制御が可能であることも確認されたため、今までホットメルト粘着剤の適応が困難であった用途にも適応可能な粘着剤が作成されたものと考えられる。本研究では、従来にない新しい生産システムを提案しているため、実際に工業的に製造可能なシステムであるのかについての工程的な確認も行っており、その可能性も確かめられている。

本研究内容は、粘着製品の開発、製造の分野とあわせてイソシアネートの反応を応用するウレタン工業の分野においても幅広く貢献できるものと期待される。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、工業材料である粘着剤について、中でも環境対応型粘着剤である脱溶剤型粘着剤について、“水系化”および“無溶剤熱加工型”の2つのタイプの持つ欠点を解消するために、新しい素材の開発研究を行った内容に関するものである。論文は以下の6章より成る。

第1章は、序論であり、粘着剤の概論と脱溶剤系粘着剤の求められる社会的背景、及び粘着剤の脱溶剤化に関する研究報告を紹介し、既存の技術で未解決の問題点に関して述べている。加えて、これらの課題を解決するための新しい手法に関する内容、及びその手法に関連する既存の研究内容について述べている。

第2章では、粘着剤の水系化に関して、ポリビニルアルコール(以下PVA)を保護コロイドとして用いることを検討している。PVAを保護コロイドとしてアクリル粘着剤を重合すると粘着剤として機能しない皮膜が形成される。この原因がPVA相とアクリル相の相分離によるものであることを明らかにし、特定のモノマーと共重合させることにより、粘着剤として機能する材料を見出し、その粘着性の発現機構を皮膜構造から考察することにより明らかとした。さらに、それらの粘着剤が従来の粘着剤よりも優れた特性を示すことを見出した。

第3章では、無溶剤熱加工型に関して、従来の技術である凝集力ドメインの熱溶融に基づくホットメルト粘着剤の欠点を解消するために、化学結合の解離に基づく新しい機構を提案し、イソシアネート2量体の加熱時の挙動を検討することにより、新しく提案する機構の熱解離基としてイソシアネート2量体が適応可能なことを見出している。

第4章では、第3章の知見をもとに、新しい機構の熱加工型粘着剤の材料開発を行っている。イソシアネート2量体を分子内に有する高分子材料を創製し、それらが、加熱により無溶剤加工可能であること、及び加工後に粘着剤として機能することを明らかにした。同時に、加工性が高分子材料中の熱解離基の量に依存すること、及び粘着剤の性能が加工前の高分子材料の組成のみならず、加工時に添加する材料によっても制御可能である事を見出している。

第5章では、第4章で報告した新しい機構の熱加工型粘着剤の工業的製造の可能性を検討している。加工時の流動性は熱解離基の量に依存すること、及び添加する材料の構造、量により制御可能であることを明らかにし、テストプラントを使用した検証実験により、新しい機構の熱加工型粘着剤が工業的に製造可能であることを明らかにした。

第6章は、総括であり、本研究で明らかとなった成果を纏めている。

以上のように、従来の脱溶剤系粘着剤の欠点を解消する粘着剤設計技術として、PVAとアクリルの複合材料が従来の水系粘着剤に無い優れた特性を示すこと、及びその特徴的な粘着特性は皮膜構造に由来している事を明らかにすると共に、新しい機構の熱加工システムを提案し、イソシアネート2量体の熱解離を適用することにより、その機構が従来の技術の欠点を解消できる事、幅広く加工性、粘着性の制御が可能な技術である事、及び工業的に応用可能な技術である事を明らかにした。本論文の成果は、学術雑誌3篇の論文(すべて審査有)に掲載されており、学術的な価値を有すると判断される。したがって、本論文は博士(工学)の学位論文としてふさわしいものと認められる。