

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

2014

朝田 和孝

目次

第1章 序論	1
参考文献	20
第2章 ポリビニルアルコールを保護コロイドとして用いたアクリルエマルジョン粘着剤	
2-1. 緒言	23
2-2. 実験	24
2-2-1. 原材料	24
2-2-2. 重合	25
2-2-3. 粘着シート作成	25
2-2-4. 測定	25
2-3. 結果と考察	26
2-3-1. 重合	26
2-3-2. 粘着特性	27
2-3-2-1. アクリル粘着剤として汎用組成の場合	27
2-3-2-2. ポリビニルアルコール用軟化剤を添加した場合	29
2-3-2-3. ポリエチレングリコール鎖を持つメタクリレートモノマーを 共重合させた場合	30
2-3-2-4. 結露表面粘着力と皮膜の含水率	31
2-3-3. 動的粘弾性と皮膜構造	31
2-3-4. 耐溶剤性	34
2-4. まとめ	35
2-5. 参考文献	36
第3章 イソシアネート2量体（ウレトジオン）の合成と加熱時挙動の解析	
3-1. 緒言	37
3-2. 実験	39
3-2-1. 原材料	39
3-2-2. 合成	40
3-2-3. 加熱反応	41
3-2-4. 測定	42
3-3. 結果と考察	43
3-3-1. 合成	43

3-3-2. 加熱反応	48
3-3-2-1. トリレンジイソシアネート (TDI) 2 量体の場合	48
3-3-2-2. ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 2 量体の場合	51
3-3-2-3. ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 2 量体の場合	54
3-3-3. 各種イソシアネートから合成されるウレタン結合の熱安定性	55
3-4. まとめ	56
3-5. 参考文献	57
第4章 イソシアネート2量体 (ウレトジオン) を応用した熱加工型粘着剤の可能性	
4-1. 緒言	58
4-2. 実験	58
4-2-1. 原材料	58
4-2-2. ウレトジオンを分子内に有するポリウレタンの作成	60
4-2-3. 熱加工による粘着剤の作成	60
4-2-4. 測定	60
4-3. 結果と考察	60
4-3-1. ポリウレタンの作成	60
4-3-2. 熱加工時の挙動	62
4-3-3. 動的粘弾性	64
4-3-4. 粘着特性	70
4-3-5. 耐溶剤性	71
4-4. まとめ	72
第5章 イソシアネート2量体 (ウレトジオン) を応用した熱加工型粘着剤の工業的製造の可能性	
5-1. 緒言	73
5-2. 実験	75
5-2-1. 原材料	75
5-2-2. 加熱時流動性	75
5-2-3. ラボ用押出機による粘着シート作成	75
5-3. 結果と考察	76
5-3-1. 加熱時流動性	76
5-3-2. ラボ用押出機による粘着シート作成	79
5-3-3. 粘着特性	80

5-4. まとめ	82
5-5. 参考文献	82
第6章 総括	83
謝辞	84
論文目録	85

第1章 序論

粘着剤は、接着剤と比較して、貼付後直ちに接着性が発現する、材料の厚さが薄膜で精度良く管理できる、再剥離可能である等の利点がある。そのため、粘着剤は梱包包装用テープ、両面テープ、ラベル、結束テープから医療用の絆創膏、貼付剤等まで幅広い用途で使用されている。これらの粘着製品は、我々の日常生活において便利に使われるばかりでなく、多くの産業界において不可欠な材料となっており、粘着テープがなければ製品化できないような機器も数多く存在する。

粘着とは、日本工業規格の定義によると、「接着の一種で、特徴として水、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」とあり¹⁾、接着の1種と考えられているが、実際に使用するのにあたって、『接着』と『粘着』を並列に並べたときには、その用語の中には明確に区別されたイメージがある。Fig.1-1 に接着と粘着の本質的な違いを表現した図を示す²⁾。

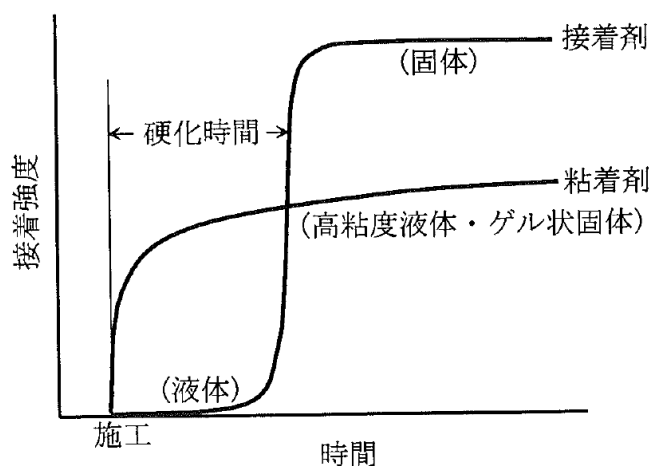
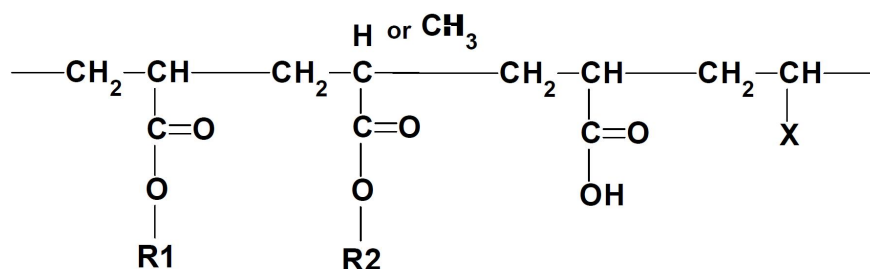


Fig.1-1 The difference between adhesive and pressure-sensitive adhesive.

接着剤は貼りあわせるときには流動性のある液体であり、容易に被着体に接触し、濡れてゆくことができる。その後、加熱や化学反応により固体に変化し、界面で強固に結び付き剥離に抵抗する力を発揮する。これに対し粘着剤は、初めから高粘度で低弾性率の固体であり、接合形成後もその状態が変わらない、つまり硬化反応による状態の変化を必要としない。そして、粘着剤は貼り合わせるとすぐに実用に耐えうる接着力を発揮する。このため、粘着剤は被着体に濡れてゆくための液体の性質（流動性）と、剥離に抵抗する固体の性質（凝集力）という相反する2つの物性を要求されている。多くの高分子材料は粘弾性的性質を示すが、粘着剤となるためには使用温度域で上記の相反する物性が要求されるため、粘着剤となり得る材料は制限される。C.A.Dahlquist³⁾の研究により、材料が良好な粘着性を示すためには、複素引張弾性率 E^* の値として、 $E^*(1\text{Hz}) < 10^7 [\text{dyne/cm}^2]$ かつ $E^*(100\text{Hz}) > 10^7 [\text{dyne/cm}^2]$ であることが提示され、この値は Dahlquist の Criterion と呼ばれ、粘着性の有無を判断する指標としてしばしば用いられている。

粘着の原型は BC2000 年頃、傷や皮膚病等の治療用として発明された膏葉である。BC42 年頃、古代ギリシャで、豚脂、鉛丹、薬草の汁を布や皮に塗りつけた膏葉（ダイヤキロン硬膏）がつくられたが、その後長い間大きな進歩はなかった。しかしながら、19 世紀になり、粘着剤にとって大きな契機となる天然ゴムとの出会いから、樹脂と蜜蝋に天然ゴムを混ぜる技術が開発され、今日のような常温で粘着性を持った製品が作られるようになった。工業的には 1870 年代に Johnson & Johnson が天然ゴムに松脂、充填剤等を加えて作った絆創膏が今日の粘着テープの始まりと考えられている 4,5)。

粘着剤は当初は天然ゴムをベースとした溶剤系のタイプがほとんどであった。戦後、次々に新しい合成ポリマーが産み出され、粘着剤の原料として適応可能かテストされ、製品化されて行ったが市場の実用性、機能性等の評価を受けながら自然淘汰されていった。1950 年代に入ると、粘着剤の世界における画期的な発明として、アクリル粘着剤が登場する。アクリル粘着剤はアクリル酸エステルモノマーを重合してできるポリマーからなる粘着剤である。モノマーはアクリル酸とアルコールのエステル化、あるいはエステル交換反応にて製造される。そのため、目的に合わせた性質や機能を有する構造と水酸基を有する化合物があればモノマーを作ることができ、容易にポリマー中に導入することが可能である。その結果、粘着剤の設計の自由度が飛躍的に増大したことから、アクリル粘着剤は機能性粘着剤の主流になって行った。アクリル粘着剤は他のゴム系粘着剤のように、粘着付与剤樹脂（松脂等のオリゴマーレベルの分子量の材料）の添加を必要とせず、ポリマー単独で粘着剤として機能することが可能であり、天然ゴム系の粘着剤と比較して、透明性、耐候性、耐熱性が良好であることもアクリル粘着剤の普及に弾みをつけることとなった。Fig.1-2 に代表的なアクリル粘着剤の分子構造を示す。



- | | |
|---|--|
| R1=n-Butyl or 2-Ethylhexyl or iso-octyl or iso-nonyl | for main monomer 50-99% |
| R2=2-Hydroxyethyl or Dimethylaminoethyl or glycidol
or H (Acrylic acid or Methacrylic acid) | for monomer with functional groups 0.5-20% |
| X= Cyano (Acrylonitrile) or OCOCH ₃ (Vinyl acetate)
or Benzyl (Styrene) or COOCH ₃ (Methyl (meth)acrylate) | for Modifying monomer 1-40% |

Fig.1-2 Structure of Typical Acrylic Pressure-sensitive Adhesive.

1965年頃に、粘着剤の世界における2つ目の画期的な発明として、Shell Chemicalよりスチレン系ブロック共重合体が発表され、粘着剤の原材料として適応されるようになった。スチレン系ブロック共重合体は両末端にスチレンブロックを持ち、その間にTgが低くスチレンと相溶性の低いブロックユニットが共有結合されたABA型トリブロック構造を有している。スチレン系トリブロックコポリマーから形成される被膜はスチレンブロックから成るドメインと中間ブロックで形成されるドメインにマイクロ相分離する⁶⁾。この被膜は低Tgの中間ブロックをガラス状のスチレンブロックで擬似的に架橋して流動化を防ぐことによりゴム弾性を発現させており、加熱時にはスチレンドメインの熔融により流動性を示す。この性質によってゴムに加熱流動による加工性を付与することが可能となる。これらのブロック共重合体を使用することにより、溶剤を使用せずにホットメルト方式で粘着テープを製造することが可能となり環境配慮型製品の主流粘着剤としての位置を占めるに至っている。Fig.1-3に代表的なスチレン系ブロック共重合体からなるホットメルト粘着剤の構造を示す⁷⁾。

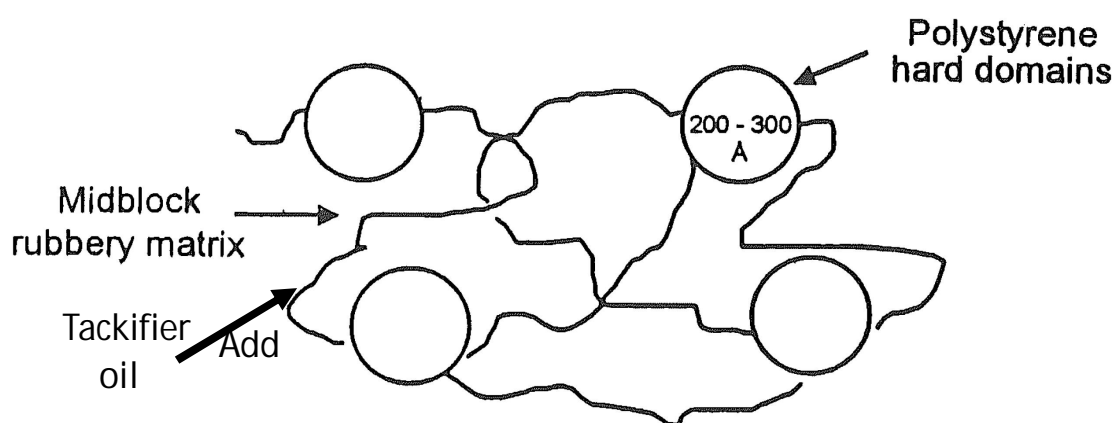


Fig.1-3 Morphology of Typical Styrene-based Hot-melt Pressure-sensitive Adhesive.

上記のような歴史を経て、現在では、粘着剤は、天然ゴム系、アクリル系、スチレン系ブロック共重合体（SIS）系が主流となっており、特殊な用途において、シリコーン系、ウレタン系が検討されている。

近年、世界的な環境対策として溶剤を使用しない製造方式への転換が検討されている。溶剤を使用しないで粘着剤を製造するという動きは、1970年代に公害対策や石油ショックを契機にスタートしており、SISの誕生のタイミング合致したため種々の応用化の検討が行われた。現在では包装用テープを中心にSIS系によるホットメルト化が、ラベルを中心にアクリルエマルジョン（水系化）化が行われている。溶剤を使用しないということは、コストダウンや作業環境の安全性向上にも役立つため、その後も溶剤系を置き換えるべく技術開発は行われているが、全てを脱溶剤型粘着剤に置き換えることは実現されていない。

Fig.1-4に各国における粘着剤の製造方法の比率を示す⁸⁾。このデータは、ヨーロッパ、

アメリカが 2000 年、日本は 1999 年の生産量を元に算出されている。

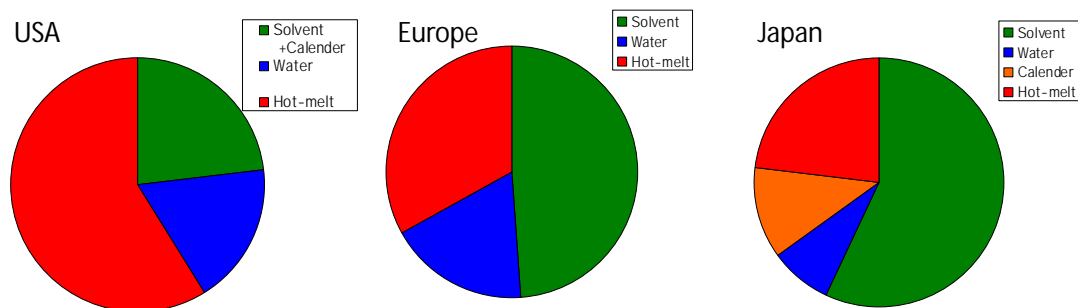


Fig.1-4 The quantity of production according to process type.

溶剤使用規制の厳しいアメリカではホットメルト型が圧倒的な量を示すが、他は依然として溶剤系が多いことがわかる。しかしながら、ヨーロッパの 2000 年の成長率はホットメルト型が 13%と最も高く、ついで水系 10%がとなっており、脱溶剤型への置き換えが進んでいることがうかがえる。これに対して、日本では溶剤型が多数を占め、脱溶剤型への転換はあまり進んでいない。これは、粘着テープを使用する用途として高品位な性能を求められるケースが多いことに加えて、日本の一般消費者としてのユーザーが高品位の製品を求めするために、脱溶剤型製品では品質が不足して受け入れられないという土壌がある。欧米では、環境対応製品であれば品質が従来品よりも劣っている場合でも喜んで受け入れるという土壌がある。製造方式の違いによる粘着剤の特徴に関する一覧を Table 1-1 に示す⁹⁾。

Table 1-1 The feature of each adhesive based on the difference in a manufacture system

	ゴム系	S I S系	シリコーン系	アクリル系		
	溶剤型	無溶剤型	溶剤型	溶剤型	エマルジョン型	無溶剤型
製品価格	安	中	極めて高	高	安	高
火災危険性	大	一	大	大	大	小
消費エネルギー	大	小	大	大	大	小
設備面積	大	小	大	大	大	小
タック力	◎	△	◎	○	○	○
接着集力	○	○	○	◎	○	◎
凝集水性	◎	◎	◎	◎	△	◎
耐熱性	△	×	◎	◎	○	◎
耐候性	×	△	○	◎	◎	○
耐溶剤性	△	×	○	○	○	◎
耐寒性	○	△	◎	△	△	△

◎：優れる ○：良好 △：やや劣る ×：不良

古くからある天然ゴムをベースとした粘着剤は安価であることに加えて、被着体を選ばず何にでもしっかり接着することが可能で、なおかつ低温下での初期接着性に優れ、架橋

も可能という利点があり、汎用テープに加えて、工業用のテープにおいても使用が継続されている。溶剤型アクリル粘着剤は、上述したように各種の機能性モノマーの共重合が可能であり、分子設計による特性のコントロールが容易であること、低分子量成分である粘着付与剤樹脂が不必要で、ポリマー単独で粘着剤となること、不飽和結合を含まないため耐候性が良好であること、高い透明性を有すること等の利点があり、電気・電子材料向けの工業材料や医療用テープ等の不純物の混入を嫌う用途や建材等の長期使用用途に幅広く用いられている。脱溶剤型粘着剤は、水系は界面活性剤の使用による耐水性、低温下における初期接着性が、ホットメルト型は耐熱性、耐溶剤性および低温での初期接着性が他の手法に比べて劣っており、種々の改善の努力が行われているが既存の溶剤系を置き換えるレベルに至っていないのが現状である。

しかしながら、近年日本において 1999 年の PRTR 法、2003 年の建築基準法の改正、2004 年の大気汚染防止法の改正が行われ、脱溶剤化をさらに進める必要性が高まってきている。環境省では PRTR 報告書の公表が行われており、各企業の各工場の VOC の大気への放出量が分かるしくみが出来上がっている。粘着加工業界は、VOC の大気放出量の上位 20 社の中に数社が含まれており、業界として対応が必要である。粘着加工業界は、使用する有機溶剤量が多いため、古くから溶剤回収装置を利用し、大気放出の抑制と有機溶剤の再利用の試みを行ってきたが、今回の改正により、従来の対応では不十分とされ、回収装置からリークする分についても対応を求められている。従来の回収方式においても回収率は 90%以上、場合によっては 95%を超えることもあるが、それでもリークする量は無視できない量となる。一般的には、排ガス燃焼装置を設置して燃焼する方法が採られているが、温暖化ガスの増加、使用エネルギーの増加につながるため、環境負荷の面で総合的に優れた対応とは言えない。

また、シックハウス症候群に対する対応として建築基準法が改正され、厚生労働省は「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」において、ホルムアルデヒドをはじめとする 13 物質の室内濃度指針値を策定した。Table 1-2 に指針値が策定された物質の一覧を示す。ここで指針の策定された物質の中に、粘着剤の製造で汎用的に多量に用いられるトルエンが指定されている。また、この指針を受けて、一般社団法人日本自動車工業会でも自動車内装材に使用する接着剤・粘着剤から発生する VOC に関して厚生労働省の策定した指針値を自主基準として採用している。厚生労働省の策定した指針には揮発性有機化合物の総量である TVOC も指針値が示されており、残留モノマー等の VOC にも対応が必要となっている。付け加えると、こういった規制は海外と比較すると他の先進国よりも日本が最も遅れており、海外に製品を輸出することを考えた場合にはさらに厳しい規制をクリアする必要がある。さらには 2011 年の東日本大震災を契機に、安全、安心な原材料、製品の製造に加えて、省資源、省エネルギーの製造方式への転換が企業責任として問われるようになってきている。

Table 1-2 The guideline value by the Ministry of Health, Labour and Welfare

VOC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)	VOC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)
1 Formamide	100 (0.08)	8 Dibutyl phthalate (DBP)	220 (0.02)
2 Toluene	260 (0.07)	9 Tetradecane	330 (0.04)
3 Xylene	870 (0.20)	10 Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DOP)	120 (7.6ppb)
4 P-dichlorobenzene	240 (0.04)	11 Diazinon	0.29 (0.02)
5 Ethyl benzene	3800 (0.88)	12 Acetaldehyde	48 (0.03)
6 Styrene	220 (0.05)	13 Fenobucarb (BPMC)	33 (3.8ppb)
7 Chlorpyrifos	1.0 (0.07ppb)	Total VOC	400

粘着剤を脱溶剤化する方法としては水系化とホットメルト化が主流であるが、それぞれの状況について概説する。

アクリルエマルジョン粘着剤は、溶剤を使用しないことによる材料コストの低さ、省資源、環境調和性に加えて、火災等の危険性が少ないことから作業環境安全性が高く、既存の溶剤系の製造設備の流用が可能であるということからラベル分野を中心に成長してきた。しかしながら、アクリルエマルジョン粘着剤は、必須成分として乳化剤を含むことから耐水性が悪く、また、乾燥皮膜の不均一性による粘着特性のバランスの取りにくさもあり、耐水性や強度な粘着特性を必要としない紙ラベルの分野では主流を占める方式となっているが、他の分野においては溶剤系を置き換えるレベルに達していない。Table 1-3 に溶剤系とエマルジョン系の構成成分の比較を示す⁹⁾。

アクリルエマルジョン粘着剤には、粘着剤としての必須成分(アクリルポリマー)以外に、エマルジョンを作成するための必須成分として乳化剤を含み、安定的に塗工するために濡れ剤、増粘剤、消泡剤を、保存時の安定性を向上するために皮張り防止剤、凍結防止剤、防腐・防ばい剤を添加する必要があり、これら様々な添加剤が粘着特性に種々の悪影響を与えることが知られている。乳化剤については、松本ら^{10,11)}が、エマルジョンから形成される皮膜において、乳化剤が表面・界面に偏析することを報告し、この現象が粘着剤の特性低下の主要な要因であるとされ、偏析を防止する種々の方法が検討されてきた。アクリルエマルジョンの技術開発については大山の一覧¹²⁾や池田らの解説¹³⁾等、多くの総説が報告されている。中でも最も工業的に成功し、しばしば用いられている方法は反応性界面活性剤を用いる方法で、界面活性剤メーカーの努力により、いくつかの反応性界面活性剤が開発、製造販売されてきた。Table 1-4 に主な反応性界面活性剤の例を、Fig.1-5 に反応性界面活性剤により偏析が抑制されるケースの模式図¹⁴⁾を示す。

Table 1-3 The Difference between Solvent Based PSA and Water Based PSA

構成成分	溶剤型アクリル系粘着剤	エマルジョン型アクリル系粘着剤
ベースポリマー 形態 重合方法 溶媒 分子量 Mw 乳化剤	有機溶剤溶液 溶液ラジカル重合 溶剤 10万～100万 —	乳化水分散体 乳化重合 水 高い* ◎
配合助剤		
粘着付与剤	△	△
架橋剤	△	△
濡れ剤	—	○
増粘剤	—	○
消泡剤	△	○
皮張り防止剤	—	△
凍結防止剤	—	△
防腐・防ばい剤	—	○

◎：使用 ○：一般的に使用 △：必要に応じ必要 —：使用せず

*：一般的に内部架橋などにより分子量は極めて高い。

NMS - Effects

- Film properties
 - barrier properties, water uptake, adhesion
- Appearance
 - higher gloss, no blooming

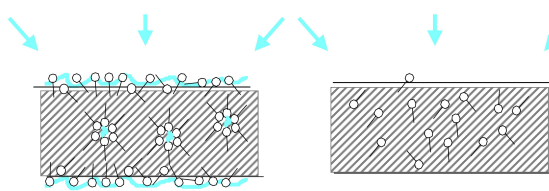


Fig.1-5 The diagram of prevention of migration by a reactive surfactant.

反応性界面活性剤を使用していないケース（図左）では、界面活性剤は表面に偏析すると共に皮膜中でも集まって存在し水を吸収する部位となる。これに対して反応性界面活性剤を使用したケース（図右）では界面活性剤は被膜中に均一に分散するため、局部的に親水性が高くなるような現象は認められない。

Table 1-4 The example of a typical reactive surfactant

	アニオン	ノニオン
アクリル系	① $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ CH_2OOC=CH_2 \\ \\ CHO(AO)_mSO_2M \\ \\ CH_2O(AO)_nR_2 \end{array}$ (特公平 5-75002)	⑪ $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ CH_2=CCO(OA)_nOR_2 \end{array}$ (特開昭 53-126093)
	② $\begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \quad \\ CH_2=CCOOCH_2CH_2SO_2M \\ \\ OOCR_3 \end{array}$ (特開昭 54-144317)	⑫ $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ CH_2OOC=CH_2 \\ \\ CHO(AO)_mH \\ \\ CH_2O(AO)_nR_2 \end{array}$ (特公平 5-75002)
	③ $\begin{array}{c} R \\ \\ CH_2=CCOOCH_2CH_2OOC \\ \\ MO_2SCH_2CH_2OOC \end{array}$ (特開昭 55-115419)	⑬ $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ CH_2=CCOO(EO)_r(PO)_s(EO)_tR_2 \end{array}$ (特開昭 56-28208)
	④ $\begin{array}{c} R \\ \\ CH_2=CCOO(AO)_nSO_2M \end{array}$ (特開昭 62-34947)	
アリル系	⑤ $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ CH_2OCH_2C=CH_2 \\ \\ CHO(AO)_mSO_2M \\ \\ CH_2O(AO)_nR_2 \end{array}$ (特公平 5-75001)	⑭ $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ CH_2OCH_2C=CH_2 \\ \\ CHO(AO)_mH \\ \\ CH_2O(AO)_nR_2 \end{array}$ (特公平 5-75001)
	⑥ $\begin{array}{c} CH_2=CHCH_2OOCCHSO_2Na \\ \\ CH_2COOR \end{array}$ (特公昭 49-46291)	⑮ $\begin{array}{c} CH=CHCH_3 \\ \\ R-\text{C}_6\text{H}_4-O(AO)_nH \end{array}$ (特開平 4-50204)
	⑦ $\begin{array}{c} OH \\ \\ CH_2=CHCH_2OCH_2CHCH_2OOCCHSO_2Na \\ \\ ROOCCH_3 \end{array}$ (特開昭 58-203960)	
	⑧ $\begin{array}{c} CH=CHCH_3 \\ \\ R-\text{C}_6\text{H}_4-O(AO)_nSO_2M \end{array}$ (特開平 4-53802)	
マレイン酸系	⑨ $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ MOOC=CHCOO(AO)_mR_4O(AO)_nH \end{array}$ (特開昭 62-22803)	⑯ $\begin{array}{c} R_2 \\ \\ R_1O(AO)_nOCCH=CCOO(AO)_mR_3 \end{array}$ (特開昭 50-98484)
	⑩ $\begin{array}{c} MOOCCH=CHCOO(AO)_nR \end{array}$ (特開昭 52-134658)	

溶剤系の粘着剤を水分散型粘着剤に置き換える場合に持ち上がるもう一つの本質的な課題は、皮膜の作成の機構に由来する不均一性に起因する問題である。Fig.1-6 にエマルジョンから形成される乾燥皮膜の模式図を示す¹⁵⁾。

エマルジョンから乾燥皮膜を作成する場合、Fig.1-6 の機構を経る。そのため出来た皮膜は溶剤系のように均一な構造ではなく、各々の粒子の痕跡を残した不均一な構造となる。また、層中には粒子間の隙間がボイドとして残留したり、界面活性剤等の物質が濃縮された領域が存在する場合もある。また、松本¹⁶⁾の報告にあるように、ポリマー粒子を乳化共重合にて作成する場合には粒子内の組成もモノマーの性質に応じて不均一となり、親水性の高いモノマーと疎水性のモノマーを共重合させると表面に親水性モノマー組成比が高い成分が偏析したポリマー粒子が作成される。これらの特徴は水分散型の本質的な特徴であり、エマルジョン粘着剤から粘着製品を製造する場合は、これらの特徴を認識した上で、適応

可能な用途、あるいはその不均一性を活かした用途へ展開しているのが現状である。

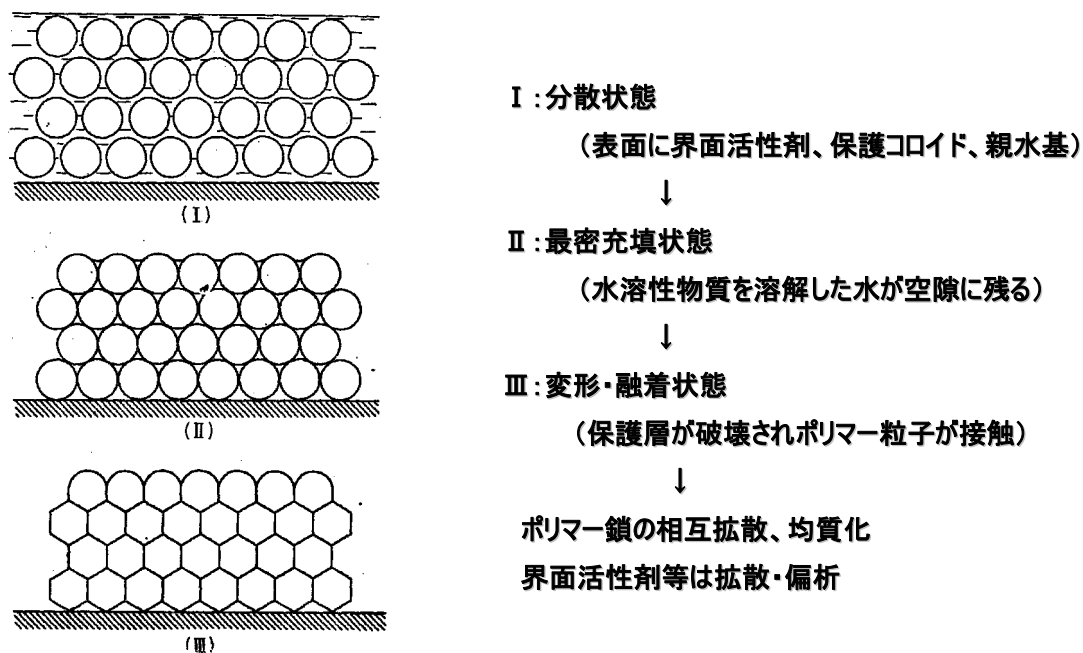


Fig.1-6 The diagram of film formation from emulsion particles.

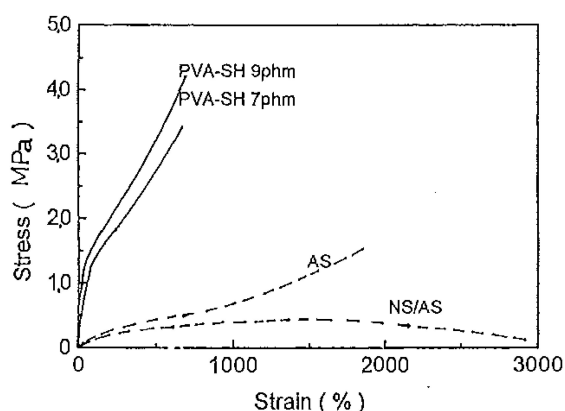
これらの現状から、第2章ではポリビニルアルコール（以下 PVA）を保護コロイドとしたアクリルエマルジョンの作成とその粘着剤への応用を試みた。従来技術である反応性界面活性剤を用いることにより、界面活性剤の偏析による特性への弊害はある程度解消されている。しかしながら、反応性界面活性剤は重合中にポリマー粒子に固定化されるため、必要量が比較的多い。その上、粒子表面に固定化されるため、粘着剤の特性を大きく左右する粘着剤表面への影響を回避することが困難である。また、反応率はそれほど高くなく、重合条件次第では、半分以上固定化されずに残ることが確認されており、その結果として、結露面等の水分のある表面への粘着性が低い点は改善されない、吸水時の凝集力の低下を防止することも困難である。これらの諸特性を改善するためには界面活性剤のような被膜中で動きやすい低分子よりも高分子化合物を使用した方が望ましいと思われるからである。

反応性界面活性剤ではなく、高分子活性剤、あるいは保護コロイドを用いてアクリルエマルジョン粘着剤の特性を改善する試みも行われており¹²⁾、効果が認められる手法もいくつか提案されているが、高分子界面活性剤を合成するために一工程増えること、及び合成に有機溶剤を使用するケースもあり、工業的には幅広く用いられる技術にはなっていない。

PVA はポリ酢酸ビニルをケン化することによって得られる。PVA は構造中に親水性の水酸基と疎水性の残存アセテート基を有しているため界面活性剤的な性質を示し、酢酸ビニルを乳化重合する際の安定剤として汎用的に使用されている。PVA を保護コロイドとして用いた酢酸ビニルエマルジョンは、界面活性剤を用いて重合したものと比較して、吸着水和層が厚く、粘度が高いため、液の安定性が高く、また、そのエマルジョンから得られる

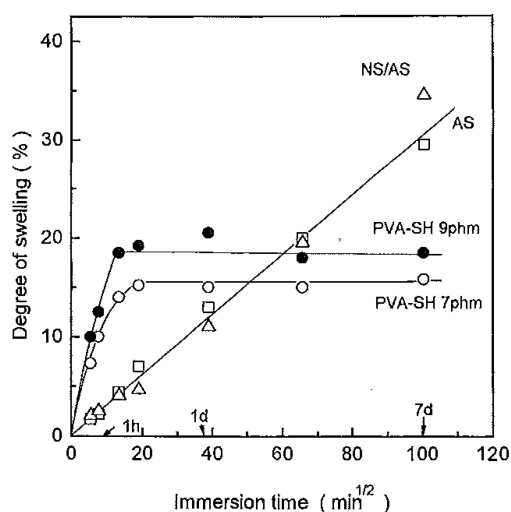
皮膜は、機械的強度、湿潤強度が高く、初期吸水速度が速いが平衡吸水率は低いという特徴を有している。その皮膜構造はポリ酢酸ビニル粒子を分散相、PVA を連続相とする 2 相構造を示すという報告もなされている¹⁷⁾。

しかしながら、アクリル酸エステルモノマーを乳化重合する際の安定剤としては、多くの場合に界面活性剤が用いられ、保護コロイドとして PVA が用いられることはほとんどない。これは酢酸ビニル重合時には PVA にポリ酢酸ビニルがグラフト化し粒子の安定化が行われるのに対し^{18)~20)}、アクリル酸エステルではこのようなグラフト化が行われず、安定的に乳化重合を行うことが困難であるためである。そのため、アクリル酸エステルの重合に PVA を用いるためには何らかの工夫が必要であり、界面活性能力を高めた PVA やイオン性基を導入した PVA、グラフト化を促進する反応基を導入した PVA 等が開発され、それらを用いたアクリルエマルジョンについて報告される例も出て来ている²¹⁻²³⁾。PVA を用いて作成されたエマルジョンから形成された皮膜と他の界面活性剤を使用して作成されたエマルジョンから形成された皮膜の物性の違いを Fig.1-7 に、吸水挙動を Fig.1-8 に示す²⁴⁾。



The films cast from emulsions of
MMA/BA = 30/70
PVA-SH: Degree of polymerization 524,
degree of hydrolysis 87%,
 $[SH]=3.1 \times 10^5 \text{eq}(\text{g PVA})^{-1}$
AS: Disodium alkylidiphenylether disulfonate
NS: Polyoxyethylene (n=40) nonylphenylether
AS= 3phm , NS/AS=5 / 0.5 (phm)

Fig.1-7 Stress-strain curves of films



The films cast from emulsions of
MMA/BA = 50/50
PVA-SH: Degree of polymerization 524,
degree of hydrolysis 87%,
 $[SH]=3.1 \times 10^5 \text{eq}(\text{g PVA})^{-1}$
AS: Disodium alkylidiphenylether disulfonate
NS: Polyoxyethylene (n=40) nonylphenylether
AS= 3phm , NS/AS=5 / 0.5 (phm)

Fig.1-8 Swelling behaviors in water of films.

これらの結果には、保護コロイドに PVA を使用した場合に皮膜強度の増加が認められ、皮膜の吸水速度が速いが、平衡吸水量が少ないことが示されている。PVA を保護コロイドとしてアクリルエマルジョン粘着剤を作成したという報告は見られないが、上記結果から、PVA を保護コロイドとしてアクリルエマルジョン粘着剤を作成すると、皮膜強度が増加するため、凝集力の向上が期待され、その吸水挙動から、湿潤時も凝集力が良好で、結露面への粘着性も期待できる。また、PVA 自身の持つ特徴として耐溶剤性が高いことも期待される。結露面への粘着性は、食品包装分野や建設業界において要求される品質であるが、エマルジョン系では一般的に達成し難い特性であり、反応性界面活性剤を用いた場合においても改善が困難な特性である。また、耐溶剤性についても架橋構造の導入によりある程度改善できる技術が構築されているが、エマルジョン系では構造不均一のため要求レベルの架橋効果が出ない場合や、架橋により粘着力、タックが低下するため望みの粘着特性が得られない場合もあるので、これらの特性が改善されれば今までにない有用な技術が構築されたものと考えられる。以上のことから、第 2 章では保護コロイドとして PVA を用いてアクリルエマルジョン粘着剤を作成し、その被膜特性について考察すると共に、複合化により発現する特性について検討を行った。

一方、ホットメルト粘着剤についても脱溶剤型粘着剤の手法として、大きな期待が寄せられている。ホットメルト粘着剤は、溶剤を含まないことに起因する揮発性有機化合物 (VOC) 削減、石油由来原材料の使用量の削減 (省資源) というメリットを持ち、環境適応型の製造方式として注目されてきた。ホットメルト粘着剤は、他にも、乾燥工程を必要としないので製造設備が簡素なものとなる、製造の速度の高速化が可能、火災の危険が少ない等のメリットもあるため、製造メーカーにとって魅力的な手法であるが、残念ながら主に梱包、包装用テープに使用されるのみでなかなか広がりを見せられないでいる。Table 1-5 にホットメルト粘着剤を他の手法と比較した場合の特徴を示す²⁵⁾。広がりを見られないのは、ベース材料であるスチレン系熱可塑性エラストマーの価格が高価であることも一因とされているが原因については、様々な考察がある^{25)~27)}。これらのポリマーはホットメルトを実現するために、凝集力を発揮するドメインを形成するためのスチレンを 10 数%含んでおり、さらに加工時の熔融粘度を低く抑えるために分子量が数万~10 数万と他の粘着剤と成りうるポリマーより低い設定となっている (天然ゴムは 100 万以上、アクリルも数 10 万)。粘着剤にはトリブロックとジブロックの混合物が使用されるが、ジブロックの量は 10 数%のため、自由末端鎖が少なく、それらの鎖長も低い材料となり、本質的にモジュラスが高く、硬くて強すぎる材料となっている。その結果、粘着剤として最も重要な濡れ、初期接着性が低く、その特性がユーザーに受け入れられないという課題がある。さらに、分子量が低いこと、加熱時にスチレンドメインの溶解により物理的架橋が消失すること、化学架橋が行われないことから、耐熱性、耐溶剤性が悪い点、さらに主原料として使用されているスチレン-イソプレン-スチレン (SIS) のポリマー自身の耐熱性、耐候性が悪いことが他の用途に使用する場合の制限となり、結果として包装用のテープしか受け入れられていないこ

とになっている。これらの課題は、ポリマー材料自身の持つ本質的なものであるため、粘着剤製造メーカーのみならず、原料となるエラストマーメーカーも長い間に渡って（1970年代から40年以上）、耐熱性、耐温度依存性、耐溶剤性等を改善する技術開発を行っており、いくつか有効な技術は見出されているものの決定打はまだ存在していないのが現状である。

Table 1-5 The characteristic of the hot melt adhesive against other techniques

形態 項目	ホットメルト型		(比較)		
	ゴム・レジン	特記すべき事項	エマルジョン型	溶剤型	
			アクリル	ゴム・レジン	アクリル
不揮発分	100%	溶媒を使用しない、物流費低減	40~60%	20~60%	30~55%
大気放出	なし	有機溶剤の大気放出なし、CO ₂ 排出が少ない	なし	規制	規制
廃水処理	優		可	優	優
有害物質放出	良	有機溶剤を使用しない、残存モノマー量低減	可	可	可
消費エネルギー	小	乾燥熱源不要、高速塗工	大	大	大
火気危険性	小	非危険物、乾燥炉不要	小	大	大
設備面積	小	乾燥炉、溶剤処理設備不要	大	大	大
主要投資	あり	新規の場合は設備投資が必要	一部あり	なし	なし
生産性	大	高速塗工	中	小	小
接着性	優		優	優	優
基材との接着性	優	耐熱性のない基材へは直接塗工不可	良	優	優
耐湿・耐水性	優		可	優	優
耐熱性	可		良	良	良~優
凝集力	優		良~優	良~優	良~優
耐溶剤性	可		良~優	可	可~良
経時安定性	良		優	良	優
耐候性	可		優	可	優

ホットメルト粘着剤の耐熱性を改善する試みとして数多くなされているのが架橋構造の導入である。古くから検討されているの技術の1つが、SISの電子線硬化の試みである。当初は、SIS系粘着剤に多官能基を有するモノマーを配合し、塗工後に放射線を照射することが検討されていたが、SISは放射線に対する感度が乏しいため成功しなかった。そこで世界で初めてSISの工業化に成功したShell Chemicalから、ポリマーの分岐構造を増やすことにより放射線への感応性を高めたグレードが発表され、粘着製品への応用が試みられた^{28,29}。しかしながら、この開発品は現在市場に流通しておらず、試みとしては失敗に終わっている。その後、Shell Chemicalから分離したKraton Polymersからも放射線架橋への感応性を高めたグレードとして、ゴム相に多量のビニル基を導入したタイプが開発されている³⁰。Fig.1-9に模式図を示す。

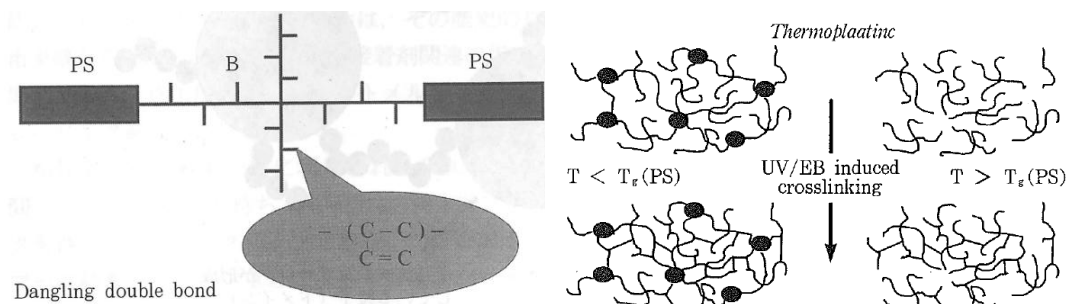


Fig.1-9 Schematic diagram of hot-melt PSAs introducing crosslinked structure.

また、SIS を酸変性させることによって金属キレートによる架橋を可能にしたグレードも開発されている³⁰⁾。近年においても、架橋構造の導入の検討は行われており、アクリルモノマーを添加し UV 重合することにより semi-IPN 構造を形成し耐熱性を向上するような研究も行われている³¹⁾。しかしながら、これらの技術は粘着製品開発においては広がりを見せおらず、ホットメルト粘着剤の用途を広げるには至っていない。架橋作業を行うにあたって、ホットメルトの持つ優位性（高生産性）を犠牲にせざるを得ないことや、SIS 自身の持つ、柔軟性に欠けるためタック、初期接着性が発現できないこと、材料の耐候性、耐熱性が悪いことも要因として考えられる。

耐熱性の良いホットメルト粘着剤を実現するためのもう一つの大きな流れはアクリル系粘着剤のホットメルト化である。上述のように、アクリル粘着剤は機能性粘着剤の主流となっており、多種モノマーとの共重合による官能基の導入も容易であるため設計の自由度が高い。通常のアクリル粘着剤をベースに外部エネルギー（EB、UV 等）により反応可能な官能基を担持させたタイプが種々検討されている^{32),33)}。Fig.1-10 に製造工程概略図を、Fig.1-11 にポリマー構造の概略図を、Fig.1-12 に特性の一例を示す。

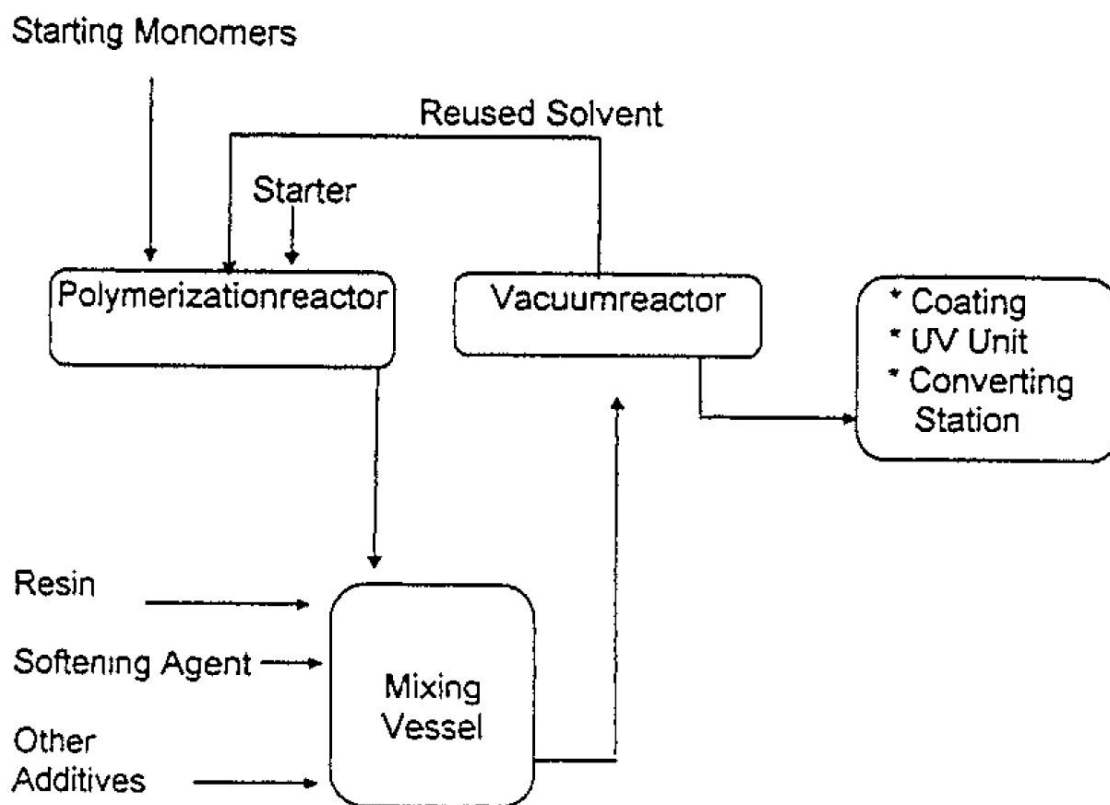


Fig.1-10 Manufacturing concept for production of adhesive articles based on Solvent-free UV crosslinked polyacrylates.

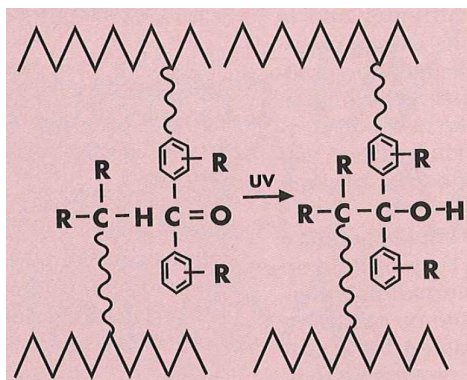


Fig.1-11 Typical structure of UV crosslinkable polyacrylates.

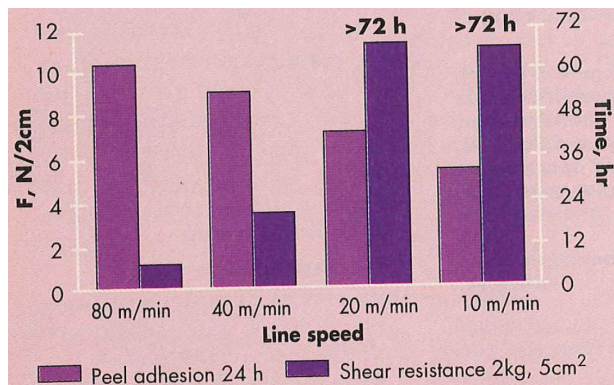


Fig.1-12 An example of the UV crosslinked effect.

反応する官能基を変化させたものやモノマー組成を変えたものが種々検討されているが、これらのシステムは基本的に溶剤系のアクリル系粘着剤をベースとしたものであるため、重合時に溶剤を使用し、それを除去してからホットメルト塗工を行うという不完全な脱溶剤であるとともに、十分な架橋を行うためには多量の線量が必要となるため、ホットメルトの利点である高い生産性（高速塗工）を犠牲にすることになる。さらに、光架橋のみで十分な凝集力を得るためにはアクリルポリマーの分子量は高くないければならず、その結果、加工時の粘度が高く、SIS系のホットメルト設備では対応できない場合が多い。また、加工前原料が未架橋のアクリルポリマーであるため、粘性が高く、べたべたで非常に取り扱いが悪いものとなっている。

近年、精密重合技術の発展と共に、リビング重合によるアクリルブロックポリマーが開発され、それらの材料によるホットメルト粘着剤も検討されている^{34)~36)}。Fig.1-13に有浦³⁶⁾によるSISとアクリルブロックポリマーとの比較を示す。

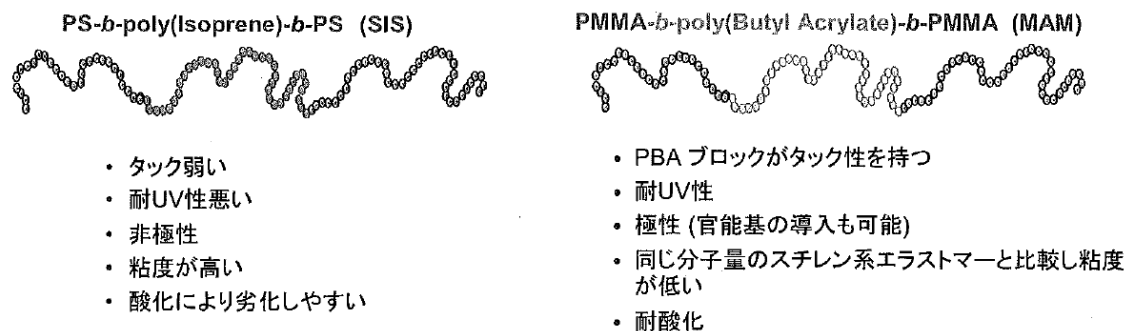


Fig.1-13 Comparison of SIS and acryl block copolymer as material for PSAs .

SISをアクリルブロック共重合体に変える事により、耐候性、耐酸化性が向上し、粘着付与剤樹脂の減量の可能性も示唆されているが、機構がSISと同じ凝集力を発揮するドメインの熱溶解に寄っているため、耐熱性、耐溶剤性の抜本的な解決にはなっていない。

上記のような現状、開発の流れを振り返ると、ホットメルト粘着剤において、耐熱性、耐溶剤性を改善するためには、従来とはまったく異なるアプローチが必要なのではないかと思われる。そこで、第3章からの章において、加熱時の加工性発現（流動化）に対して凝集力ドメインの加熱による融解という物理的変化ではなく、化学的な結合の解離を利用することを提案し検証を行っている。

Fig.1-14 に新しく提案する熱加工の機構の模式図を示す。

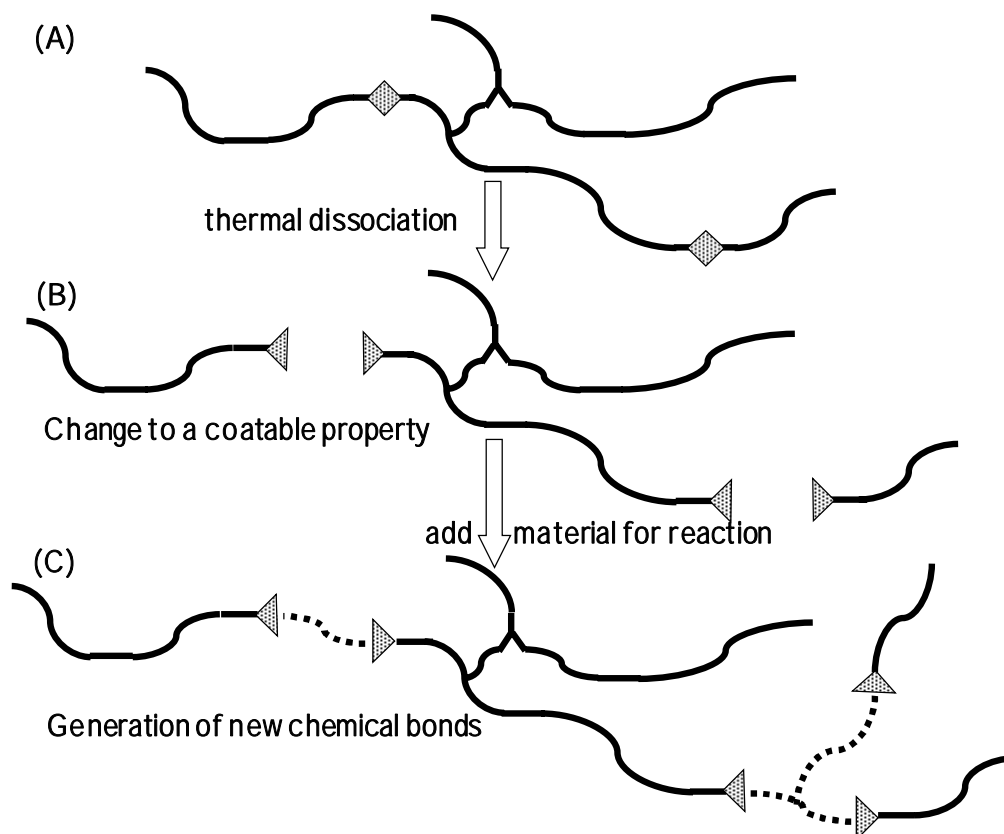


Fig.1-14 Schematic diagram of new thermal processing .

今回提案する新機構は、固体状の材料を加熱することにより、化学的に一部結合が解離し、その結果材料が低分子量化し加工性（流動性）を発現する。その後、解離した部分と反応する官能基を有する化合物を添加し、反応させることにより高分子量化し、最終的に粘着剤として使用可能なポリマー材料を作成するという機構になっている。熱で解離し、その後再度化学結合を生成するというシステムなので、近年研究の盛んな動的共有結合（共有結合でありながら可逆的な解離-付加を実現できる結合）も使用できる可能性があるが、以下の理由により、可逆的な解離-付加よりも他の結合に変化させた方が良く考えられる。1つは、本研究の主たる目的は既存のホットメルト粘着剤の耐熱性の向上であるため、加工時には適切な温度で結合が解離する必要があるが、最終的に出来たポリマーの結合は容

易に熱分解しない方が望ましいこと。もう一つは、本手法により生み出される材料は粘着剤であるが、序章で述べたように粘着剤は常温（使用温度）で被着体に濡れてゆく流動性と剥離に抵抗する弾性体としての性質を併せ持っている。加工前の原材料が既に高い粘着性を有している場合、ベタベタして計量、輸送、保管等の取り扱いが非常に困難である。加工前の原材料が非粘着性の固体で加工後に粘着性を発現できるようにすることが好ましい。つまり、加工前後で物性が変わることが好ましい。そして、加工時に物性を変化させる場合に、配合物を変えることによって、1つの加工前の原材料から種々の特性を持った多数の異なる粘着剤を作成することが可能であると、工業用材料として魅力的なものとなることが主な理由である。実際に、現在ホットメルト粘着剤の主要原料となっている SIS は単独では粘着性を示さず、ペレット状であることが、従来のゴムペールと比較して取り扱いやすいと評価されているし、逆に、UV 硬化型アクリルホットメルト粘着剤は、原料が未架橋、高タックポリマーで取り扱いにくいものになっている。

今回提案する新しい機構において解離部位は、①熱で解離して官能基を発生すること、②発生した官能基が反応して新しい結合を生成すること、の条件があれば何でも使用可能と考えられるが、本研究ではイソシアネート 2 量体に着目し、この構造が今回提案する新しい熱加工型粘着剤の熱解離部位として使用可能かどうかの判断を行っている。Fig.1-15 にイソシアネート 2 量体の構造と反応を示す。

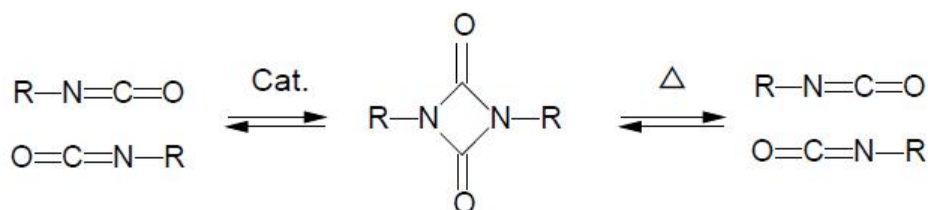


Fig.1-15 The structure and the reaction of an isocyanate dimer.

イソシアネート 2 量体はアルキルホスフィン、アリルアルキルホスフィン、ピリジン、あるいはトリメチルアミンのような触媒存在下でイソシアネートが反応してできる 4 員環構造（ウレトジオンと呼ばれる）で、加熱するとイソシアネート基を再生することが知られており、2,4-トルエンジイソシアネートダイマーは 150°C で解離するという報告がなされている³⁷⁾。アルコールやアミンの共存下ではより低い温度でアロファネート、ビウレット構造を形成するという報告もなされている^{38),39)}。

一般的な熱加工型粘着剤である SIS を用いたホットメルト粘着剤は 150~200°C で加工されているため、イソシアネート 2 量体の熱解離温度と良い一致を示す。また、イソシアネート基は水酸基のような活性水素を有する化合物と容易に反応するため、ジイソシアネートの 2 量体を用いるとポリマー中へウレトジオン環を導入することも容易である。合成の

容易性、材料への導入の容易性、熱解離条件が既存のホットメルト粘着剤の加工温度と同等という特徴から熱解離部位としてイソシアネート2量体に着目している。

イソシアネート2量体の工業的利用の現状については次の通りである。ウレトジオンは1950年代からポリウレタン化学工業において添加剤として使用されてきた。代表的な例としては、ミラブルゴムの硬化剤⁴⁰⁾、水性接着剤の硬化剤（マイクロカプセル化による活性点保護）⁴¹⁾、粉体塗料の硬化剤⁴²⁾等が上げられる。加熱してイソシアネートを再生することからブロックイソシアネートの1種として、硬化剤に使用されるケースが多い。Fig.1-16にマイクロカプセル化の模式図を示す。カプセル化することにより粒子内の活性基を安定に保存することが可能となり、ウレタン塗料・接着剤の1液化システムが可能となる。

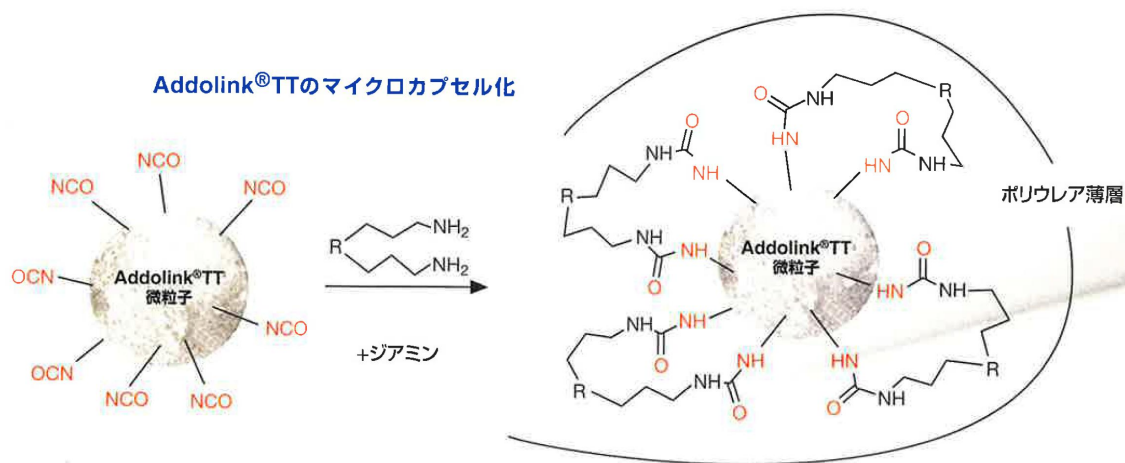
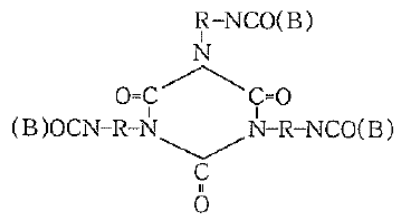


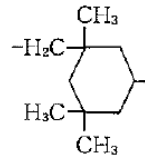
Fig.1-16 The diagram of Microencapsulation. (Addolink® TT=TDI dimer)

特に近年においては、粉体塗料の硬化剤としての材料開発が盛んになっている。粉体塗料は、無溶剤からくる無公害性、無災害性、回収再利用からくる高効率、1コートでの高膜厚等のメリットが評価され、特に欧米を中心に高い伸びを示している。粉体塗料は主剤に水酸基含有ポリエステル樹脂、硬化剤にブロックイソシアネートを用いるのが一般的である。粉体塗料製造の際、押出し機を使用するため約100°C程度に加熱する工程があり、このとき水酸基とイソシアネート基の反応を防ぐためには活性なイソシアネート基をマスクする必要がある。しかしながら、ブロックイソシアネートは加熱硬化の際にブロック剤が解離し揮散するため真の無公害塗料になっていない。Fig.1-17に一般的な粉体塗料の硬化反応の模式図を示す⁴³⁾。

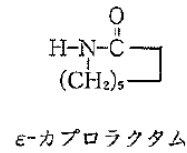
硬化剤



R :



B :



硬化システム

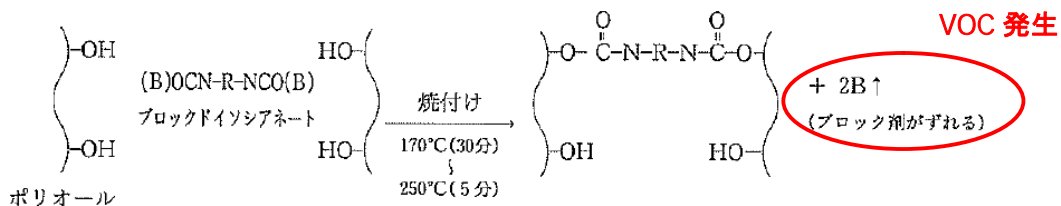


図3 現在の硬化剤と硬化システム

Fig.1-17 A typical hardening system of powder coatings.

VOC 規制の強化を受けてブロック剤フリーの硬化剤が望まれており、イソシアネート 2 量体（ウレトジオン）の応用が検討されている⁴⁴⁾。粉体塗料の分野においては、熔融時の粘度、加熱硬化時の時間短縮、低温度化が課題となっており、種々の構造あるいは触媒が開発されている⁴⁵⁾⁻⁴⁷⁾。

これらの研究の結果、ウレトジオンの反応に関する知見やウレトジオン骨格を有する工業材料の開発が行われてきており、ウレトジオンを利用したポリマー材料の開発が容易になってきている背景がある。今回検討する熱加工型粘着剤への応用については、結合が解離することによる流動性の発現を利用しているため、その観点において今まで応用された例はなく、熱加工型粘着剤の開発のみならず、ウレトジオンの新しい使い方を提案する内容にもなっている。

本研究により検討する粘着剤はウレタン粘着剤に分類され、市場で主流を占める領域ではない。ポリウレタンはウレタン結合の凝集力が強いいため、粘着力を高くすることが困難であり、一般的には微粘着の領域で使用されている。ウレタン粘着剤の架橋と特性、物性に関しては中村ら⁴⁸⁾の報告がある。また、重森ら⁴⁹⁾は架橋構造と表面エネルギーを検討することにより粘着力を向上させる試みを報告している。敷波ら⁵⁰⁾により医療用粘着剤に応用する試みも報告されている。しかしながら、これらの報告はポリオールとしてプロピレングリコール系のポリオールを使用した溶剤系であり、無溶剤ホットメルト型の粘着剤に関する報告はなされていない。また、ポリエーテルは熱分解温度が低いので熱加工型の素材には不向きであり、熱加工型のウレタン粘着剤を創り出すためには従来の知見のない新しい材料を検討して行く必要がある。

本論文は、脱溶剤型粘着剤の特性改善を目的に、新規材料の創出にかかる以下の研究内容について記載されている。

第1章では、粘着剤の総論と本研究の求められる背景、さらに既存の脱溶剤型粘着剤の研究内容及びその課題について記載し、本研究の内容の設定に至る過程について記載した。

第2章では、水系粘着剤の耐水性の改善を目的にポリビニルアルコールとアクリル酸エステルポリマーの複合材料の創製を行った。その結果、特殊なアクリルモノマーを使用することにより、粘着剤として機能することが可能なポリビニルアルコールとアクリルポリマーとの複合材料を作成することに成功し、得られた粘着剤が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を明らかにした。

第3章では、ホットメルトに変わる新しい機構による熱加工を実現するために、化学結合の解離に基づくシステムとしてイソシアネート2量体の加熱解離およびそれに続く解離基の反応による結合生成という手法が適応可能かの基礎データを取得し可能性を見出した。

第4章では、第2章で得られた結果の粘着剤への応用を試み、イソシアネート2量体の加熱解離に基く、熱加工型粘着剤の実現の可能性を確認した。

第5章では、第3章で得られた結果を元に、工程的な検討を行い、工業的に粘着テープが製造できる可能性を確認した。

第6章は各章の総括とした。

参考文献

- 1)粘着テープ・粘着シート用語 “ JIS-Z-0109”
- 2)日本粘着テープ工業会編 接着と粘着 “ 粘着ハンドブック第3版” 2-3(2005)
- 3) C.A.Dahlquist , Tack *Adhesion :Fundamental and Practice* 143-151(1966)
- 4)福沢敬司 粘着総論 日本接着協会誌 **19**,9,374-381 (1983)
- 5)日本粘着テープ工業会編 粘着テープの歴史 “ 粘着ハンドブック第3版” 272-282(2005)
- 6) D.McIntyre, E.Campos-Lopez *Macromolecules* **3**,3,322-327 (1970)
- 7)Frank C.Jgisch , Jean M.Tancrede , Styrenic Block copolymers *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology 3rd ed : Satas & Associates, Warwick, Rhode Island* 346-398(1999)
- 8)吉田亨義 各国の粘着製品市場とその動向 “ 粘着製品の開発と環境対応” シーエムシー出版 196-223(2004)
- 9)日本粘着テープ工業会編 アクリル系粘着剤 “ 粘着ハンドブック第3版” 26-41(2005)
- 10)一角康彦、東郷正道、大久保政芳、松本恒隆 高分子エマルジョン皮膜中における乳化剤の偏在挙動 日本接着学会誌 **17**,7,264-269(1981)
- 11)大久保政芳、一角康彦、東郷正道、松本恒隆 高分子エマルジョン皮膜のはく離性に及ぼす乳化剤の影響 日本接着学会誌 **17**,5,185-191(1981)
- 12)大山康彦 アクリル系エマルジョン粘着剤 “ 環境問題と接着・粘着技術” サイエンスフォーラム 134-143(1993)
- 13)池田裕治、高島清洲 アクリルエマルジョン型粘着剤 日本接着学会誌 **35**,10,440-446 (1999)
- 14)Uniqema “*Technical infomation of Non-migratory surfactants*” (2001)
- 15)室井宗一 “*高分子ラテックスの化学*” 高分子刊行会 (1970)
- 16)松本恒隆 ラテックスの物理と化学 日本ゴム協会誌 **45**,12,1046-1055(1972)
- 17)本橋健司ポリ酢酸ビニルエマルジョン接着剤の皮膜構造と木材に対する接着性能 日本建築学会大会学術講演梗概集 **56**,335(1981)
- 18)岡村誠三、山下隆男 ポリビニルアルコール共存下の酢酸ビニルの乳化重合 高分子化学 **15**,165-170(1958)
- 19)岡村誠三、本山卓彦、山下隆男 ポリ酢酸ビニル部分ケン化物を保護コロイドとする酢酸ビニルの乳化重合 高分子化学 **15**,170-174(1958)
- 20)本山卓彦、岡村誠三 ポリビニルアルコール共存下の酢酸ビニルの溶液重合 高分子化学 **15**,359-363(1958)
- 21)結城健、佐藤寿昭、岡谷卓司 乳化重合における保護コロイド能の向上に及ぼすポリビニルアルコールの変性効果 高分子論文集 **53**,11,761-763(1996)
- 22)ken Yuki ,Toshiaki Stao , Hitoshi Murayama , Junnosuke Yamauchi , Takuji Okaya The Role of Polyvinyl Alcohol in Emulsion Polymerization *Polymer International*

- 30,513-517(1999)
- 23)ken Yuki ,Masato Nakamae , Toshiaki Stao , Hitoshi Murayama , Takuji Okaya
Physical properties of acrylic copolymer emulsions using poly(vinyl alcohol) as a
protective colloid in comparison with those using surfactants *Polymer International*
49,1629-1635(2000)
- 24) (株) クラレ *MP-ポリマー技術資料*
- 25)地畑健吉 ホットメルト粘着剤の最近の話題 コンバーテック **33**,3,34-39(2005)
- 26)松浦浩 粘着剤に適する TRP 類の開発を望む *日本ゴム協会誌* **84**,3,100-104(2011)
- 27)石黒稔 ホットメルト粘着剤 *接着の技術* **15**,2,18-21(1995)
- 28)佐久間暢、鈴木一雄 放射線架橋によるホットメルト型粘着剤用の熱可塑性ゴム(上) *接着* **29**,6,272-278(1985)
- 29)佐久間暢、鈴木一雄 放射線架橋によるホットメルト型粘着剤用の熱可塑性ゴム(下) *接着* **29**,7,309-314(1985)
- 30)石井智憲 SBC 系粘接着剤の耐熱性改良技術 *接着の技術* **21**,4,20-25(2002)
- 31)Young-Jun Park , Dong-Hyuk Lim, Hyun-Joong Kim , Hyo-Sook Joo , Hyun-Sung Do
Curing Behavior and Adhesion Performance of UV-Curable Styrene-Isoprene-Styrene
Based Pressure-Sensitive Adhesives *J. Adhes. Sci. Technol.* **22**,1401-1423(2008)
- 32) G.Auchter , J.Barwich , G.Rehmer , H.Jager Developing UV-Crosslinkable Acrylic
Hot Melt PSAs *Adhesive Age* **37**,7,20-25(1994)
- 33)Z.Czech , R.Milker *J.Appl.Polym.Sci.* **87**,182-191(2003)
- 34)笥 鷹麿, 川口 佳秀, 安田 源希 土類錯体を用いたアクリルポリマーの重合と粘着剤への応用 *接着* **46**,12,548-553(2002)
- 35)Shinya Oshita , Ken Tomono Acrylic Block Copolymer For Adhesive Application *日粘工技報* **189**,30-40(2013)
- 36)有浦英美 粘接着用材料としてのアクリルブロックコポリマー *日本接着学会誌* **49**,9,336-342(2013)
- 37)R.G. Arnold , J.A. Nelson , J.J.Verbanck RECENT ADVANCES IN ISOCYANATE
CHEMISTRY *Chem.Rev* **57**,47-76(1957)
- 38)P.Singh , J.L.Boivin STUDIES ON THE STABILITY OF THE DIMER OF
2,4-TOLYLENE DIISOCYANATE *Can. J. Chem.* **40**,935-940(1962)
- 39)E.Querat , L.Tighzert , J.P.Pascault , K.DuZek Blocked isocyanate Reaction and
thermal behaviour of the toluene 2,4-diisocyanate dimer *Angew. Makromol. Chem.*
242,1-36(1996)
- 40)岩田敬司 最近のポリウレタンエラストマーについて *日本ゴム協会誌* **48**,2,73-90(1975)
- 41)Rhein Chemie "addlinkTT® product catalog"

- 42) 森田寛、H.U.Meier-Westhes ブロック剤フリー・ポリウレタン粉体塗料用 ポリウレトジオン型硬化剤 *色材* **71**,10,637-645(1998)
- 43) 杉本権司 ポリウレタン粉体塗料用 HDI 系硬化剤の特性(第 1 報) *コーティング時報* **204**,1-6(1996)
- 44) 岩崎忠晴、Wolfgang Henning、森田寛、H.U.Meier-Westhes ポリウレタン粉体塗料用の新しい架橋剤 *色材* **69**,7,455-462(1996)
- 45) M.G.Smolka , D.Lehmann , F.Lehmann Catalysis in uretdione powder coatings enables innovative processing lines *Polymer preprints* **44**,1,58-59(2003)
- 46) F.Schmitt , A.Wenning , J.V.Weiss Dimeric isocyanates in polyurethane powder coatings *Progress in Organic Coatings* **34**,227-235(1998)
- 47) 浜津高夫 ポリウレタン粉体塗料用 HDI 系硬化剤の特性(第 2 報) *コーティング時報* **213**,9-16(1999)
- 48) Y.Nakamura , S.Nakano , K.Ito , K.Imamura , S.Fujii , M.Sasaki , Y.Urahama Adhesion properties of polyurethane pressure-sensitive adhesive *J. Adhesion Sci. Technol.* **27**,263-277(2013)
- 49) 重森一範, 越智光一 中粘着力と再剥離性を両立するウレタン粘着剤の調整と物性 *日本接着学会誌* **38**,10,364-370(2002)
- 50) 敷波保夫, 森田里子, 蔦薫, 谷口雅彦 医療用セグメント化ポリウレタン系粘着剤の合成 *高分子論文集* **49**,1,19-27(1992)

第2章 ポリビニルアルコールを保護コロイドとして用いたアクリルエマルジョン粘着剤

【要旨】

ポリビニルアルコール (PVA) を保護コロイドとして用いて乳化重合によりアクリルエマルジョン粘着剤を作成した。乳化重合を安定的に行うためには、一定量以上の PVA 量を必要とした。PVA を保護コロイドとして、粘着剤として汎用な 2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸からなるポリマーを乳化重合した場合、得られたアクリルエマルジョンから形成される被膜はほとんど粘着性を示さないが、特定の親水性モノマーを共重合させると粘着力、タックが向上することが確認された。得られた粘着剤は汎用のアクリルエマルジョン粘着剤と比較して、結露面など濡れた被着体への粘着性に優れること、皮膜の耐溶剤性が界面活性剤を使用したものよりも良好であることが示された。

2-1. 緒言

序論に述べたように、アクリルエマルジョン粘着剤は界面活性剤を必須成分として含むため溶剤系粘着剤と比較して耐水性等の特性が劣ることが知られており種々の改善検討が行われてきた^{1)~5)}。本研究では、界面活性剤に変わる材料として保護コロイドに PVA を使用することを試みている。

一般的にアクリルポリマーは、保護コロイドに PVA を使用して安定的に重合を行うことはできないことが知られているが、連鎖移動基を有する変性 PVA を用いるとアクリルポリマーを安定的に重合できるという報告があり^{6)~8)}、本研究ではその知見を元に研究をスタートしている。アクリル系粘着剤を PVA を保護コロイドとして作成したという報告例は無いが、PVA を保護コロイドとして使用することにより、皮膜強度が増加するため、凝集力の向上が期待され、その吸水挙動から、湿潤時も凝集力が良好であり、結露面への粘着性が良好であることも期待できる。また、PVA 自身の持つ特徴として耐溶剤性が高いことも期待される。結露面への粘着性は、食品包装分野や建設業界において要求される品質であるが、エマルジョン系では一般的に達成し難い特性であり、反応性界面活性剤を用いた場合においても改善が困難な特性である。また、耐溶剤性についても架橋構造の導入によりある程度改善できる技術が構築されているが、エマルジョン系では構造不均一のため要求レベルの架橋効果が出ない場合や、架橋により粘着力、タックが低下するため望みの粘着特性が得られない場合もあるので、これらの特性が改善されれば今までにない有用な技術が構築されたものと考えられる。

本章では、保護コロイドとして、PVA を用いてアクリルエマルジョン粘着剤を作成し、重合安定性について確認を行うと共に、粘着剤としての機能性の確認及び粘着剤として機能する皮膜の開発を行った。その後、組成と粘着性との関連性及び動的粘弾性の測定結果を基に皮膜の構造を考察した。

2-2. 実験

2-2-1. 原材料

実験に使用した PVA を Table 2-1、Fig.2-1 に示す。S H基を導入し重合時のグラフト化効率を高めた M-205、アルキル基を導入し、水の表面張力を下げる能力を向上させた MP-203、カルボシキル基を導入した KL-506 (いずれもクラレ社製) を用いた。いずれも市販品であり、精製をせずにそのまま使用した。

アクリルモノマーとしては 2-エチルヘキシルアクリレート (2-EHA)、n-ブチルアクリレート (n-BA)、アクリル酸 (AA) 及び、変性用として、ポリエチレングリコールメタクリレート (商品名: ライトエステル HO-8EO、共栄社化学製) を使用した。いずれも工業用グレード (重合禁止剤 MEHQ 含有品) を精製せずにそのまま用いた。

重合開始剤には水溶性アゾ系開始剤である 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride (和光純薬)、もしくは過硫酸アンモニウムを用い、重合溶媒としてはイオン交換水 (電気伝導度 $10 \mu\text{S/cm}$ 以下) のものを用いた。

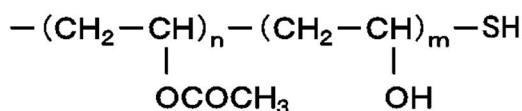
Table 2-1 Properties of Ployvinylalcohols(PVA)

Product name	DH	DP	Remarks
M-205	86.5-89.5	500	Thiol end group
MP-203	87-89	300	Alkyl end group
KL-506	74-80	600	carbonyl group is included

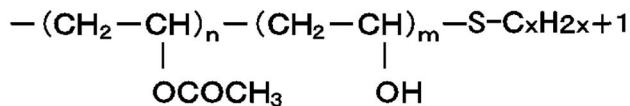
※ : Commercial product of KURARAY CO., LTD.

DH: Degree of hydrolysis (mol%)

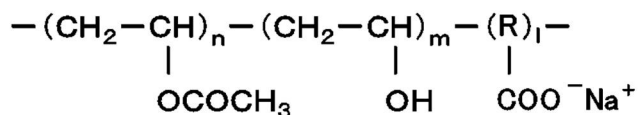
DP: Degree of polymerization.



M-205 Thiol group



MP-203 Alkyl group



KL-506 Carboxyl group

Fig.2-1 Structure of Polyvinylalcohols (PVA) used in this study.

2-2-2. 重合

重合は、モノマー滴下法、あるいはプレエマルジョン法にて行った。処方 Table 2-2 に示す。攪拌機、滴下ロート、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えた反応容器にイオン交換水、ポリビニルアルコールを所定量加え 65℃に昇温、窒素ガス導入下、攪拌して溶解させた。一方、アクリルモノマーを混合した液（あるいはアクリルモノマーをポリビニルアルコールのイオン交換水溶液に加えて攪拌乳化した液）、および開始剤をイオン交換水に溶解した液を作製し、モノマー混合液の一部を反応容器に仕込み、開始剤溶液の全量を反応容器内に加え、所定時間反応させた。その後、モノマー混合液の残量を 2.5 時間かけて連続的に容器内に滴下し、滴下終了後、必要に応じて開始剤を追添加し、さらに 2 時間反応させてエマルジョン型アクリル粘着剤液を作製した。

Table 2-2 Emulsion polymerization recipes (parts by wt)

Recipe	Water	PVA	monomer	Temperature (°C)
(A) Monomer feed	175	5-10	100	65
(B) Pre-emulsion process 1	87.5	5	10	65
process 2	87.5	5	90	

Initiator : 2,2'-Azobis(2-methylpropanamide) dihydrochloride or Ammonium persulfate

2-2-3. 粘着シート作成

支持体としての基材に和紙を用い、アプリケーションにて乾燥後の塗布厚が 30 μm になるように塗布し、105℃の乾燥機中で 2 分間乾燥したものを粘着テープ試料とした。

2-2-4. 測定

溶液粘度は B 型粘度計を用い、30℃、10rpm にて測定を行った。平均粒子径は、堀場製作所社製レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置 LA-910 を用いて測定を行った。

動的粘弾性は Anton Paar 社製 MCR-301 を用い、20mmΦの平行プレートを使用し、ひずみは振り角 0.05%、周波数 1Hz とし、-80~200℃までの温度分散測定を行った。

GPC は島津製作所社製の GPC システム (LC-20AD、SIL-20A、CTO-20A、RID-10A) を用い、カラムは東ソー製 TSKgel GMHXL を 2 本連結して使用、溶離液は THF 1ml/min. とした。試料は展開溶媒である THF に完溶しなかったため、溶出された成分 (ゾル分) で測定を行った。

含水率は、ケット科学研究所社製紙水分計 K-100 を用い、クラフトモードでプローブを粘着剤面に押し当てた時の値を記録した。

粘着特性は JIS Z0237 : 2000 (粘着テープ・粘着シート試験方法) の粘着力試験方法に準じて行った。結露面粘着力は被着体であるガラスパネルを 5℃雰囲気下で 3 時間以上調温した後、標準状態の試験室に約 30 秒暴露し表面に結露させた後、直ちに試料を

2kg のゴムローラで圧着し、直ちに常態粘着力と同様に 180 度粘着力を測定した。

重量膨潤度は、厚み約 1.5~2mm の乾燥皮膜サンプルを 10mmΦ に打ち抜き、トルエン、酢酸エチル、エタノール中にそれぞれ浸漬し、所定時間後に溶媒から試料を取り出し、軽く溶剤をふき取った後、重量を測定し、重量膨潤度を次式より算出した。なお、膨潤が進み形態の保持が困難となった試料については、試料に付着した溶剤を払い落とす程度として測定を行った。

$$\text{重量膨潤度 (g/g)} = \text{所定時間後の試料重量 (g)} / \text{浸漬前の試料重量 (g)}$$

2-3. 結果と考察

2-3-1. 重合

重合実験結果を Table 2-3 に示す。

Table 2-3 Emulsion polymerization of acrylic monomers in the presence of modified PVA.

Polymer number	recipe	PVA	parts (wt)	monomer				Stability ^{*1}	Particle diameter ^{*2} [μm]	Viscosity [mPa·s]
				2-EHA	n-BA	HO-8EO	AA			
1	(A)	M-205	10	99			1	○	0.26	3190
2	(A)	M-205	9	99			1	○	0.27	2580
3	(A)	M-205	8	99			1	○	0.29	1870
4	(A)	M-205	7	99			1	○	0.30	1480
5	(A)	M-205	5	99			1	×	—	—
6	(A)	MP-203	10	99			1	○△	6.05	3570
7	(A)	M-205	7	94		5	1	△	0.39	200
8	(A)	M-205	7	89		10	1	△	0.32	300
9	(B)	M-205	10	94		5	1	△	0.33、9.16	500
10	(B)	M-205	10	89		10	1	△	0.39、8.82	400
11	(B)	MP-203	10	94		5	1	○	0.14、8.52	2790
12	(B)	MP-203	10	89		10	1	○	0.087	6920
13	(B)	MP-203	10	84		15	1	○	0.13	4380
14	(A)	MP-203	5		84	15	1	○	0.086	14120
15	(A)	MP-203	5	45	44	10	1	○△	0.085	10820
16	(A)	KL-506	5	17	64	15	4	○△	8.51	29600
17	(B)	SDS ^{*3}	1.5	99			1	○	0.10	2670

*1 : Stability is evaluated by amount of coagulant Good ○ > △ > × Poor

*2 : Two average particle diameter indicates a bimodal

*3 : SDS : sodium dodecyl sulfate

汎用粘着剤としてよく用いられる 2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸を重合した (Polymer No.1~6)。ポリマー粒子へのグラフト化率を高めるために SH 基を導入した PVA (M-205) を保護コロイドとした場合、モノマーに対して 7 部以上の PVA を使用すると、重合安定性の良好なアクリルエマルジョンを得ることが出来た。この時 PVA 使用量が多いほど粒子径が小さくなる傾向が認められた。アルキル基を導入し、水の表面張力を低下する能力を向上させた PVA (MP-203 : Polymer No.6) でも、比較的凝集物の少ないアクリルエマルジョンを得ることは可能であった。しかしながら、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置による平均粒子径の値が数 μm と大きな値となった。反応中の反応液の色相からは、通常の乳化重合と同様のサイズの粒子径が形成されてい

ると判断できるので、複数の粒子が凝集して見かけ上大きな粒子を形成することにより測定値が大きくなっている可能性が示唆される。

次に粘着特性改善を意図して PVA 層の柔軟化を目的にポリエチレングリコール鎖を持つメタクリレートモノマー（ライトエステル HO-8EO）の共重合を試みた（Polymer No.7～16）。ライトエステル HO-8EO 未添加で良好に重合可能であった SH 基を導入した M-205 を使用し、同一条件で重合を行ったところ、重合は可能であり、同程度の粒子径を持ったエマルジョンが出来たが、重合中に凝集物が発生した（Polymer No.7～10）。反応状態があまり良くないサンプルの一部で、サブミクロンオーダーの粒子と数 μm の 2 峰性を示す場合もあり、反応初期には通常の乳化重合同様の粒子が発生するが、反応が進むにつれて、複数の粒子が凝集して見かけ上大きな粒子となっていることが推定される。一方、反応点は持たないが、水の表面張力を下げる能力が高い MP-203 を用いた場合、この系では凝集物発生が無く、良好に重合を行うことが可能であった。一般に、保護コロイドを用いて乳化重合を行った場合には、粒子径が比較的大きいエマルジョンが得られることが知られているが、MP-203 を使用した場合には、 $0.1\mu\text{m}$ 程度の非常に粒子径の小さいエマルジョンを得ることが可能であった。この結果は、アルキル基を導入した PVA を使用した場合に粒子径が小さい酢酸ビニルエマルジョンが得られたとするメーカーの報告¹⁵⁾に一致し、酢酸ビニルのみでなくアクリル酸エステルの場合にも同様な傾向があることが実験的に確認されたものである。可視光の波長は $350\sim 750\text{nm}$ であることから、粒子径の小さいエマルジョンを得ることが可能ということは、エマルジョンから形成される皮膜で問題となりやすい耐水白化を防止するのに有効である。

また、アクリル酸アルキルエステルの場合、PVA を保護コロイドとして使用し安定なアクリルエマルジョンを得るためには、上述のように SH 基を導入した PVA（M-205）を 7 部以上使用する必要があったが、HO-8EO と共重合させた場合には、5 部でも重合安定性の良好なエマルジョンを得ることが可能であった（Polymer No.14～16）。また、前述したように、通常の PVA ではアクリル酸アルキルエステルを良好に重合できないが HO-8EO を共重合させた場合では、アクリル重合用に特別な変性を行っていない PVA（KL-506）を用いてもエマルジョン重合が可能であった（Polymer No.16）。これは、HO-8EO のポリエチレングリコール部分がポリマー粒子の分散安定性に寄与するためであると考えられる。

2-3-2. 粘着特性

2-3-2-1. アクリル粘着剤として汎用組成の場合

アクリル系粘着剤として使用されるモノマーは、タック発現のために、主モノマーとしてそのホモポリマーの T_g が -20°C 以下のものが使用され、接着性や凝集性改善のために高 T_g のモノマーが共重合される。主モノマーとなり得るモノマーとしては、C2～C9 のアルキルアクリレートあるいは C10～C12 のアルキルメタクリレートがあるが、

原料供給事情から、n-ブチルアクリレート (n-BA)、2-エチルヘキシルアクリレート (2-EHA) を主モノマーとするものが市場で大多数を占めている。一般的に 2-EHA 系はタックが高く、n-BA 系は粘着力が高い粘着剤が得られる。

PVA を保護コロイドとして、アクリル系粘着剤として汎用の組成である 2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸の重合を行ったアクリルエマルジョン粘着剤の粘着特性を Table 2-4 に示す。

Table 2-4 Pressure-sensitive adhesive properties of various polymers(2EHA/AA=99/1).

Polymer number	PVA	parts (wt)	NOMP	Peel adhesion to SUS [N/18mm]	Ball tack [No.]	Holding power [mm/12×20mm ² , 0.5kg, 1hr]
1-1	M-205	10	0	0.17汚	<5	Fall immediately(IF)
1-2	M-205	10	0.1	0.14汚	6	Fall immediately(IF)
1-3	M-205	10	1	0.10汚	<5	Fall immediately(IF)
4	M-205	7	1	0.62汚	8	Fall immediately(IF)
6	MP-203	10	0	0.35	<5	Fall immediately(IF)
17	SDS	1.5	0	2.25	14	0.2

※ : NOMP: n-octyl-3-mercaptopropionate (chain transfer agent)
 汚 : There is a residue of the test plate after the test (not cohesive failure)
 IF : Interfacial failure

比較として汎用の界面活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム : SDS) を用いて得られたアクリルエマルジョンの特性を併記した。SDS を界面活性剤に使い、汎用粘着剤としてよく用いられる 2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸からなるアクリルエマルジョン粘着剤では、粘着力 2.25[N/18mm]、ボールタック No.14、保持力 0.2[mm/12×20mm²,0.5kg,1hr]の粘着特性を示した (Polymer No.17)。しかしながら、PVA 10部を保護コロイドとして重合を行ったアクリルエマルジョン粘着剤では、同一のポリマー組成であるにも関わらず、粘着力は 0.35[N/18mm]以下、ボールタック No.5 未満であり、保持力は荷重直後にはがれて落下する現象が観察されほとんど粘着性を示さない皮膜であることが確認された (Polymer No.1-1、6)。

アクリル系粘着剤では、分子量を低下させると、粘着力、タックが向上し、凝集力が低下するという傾向が知られているため、粘着力、タック向上を目的に、連鎖移動剤として SH 基を有する化合物 (n-octyl-3-mercaptopropionate[NOMP]) を添加し、ポリマーの分子量の低減を試みたが、通常よりも遥かに多量の連鎖移動剤を添加したサンプルにおいてもタックの改善は認められなかった (Polymer No.1-2、1-3)。Fig.2-2 に連鎖移動剤未添加と 1.0 部添加させた場合のポリマーのゾル分の GPC 測定結果を示す。Polymer No.1-1 の平均分子量は $M_n=5.3 \times 10^4$ 、 $M_w=19.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=3.69$ であり、Polymer No.1-3 の平均分子量は $M_n=1.4 \times 10^4$ 、 $M_w=2.9 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.95$ であった。この結果から、連鎖移動剤を添加した場合にポリマー分子量の低下が観察されることか

ら、ポリマー微粒子は柔軟化していると考えられ、本来ならば粘着力、ボールタックが増加し、凝集力が低下するはずであるが、数値にほとんど変化が見られない。これは、皮膜構造が Fig.1-7 に示すようにアクリル酸エステルポリマー粒子を分散相、PVA を連続相とする 2 相構造を形成し、皮膜の表面層がタックを示さない PVA となっており、また、その層も比較的厚いと推定されるため、分散相であるポリマーをいくら柔軟にしてもタックへの寄与はほとんどないためであると考えられる。

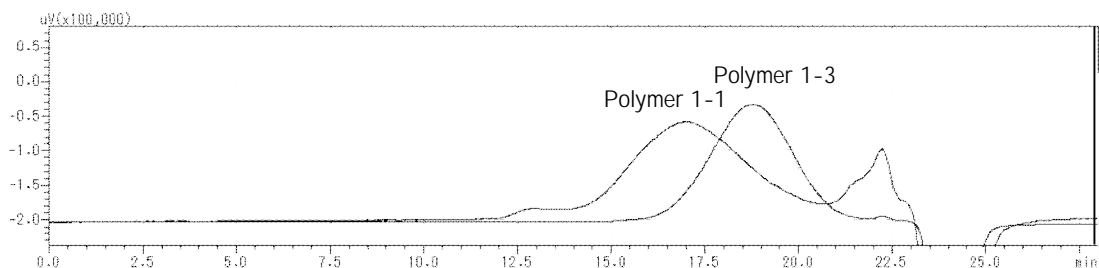


Fig.2-2 GPC curve of sol part of polymer (Comparison with chain transfer agent).

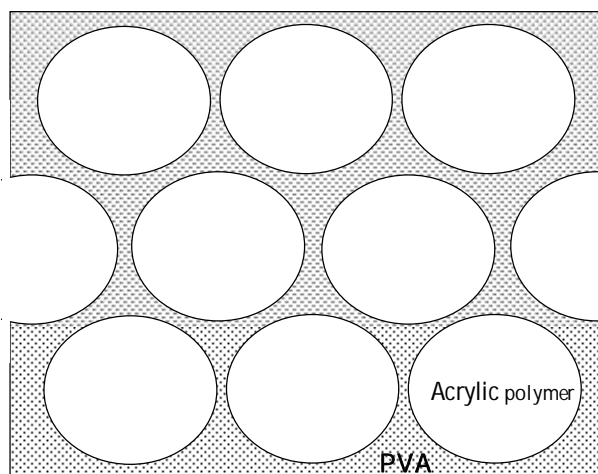


Fig.2-3 A schematic image of film structure.

2-3-2-2. ポリビニルアルコール用軟化剤を添加した場合

良好な粘着力、タック、保持力を発現させるためには、連続相である PVA 層の柔軟化が必要と思われるため、PVA の軟化剤として使用されるグリセリンあるいは低分子量の PEG の添加を試みた (Table 2-5)。PVA を 10 部使用し、連鎖移動剤を使用しないエマルジョンを使用した場合には、グリセリンをポリマーに対して 5 部 (PVA に対しては 50 部) 添加しても、タックの改善はほとんど認められなかった (Polymer No.6-2、6-3)。PVA を 7 部とし、連鎖移動剤を 1 部と多量に添加したエマルジョンに対してグリセリンあるいはポリエチレングリコール#400 を 7 部 (PVA に対しては 100 部) 添加した場合に 1.45[N/18mm]以上の粘着力を示した (Polymer No.4-2、4-3)。しかしながら、この配合物は、粘着力測定時に測定パネルを汚染し、保持力測定時、荷重直後に

凝集破壊してしまうなど実用的な凝集力を有していない粘着剤であった。PVA/軟化剤の組み合わせでは、タックと凝集力を両立させることは困難であると思われる。

Table 2-5 The effect of softener for pressure-sensitive adhesive properties.

Polymer number	PVA	parts (wt)	NOMP	Glycerol parts(wt) for polymer	Glycerol parts(wt) for PVA	Peel adhesion to SUS [N/18mm]	Ball tack [No.]	Holding power [mm/12×20mm ² , 0.5kg, 1hr]
6	MP-203	10	0	0	0	0.35	<5	Fall immediately(IF)
6-2	MP-203	10	0	1	10	0.22	<5	Fall immediately(IF)
6-3	MP-203	10	0	5	50	0.32	<5	Fall immediately(IF)
4	M-205	7	1	0	0	0.62汚	8	Fall immediately(IF)
4-2	M-205	7	1	7	100	1.76汚	6	Fall immediately(CF)
4-3	M-205	7	1	7(PEG#400)	100	1.45汚	<5	Fall immediately(CF)

※ : NOMP: n-octyl-3-mercaptopropionate (chain transfer agent)

汚 : There is a residue of the test plate after the test (not cohesive failure) .

IF : Interfacial failure 、 CF : Cohesive failure

2-3-2-3. ポリエチレングリコール鎖を持つメタクリレートモノマーを共重合させた場合

上記結果より、粘着性を発現させるためには PVA 層の柔軟化が必要であるが、軟化剤を添加すると実用的な凝集力が得ることができなかった。そこで、PVA 層の軟化に効果のあった PEG 構造を高分子化、固定化することより、PVA 層の柔軟化と全体の凝集力の両立させることを試みた (Table 2-6)。ライトエステル HO-8EO の組成比を増加させると、粘着力、タックが向上する傾向が認められた (Polymer No.7, 8)。また、PVA を MP-203 とし、10wt%以上のライトエステル HO-8EO を共重合させたアクリルエマルジョンにおいて、粘着力、タックの向上と凝集力の両立された粘着剤を得ることに成功した (Polymer No.12, 14, 15)。軟化剤を添加した場合よりも、粘着力、タックとも高く、かつ、保持力測定時にズレが無い結果であった。HO-8EO を共重合させると、少ない量の PVA でも安定なエマルジョンが重合可能となるが、PVA が少ない方がタック、粘着力は高い結果となり、2-EHA のように柔軟ではなく、比較的 low タックの粘着剤を与える n-BA を主モノマーとした場合においても、高タック、高粘着性のアクリルエマルジョン粘着剤を得ることができた。

Table 2-6 The effect of PEG macromonomer for pressure-sensitive adhesive properties

Polymer number	PVA	parts (wt)	monomer				Peel adhesion to SUS [N/18mm]	Peel adhesion to glass [N/18mm]	Ball tack [No.]	Holding power [mm/12×20mm ² , 0.5kg, 1hr]	Peel adhesion to condensation surface [N/18mm]
			2-EHA	n-BA	HO-8EO	AA					
7	M-205	7.5	94		5	1	0.50	0.50	6	Fall immediately(IF)	0.88
8	M-205	7.5	89		10	1	1.02	2.04	11	Fall immediately(IF)	2.37
12	MP-203	10	89		10	1	2.69	4.33	20	0	3.64
14	MP-203	5		84	15	1	3.20	3.51	18	0	1.89
15	MP-203	5	45	44	10	1	5.26	5.28	24	0.1	2.05
16	KL-506	5	17	64	15	4	3.14	3.01	17	4.5	3.61

※ : IF : Interfacial failure

2-3-2-4. 結露表面粘着力と皮膜の含水率

PVA を保護コロイドとしてアクリルエマルジョン粘着剤の重合を行うと、2-エチルヘキシルアクリレート／アクリル酸のように粘着剤として一般的な組成であるにもかかわらず粘着性を示さない皮膜が形成されるが、興味深いことに、濡れた被着体である結露したガラスに対しては 2.66[N/18mm]の粘着力を示す (Table 1-9, Polymer No.1-1)。また、ポリエチレングリコール鎖を持つメタクリレートモノマーを共重合させた場合においても、濡れた被着体である結露したガラスに対して粘着性を示す結果となっており (Table 1-8, All Polymers)、これは、界面活性剤 SDS を使用して得られるエマルジョン粘着剤が 0.18[N/18mm]と低い粘着力しか示さない結果と比較して興味深い特徴となっている。PVA 量が多い方が粘着性が高く出る傾向が確認され、カルボシキル基が増えると、濡れた被着体への粘着力が上昇する結果が認められた (Polymer No.16)。

結露面貼付前後で皮膜の含水率変化を測定した結果を Table 2-7 に示す。界面活性剤 SDS を使用した場合には、貼付前後で含水率の変化がほとんどないのに対し、PVA を保護コロイドとした粘着剤の場合には貼付前後で含水率が約 2 倍に増加している。このことから、乾燥時粘着性を示さない皮膜であっても表面にある PVA が速やかに被着体表面の水を吸収して柔軟化し粘着性を発現していると推定され、また、PVA 層を柔軟化させることが粘着性の発現に大きく寄与していることが示唆される。

Table 2-7 Changes in the moisture content of the adhesive surface after peeling.

Polymer number	PVA	parts (wt)	parts of HO-8EO	Peel adhesion to SUS [N/18mm]	Peel adhesion to condensation surface [N/18mm]	Moisture content before test [%]	Moisture content after peeling [%]
17	SDS	1.5	0	2.25	0.18	5.6	5.7
1-1	M-205	10	0	0.17汚	2.66	5.8	11.1
12	MP-203	10	10	2.69	2.74	6.2	10.7

※: Moisture content is evaluated by Electrical resistance type paper moisture meter (kett K-100) mode:kraft
汚: There is a residue of the test plate after the test (not cohesive failure).

2-3-3. 動的粘弾性と皮膜構造

保護コロイドとして MP-203 を用いて重合したポリマーより得られる皮膜の貯蔵弾性率 G' の測定結果を Fig.2-4、損失正接 $\tan \delta$ の測定結果を Fig.2-6 に、同様に M-205 を用いた場合の測定結果 Fig.2-5、2-7 に示す。

2-エチルヘキシルアクリレート／アクリル酸から成るポリマーに関して、貯蔵弾性率 G' (Fig.2-4、2-5) では、SDS を用いた場合には (Polymer No.17)、 -55°C 以上でガラス状領域からゴム状領域への変化に伴う低下が認められ、室温付近では 10^4Pa オーダーの値を示すが、PVA を保護コロイドとし、ポリエチレングリコール鎖を持つメタクリレートモノマー (HO-8EO) を含まない場合 (Polymer No.1 (Fig.2-5)、6(Fig.2-4))

5~20°C付近に PVA 相に由来すると思われるピークが存在し、室温付近の値も 10⁶Pa 以上となっており、皮膜が硬すぎて粘着性が発現されていないことが確認できる。HO-8EO を共重合させて行くと (Polymer No.9、10 (Fig.2-5)、及び 11、12、13(Fig.2-4)) 20°C付近に見られたピークが減少して行くとともに、ゴム状領域の G' の値も低下する傾向が認められた。PVA として MP-203 を使用した場合 (Fig.2-4) よりも M-205 を使用した場合(Fig.2-5)の方が変化の度合いが大きい結果であった。

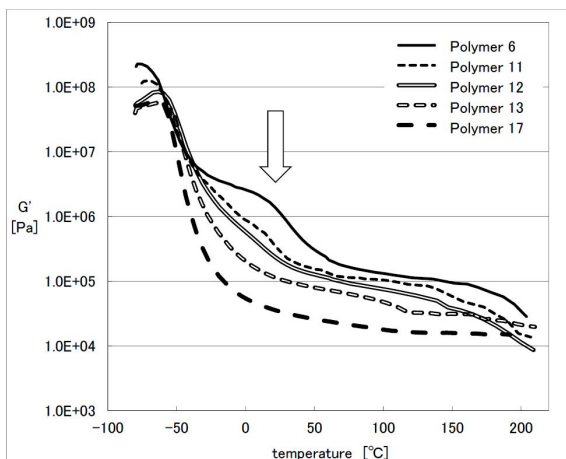


Fig.2-4 Storage modulus(G') of MP-203 polymers.

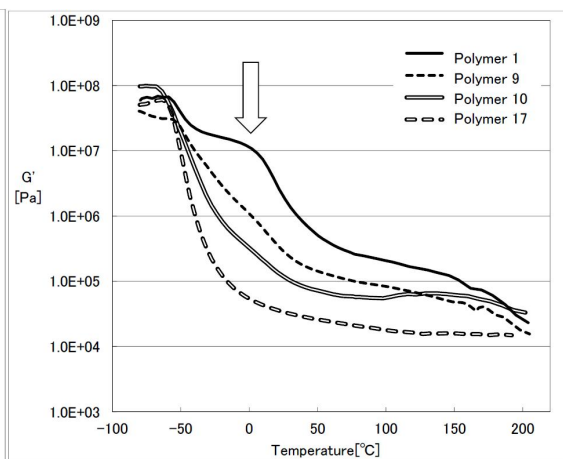


Fig.2-5 Storage modulus(G') of M-205 polymers.

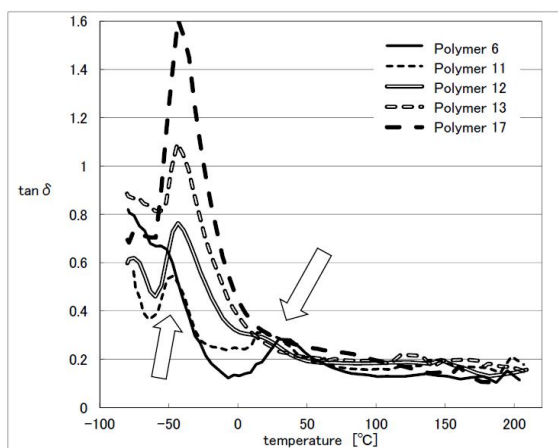


Fig.2-6 Loss tangent(tan δ) of MP-203 polymers.

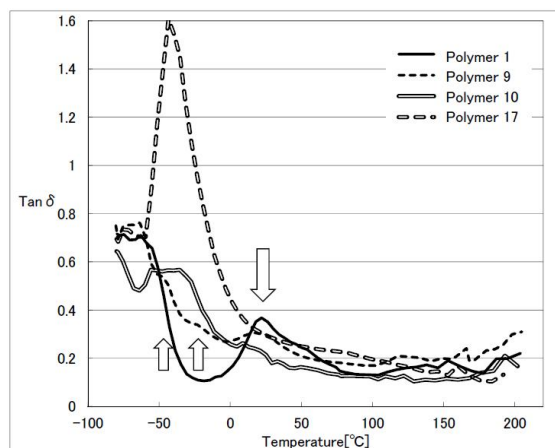


Fig.2-7 Loss tangent(tan δ) of M-205 polymers.

損失正接 $\tan \delta$ (Fig.2-6、2-7) では、SDS を用いた場合には (Polymer No.17)、-42°C付近にアクリル相のガラス転移に由来するピークが認められるが、PVA を保護コロイドとして重合を行ったサンプルでは、アクリル相のピーク以外に 15~35°C付近に PVA 相に由来するピークが認められる。HO-8EO を共重合させて行くと、15~35°C付近に見られるピークは減少し、-42°C付近のピークは増大する傾向が認められる。PVA として MP-203 を使用した場合 (Fig.2-6) では、-42°C付近のピークは、HO-8EO

がない場合と 5wt%の場合にピーク位置が SDS の場合よりも若干低温側へシフトしていることが認められる。15~35℃付近に見られるピークはブロード化するとともに、低温側にシフトする傾向が認められる。一方、PVA として M-205 を使用した場合 (Fig.2-7) については、HO-8EO がいない場合には、アクリル相に由来するピークは、-50℃以下に、PVA 相に由来するピークは 25℃付近に認められ、PVA 相に由来するピークは MP-203 を使用した場合によりも大きくなっている。5wt%ではアクリル相に由来する -50℃付近のピーク、PVA 相に由来する 20℃付近のピークに加えて-20℃付近にもピークが出現している。HO-8EO が 10wt%の場合にも 3つのピークの存在が確認される。M-205 を使用した場合には PVA 相に由来するピークの低温側へのシフトはほとんど認められない結果になっている。

以上の結果より、PVA を保護コロイドとして重合したアクリルエマルジョン粘着剤の皮膜は、ポリエチレングリコール鎖を持つメタクリレートモノマー (HO-8EO) を共重合していない場合には、PVA 相、アクリル相が相分離した状態で存在し、HO-8EO を共重合してゆくと HO-8EO を含むアクリルポリマーが PVA 相、アクリル相の界面に発生し、PVA 相に広がってゆくことで、PVA の OH による強力な水素結合を緩和し PVA 相を柔軟化することによって、粘着性が発現していると推定される (Fig.2-8)。また、M-205 を用いた場合には PVA とアクリルポリマーが連鎖移動により化学的に固定化されるため、HO-8EO を含むアクリルポリマーはアクリル相界面に多く存在し、PVA 相への拡散が起こりにくいということが、損失正接測定において-20℃付近に新たなピークが出現することから推定され、MP-203 を使用した場合には PVA 相への拡散が起こりやすいということが、15~35℃の PVA 相に由来するピークがブロード化し低温側へシフトすることから推定される。

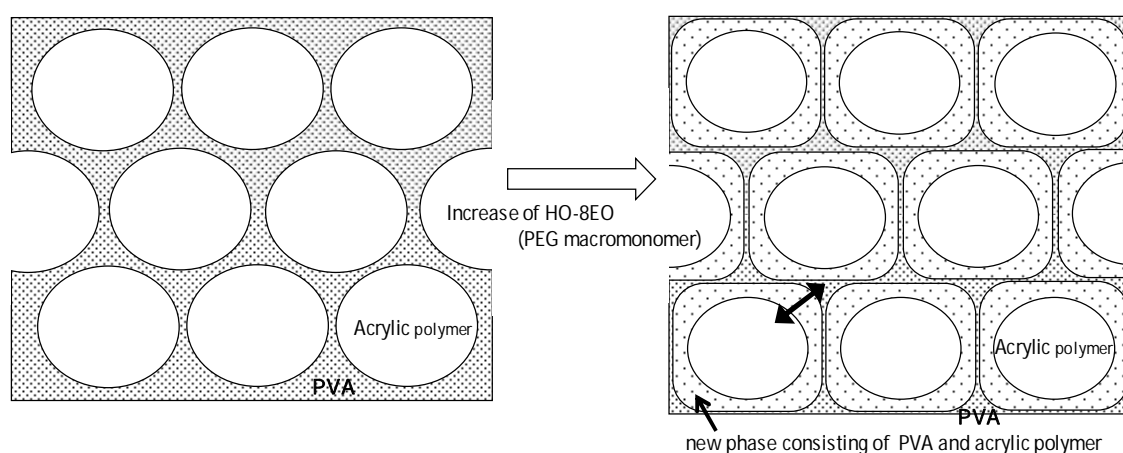


Fig.2-8 A schematic image of film structure.

2-3-4. 耐溶剤性

PVA を保護コロイドとして重合したアクリルエマルジョン粘着剤は、結露面への粘着性に優れるという特徴以外に被膜の耐溶剤性が優れていることが確認された。乾燥被膜をトルエン、酢酸エチルに浸漬した場合の重量膨潤率を測定した結果を Fig.2-9、2-10 に示す。界面活性剤を使用して重合した被膜(Polymer No.17)では何れの溶媒においても浸漬時間とともに膨潤度が増加し、浸漬数時間後に元の形状を保持できなくなるが、PVA を保護コロイドとして重合したポリマーの被膜では膨潤度は 3 時間後程度でほぼ一定値となり、20 時間浸漬後においても、元の形状を保持していた (Fig.2-11)。なお、エタノールに浸漬した場合には、いずれのサンプルも重量膨潤率は 1.5 以下であり、水中への浸漬においても形状変化は認められなかった。

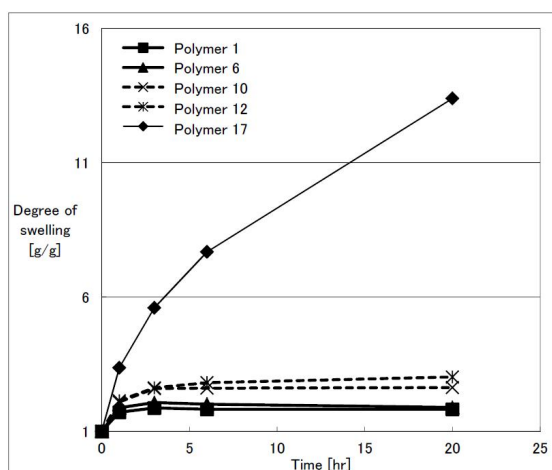
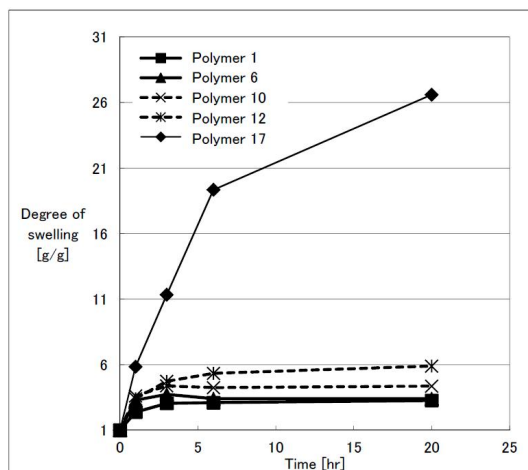
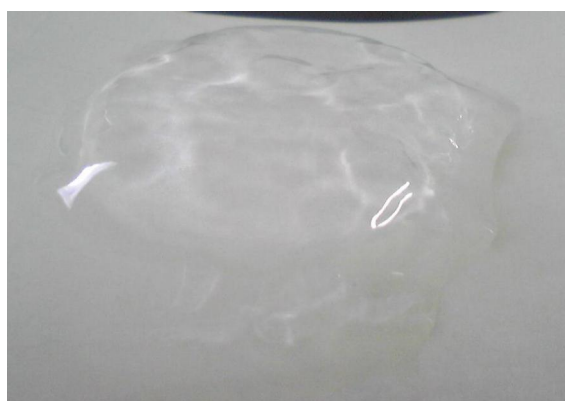


Fig.2-9 Degree of swelling immersed in toluene. Fig.2-10 Degree of swelling immersed in ethyl acetate.



Polymer No.17 (SDS used)

Polymer No.6 (MP-203 used)

Fig.2-11 A photograph of sample after immersed in toluene for 20 hours.

2-4. まとめ

PVA を保護コロイドとして用いてアクリルエマルジョン粘着剤を重合した。汎用のアクリル粘着剤の組成を PVA を保護コロイドとして重合しても実用的なタックを示す粘着剤を得ることはできないが、PVA 相を柔軟化すると推定されるポリエチレングリコール構造を有するモノマーと共重合させることにより、粘着力、タック、保持力のバランスのとれた粘着剤を得ることができることが明らかとなった。また、ポリエチレングリコール構造を有するモノマーと共重合させることにより、グラフト化のための連鎖移動基を有しない PVA を用いてもアクリルエマルジョンの重合が可能であることも明らかになった。

得られたアクリルエマルジョン粘着剤は、通常界面活性剤を使用して得られるエマルジョンと比較して、濡れた被着体への粘着性や耐溶剤性に優れていることが確認された。

動的粘弾性測定結果、粘着性能、被膜の吸水特性を根拠に被膜構造を考察した結果、PVA を保護コロイドとしてアクリルエマルジョン粘着剤として汎用の組成のポリマーを重合した場合は、アクリル相、PVA 相に明確に相分離した構造を示すが、ポリエチレングリコール構造を有するモノマーと共重合させた場合に、PVA とアクリルの双方を含んだ新たな複合相が出現し PVA 相を柔軟化して行くことが明らかになった。

2-5. 参考文献

- 1)日本粘着テープ工業会編 アクリル系粘着剤“粘着ハンドブック第3版” 26-41(2005)
- 2)一角康彦、東郷正道、大久保政芳、松本恒隆 高分子エマルジョン皮膜中における乳化剤の偏在挙動 日本接着学会誌 17,7,264-269(1981)
- 3) 大久保政芳、一角康彦、東郷正道、松本恒隆 高分子エマルジョン皮膜のはく離性に及ぼす乳化剤の影響 日本接着学会誌 17,5,185-191(1981)
- 4)大山康彦 アクリル系エマルジョン粘着剤 “環境問題と接着・粘着技術”サイエンスフォーラム 134-143(1993)
- 5)池田裕治、高島清洲 アクリルエマルジョン型粘着剤 日本接着学会誌 35,10,440-446 (1999)
- 6)結城健、佐藤寿昭、岡谷卓司 乳化重合における保護コロイド能の向上に及ぼすポリビニルアルコールの変性効果 高分子論文集 53,11,761-763(1996)
- 7)ken Yuki ,Toshiaki Stao , Hitoshi Murayama , Junnosuke Yamauchi , Takuji Okaya The Role of Polyvinyl Alcohol in Emulsion Polymerization *Polymer International* 30,513-517(1999)
- 8)ken Yuki ,Masato Nakamae , Toshiaki Stao , Hitoshi Murayama , Takuji Okaya Physical properties of acrylic copolymer emulsions using poly(vinyl alcohol) as a protective colloid in comparison with those using surfactants *Polymer International* 49,1629-1635(2000)

第3章 イソシアネート2量体（ウレトジオン）の合成と加熱時挙動の解析

【要旨】

加熱により変性させることが可能な材料創出のためのキーとなる化学反応への展開を目的に、工業材料として汎用のジイソシアネートから作成されるイソシアネート2量体について、加熱時の挙動を調査した。その結果、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）から生成されるイソシアネート2量体が、各々のイソシアネートから生成されるウレタン結合を破壊しない温度領域の中で、2量体（ウレトジオン）構造が解離してイソシアネート基を再生し、再生したイソシアネート基から新たなウレタン結合を生成することが可能であることを確認した。

3-1. 緒言

序論に述べたように、ホットメルト粘着剤において、耐熱性、耐溶剤性を改善するためには、従来とはまったく異なるアプローチが必要なのではないかと思われる。そこで、本研究において、加熱時の加工性発現（流動化）に対して凝集力ドメインの加熱による融解という物理的変化ではなく、化学的な結合の解離を利用することを検討している。

Fig.3-1 に新しく提案する熱加工の機構の模式図を示す。

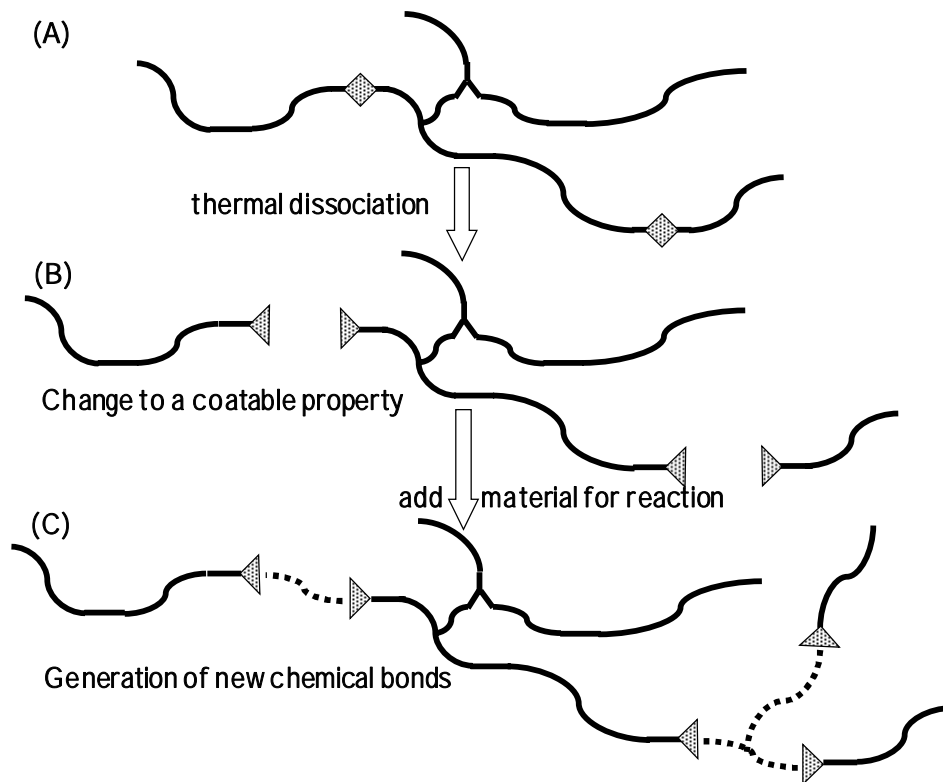


Fig.3-1 Schematic diagram of new thermal processing .

今回提案する新機構は、固体状の材料を加熱することにより、化学的に一部結合が解離し、その結果材料が低分子量化し加工性（流動性）を発現する。その後、解離した部分と反応する官能基を有する化合物を添加し、反応させることにより高分子量化し、最終的に粘着剤として使用可能なポリマー材料を作成するという機構になっている。今回提案する新しい機構において解離部位は、①熱で解離して官能基を発生すること、②発生した官能基が反応して新しい結合を生成すること、の条件があれば何でも使用可能と考えられるが、本章ではイソシアネート 2 量体に着目し、この構造が今回提案する新しい熱加工型粘着剤の熱解離部位として使用可能かどうかの判断を行った。Fig.2-2 にイソシアネート 2 量体の構造と反応を示す。

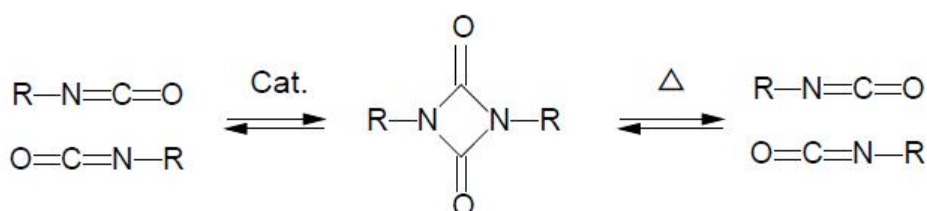


Fig.3-2 The structure and the reaction of an isocyanate dimer.

イソシアネート 2 量体はアルキルホスフィン、アリルアルキルホスフィン、ピリジン、あるいはトリメチルアミンのような触媒存在下でイソシアネートが反応してできる 4 員環構造（ウレトジオンと呼ばれる）で、加熱するとイソシアネート基を再生することが知られており、2,4-トルエンジイソシアネートダイマーは 150°C で解離するという報告がなされている¹⁾。アルコールやアミンの共存下ではより低い温度でアロファネート、ビウレット構造を形成するという報告もなされている^{2),3)}。

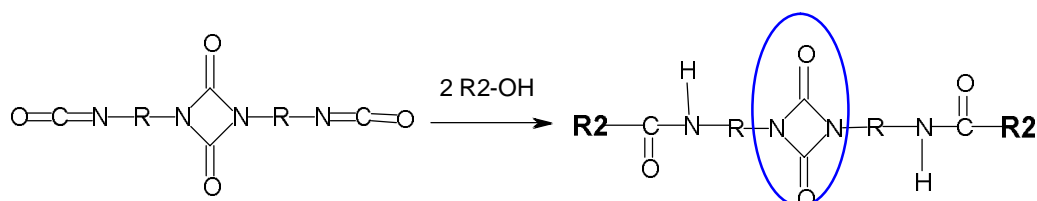
一般的な熱加工型粘着剤である SIS を用いたホットメルト粘着剤は 150~200°C で加工されているため、イソシアネート 2 量体の熱解離温度と良い一致を示す。また、イソシアネート基は水酸基のような活性水素を有する化合物と容易に反応するため、ジイソシアネートの 2 量体を用いるとポリマー中へウレトジオン環を導入することも容易である。合成の容易性、材料への導入の容易性、熱解離条件が既存のホットメルト粘着剤の加工温度と同等という特徴から熱解離部位としてイソシアネート 2 量体に着目している。

本章では、ジイソシアネート 2 量体が、化学結合の解離に基づく新しい機構の熱加工型粘着剤の熱解離部位として適応可能かどうかを判断するために、低分子量のモデル化合物を使用して、次の 3 点について確認を行っている。Fig.3-3 に模式図を示す。

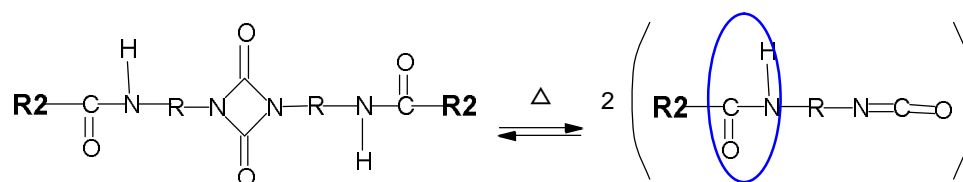
- ①：ジイソシアネート 2 量体の両端のイソシアネート基がウレトジオン環を保ったまま水酸基と反応しウレタン結合を生成することが可能であること
- ②：両端のウレタン結合を分解することなく、ウレトジオン環が解離してイソシアネー

ト基の発生が可能であること

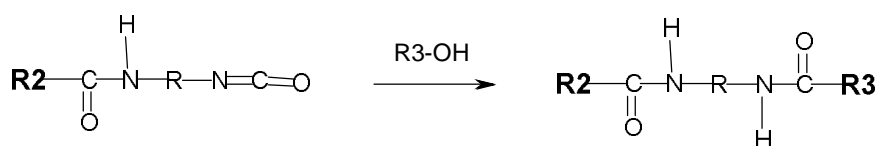
- ③：解離してできたイソシアネート基が共存する水酸基と反応し、新しいウレタン結合の生成が可能であり、反応が定量的に進行するの否か



1. Stability of uretdione ring at reaction of the end diisocyanate group with alcohols



2. Stability of urethane units at decomposition of uretdione structure by heating



3. The isocyanate generated by the dissociation reacts with coexisting hydroxyls to become urethane.

Fig.3-3 The necessary conditions for applying an isocyanate dimer.

3-2. 実験

3-2-1. 原材料

2,4-toluene diisocyanate (TDI)の2量体として、RheinChemie社製の2,4-toluene diisocyanate dimer (商品名：Addolink® TT)を精製せずにそのまま用いた。

diphenylmethane diisocyanate (MDI)の2量体としては、日本ポリウレタン社製の4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) (商品名：MILLIONATE®MT)を用い、Tributyl phosphineを触媒として用いて2量化反応を行うことにより合成した。

1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI)の2量体としては、Bayer MaterialScience社製の商品名：DESMODUR® N3400を精製せずにそのまま用いた。DESMODUR® N3400は1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI)を原料とする変性イソシアネートであり、メーカー資料によるとHDIの2量体を主成分として3量体も含む混合物である。

2量体の構成比は明らかにされていない。触媒および反応性の確認に使用した他の原材料及び溶媒はすべて市販のものをそのまま用いた。Fig.3-4 に用いた原材料の構造式を示す。

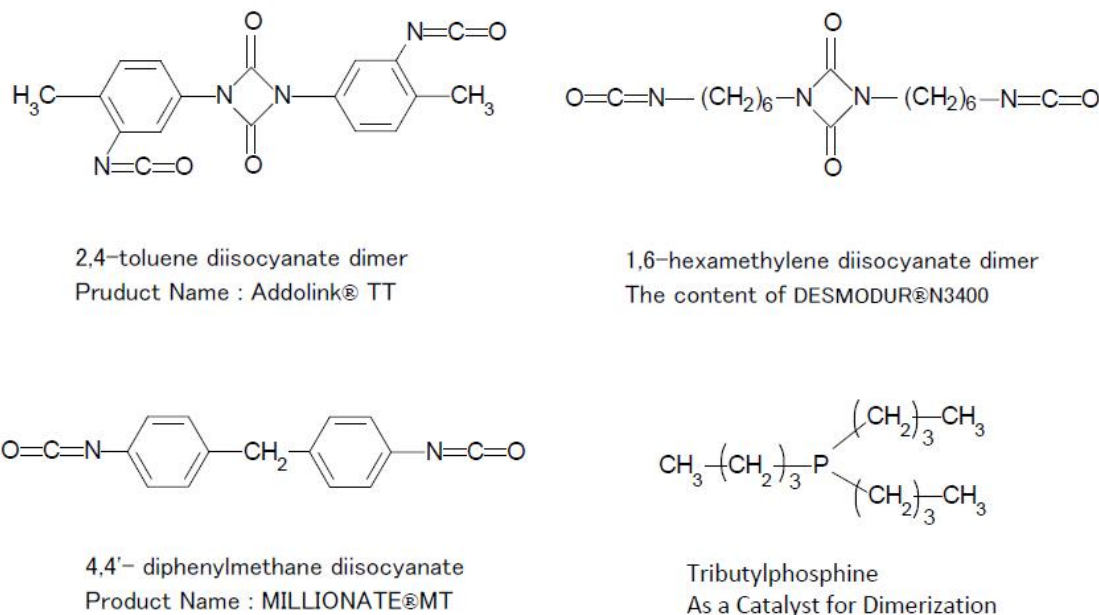


Fig.3-4 Structures of Materials used in this study.

3-2-2. 合成

3-2-2-1. MDI 2量体の合成

フラスコに 4,4'- diphenylmethane diisocyanate (MDI) 100 g とイソパラフィン系溶媒 200g (商品名 : IP ソルベント 1620 (出光興産)) を混合し、70°C で加熱溶解後、Tributyl phosphine を 0.1ml 加え 5 時間反応させた。p-Toluenesulfonic Acid Methyl Ester 0.2ml を加え冷却後、トルエンで洗浄を行い真空乾燥した。洗浄乾燥後の生成物について、IR 測定を行い、合わせて 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応生成物の ¹H-NMR 測定を行い構造を確認した。元の MDI 2量体ではなくアルコールとの反応生成物で ¹H-NMR を測定する理由は、MDI 2量体は難溶性であり、NMR 測定用の溶媒に不溶なため測定できなかったからである。

3-2-2-2. イソシアネート 2量体 (ウレトジオン) を有する化合物の合成

a) 芳香族イソシアネート(TDI、MDI)の場合

Diisocyanate dimer をイソシアネート当量に対して大過剰の 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) (NCO:OH=1:25(TDI) or 1:50(MDI)) と混合し、60°C で 4 週間攪拌、反応させた。IR にてイソシアネート基の吸収が消失したことを確認した後に生成物を

ろ過し、エタノールで洗浄後、真空乾燥した。洗浄乾燥後の生成物について、IR 及び ¹H-NMR 測定を行い構造を確認した。

b) 脂肪族イソシアネート(HDI)の場合

HDI dimer を含むイソシアネート化合物である DESMODUR ® N3400 をイソシアネート当量に対して大過剰の Ethyl alcohol (NCO:OH=1:25) と混合し、室温で1週間攪拌、反応させた。IR にてイソシアネート基の吸収が消失したことを確認した後に未反応の Ethyl alcohol を留去し、真空乾燥した。乾燥後の生成物について、IR 測定を行い構造を確認した。

a)、b)の違いについて

芳香族イソシアネート(TDI、MDI)から生成される2量体は、ウレトジオン環および芳香環を有するため、材料の凝集力が非常に高く、溶解性に乏しいため反応が非常に遅い。(Fig.3-5にTDI 2量体の溶解性に関するメーカー資料⁴⁾を示す。)しかしながら、2量体構造は加熱により解離することが知られているため、高温下に晒すことはできないので、反応温度は60°Cとし、進捗をIRで確認しながら反応を継続して行き、IRにてイソシアネートの吸収の無くなった時点で反応を終了した。これに対して、HDI 2量体の反応性確認に使用した DESMODUR ® N3400 は液状であり、溶解性の問題はなかったため、室温で反応を行った。反応の終点は同様にIRにてイソシアネートの吸収の無くなった時点とした。

Solvent	20°C	50°C	100°C
Toluene	0.1	2	18
Chlorobenzene	0.3	3	36
o-Dichlorobenzene	0.1	2	7
Methylene chloride	0.8		
Carbon tetrachloride	<0.1	0.3	
Ethyl acetate	0.3	1	
Desmodur T 65	1	3.5	10

Fig.3-5 Solubility of Addolink® TT (g/100 cm³ solvent).

3-2-3. 加熱反応

ウレトジオン環の加熱による解離の確認には、窒素雰囲気下で各化合物を所定の温度(100°Cから200°C)、所定の時間(30分 or 6時間)加熱し、得られた反応生成物のIRの測定を行った。

解離して出来たイソシアネートと水酸基との反応性を調べるために、Fig.3-6に示す反応経路に従い実験を行った。これは、ウレトジオン環が解離し、解離してできたイソシアネート基が共存するアルコールの水酸基と副反応を起こさずにウレタン結合の生成反応のみを行った場合に、得られる反応生成物は、2量体ではない元のジイソシアネートとアルコールを反応させて得られるウレタン化合物と同一のものになることをベースにしている。得られた反応生成物が、元のジイソシアネートとアルコールとの反応

生成物以外の構造を含む場合には、アロファネートの生成等のウレタン結合の生成が行われたものと判断できる。また、反応途上の混合物に対しても、各々の成分（ⅡとⅣ）の存在比から、ウレトジオン環の何%が反応したのかを求めることができる。

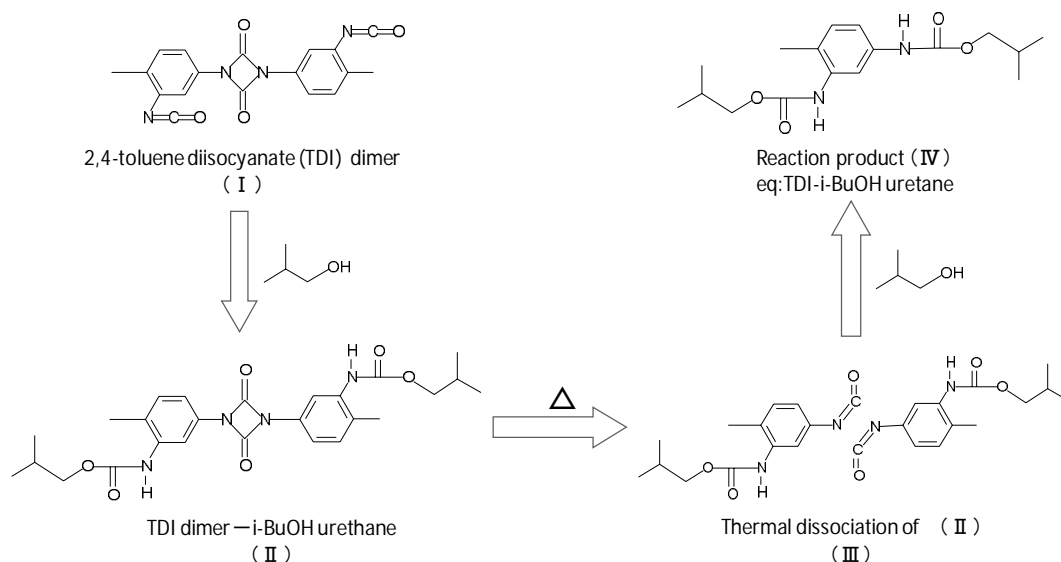


Fig.3-6 Reaction pathway for TDI dimer. (in the case of MDI ⇒ same pathway)

Diisocyanate dimer と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応生成物を Diisocyanate dimer が全て解離して出来るイソシアネートに対して大過剰の 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) と伴にアンプル管へ投入し、脱気、封管ののち、所定温度 (140~200℃) のオイルバス中で所定時間反応を行い、未反応の 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) を留去し、真空乾燥を行った。得られた試料を IR 及び ¹H-NMR 測定を行い構造を確認した。

3-2-4. 測定

IR は Perkin Elmer 社製 Spectrum One を使用し、Universal ATR Sampling Accessory を用いて測定を行った。¹H-NMR は Burker 社製 AN400N を使用し、溶媒として DMSO-d₆ を用いて測定した。TGA は島津製作所の TGA-51 を用い昇温速度 5℃/min. で測定を行った。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 合成

a) TDI 2 量体中のウレトジオン環の反応性確認用のモデル化合物 (II) の合成

TDI 2 量体と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応生成物の IR を Fig.2-13 に、原料の TDI 2 量体の IR 測定結果 Fig.3-7 にを示す。なお、この反応の収率は 88.4% であった。

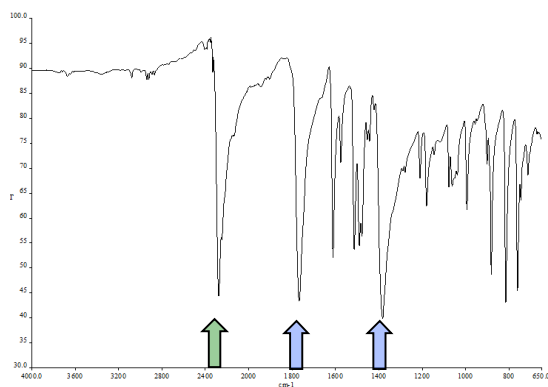


Fig.3-7 IR Spectrum of TDI dimer (I).

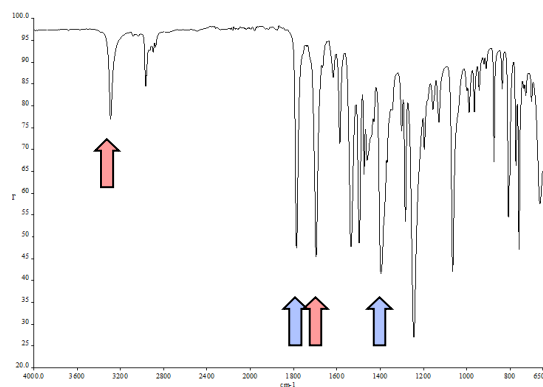


Fig.3-8 IR Spectrum of TDI dimer
-iBuOH urethane (II).

IR 測定結果より、ウレタン結合の N-H に由来する 3300cm^{-1} 付近の吸収とウレタン結合の C=O に由来する 1700cm^{-1} 付近の吸収が認められるとともに、 2270cm^{-1} 付近のイソシアネート基の吸収の消失が確認されるため、両末端のイソシアネート基がアルコールの水酸基と反応し、ウレタン化合物が生成されたことが確認される。合わせて $2980\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 付近のアルキル基も確認できる。さらに、TDI dimer で確認された、ウレトジオン構造の吸収に由来する 1400cm^{-1} 付近の吸収と 1780cm^{-1} 付近の吸収が残っているため、ウレトジオン環を保持した状態でウレタン結合の生成が行われたことが推定される。

IR 測定結果では、得られた化合物がウレタン結合とウレトジオン環を有していることが示されるのみであり、ウレタン化反応の途中で一部ウレトジオン環が解離し、解離基からウレタン結合が生成された可能性を否定できない。そこで、 $^1\text{H-NMR}$ による構造確認を試みた。しかしながら、上述のように芳香族イソシアネートの 2 量体構造は凝集力が非常に高く、NMR 用の溶媒に溶解することができない。そこで、種々のアルコールとの反応生成物の溶解性を調査した結果、2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応生成物において、NMR 測定が可能な濃度まで試料を溶解することが可能であることが確認されたため TDI 2 量体と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応生成物について $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。測定結果を Fig.3-9 に示す。

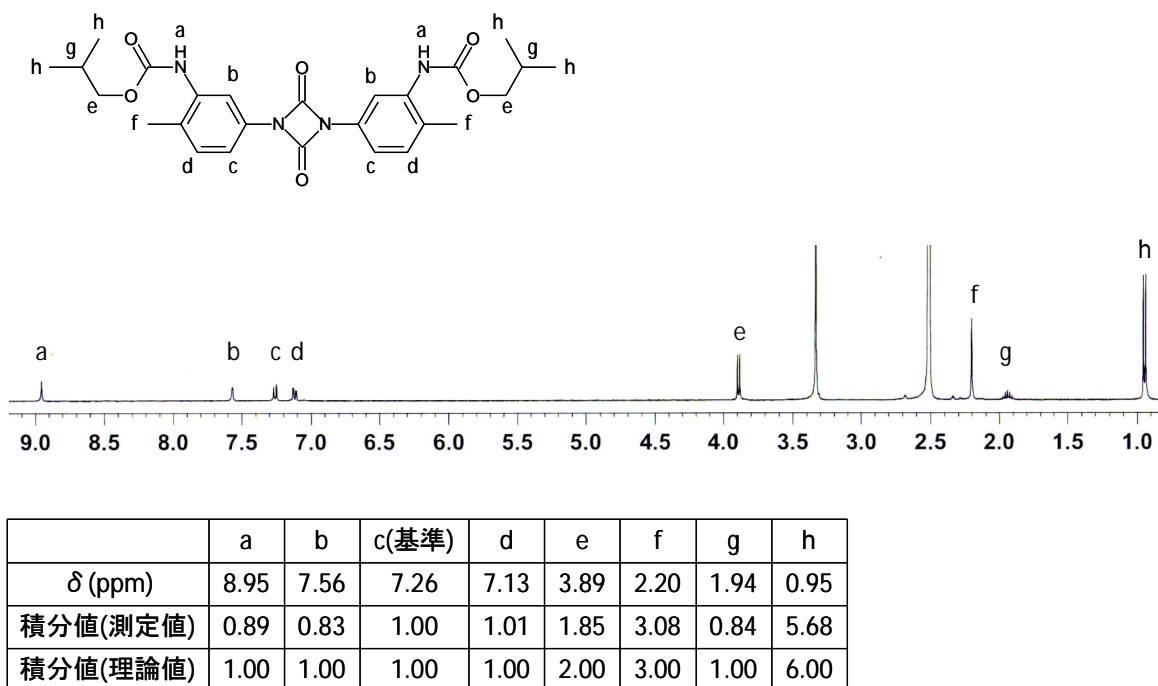


Fig.3-9 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of TDI dimer-i-BuOH urethane (II).

$^1\text{H-NMR}$ 測定結果より、H の数は理論値に近いこと、及び TDI-iBuOH ウレタン化合物 (IV) に由来するピークが存在しないことから、TDI 2 量体の両端のイソシアネートはウレトジオン環を解離することなく、アルコールの水酸基と反応してウレタン化合物が合成されたことが確認できる。なぜなら、TDI 2 量体と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応実験において、反応液中の固体 (生成物) は、ろ過+エタノール洗浄を行っている。TDI と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応生成物である TDI-iBuOH ウレタン化合物 (IV) は 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) 及び Ethyl alcohol には溶解しないことが確認されているため、もしもウレトジオン環が解離して反応した場合には TDI-iBuOH ウレタン化合物 (IV) が反応生成物中に含まれるはずである。その痕跡が認められないということは、両端のイソシアネートと 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応中にウレトジオン環は解離していないと結論づけることが可能である。

b) MDI 2 量体の合成およびウレトジオン環反応性確認用化合物の合成

MDI 2 量体についても、TDI 2 量体と同様の経路で反応を行い、ウレトジオン環の反応性を確認している。反応経路図を Fig.3-10 に示す。

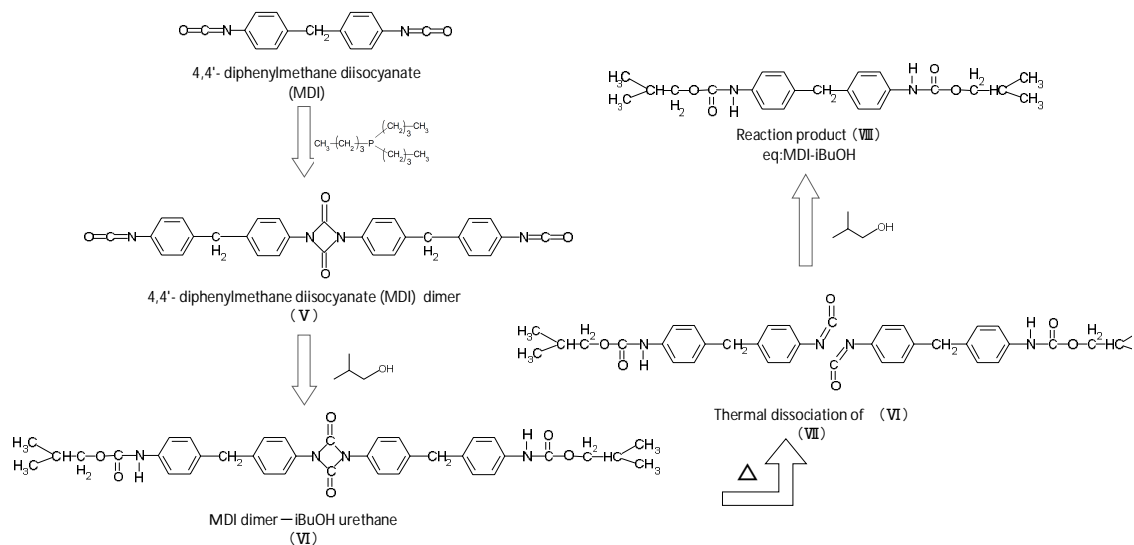


Fig.3-10 Reaction pathway for MDI.

MDI 2 量体を Tributyl phosphine を触媒として用い合成した。芳香族イソシアネートの 2 量体はフォスフィンを触媒として合成可能であることは古くから知られているが¹⁾、具体的な方法は、特開平 7-165723 に準じて行った。精製後の収率は 61.9%であった。原料の MDI の IR を Fig.3-11 に、得られた生成物の IR を Fig.3-12 に示す。

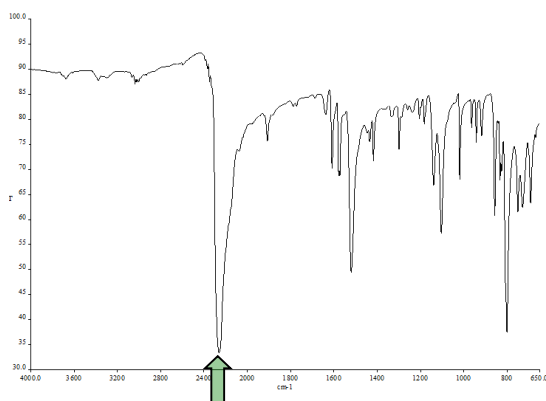


Fig.3-11 IR Spectrum of MDI.

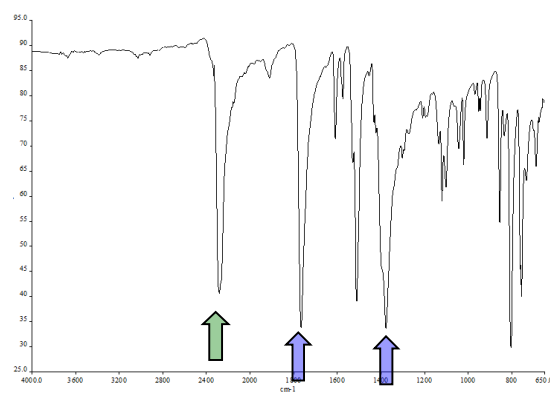


Fig.3-12 IR Spectrum of MDI dimer(V).

得られた化合物には、ウレトジオン環に由来する 1400cm⁻¹ 付近の吸収とウレトジオンの C=O に由来する 1780cm⁻¹ 付近の吸収が認められるとともに、原料 MDI と同様に 2270cm⁻¹ 付近のイソシアネート基の吸収も認められるため、この化合物がウレトジオン環とイソシアネート基を持つことが推定される。

得られた MDI 2 量体と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応生成物の IR 測定結果を Fig.3-13 に示す。なお、この反応の収率は 85.1%であった。

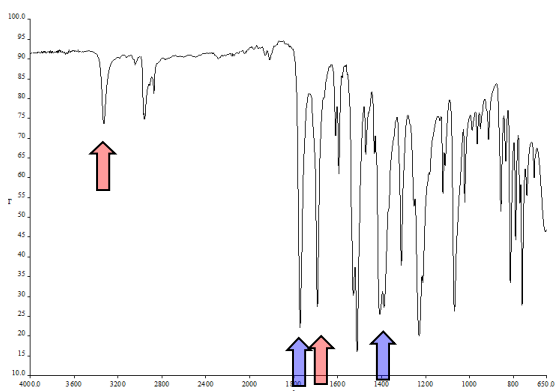
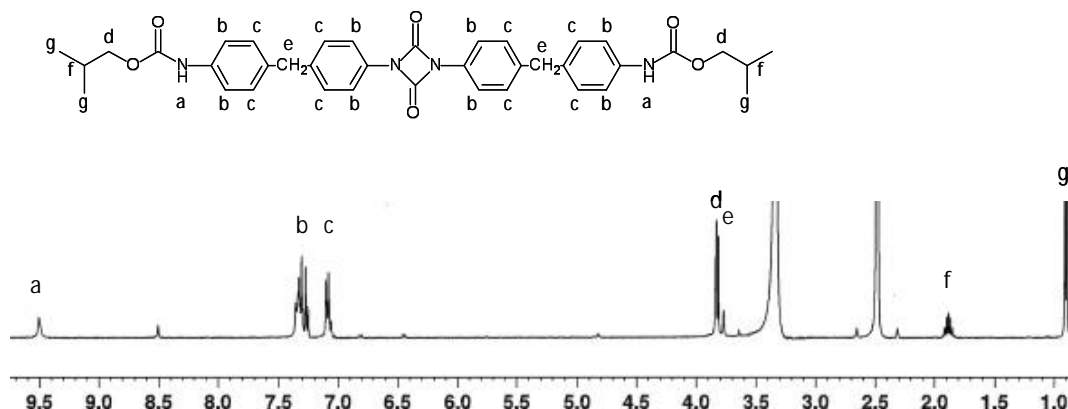


Fig.3-13 IR Spectrum of MDI dimer-iBuOH urethane(VI).

IR 測定結果より、ウレタン結合の N-H に由来する 3330cm^{-1} 付近の吸収とウレタン結合の C=O に由来する 1700cm^{-1} 付近の吸収が認められるとともに、 2270cm^{-1} 付近のイソシアネート基の吸収の消失が確認されるため、両末端のイソシアネート基がアルコールの水酸基と反応し、ウレタン化合物が生成されたことが推定される。合わせて $2980\sim 2850\text{cm}^{-1}$ 付近のアルキル基も確認できる。さらに、MDI dimer で確認された、ウレトジオン環に由来する 1400cm^{-1} 付近の吸収とウレトジオンの C=O に由来する 1780cm^{-1} 付近の吸収が残っているため、ウレトジオン環を保持した状態でウレタン結合の生成が行われたことが推定される。

TDI 2 量体の場合と同様、IR 測定結果では、得られた化合物はウレタン結合とウレトジオン環を有していることが示されるのみであるため、 $^1\text{H-NMR}$ による構造確認を試みた。MDI 2 量体の場合も 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) との反応生成物において、NMR 測定が可能な濃度まで試料を溶解することが可能となった。 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を Fig.3-14 に示す。



	a	b+c	d+e	f(基準)	g
積分値(測定値)	0.94	8.03	4.05	1.00	6.12
積分値(理論値)	1.00	8.00	4.00	1.00	6.00
δ (ppm)	9.51	7.30, 7.08	3.83, 3.77	1.88	0.90

Fig.3-14 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of MDI dimer-i-BuOH urethane(VI).

MDI 2 量体と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH)との反応においても TDI 同様の処理が行われるため、 $^1\text{H-NMR}$ 結果より、H の数が理論値に近い値であること、MDI-iBuOH ウレタン化合物に由来するピークが存在しないことから、元の MDI 2 量体は正しく合成されていること及び両端のイソシアネートはウレタン環を解離することなくアルコールの水酸基と反応してウレタン化合物が合成されたことが確認できる。

c) HDI 2 量体中のウレタン環の反応性確認用のモデル化合物の合成

HDI 2 量体についても、TDI、MDI と同様に低分子アルコールとの反応によりウレタン化合物を合成した。HDI 2 量体を含む商品 DESMODUR[®] N3400 の IR を Fig.3-15 に DESMODUR[®] N3400 と Ethyl alcohol との反応生成物の IR を Fig.3-16 に示す。

IR 測定結果より、ウレタン結合の N-H に由来する 3330cm^{-1} 付近の吸収の発生と、 2270cm^{-1} 付近のイソシアネート基の吸収の消失が確認されるため、イソシアネート基がアルコールの水酸基と反応し、ウレタン化合物が生成されたことが推定される。原料で確認された、ウレタン構造の吸収に由来する 1400cm^{-1} 付近の吸収と 1760cm^{-1} 付近の吸収が残っているため、ウレタン環を保持した状態でウレタン結合の生成が行われたことが推定される。この試料については、原料が混合物で明確な構造特定が不可能であるため、これ以上の分析は行っていない。

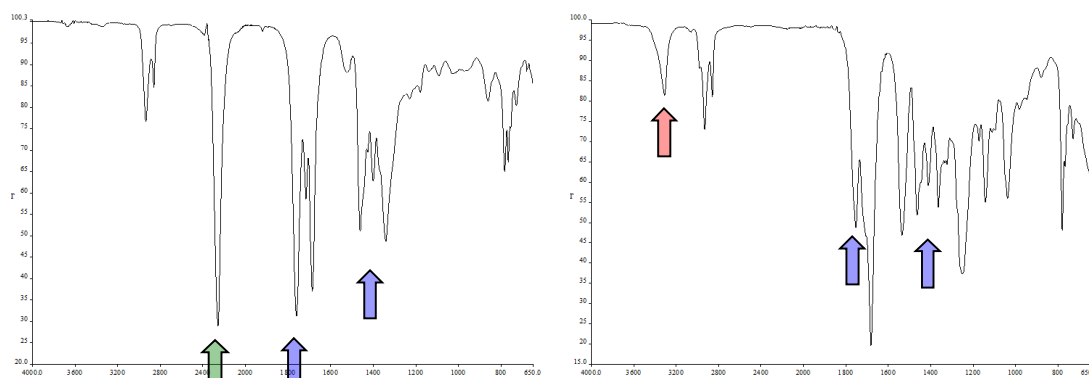


Fig.3-15 IR Spectrum of DESMODUR[®] N3400. Fig.3-16 IR Spectrum of DESMODUR[®] N3400 -EtOH urethane.

3-3-2. 加熱反応

3-3-2-1. トリレンジイソシアネート (TDI) 2量体の場合

3.3.1により構造が確認された TDI dimer-iBuOH urethan (II)を窒素雰囲気下で30分間あるいは6時間、各種温度(120~200°C)加熱し、得られた試料についてIR測定を行った。得られた結果をFig.3-17~22に示す。

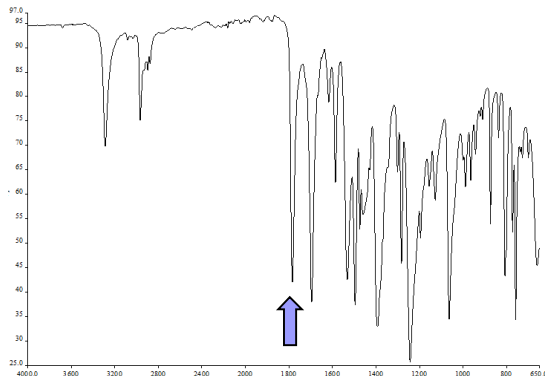


Fig.3-17 IR Spectrum of (II) heated at 120°C for 30min.

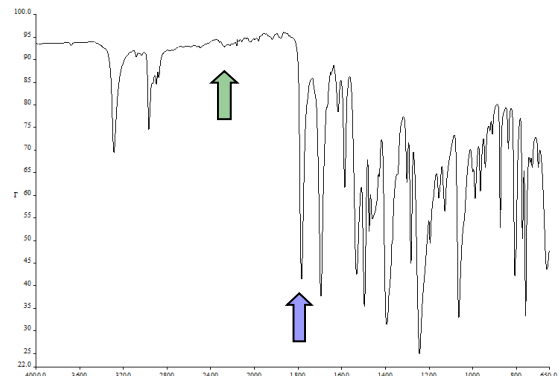


Fig.3-18 IR Spectrum of (II) heated at 140°C for 30min.

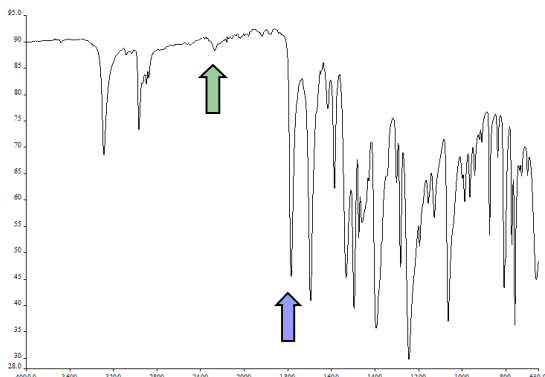


Fig.3-19 IR Spectrum of (II) heated at 160°C for 30min.

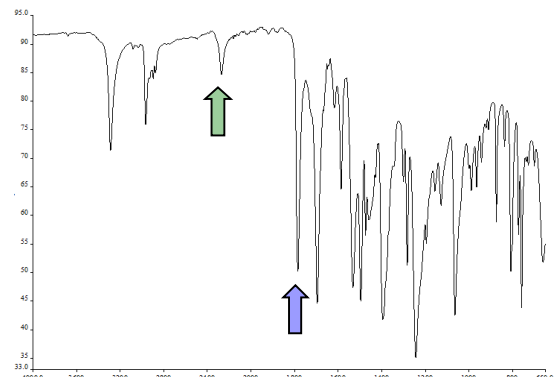


Fig.3-20 IR Spectrum of (II) heated at 180°C for 30min.

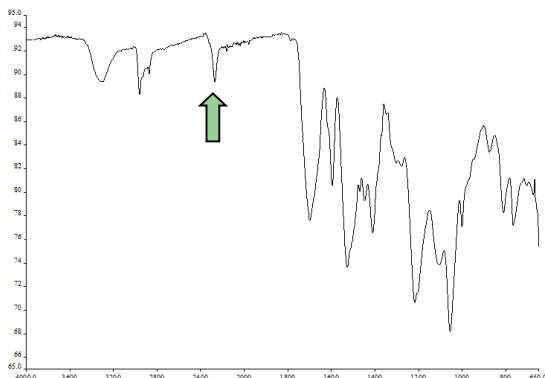


Fig.3-21 IR Spectrum of (II) heated at 200°C for 30min.

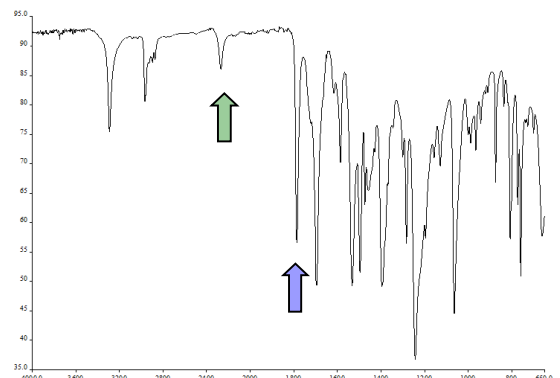


Fig.3-22 IR Spectrum of (II) heated at 180°C for 6 hours.

サンプル(II)を 140℃、30 分以上加熱した場合に 2270cm⁻¹ 付近にイソシアネート基に由来する吸収の発生が確認され、ウレトジオン環が熱解離したことが確認される。温度が上昇するに伴い吸収が大きくなってゆき、ウレトジオンの C=O に由来する吸収が小さくなる傾向を示すが、180℃で 6 時間加熱した場合においてもウレトジオンの C=O に由来する吸収は消失しなかった。これは、ウレトジオン環の熱解離が平衡反応であるため、加熱から IR 測定までの間の冷却によりウレトジオン環が一部再構成されたためであると思われる²⁾。200℃で加熱した試料については、チャートに大幅な変化が認められ、ウレトジオンの熱解離以外の分解反応が起こったものと推定される。

発生したイソシアネート基が共存する水酸基と反応して新しいウレタン結合が生成されることを確認するために、サンプル (II) を 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) 中で 140℃で 30 分間加熱した。得られた生成物 (IV) の IR を Fig.3-23 に TDI と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH)を反応することにより出来る化合物の IR を Fig.3-24 に示す。

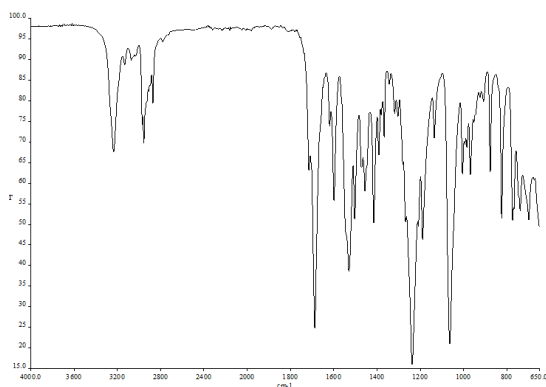


Fig.3-23 IR Spectrum of (II) heated at 140℃

for 30min in iBuOH.

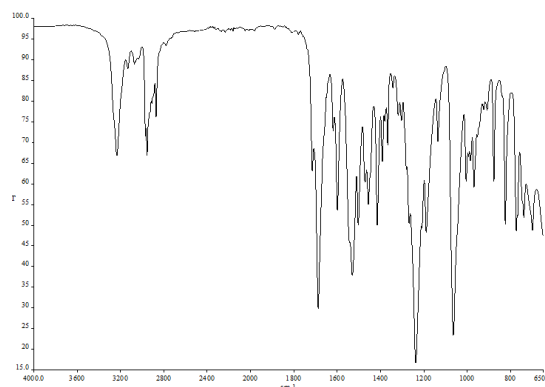


Fig.2-24 IR Spectrum of TDI-iBuOH urethan.

Fig.3-23 の IR チャートと Fig.3-24 の IR チャートは良い一致を示し、2つの化合物が同等であることを示している。それぞれの試料について ¹H-NMR を測定した結果を Fig.3-25 と Fig.3-26 に示す。

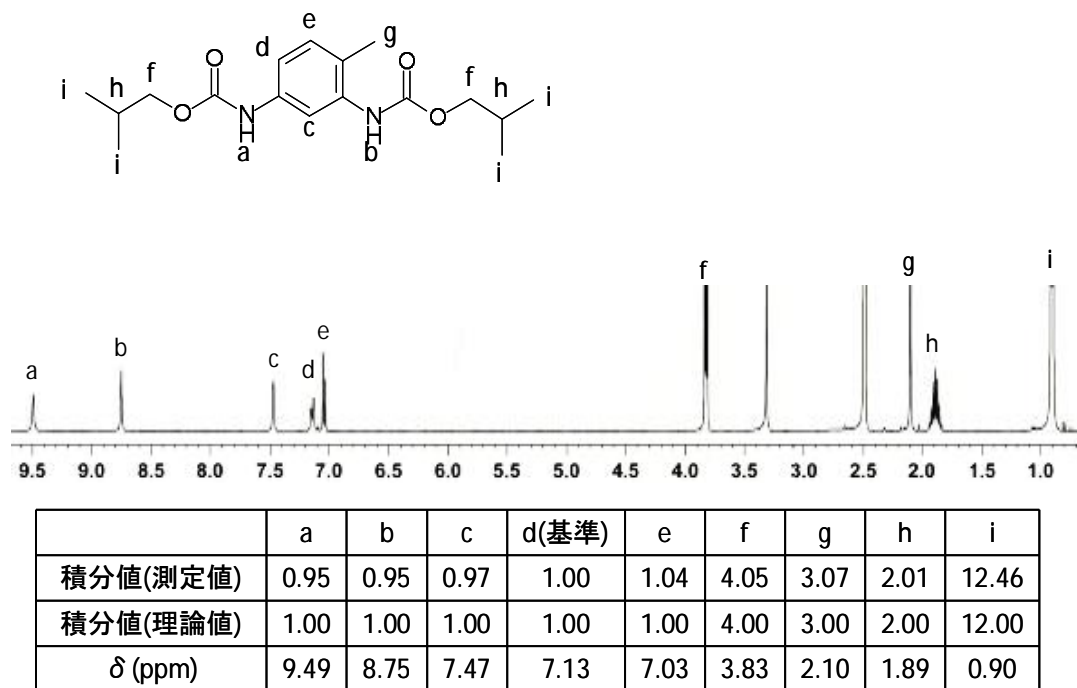


Fig.3-25 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of TDI-i-BuOH urethane.

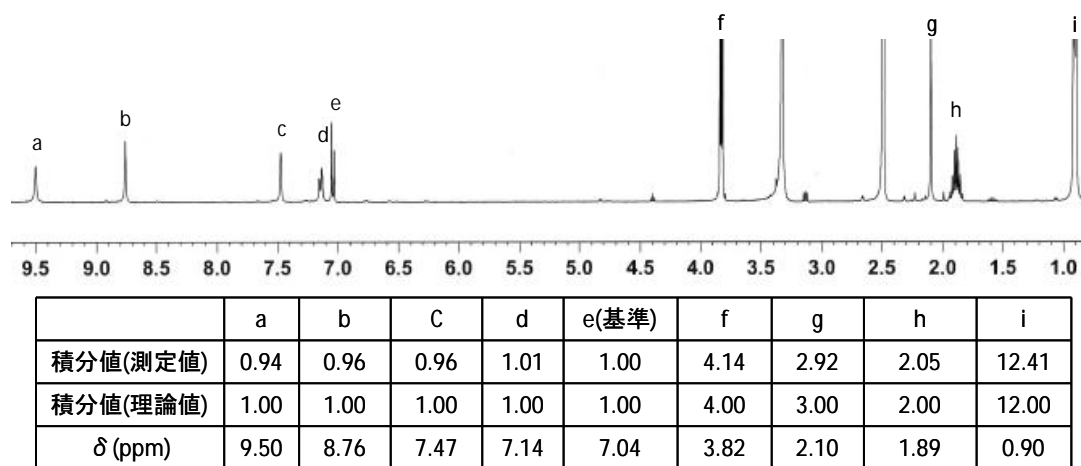


Fig.3-26 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of (IV).

$^1\text{H-NMR}$ を測定した結果から、TDI dimer と 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) を反応させて出来た化合物 (II) を 2-methylpropyl alcohol (iBuOH) 中で加熱すると、化合物中に含まれる 2 量体 (ウレトジオン) は、アロファネート結合の形成等の副反応を起こさずに、100%ウレタン結合に変換されることが確認された。

続いて、各温度において、ウレトジオンがウレタン結合に完全に変換するまでに要する時間について評価を行った。先に述べたように、2 量体 (ウレトジオン) を有する化

化合物は凝集力が高く溶解性が極めて低い。今回の反応においても、加熱前の混合液は白濁している。しなしながら、反応の進行に従い濁度が低下して行き最終的に反応液は透明になる。そこで、反応液が透明になるまでの時間を計測し、得られた反応液から取り出した試料の $^1\text{H-NMR}$ 測定を行った。その結果、得られた試料は反応が 100%進んでいることが確認されたため、反応液が透明になるまでの時間を各温度における反応終了までに最低必要な時間として Fig.3-27 にまとめた。

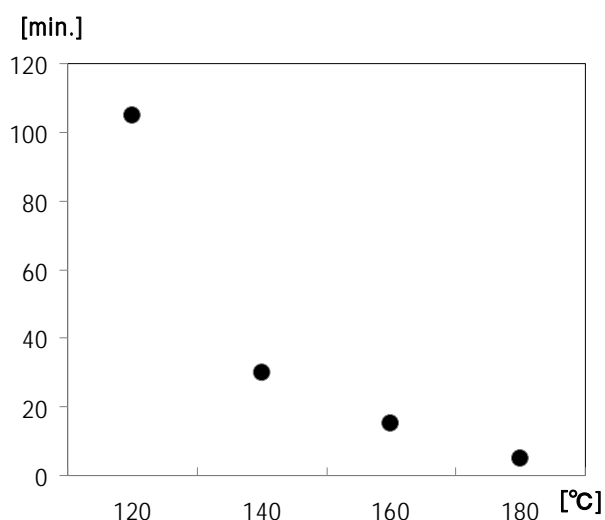


Fig.3-27 Finished time at various temperature in synthesis of (IV).

2量体（ウレトジオン）構造を有する化合物を単独で加熱した場合には、180°Cで6時間加熱した場合においてもウレトジオンを完全に解離、消失させることはできなかったが、アルコールとの共存下においては、140°Cで30分以内、120°Cでも完全に反応させることが可能であった。

3-3-2-2. ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）2量体の場合

3.3.2.1と同様にMDI dimer-iBuOH urethan(VI)についても窒素雰囲気下で30分間、各種温度で（120~200°C）加熱し、得られた試料についてIR測定を行った。得られた結果を Fig.3-28~32示す。測定結果より、120°Cで30分以上加熱した場合において2270 cm^{-1} 付近にイソシアネート基の吸収の由来するピークの発生が確認され、ウレトジオン環が熱解離したことが確認された。また、200°Cで加熱した場合にはチャートに大幅な変化が認められ、ウレトジオンの熱解離以外の分解反応が起こったものと推定された。MDI 2量体については、熱解離に関するデータは今まで公知となっていなかったが、今回の結果より、熱解離してイソシアネートを発生する材料として応用可能であることが確認された。

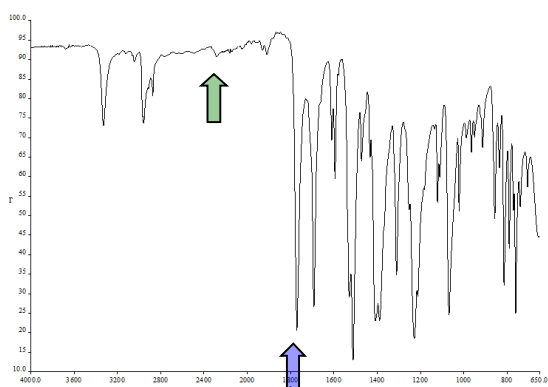


Fig.3-28 IR Spectrum of MDI-dimer-iBuOH(VI)

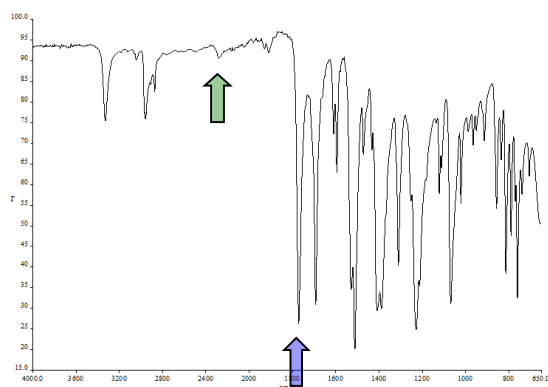


Fig.3-29 IR Spectrum of MDI-dimer-iBuOH(VI)

heated at 120°C for 30min.

heated at 140°C for 30min.

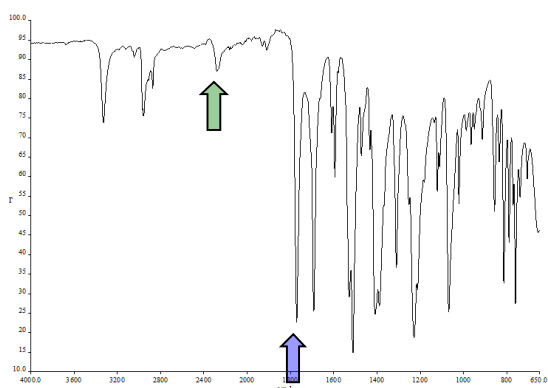


Fig.3-30 IR Spectrum of MDI-dimer-iBuOH(VI)

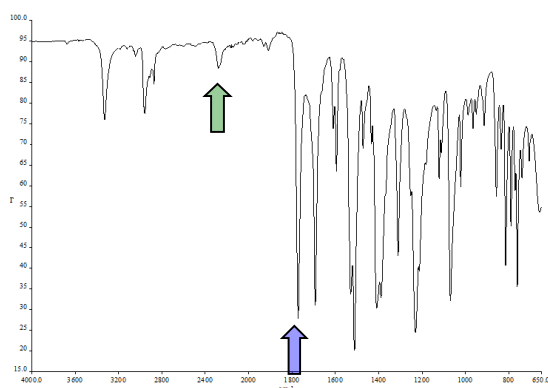


Fig.3-31 IR Spectrum of MDI-dimer-iBuOH(VI)

heated at 160°C for 30min.

heated at 180°C for 30min.

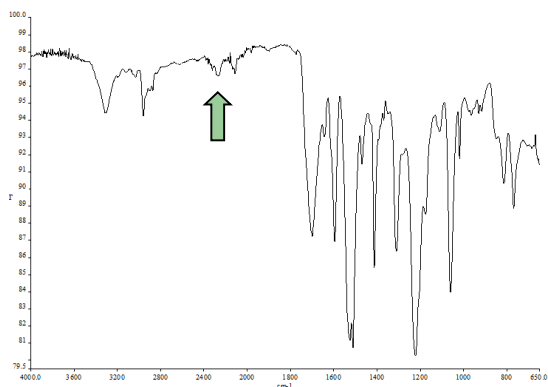


Fig.3-32 IR Spectrum of MDI-dimer-iBuOH(VI) heated at 200°C for 30min.

また、MDI dimer-iBuOH urethan についても 3.3.2.1 と同様に 2-methylpropyl alcohol (iBuOH)中で加熱反応を行い、生成物を ¹H-NMR にて構造確認し、各温度条件における反応終了時間の評価を行った。反応生成物と MDI に 2-methylpropyl alcohol (iBuOH)を反応させて出来た化合物の ¹H-NMR 測定結果を Fig.3-33 に各温度における反応終了に要する時間の測定結果を Fig.3-34 に示す。MDI の場合においても、2量体(ウレトジオン)が副反応無く完全に解離しウレタン結合に変化することが確認された。

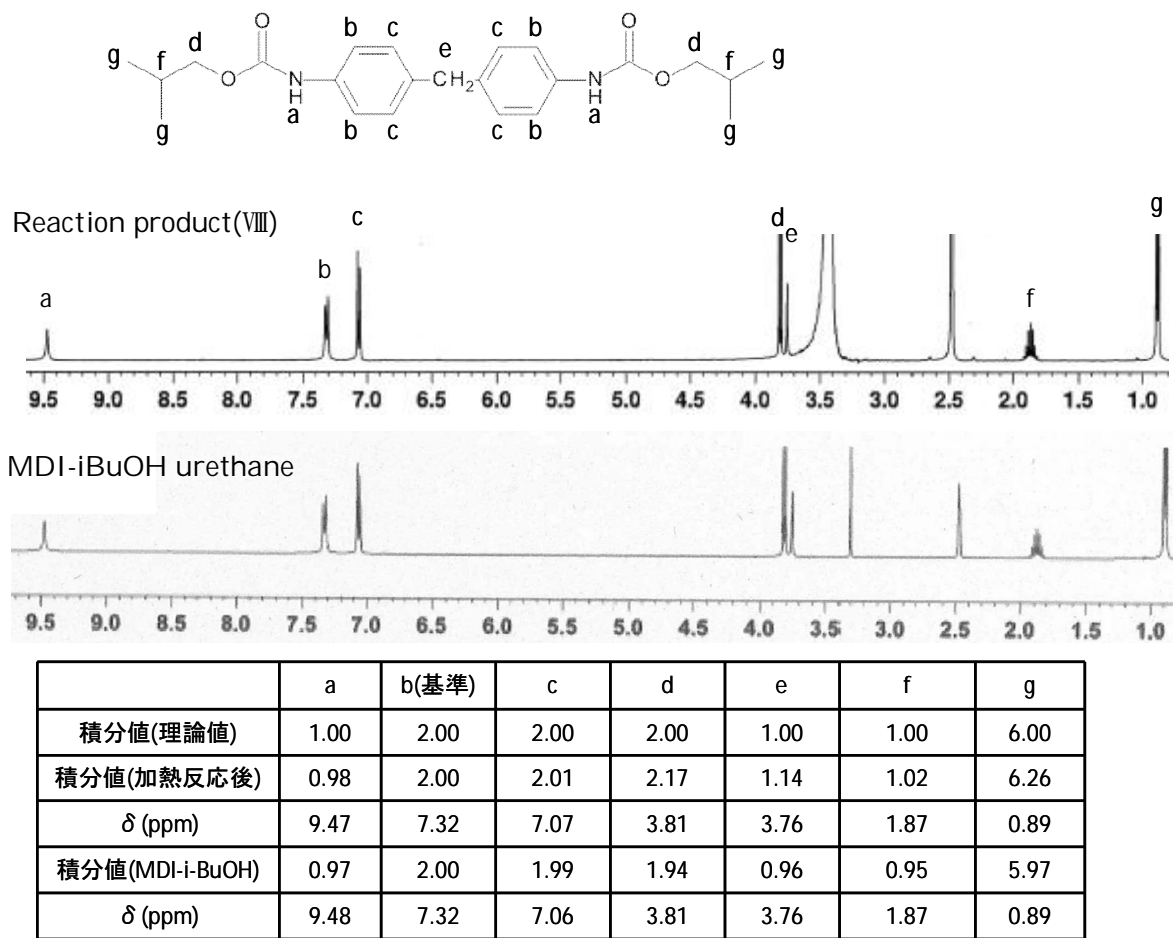


Fig.3-33 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of Heating reaction product(VIII) and MDI-iBuOH urethane.

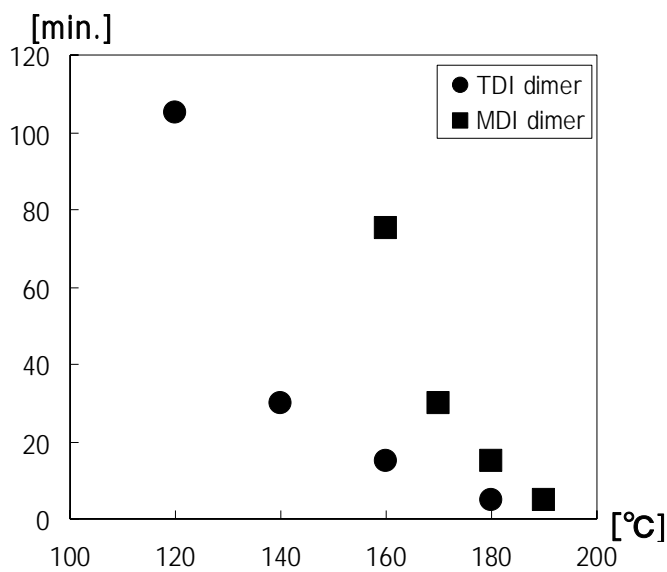


Fig.3-34 Reaction complete time compare TDI dimer with MDI dimer.

加熱により 2 量体（ウレトジオン）が完全にウレタン結合に変化するまでの時間は MDI dimer の方が TDI dimer よりも長時間を要した。溶解性が悪いことによる反応速度低下等が要因として考えられるが、実用的な温度域で結合解離-反応が可能であることが確認された。

3.3-2-3. ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 2 量体の場合

3.3.2.1 と同様に DESMODUR® N3400 と Ethyl alcohol との反応生成物についても窒素雰囲気下で 30 分間、各種温度で (100~200℃) 加熱し、得られた試料について IR 測定を行った。得られた結果を Fig.3-35~39 に示す。

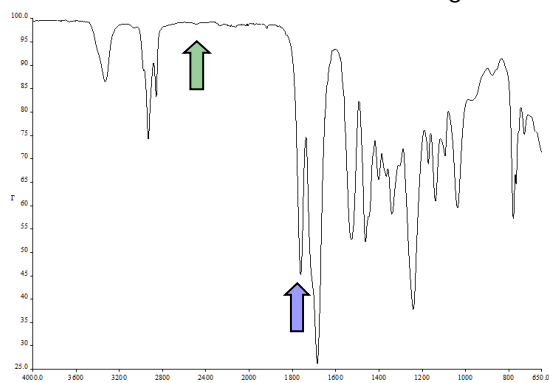


Fig.3-35 IR Spectrum of N3400-EtOH at 100°C for 30min.

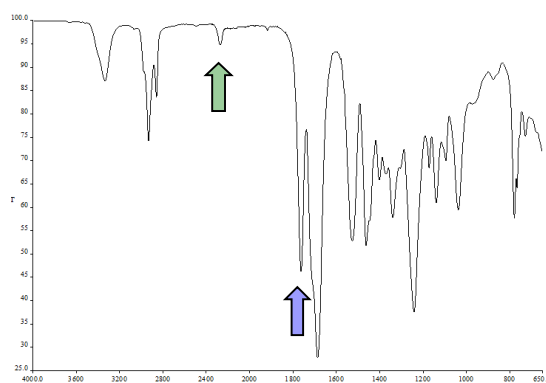


Fig.3-36 IR Spectrum of N3400-EtOH at 120°C for 30min.

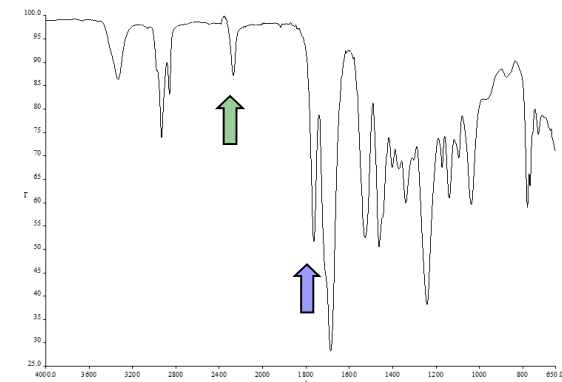


Fig.3-37 IR Spectrum of N3400-EtOH at 140°C for 30min.

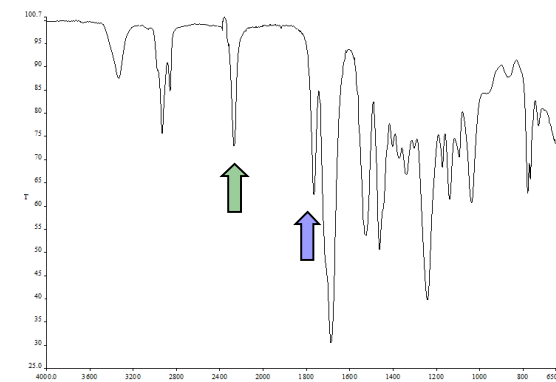


Fig.3-38 IR Spectrum of N3400-EtOH at 160°C for 30min.

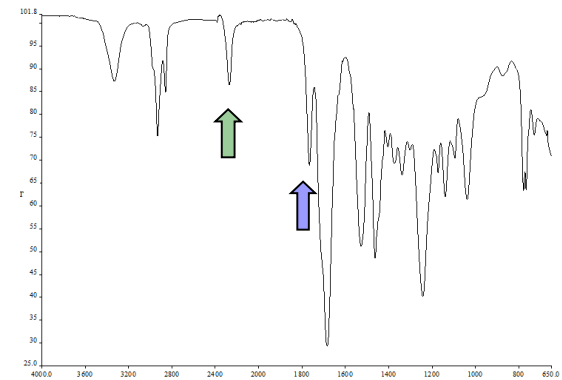


Fig.3-39 IR Spectrum of N3400-EtOH at 180°C for 30min.

100°Cで30分以上加熱した場合において2270cm⁻¹付近にイソシアネート基に由来するピークの発生が確認され、ウレトジオン環が熱解離したことが確認された。180°Cで加熱した場合、ウレトジオンのC=Oの吸収の減少が大きくなっているがイソシアネートの吸収は160°Cの方が大きくなっている。これは、解離してできた化合物が一部揮発しているためと推定される。揮発によりウレトジオンの生成と解離の平衡が解離方向に移動するためTDI、MDIの2量体の場合よりも同一条件でウレトジオンの減少が大きくなっているものと思われる。

3-3-3. 各種イソシアネートから合成されるウレタン結合の熱安定性

緒言で述べたように、イソシアネート2量体（ウレトジオン）を熱加工型粘着剤の流動性発現（熱解離）と加工後凝集性の発現（反応による結合生成）に応用しようとした場合、ウレトジオンの熱解離は材料が熱分解しない条件で行われる必要がある。ウレトジオンをジイソシアネート2量体を原料とし、両末端のイソシアネート基をウレタン化することによりポリマー材料に導入する場合には、材料とウレトジオンは、ウレタン結合で結合されるため、熱加工条件は、ウレタン結合の耐熱温度>ウレトジオンの熱解離温度を満たす必要がある。各々のイソシアネートとエタノールから生成されるウレタン化合物の耐熱性をTGAを測定することにより評価した。

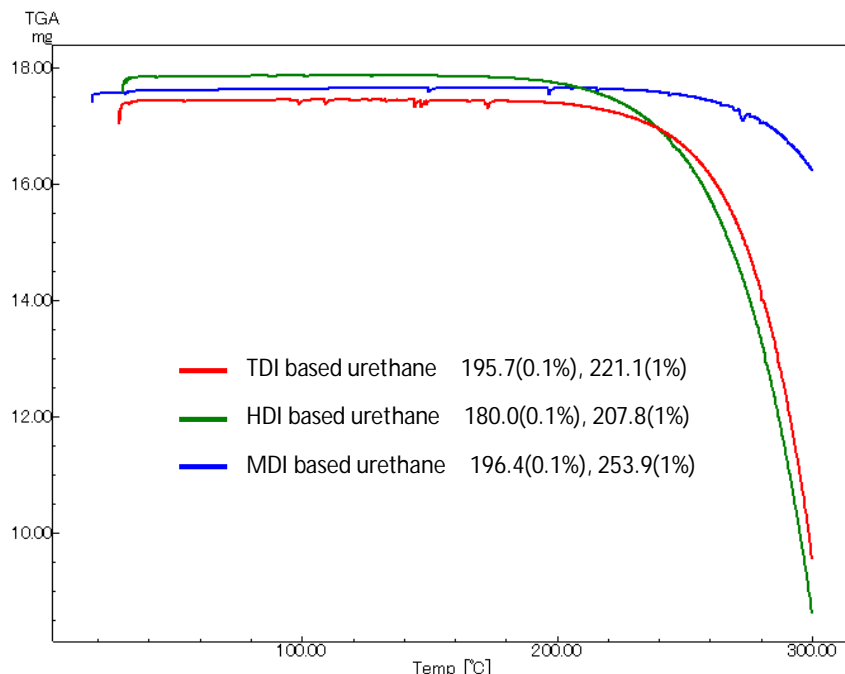


Fig.3-40 TGA chart of various isocyanate based urethane.

(The values indicate the temperature for the weight loss of 0.1% and 1%)

HDI から生成されるウレタン化合物は 180°C 付近から、TDI、MDI から生成されるウレタン化合物は 195°C 付近からウレタン結合の熱分解による減量が始動しており、それ以上の温度では加工時にウレタン結合が分解する可能性があるが、3.3.2 の結果より、ウレトジオンは 120°C 以上で解離可能であるため、ウレタン結合の分解温度より低い温度で熱解離させることができる。そのため、ウレトジオンの熱解離を利用した熱加工型粘着剤の実現は可能であると示唆される。

3-4. まとめ

ジイソシアネート 2 量体が、化学結合の解離に基づく新しい機構の熱加工型粘着剤の熱解離部位として適応可能かどうかを判断するために、低分子量のモデル化合物を使用して、次の 3 点について確認を行った。

①：ジイソシアネート 2 量体の両端のイソシアネート基がウレトジオン環を保持したまま水酸基と反応しウレタン結合を生成することが可能であること

②：両端のウレタン結合を分解することなく、ウレトジオン環が解離してイソシアネート基の発生が可能であること

③：解離してできたイソシアネート基が共存する水酸基と反応し、新しいウレタン結合の生成が可能であること

その結果、ジイソシアネート 2 量体はウレトジオン環を保持したまま両端のイソシアネートを反応させてウレタン結合を生成することが可能であり、ジイソシアネート 2 量体を使用してウレタン化反応により材料中へウレトジオン環を導入することが可能であることが確認された。また、HDI、TDI、MDI から生成されるウレタン結合は 180 ~ 190°C までの耐熱性を有することが確認され、ウレトジオン環は 120°C 以上の温度で熱解離し活性なイソシアネート基を発生することが確認されたため、ウレトジオン環を導入した材料を熱分解することなく、ウレトジオン環を熱解離させることが可能であることが確認された。更に、発生したイソシアネート基から新しいウレタン結合の生成が可能であることも確認された。以上の結果より、化学結合の解離に基づく新しい機構の熱加工型粘着剤の実現の可能性が示唆された。

3-5. 参考文献

- 1) R.G. Arnold , J.A. Nelson , J.J. Verbanc RECENT ADVANCES IN ISOCYANATE CHEMISTRY *Chem.Rev* **57**,47-76(1957)
- 2) P.Singh , J.L.Boivin STUDIES ON THE STABILITY OF THE DIMER OF 2,4-TOLYLENE DIISOCYANATE *Can. J. Chem.* **40**,935-940(1962)
- 3) E.Querat , L.Tighzert , J.P.Pascault , K.DuZek Blocked isocyanate Reaction and thermal behaviour of the toluene 2,4-diisocyanate dimer *Angew. Makromol. Chem.* **242**,1-36(1996)
- 4) Rhein Chemie "*addlinkTT*® product catalog"

第4章 イソシアネート2量体（ウレトジオン）を応用した熱加工型粘着剤の可能性

【要旨】

第3章において、イソシアネート2量体（ウレトジオン）が化学結合の解離に基づく新しい機構の熱加工型粘着剤の反応部位として適応可能であることが示唆されたため、ポリマー材料への導入を試み、熱加工型粘着剤への応用が可能かどうかの確認を行った。その結果、非粘着のポリマー材料を原料とし、加熱により結合が解離して加工可能な流動性を示し、加工後に粘着性を発現する材料ができることを確認した。また、流動性は導入する熱解離基の量、粘着性は加工前のポリオールの種類、および加工時に添加するポリオールの種類、量で制御することが可能であることが確認された。本方式により作成された粘着剤は、従来のホットメルト粘着剤の持つ欠点（耐熱性、耐溶剤性）を解消することが可能であることが示された。

4-1. 緒言

第3章において、ホットメルト粘着剤の欠点を解消させる試みとして、化学結合の解離と新しい結合の生成に基づく新しい機構を提案し、解離基としてイソシアネート2量体（ウレトジオン）が適応可能であることを明らかにした。

本章では、イソシアネート2量体（ウレトジオン）を応用することにより、化学結合の解離と新しい結合の生成にもとづく、新規熱加工型粘着剤の実現が可能であるのかを確認するために、以下の点について確認を行っている。

- ①：原料としてのウレトジオンを有するポリマー材料の生成の可能性
- ②：加熱時に熱加工可能な物性へ変化することが可能かどうかの評価
- ③：加熱加工後に粘着剤として機能する材料生成の可能性
- ④：加工性、粘着性能の制御方法
- ⑤：新しい機構に基づく粘着剤が従来のホットメルトの欠点を解消可能なのかの評価

4-2. 実験

4-2-1. 原材料

イソシアネート2量体としては第3章同様に RheinChemie 社製の 2,4-toluene diisocyanate dimer (商品名：Addolink® TT)と Bayer MaterialScience 社製の商品名：DESMURUR® N3400 を精製せずにそのまま用いた。2,4-toluene diisocyanate は日本ポリウレタン社製（商品名：コロネート®T-100）を精製せずにそのまま用いた。ポリオールには、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸から合成されるポリエステルポリオール（クラレ社製 P-***10）、及び架橋構造形成用に上記ポリエステルを合成する際の一部にトリメチロールプロパン構造を有するものを用いたポリオール（クラレ社製 F-**10）を、市販品を精製せずにそのまま用いた。Table 4-1 に用いた原材料、Fig.4-1

に構造式を示す。その他の原材料は市販の試薬グレードのものをそのまま用いた。

Table 4-1 Materials used in this study

Product name	Molecular weight	The number of functional group	NCO %	OH-value	Remarks
Addlink® TT	348.3	2	24.1		TDI dimer
CORONATE® T-100	174.2	2	48.2		TDI
DESMODUR® N3400	-	2.5	21.8		HDI dimer+ α
KURARAY POLYOL P10010	10000*	2		11.2	MPD/AA
KURARAY POLYOL P6010	6000*	2		19	MPD/AA
KURARAY POLYOL P2010	2000*	2		56	MPD/AA
KURARAY POLYOL F3010	3000*	3		56	MPD/AA/TMP
KURARAY POLYOL F510	500*	3		336	MPD/AA/TMP

TDI: 2,4-toluene diisocyanate, HDI: 1,6-hexamethylene diisocyanate

MPD: 3-methyl-1,5-pentanediol, AA: adipic acid, TMP: trimethylol propane

*Number average molecular weight

DESMODUR® N3400 is a mixture containing a HDI dimer

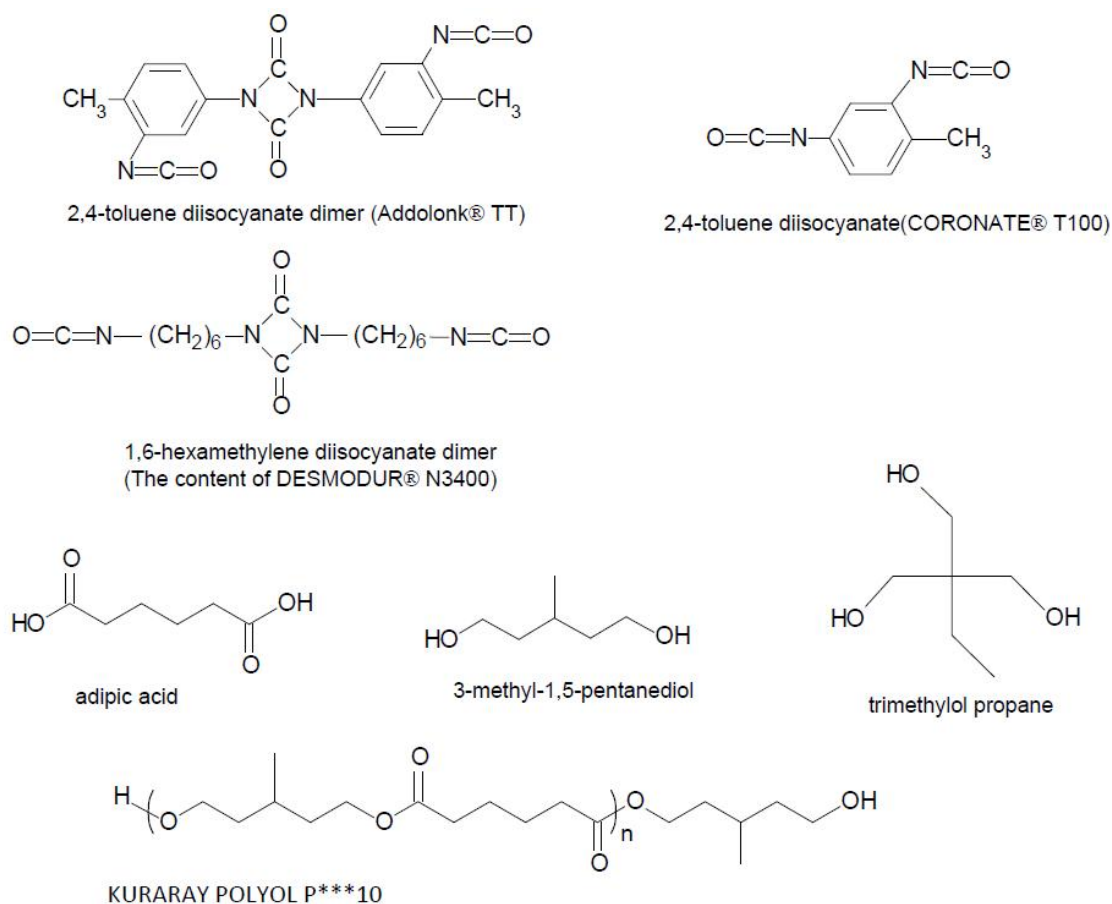


Fig.4-1 Structure of Materials used in this study.

4-2-2. ウレトジオンを分子内に有するポリウレタンの作成

Table 4-1 に記載したポリオールとポリイソシアネートを NCO:OH=1.0:1.0 となる比率で秤量し、株式会社 THINKY 製の真空ミキサーARV-310 を用いて 0.2kPa の減圧下で混合し、その後 60°C で 1 週間加熱硬化させた。硬化後、IR 測定を行いイソシアネートが残っていないことを確認した。

4-2-3. 熱加工による粘着シートの作成

ウレトジオン環を有するポリウレタンを東洋精機製ラボプラストミル 4C150、ミキサーR60 中で加熱攪拌し、材料の軟化が見られた時点でポリオールを添加、加熱混合した。その後、混合物を取り出し、剥離紙で挟んで熱プレスにてシート化した後、基材として PET#25 をラミネートして粘着シートとし、40°C で 5 日間熟成させたものを粘着特性測定用試料とした。

4-2-4. 測定

IR は Perkin Elmer 社製 Spectrum One を使用し、Universal ATR Sampling Accessory を用いて測定を行った。動的粘弾性は Anton Paar 社製 MCR-301 を用い、20mmΦ の平行プレートを使用し、ひずみは振り角 0.05%、周波数 1Hz とし、昇温速度 5°C/min. で -80~200°C まで温度分散測定を行った。熔融粘度は Anton Paar 社製 MCR-301 を用い 20mmΦ のコーンプレートを使用して測定した。

粘着力は、JIS Z 0237(2000) に準じ試験板として研磨紙で研磨したステンレス板 (SUS304) を用い、12mm 幅に裁断した試験片を貼付したのち、2kg のゴムロールで圧着し、30 分経過後にオリエンテック社 RTM-100 を用いて引きはがし速度 300mm/min. で引きはがした時の値を測定した。プローブタックは、ニチバン社製 NS プローブタック試験機を用い、19.6g のウエイトを使用し、ヘッド速度 1cm/min.、保持時間 1 秒における値を測定した。保持力は JIS Z 0237(2000) に準じ、試験板としてガラス板を用い、貼付面積 12×20mm²、荷重 500g の条件で 1 時間後のずれ幅を測定した。1 時間以内に落下した場合には落下時間を測定した。

4-3. 結果と考察

4-3-1. ポリウレタンの作成

ポリオールとして KURARAY POLYOL P6010、ポリイソシアネートとして TDI 2 量体である Addolink® TT、及び HDI 2 量体構造を含む DESMODUR® N3400 を用い、それぞれ、NCO:OH=1.0:1.0 となるように配合し、ポリウレタンを作成した。得られたポリウレタン及びそれぞれの原材料の IR を Fig.4-2~4-6 に示す。

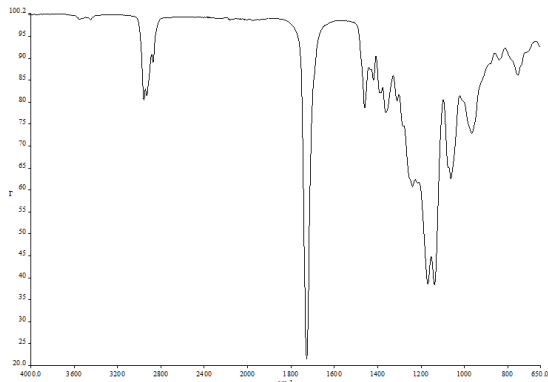


Fig.4-2 IR Spectrum of POLYOL P6010.

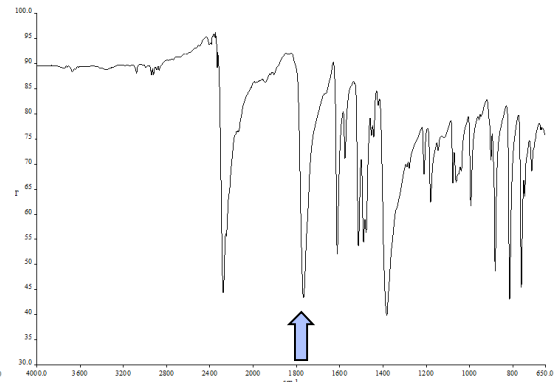


Fig.4-3 IR Spectrum of Addolink® TT.

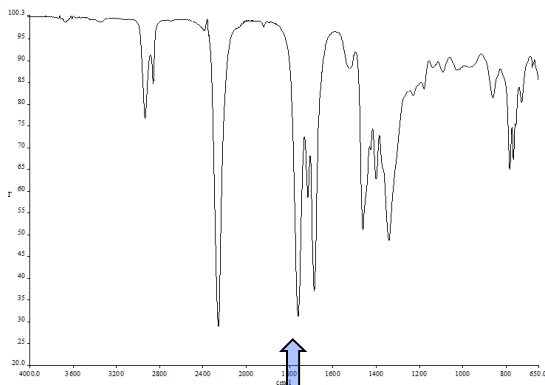


Fig.4-4 IR Spectrum of DESMODUR® N3400.

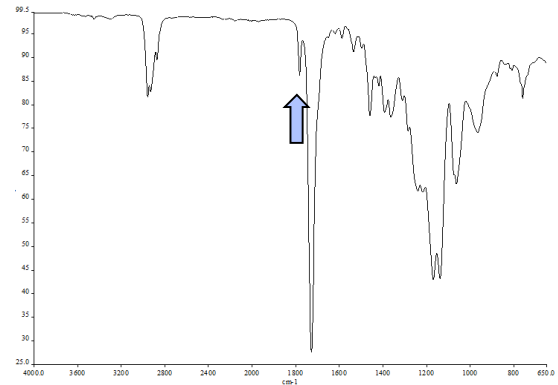


Fig.4-5 IR Spectrum of Polyurethane made from P6010 and Addolink® TT.

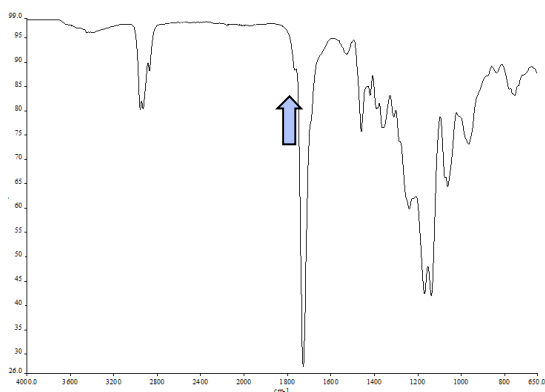


Fig.4-6 IR Spectrum of Polyurethane made from P6010 and DESMODUR® N3400.

Addolink® TT の場合も DESMODUR® N3400 の場合もいずれも作成されたポリウレタンにウレトジオンの C=O に由来する 1760~1780cm⁻¹ 付近の吸収が観察され、ウレト

ジオン構造を有するポリマー材料が作成できたと判断できる。また、これら2つのポリマーは常温で固体でタックをほとんど示さないことからハンドリングの良い粘着剤原料になり得る可能性がある。

4-3-2. 熱加工時の挙動

4.3.1 で得られたウレトジオン構造を有するポリウレタンについて熱加工型粘着剤への適応性を確認するために、加熱時の構造の変化、加熱時の流動性（粘性）、および加熱前後の物性の違いについて評価を行った。

KURARAY POLYOL P6010 と Addolink® TT (TDI dimer)、及び KURARAY POLYOL P6010 と DESMODUR® N3400 (containing HDI dimer) を反応することにより得られたポリウレタンを 160°C で 5、20 分加熱した後に IR を測定した。結果を Fig.4-7～4-9 に示す。

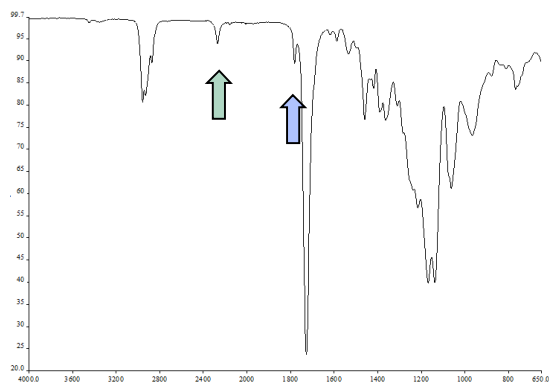


Fig.4-7 IR Spectrum of P6010/AddolinkTT after heating at 160°C for 5min.

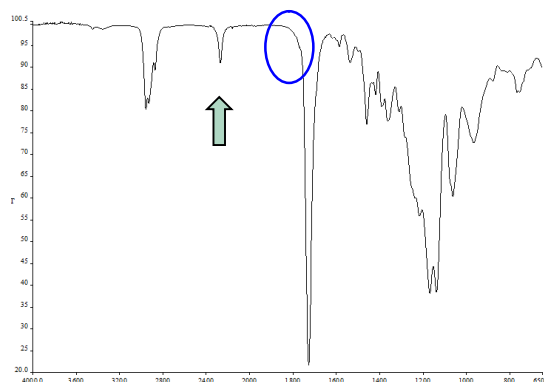


Fig.4-8 IR Spectrum of P6010/AddolinkTT after heating at 160°C for 20min.

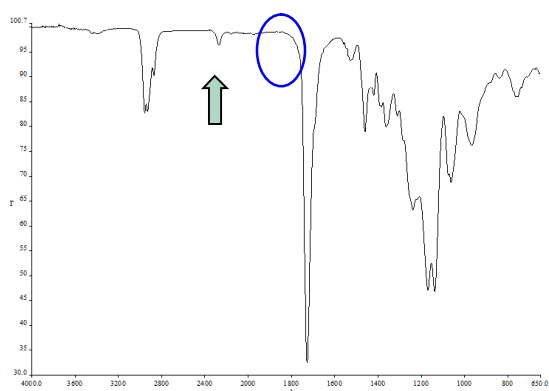


Fig.4-9 IR Spectrum of P6010/N3400 after heating at 160°C for 20min.

ポリマー材料を加熱することによりウレトジオンのC=Oに由来する 1760～1780cm⁻¹ 付近の吸収が減少し、イソシアネートに由来する 2270cm⁻¹ 付近の吸収が増加する傾向

が認められる。低分子量のモデル化合物を加熱した場合には（3.3.2 参照）長時間加熱を行ってもウレトジオンの C=O に由来する吸収は無くならなかったがポリマー材料の場合には吸収は消失した。ウレトジオン環の生成と解離は平衡反応であるが、ポリマーの場合には、ウレトジオン環の濃度が低く、また材料の粘度も高いため、一度解離したイソシアネート基が再び出会って再結合する確率が低くなるためであると考えられる。IR 測定結果から、加熱することにより、ウレトジオンが解離することが確認されたが、その際にポリマー材料は流動することも確認された。このことから熱解離により加工性（流動性）を発現する材料が作成できたと判断できる。

流動性は加熱により解離する部位（ウレトジオン）の量に依存すると考えられるため、ポリオールとして KURARAY POLYOL P6010、ポリイソシアネートとして TDI 2 量体である Addolink® TT と単量体の TDI を用い、NCO:OH=1.0:1.0 となるように組成比を種々変化させて、ポリウレタンを作成し、加熱時の粘度を測定した。結果を Fig.4-10 に示す。

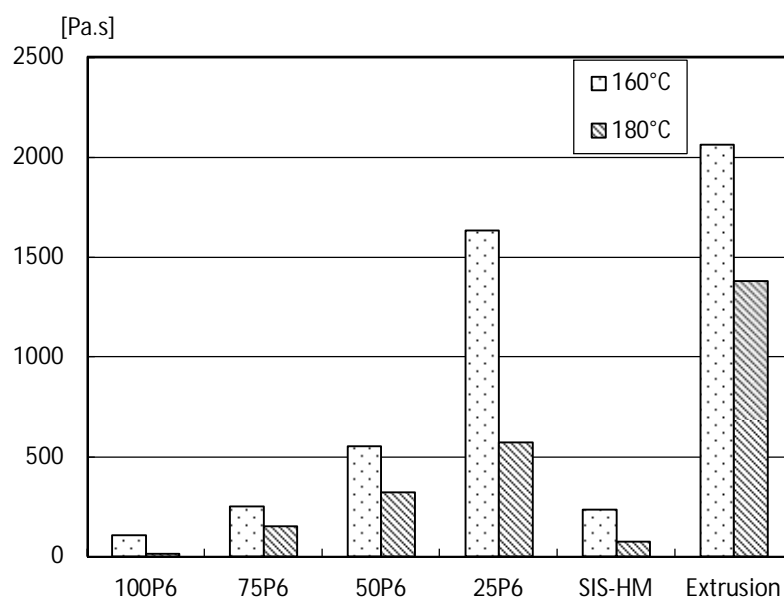


Fig.4-10 Viscosities of heated polyurethanes.

(##P& : ## shows the ratio of TDI dimer to TDI , & shows Mn*10⁻³ of polyol)

熱解離部位を形成する TDI dimer 使用比率が高いほど(25P6→100P6)加熱時の粘度は低くなる傾向が認められた。比較のために、同一条件で汎用の SIS 系ホットメルト粘着剤及び押出系粘着剤の測定値を記載した。この結果より、熱解離部位の量で粘度が制御可能であるとともに、既存の装置を用いて加工可能な粘度が実現可能であることが確認される。

続いて、加熱流動した材料にポリオールを添加し 10 分間混合後、熱プレスでシート

化し、40℃で5日間エージング処理を行った試料についてIRを測定することで構造の変化を確認した。測定結果を Fig.4-11、4-12 に示す。

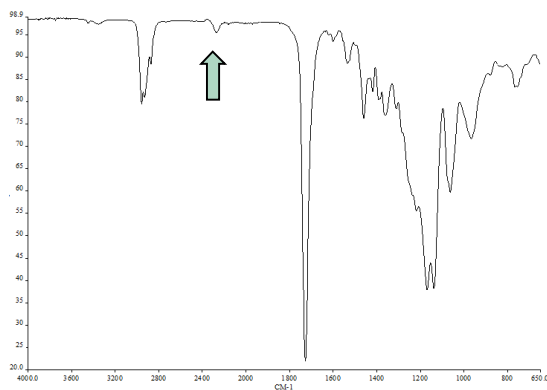


Fig.4-11 IR Spectrum of P6010/AddolinkTT
after hot press.

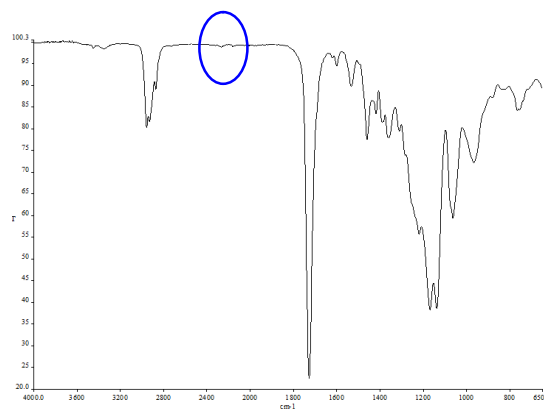


Fig.4-12 IR Spectrum of P6010/AddolinkTT
after aging.

加熱混合し、熱プレスでシート化した直後はイソシアネートに由来する 2270cm^{-1} 付近の吸収が認められウレタン化反応は終了していないことが確認できる。熟成後にはイソシアネートに由来するピークは消失し、ウレタン化反応の終了が確認できる。この結果は、解離したイソシアネート基が添加したポリオールの水酸基と反応するためにはある程度の時間が必要であることが示されている。これは、官能基濃度が低いことに加えて、材料の粘度が高いため、官能基同士が会って反応する頻度が少ないためであると考えられる。熱加工により工業的に粘着剤皮膜を形成させる場合、混合材料をシート状に成型するまでの間、軟化状態を保っている必要がある。混合後、即座に反応硬化しないことが確認されたということは、混合してシート状に加工可能な時間が確保できることを意味し、このシステムが工業的に利用可能であることが示唆されたと判断できる。

熟成終了後の材料は粘着性を示し、非粘着の材料を原料とし、熱加工により粘着剤を成型するという目的に対し、材料物性面からも可能性が示唆された。

4-3-3. 動的粘弾性

加熱前後の物性変化、材料の配合組成の違いによる物性変化を評価するために動的粘弾性測定を行った。ポリオールとして KURARAY POLYOL P6010 および P10010、ポリイソシアネートとして TDI 2 量体である Addolink® TT と単量体の TDI を用い、 $\text{NCO:OH}=1.0:1.0$ となるように組成比を種々変化させて、加工前ポリウレタン材料を作成し、その材料に対し、ジオールである KURARAY POLYOL P2010 あるいはトリオールである KURARAY POLYOL F3010、F510 を加工時に添加し、種々の熱加工型粘着剤を作成した。実験に使用した材料の配合組成を Table.4-2 に示す。

Table 4-2 Polyurethane composition used in this study

Sample name	poly-ol	TDI dimer	TDI	poly-ol
	for polyurethane (ur-ol)			for additives (ad-ol)
100P6	P6010	100%	0%	No add (before heat process)
75P6	P6010	75%	25%	
50P6	P6010	50%	50%	
25P6	P6010	25%	75%	
0P6	P6010	0%	100%	
50P6F30-1.0	P6010	50%	50%	F3010 100%,
50P6F30-0.3	P6010	50%	50%	F3010 30%, P2010 70%,
50P6F5-1.0	P6010	50%	50%	F510 100%,
100P10F30-1.0	P10010	100%	0%	F3010 100%
N100P6P60	P6010	N3400	100%	P6010 100%

%: Calculated from functional group equivalent

###P&F**-++ : ### shows the ratio of TDI dimer to TDI , except N100 (N3400 100%)

&& shows Mn*10⁻³ of ur-ol , ** shows Mn*10⁻² of ad-ol ,

++ shows the ratio of F3010 or F510 to P2010

ここで、添加するポリオールとしてジオールまたはトリオールを使用しているが、トリオールを添加することにより最終的に得られるポリウレタンに架橋構造を導入することが可能となり、耐熱性、耐溶剤性の改善に有効に作用すると考えられる。添加するポリオールの違いによる反応生成物の違いについて Fig.4-13 に示す。

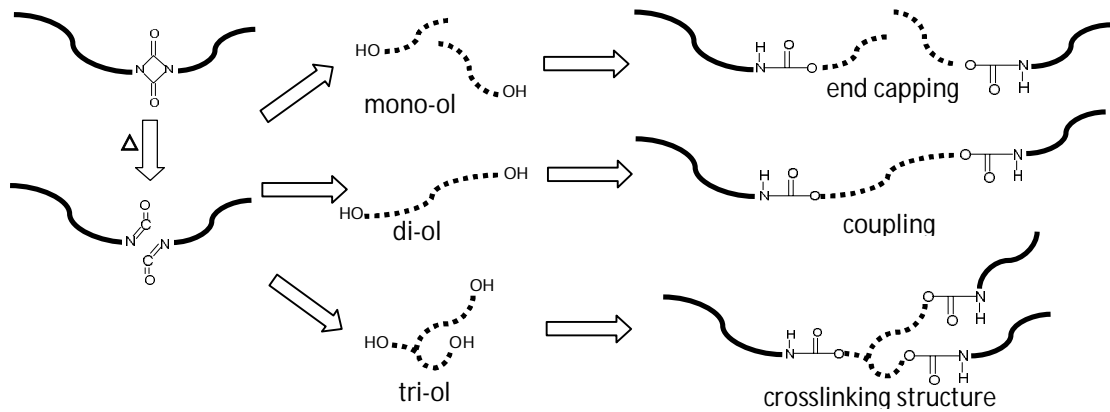


Fig.4-13 Differences of reactions by various polyols.

熱加工前のポリウレタン材料を作る際に使用するジイソシアネートとして2量体と単量体の比率を変化させた時に、作成したポリウレタンの物性がどのように変化するかを評価した結果を Fig.4-14 に示す。

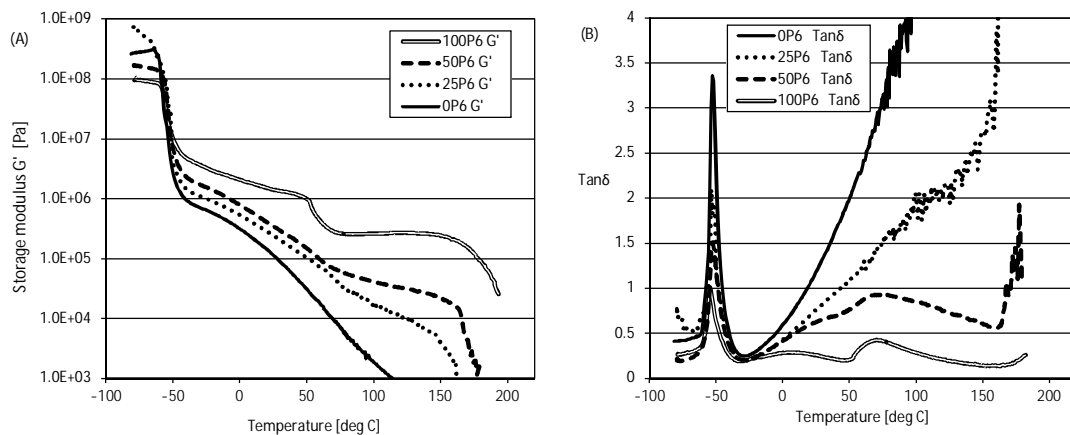


Fig.4-14 (A) Storage modulus (G') and (B) loss tangent ($\tan\delta$) plotted against temperature for **P6 before heat.

2量体比率が高い程固い固体となり、2量体比率が低下すると(100P6→25P6)柔らかくなってゆく傾向が認められた。2量体(ウレトジオン)の構造は4員環からなる平面構造であり、凝集性、分子運動の拘束性が高いためと考えられる。このことは2,4-トルエンジイソシアネートダイマーの溶媒への溶解性が極めて低いことから推察される。2量体構造の存在が高弾性率で硬い材料を構成要素であるということは、熱加工前は高弾性率でタックを示さない材料であっても、熱加工後に2量体に由来する構造が消失することで低弾性率化しタックが発現する可能性があることを示しており、材料のハンドリング性と生成物の粘着性の両立に際して有意な特徴であると考えられる。

2量体と単量体の比が 50:50 のサンプル (50P6)に対し、解離してできるイソシアネート基と当量の3官能のポリエステルポリオールを添加したサンプル (50P6F3-1.0) の動的粘弾性の測定結果を熱加工前後で比較した結果を Fig.4-15 に示す。

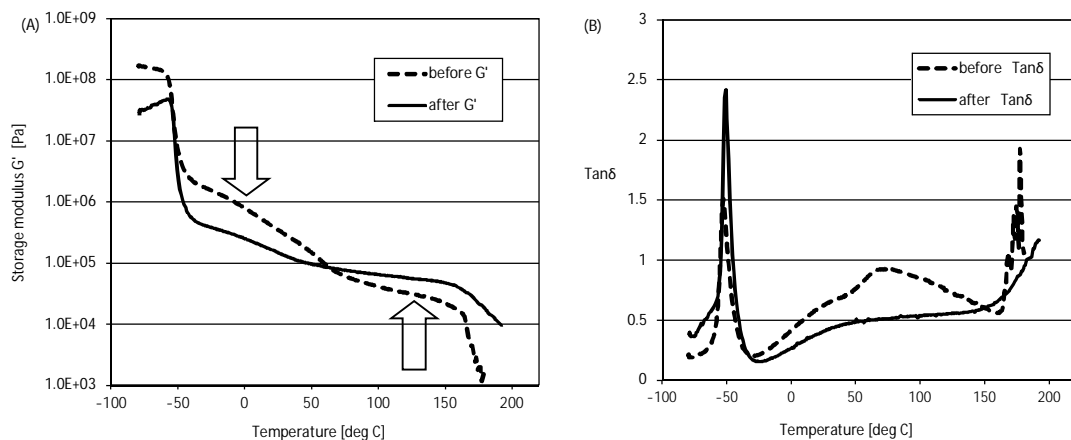


Fig.4-15 (A) Storage modulus (G') and (B) loss tangent ($\tan\delta$) plotted against temperature for 50P6F3-1.0 before and after heat treatment.

熱加工後のサンプルでは、ガラス転移点 (-51°C) から 60°C 付近の間の領域で、熱加工前と比較して貯蔵弾性率 (G') の低下が観察される。これは 2 量体構造の消失によるものと考えられる。一方、60°C 以上の領域においては、熱加工後のサンプルの方が G' が高い結果となっている。これは、加工後に架橋構造が形成されたためであると考えられる。なお、熱加工前のサンプルにおいて、155°C 付近から急激に G' が低下しているが、これはウレトジオン環の熱解離によるものと考えられる。

添加するポリオール (ad-ol) の種類、あるいは熱加工前のポリウレタンを作製するときのポリオール (ur-ol) の分子量を変化させた場合の貯蔵弾性率 (G') の測定結果を Fig.4-16 に示す。(50P6F30-1.0) に対して、添加する 3 官能のポリエステルポリオールの 70% を 2 官能のものに置き換えたサンプル (50P6F30-0.3) では常温から高温にかけての貯蔵弾性率 (G') が低下する結果が得られた。架橋点が少なくなると柔軟化し、高温で流動しやすくなるためであると考えられる。添加する 3 官能のポリエステルポリオールの分子量を 3000 から 500 に変化させたサンプル (50P6F5-1.0) では、全体的に貯蔵弾性率 (G') が上昇する結果となった。架橋点間距離が短くなるとポリマーの凝集性が向上し、硬度が増すためであると考えられる。熱加工前のポリウレタンを作製するときのポリオールの分子量を 6000 から 10000 に変えたサンプル (100P10F30-1.0) では、貯蔵弾性率 (G') が低下する結果となった。これは凝集性を示すウレタン結合の数が減るとともにウレタン結合間の距離が長くなることによって運動性が増すためであると思われる。これらの結果は、熱加工前のポリウレタンを作製する時に、どのような構造にするのかのみでなく、熱加工時に添加するポリオールによっても特性が制御可能であることを示している。

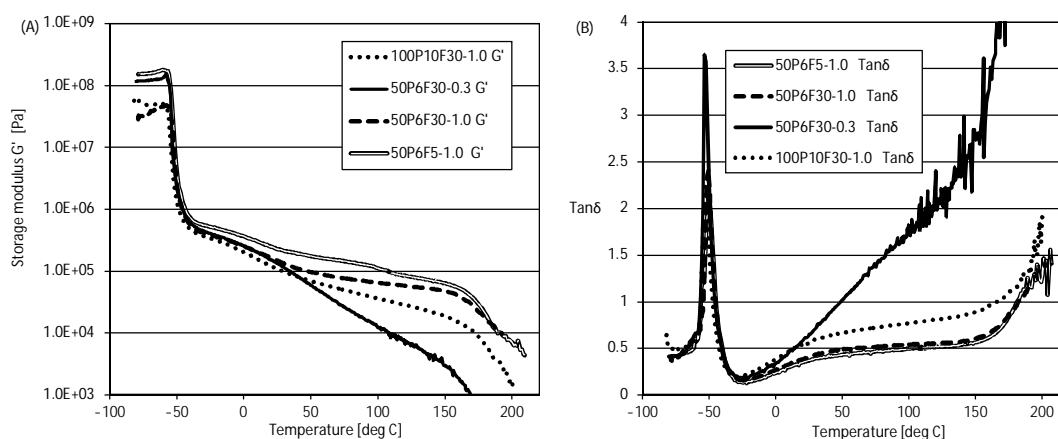


Fig.4-16 (A) Storage modulus (G') and (B) loss tangent ($\tan\delta$) plotted against temperature for **P**F** after heat treatment .

作製した粘着剤と一般的なホットメルト粘着剤であるスチレン系ブロック共重合体を使用した粘着剤 (SIS/Tackifier/oil=100/100/20) との比較を Fig.4-17 に示す。

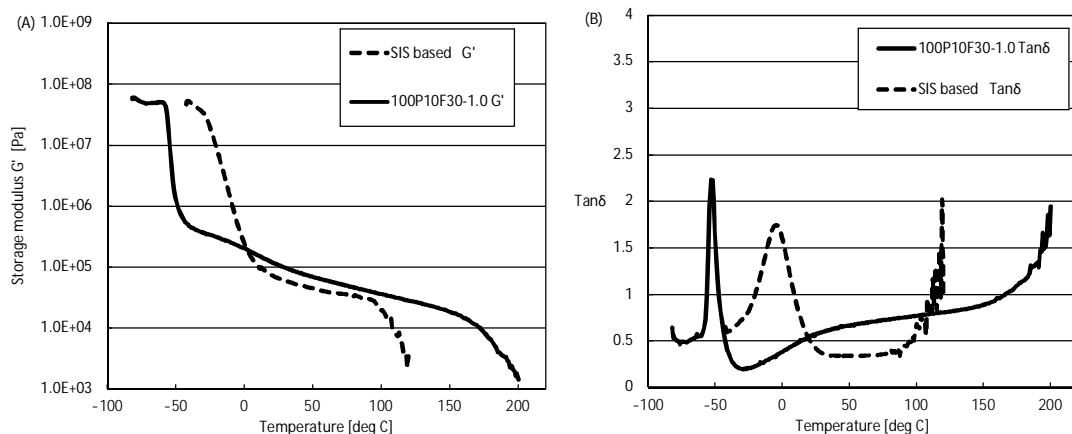


Fig.4-17 (A) Storage modulus(G') and (B) loss tangent ($\tan\delta$) plotted against temperature for 100P10F30-1.0 and SIS based adhesive.

スチレン系ブロック共重合体を使用した粘着剤では 100°Cを超えるあたりから急激に貯蔵弾性率 (G') の低下が観察される。これはスチレン相の融解によるものと考えられる。これに対して今回作製した粘着剤では、架橋構造の導入により 160°C付近までゴム状領域が伸びており、従来のホットメルト粘着剤よりも耐熱性が良好であることが示唆される。また、スチレン系ブロック共重合体を使用した粘着剤は T_g が -10°C程度、ゴム状平坦領域になる温度が 5°C付近からとなっているのに対し、新規熱加工型粘着剤は T_g が -50°C付近、ゴム状平坦領域になる温度が -35°C付近となっているため、低温での特性も従来品より改善できる可能性が示唆されている。

HDI 2量体を含む DESMODUR® N3400 についても KURARAY POLYOL P6010 と反応させることにより得られるポリウレタンについて同様な評価を行った。結果を Fig.4-18 に示す。

HDI 2量体の場合でも、熱加工前後で弾性率の低下による粘着性の発現が認められ、ゴム状平坦領域の広域化により従来の SIS 系粘着剤と比較して温度依存性が改善されていることが確認できる。DESMODUR® N3400 は 2量体、3量体の混合物であり、3量体構造 (イソシアヌレート) は耐熱性が高い構造であるため加工ポリマーも架橋構造を含む可能性がある構造になっているが、加工前は 150~160°C付近から G' の急激な減少と $\tan\delta$ の急激な増加が認められ、2量体部分が解離して流動化する現象が認められる。熱加工後には結合解離部分はなくなっていることから急激な流動化は認められず架橋構造を有するポリマーが形成されていると判断できる。

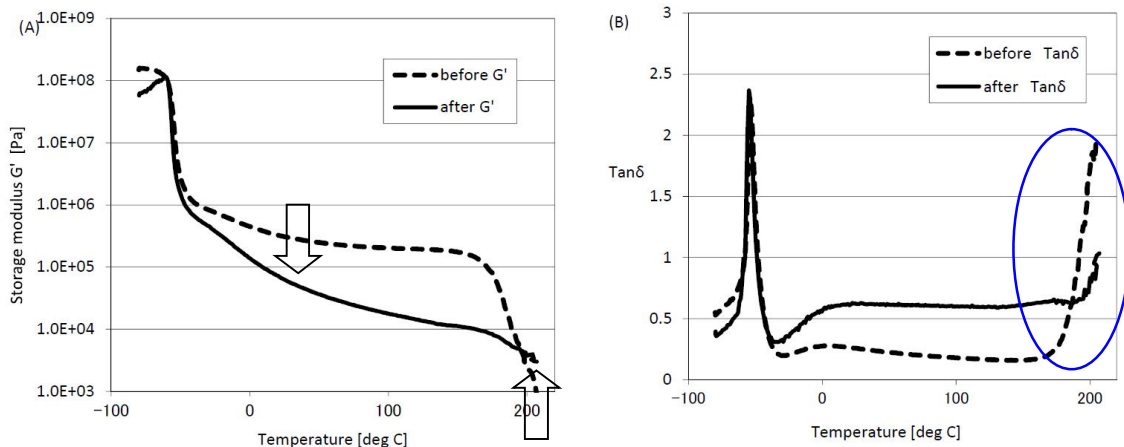


Fig.4-18 (A) Storage modulus (G') and (B) loss tangent ($\tan\delta$) plotted against temperature for N100P6P60 before and after heat treatment.

KURARAY POLYOL P6010 と TDI 2 量体である Addolink® TT から作成した粘着剤と HDI 2 量体を含む DESMODUR® N3400 とから作成した粘着剤の動的粘弾性の違いを比較した結果を Fig.4-19 に示す。

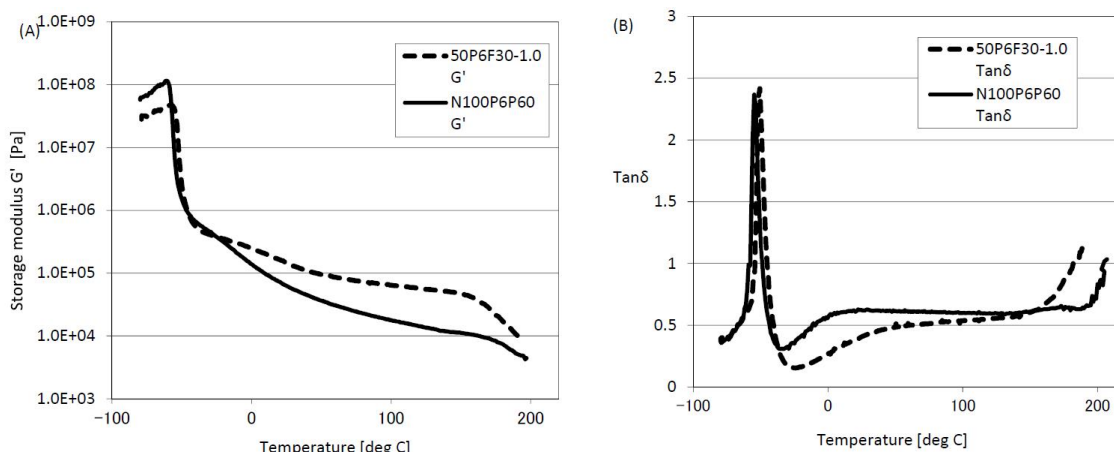


Fig.4-19 (A) Storage modulus (G') and (B) loss tangent ($\tan\delta$) plotted against temperature for 50P6F30-1.0 compare with N100P6P60.

HDI 系の方が T_g が若干低温側にシフトするとともにゴム状平坦領域の G' の値が低下する結果となった。TDI と比較して HDI の方がウレタン結合間がフレキシブルな構造となっていることから全体の G' が低下したものと考えられる。高温領域においては HDI 系の方がゴム状平坦領域が長い結果となっている。架橋量が等しくないので一概に結論付けられないが、HDI 系の方が架橋部分の構造が剛直で耐熱性が高いことが一因と考えられる。

4-3-4. 粘着特性

4-3-3にて作成した粘着シートサンプルの粘着特性を評価した結果をTable 4-3に示す。

Table 4-3 Pressure-sensitive adhesive properties

Sample name	poly-ol for polyurethane (ur-ol)	poly-ol for additives (ad-ol)	Peel adhesion to SUS [N/12 mm]	Probe tack [N/5 mm ϕ]	Holding power [mm]
50P6F30-1.0	P6010	F3010 100%	14.26 SS	2.95	0.3
50P6F30-0.3	P6010	F3010 30%. P2010 70%	2.18 CF	5.65CF	27 min. CF
50P6F5-1.0	P6010	F510 100%	6.47	2.48	0.2
100P10F30-1.0	P10010	F3010 100%	16.74 CF	4.85	1.6
N100P6P60	P6010	P6010	6.12	5.11	1.1

※ : Holding power(12×20mm², 0.5 kg, 1 h)、 SS: Slip-stick, CF: Cohesive failure

粘着の基本3物性である粘着力、タック、保持力のバランスの良い粘着剤が実現可能なことが示されている。このことから、イソシアネート2量体を使用し、結合の熱解離と化学反応による結合形成という新しい機構で熱加工型粘着剤が実現できる可能性が示唆された。架橋点となる3官能ポリオールが異なる50P6F30-1.0と50P6F30-0.3を比較すると、架橋構造が少ない50P6F30-0.3では保持力が27分で凝集破壊したのに対し50P6F30-1.0では1時間後のズレが0.3mmと凝集力の向上が認められ、タックは5.65N/5mm ϕ から2.95N/5mm ϕ に低下している。これは一般的な合成ポリマーを使用した粘着剤と同様な傾向である。この結果は、熱加工前のポリウレタン材料が同一であっても、加工時に添加するポリオール(ad-ol)の量、種類により粘着特性の制御が可能であることを示している。3官能ポリオールの分子量を小さくし、架橋点間距離を短くしたサンプル50P6F5-1.0では凝集力が向上し、粘着力が14.26N/12mmから6.47N/12mmへと低下する結果となった。引きはがし粘着力測定後の粘着剤の写真をFig.4-20に示す。架橋点間距離の長い50P6F30-1.0では引きはがし時に粘着剤の大変形が起り大きなエネルギー消費が行われているのに対し、50P6F5-1.0では変形量が少ないことが確認できる。

加工前のポリウレタンを作る際のポリオールの分子量を大きくした100P10F30-1.0ではタック、粘着力の増加と凝集力の低下が観察された。

これらの結果は、4.3.3において、ポリオールの分子量が大きいほうが貯蔵弾性率(G')が低くなり、3官能ポリオールが少ない方が高温域で

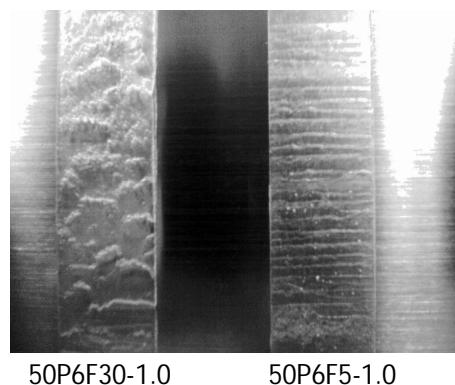


Fig.4-20 Photograph of PSA sheet after peeling test.

の G' の低下が大きくなるという結果から予想される粘着特性と合致する。

使用するイソシアネートを TDI 系ではなく HDI 系とした N100P6P60 では高いタック値を示しながら、粘着力測定時には凝集破壊を起こさない粘着剤が得られている。TDI に比べて HDI の方がウレタン結合部位の構造がフレキシブルであることからタックが増加し、架橋の効果で凝集性を保っていると考えられ、粘着剤の特性としてはより好ましい結果であった。この結果についても 4.3.3 の動的粘弾性結果と一致する。

以上の結果から、新しい機構により粘着剤として機能するポリマー材料を作成することが可能であることが示唆された。また、粘着特性の制御方法として、粘着力、タックを上げたい場合には、架橋構造を減らす、架橋点間距離を大きくする、あるいはポリオール分子量を大きくする、すなわち、ポリウレタン中のウレタン結合間の距離を長くすることが有効であることが明らかになった。また、ウレタン結合部位付近の動きやすさを向上するためにベースのイソシアネートを HDI 系に変えることがタックの向上に有効であることも明らかになった。

対して、凝集力を上げたい場合には、低分子量で官能基数の多いポリオールを多量に使用することが有効であると明らかになった。

4-3-5. 耐溶剤性

本研究の目的は、従来の SIS 系ホットメルト粘着剤の欠点である耐熱性、耐溶剤性の改善である。4-3-4 での評価結果より耐熱性が改善可能であることが確認されたため、耐溶剤性についても確認を行った。粘着剤試料を 10mmΦ に打ち抜き、各種溶剤 Toluene、n-Hexane、Ethyl acetate、Acetone、2-Propanol に浸漬し状態の変化を観察した。

Table 4-4 Solvent resistance of Pressure-sensitive adhesive

	Toluene	n-Hexane	Ethyl acetate	Acetone	2-Propanol
50P6F30-1.0	Swelling	Insoluble	Swelling	Swelling	Insoluble
SIS based PSA	Soluble (~1hrs)	Soluble (~1.5hrs)	Soluble (~3hrs)	little Swelling	Insoluble

※ : SIS based PSA : SIS/Tackifier/oil=100/100/20 as typical formation

従来の SIS 系ホットメルト粘着剤は、Toluene、n-Hexane、Ethyl acetate に速やかに溶解する結果であったが、新機構により作成された粘着剤は溶解はせず膨潤する結果であった。Fig.4-21 に Toluene に 24 時間浸漬したのちの試料の写真を示す。24 時間浸漬後であっても形状を保っており、耐溶剤性が大幅に改善されていることが確認できる。

耐溶剤性の改善が可能であるということは、従来の SIS 系ホットメルト粘着剤には適応不可能な用途（塗装マスキング等）へ製品展開が可能であることを意味している。

4-4. まとめ

イソシアネート 2 量体（ウレトジオン）が化学結合の解離にもとづく新しい機構の熱加工型粘着剤の反応部位として適応可能であることを検討するためにポリマー材料への導入を試み、ポリマーの物性および加工性、粘着剤としての機能性の確認を行った。

その結果、イソシアネート 2 量体を使用して作製されたポリウレタンはウレトジオン環の熱解離により加工可能な粘度にすることが可能であり、添加したポリオールと反応することにより、加工後に実用的な粘着特性を持ったポリマーに変化させることができることが明らかになった。この粘着剤はポリマーの合成から加工まで全工程を無溶剤で行うことが可能であり、粘着付与剤樹脂等の低分子量の添加剤も必要としない。加工前のポリウレタンを作成する際に使用する原材料の種類、量に加えて、加工時に添加するポリオールによっても特性をコントロールすることが可能であり、UV、EB 等の外部エネルギーを加えることなく架橋構造を導入することができる。新しい機構により作製された粘着剤を使用することにより従来の汎用の熱加工型粘着剤である SIS 系ホットメルト粘着剤の欠点である耐熱性、耐溶剤性の改善ができることが明らかになった。



Fig.4-21 Photograph of 50P6F30-1.0 immersed in Toluene for 24hrs.

第5章 イソシアネート2量体（ウレトジオン）を応用した熱加工型粘着剤の工業的製造の可能性

【要旨】

第4章において、イソシアネート2量体の熱解離と新しい結合の生成にもとづく、新規熱加工型粘着剤の実現の可能性が示唆されたため、本機構にもとづく熱加工型粘着剤が工業的に生産可能なのかを確認するために、加工性（流動性）に及ぼす因子について確認を行うと伴に、テスト機を用いた連続加工実験を行った。その結果、加熱時の流動性は、加工前材料中の熱解離基の量に依存するとともに、加工時に添加するポリオールの種類、量にも影響されることを明らかにした。また、流動性の変化を抑制するためには、三官能のポリオールの添加量を減らすことが有効であることを確認した。テスト機を用いた粘着シート作成実験の結果、粘着剤を連続的に基材に塗布することが可能であることが確認され、化学結合の解離にもとづく新しい機構により、工業的に粘着シートを生産することが可能であることが示唆された。

5-1. 緒言

第4章において、イソシアネート2量体の熱解離と新しい結合の生成にもとづく、新規熱加工型粘着剤の実現の可能性が示唆されたが、これは、材料が加熱すると流動し変形が可能となって、押し潰してシートを作ると粘着剤になるというように、実験室でバッチ式でサンプルを作ることが出来たということであり、工業的に粘着テープが作成できることが確認されたということの意味していない。工業的に応用可能なシステムであることを示すためには、①既存の装置で混合可能なこと、②連続的に薄膜シートの成型が可能であること、③実用的な可使時間、加工の安定性が実現可能であることを確認する必要がある。

既存のホットメルト粘着剤の製造ルートの模式図を Fig.5-1 に示す。

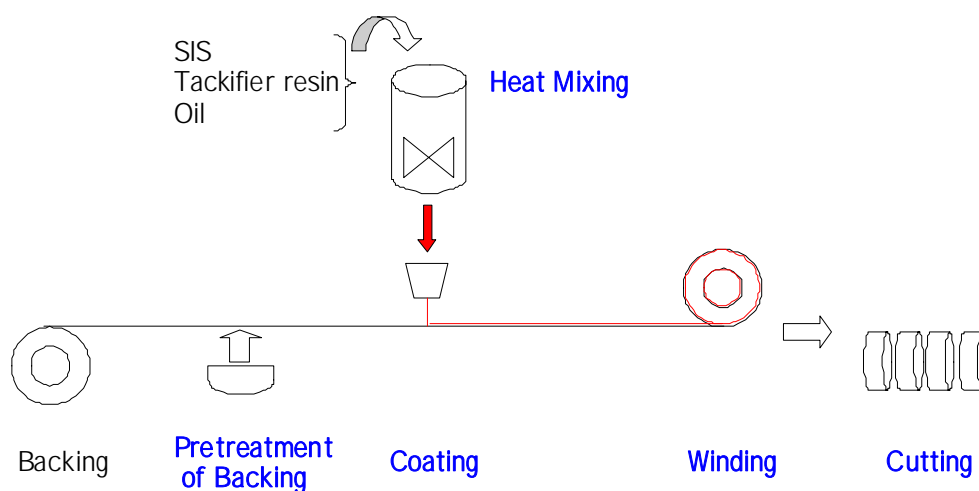


Fig.5-1 The diagram of producing the adhesive tape by hot-melt process.

ホットメルト方式は設備負荷が少ない点が特徴であるため、基本的には、繰り出し、巻き取りする装置に付加して、加熱混合する装置と塗工する装置があればよい。加熱混合する装置の例を Fig.5-2 に示す¹⁾。

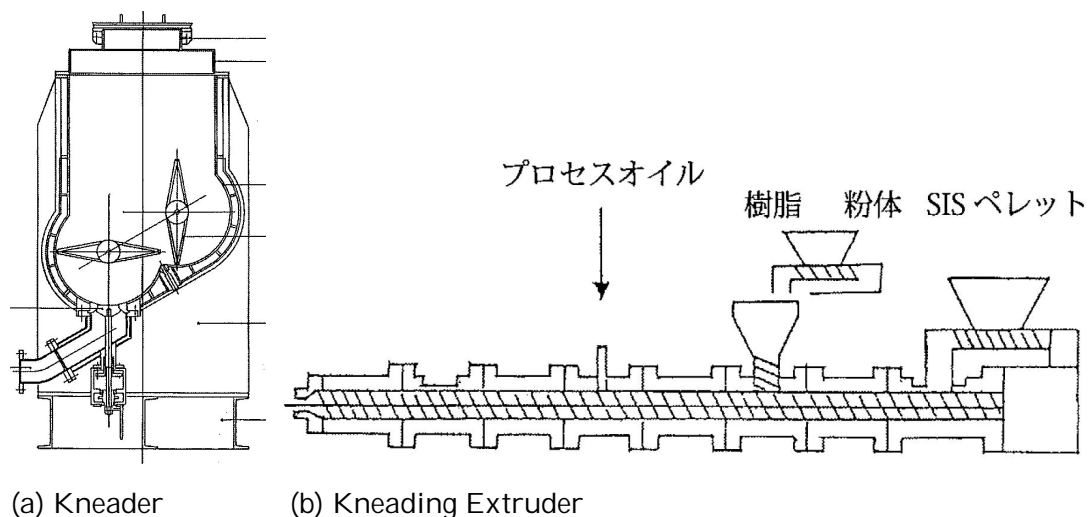


Fig.5-2 The device which is used for hot-melt PSAs production.

装置には(a)のようなバッチ式もあれば(b)のような連続式もある。(a)の場合には、1バッチ分が塗工し終わるまで材料の性状変化がないことが必要となる。これら(a)または(b)で作られた粘着剤は Fig.5-3²⁾に示すようなヘッドを用いて支持体へ塗工される。

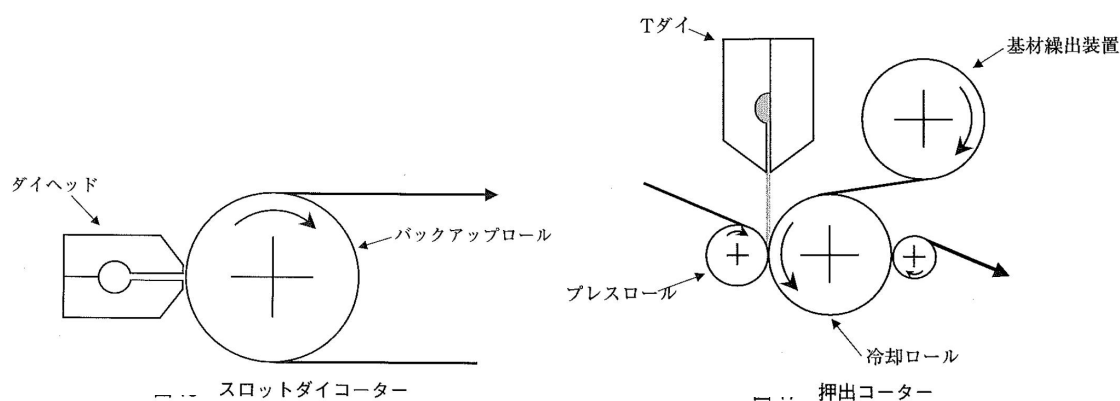


Fig.5-3 The device which is used for hot-melt PSAs coating.

それぞれ、装置にあわせて最適な流動性（粘度）が求められているが、実際の工程には各社のノウハウがあり、加工条件に関するオープンな情報はほとんどない。工業的に製造可能であると言うためには、加工時の材料の性状が装置の能力範囲の中に入ることはもちろん、装置に合わせて流動性（粘度）の制御を可能とする技術が求められる。

本章では、加熱時の流動性をラボプラストミル（東洋精機製）で評価するとともに、ラボスケールの押出機を用いて実際に粘着剤を加工することにより、工程適応性を確認している。なお、ラボプラストミルとは、実際の生産加工条件と関連性のある動的条件下で混練中のトルク、樹脂温度を測定することにより、混練の可否、ゲル化、動的熱安定性、押出適性等の加工性を評価する混練・押出成形評価試験装置である。

5-2. 実験

5-2-1. 原材料

本章で使用する原材料は第4章と同じである。イソシアネート2量体としてはRheinChemie社製の2,4-toluene diisocyanate dimer (商品名: Addolink® TT)を使用し、2,4-toluene diisocyanate は日本ポリウレタン社製 (商品名: コロネート®T-100) を精製せずにそのまま用いた。ポリオールには、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸から合成されるポリエステルポリオール (クラレ社製) および架橋構造形成用に上記ポリエステルの一部にトリメチロールプロパン構造を有するものを用い、市販品を精製せずにそのまま用いた。構造式は前章 Fig.4-1 に示す通りである。

5-2-2. 加熱時流動性

測定に使用した試料は第3章と同様に、株式会社THINKY製の真空ミキサーARV-310を用いて0.2kPaの減圧下で混合し、その後60°Cで1週間加熱硬化させて作成した。測定は東洋精機製ラボプラストミル4C150、ミキサーR60を用い、ミキサー試験モードで測定を行った。

5-2-3. ラボ用押出機による粘着シート作成

ウレトジオン環を有するポリウレタンを笠松化工研究所製ラボ用万能押出機 (KR-35 ニーダールーダー) のニーダー部に投入し、160°Cで加熱攪拌し、所定時間後ポリオールを添加、加熱混合し、混合物をダイを装着した押出機部から剥離紙上に連続的にシート状に吐出し、基材としてPET#25をラミネートして粘着シートとし、40°Cで5日間熟成させた。使用した押出機の概略図を Fig.5-4 に示す。本装置は混練部であるニーダーと押出機が一体となった構造を有しており、任意の温度、時間で加熱混合した後に、直ちに押出機による成型が可能となっている。

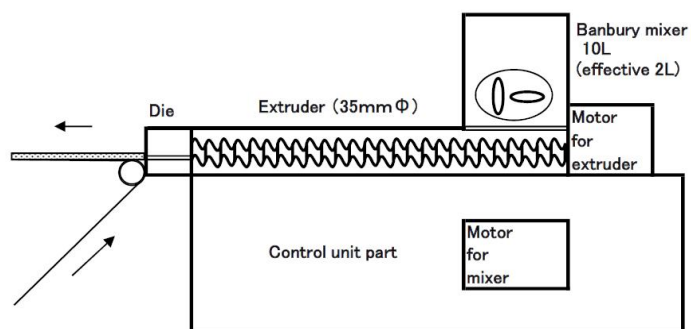


Fig.5-4 Schematic diagram of extruder for our process.

5-3. 結果と考察

5-3-1. 加熱時流動性

ウレトジオン環を有するポリウレタンをラボプラストミルで混練した時のトルク変化の測定を行った。測定は、原料投入、混練開始時点時間を時間 $t=0$ とし 15 分間混練する。その後、所定量のポリオールを数回に分けて投入し、60 分後までのトルク変化を記録している。なお、ポリオールを数回に分けて投入するのは、多量の液状成分を投入すると材料とブレード間の抵抗が減少し、材料が滑ってしまい混練できなくなる現象が起こり得るので、滑り防止のため、状況を見ながら数回に分けて投入している。

ポリオールを添加せずに練り続けた場合と解離してできるイソシアネートと当量になるように 3 官能ポリオールを添加した場合のトルク変化 Fig.5-5 に示す。なお、サンプル名称も第 4 章の規則に従って命名している。

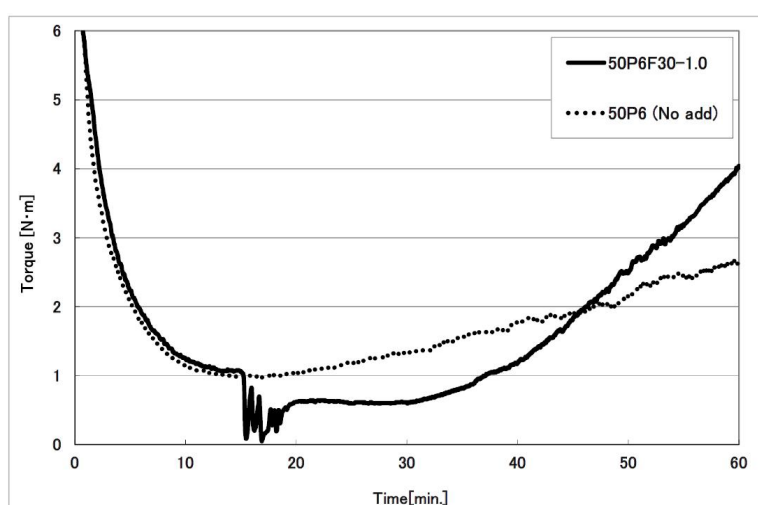


Fig.5-5 Effect of additional polyol on time-course of their torque at 160°C.

ポリオールを添加しない場合においても、トルクは時間とともに増加する傾向が認められた。この結果より、解離して発生するイソシアネート基と反応すべきポリオールを添加しない場合においても、原料を長時間加熱することにより、発生したイソシアネート基は反応してゆく可能性が示された。熱加工前のポリウレタン材料の末端に存在する水酸基との反応によるウレタン結合の生成、あるいはウレタン結合部分へのアタックによるアロファネート結合の生成が考えられる。ポリオールを添加すると、トルクの減少が観察されると共に、一定時間（約 10 分）トルクがほぼ一定で安定する現象が観察された。

熱解離部分であるウレトジオン環の量を変化させた場合のトルク変化の違いについて測定した結果を Fig.5-6 に示す。

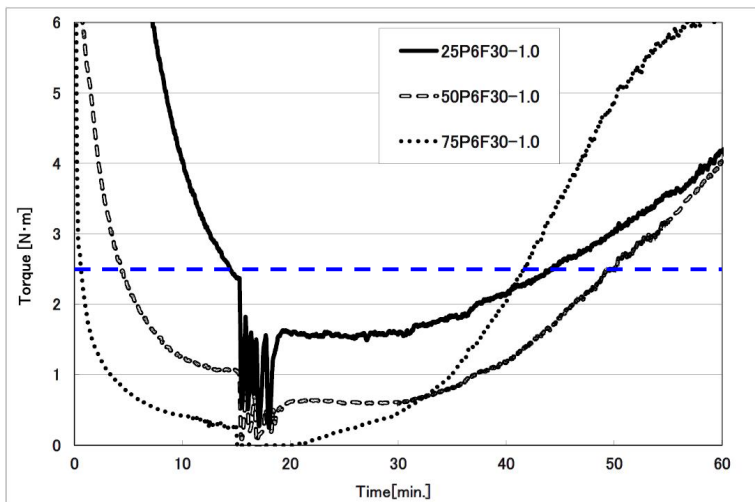


Fig.5-6 Effect of the heat dissociation parts ratio on time-course of their torque.

ウレトジオン環の量が増えるのに伴い(25P6→75P6)トルクの減少が確認され、流動性が良くなっていることが確認される。同一条件で測定した押出によるシート成型可能な粘着剤のトルクの値は約 2.5[N·m]であるため、熱解離構造を有するイソシアネートの使用比率が 25%である 25P6F30-1.0 も押出成型可能な流動性を示している。このケースでは、熱加工前の材料に対して数%~10%程度の液状のポリオール添加によりトルクは約 40%低下しており、ポリオールを添加することにより流動性を向上させるということが加工性に大きく関与していることが確認できる。熱解離部分の比率が 75%と高いサンプル 75P6F30-1.0 では、熱解離後のトルクの最小値は非常に小さく高い流動性を示すことが確認されるが、ポリオール添加後のトルク上昇は最も激しく、安定的に加工できる時間が短くなる傾向が観察された。

添加するポリオールを 3 官能に加えて 2 官能との併用 (75P6F30-0.67、50P6F30-0.5) にした場合にトルク変化に及ぼす影響を確認した結果を Fig5-7、5-8 に示す。

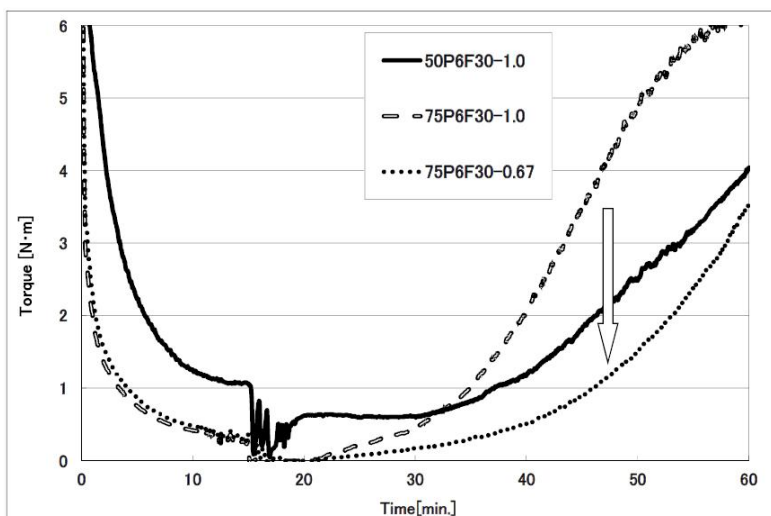


Fig.5-7 Effect of the amount of additional tri-ol for 75P6 on time-course of their torque.

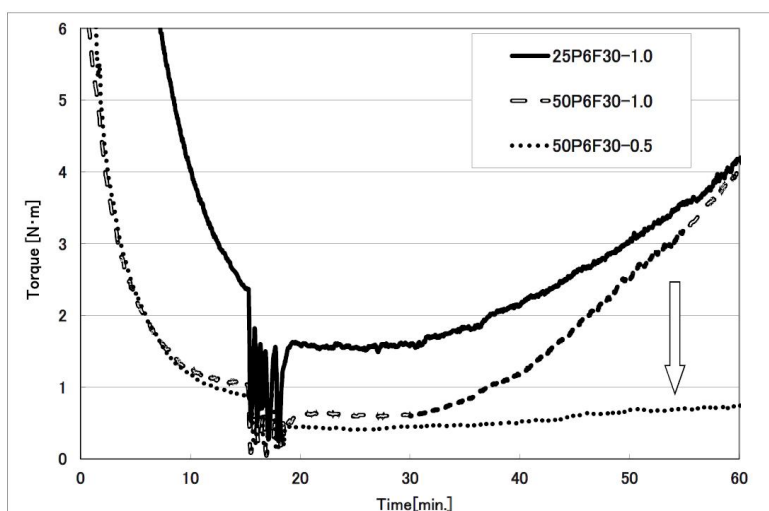


Fig.5-8 Effect of the amount of additional tri-ol for 50P6 on time-course of their torque.

3官能単独の添加に対して、2官能との併用にした場合に、トルクの上昇が抑制される結果となり、粘度の安定する時間が延長されることが確認された。3官能ポリオールは架橋構造の形成に寄与するため、反応の進行とともに流動性が急激に失われることが考えられる。そのため、3官能ポリオールの添加量を減らすことがトルクの急激な増加を抑制するのに効果的である。添加したウレトジオンから生成が予想されるイソシアネート基に対して等量のヒドロキシ基を導入しているため、25P6F30-1.0 と 50P6F30-0.5、あるいは 50P6F30-1.0 と 75P6F30-0.67 はそれぞれ添加する3官能ポリオールの量が同一となり、最終的に生成されるポリマーの理論的な構成が同等となる組み合わせになっている。Fig.5-9に同等となる組み合わせの模式図を示す。

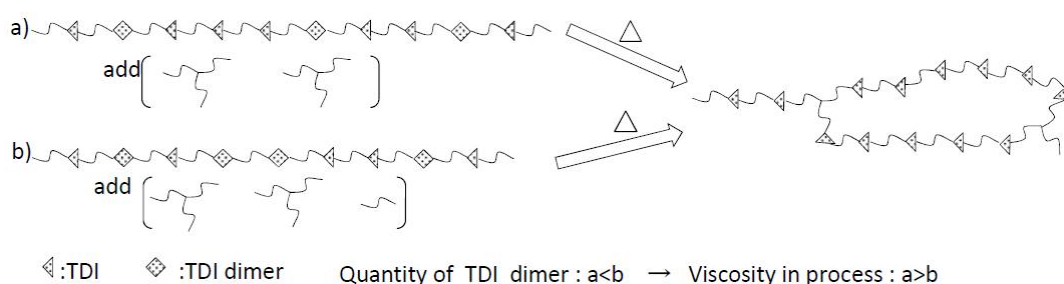


Fig.5-9 Schematic diagram of different route for equal amount of crosslinking structure.

同じ量の架橋構造を導入する場合において、熱解離構造の比率が高いほうが流動性は高くなる結果となっており、加工時の流動性(粘度)を制御するには熱解離構造の量を、加工時の流動性の変化度合いを制御するためには3官能ポリオールの量をそれぞれコントロールすれば良いことが確認できる。

5-3-2. ラボ用押出機による粘着シート作成

第4章において、新しい構造にもとづく熱加工型粘着剤については、加熱時に解離部分であるウレトジオン環に由来するピークが消失し、流動性が発現すること、及び、流動状態の混合物を熱プレスでシート化し、基材に転写し、熟成させると、発生したイソシアネート基が消失すると共に実用的な凝集力を有する粘着剤が生成されることを確認している。しかしながら、加工性については、流動時の粘度が既存のホットメルト粘着剤、押出成型用粘着剤と同等のレンジに入っていることを確認しているのみであり、実工程をイメージした形で加工可能であるのかの確認は実施されていない。Fig.5-4 に示す実験装置を用い、本機構の粘着剤が無溶剤熱加工により粘着テープを製造できる可能性があるのかについて検討を行った。原料として、TDI 2 量体/TDI=50/50 の 50P6 を使用し、15 分間ニーダー部で混練したのち、追添加のポリオールを添加、5 分間混練した後、押出部からダイを通して剥離紙上にシート化し、PET を貼りあわせて粘着シートを作成した。その結果、ダイから安定的に粘着剤がシート化されることを確認し、本機構により工業的に粘着テープが作成可能であることが示唆された。ダイからの吐出速度に対して、引き取り速度を増加させるとシートが引き伸ばされて厚みが薄くなることが確認され、ダイ間隙、吐出速度および引き取り速度により粘着剤厚みがコントロール可能であることが確認された。なお、今回の実験では、ラボスケールのため、ニーダー部+押出部からなる装置を用いたが、5-3-1 で述べたように混合後、反応の進行により流動性が低下して行くことが確認されているので、長時間にわたって粘着シートを製造する場合には、加熱混合部もバッチ式のニーダーではなく、連続混練装置を使用した方が望ましいと考えられる。混練部とヘッド部の写真を Fig.5-10 に示す。



Fig.5-10 Photograph of Extrusion examination.

(a: Around die head , b: Around banbury mixer)

5-3-3. 粘着特性

5-3-1 において、加工時の流動性（粘度）を制御するには、熱解離構造の量をコントロールすれば良いことが示されたが、それらを変化させた場合の粘着特性への影響を確認した結果を Table 4-1 に示す。75P6F30-0.67 と 50P6F30-1.0、及び 50P6F30-0.5 と 25P6F30-1.0 の組み合わせは、熱解離基の量や添加するポリオールは違うものの、それぞれ使用する 3 官能ポリオールの量が等しくなっており、理想的に反応した場合に最終的に作成される粘着剤の組成が等しくなる組み合わせになっている。

Table 5-1 Pressure-sensitive adhesive properties of various composition

Sample name	TDI dimer	poly-ol for additives (ad-ol)	Peel adhesion to SUS [N/12 mm]	Probe tack [N/5 mmφ]	Holding power [mm/12 × 20mm ² , 0.5 kg, 1 h]
75P6F30-1.0	75%	F3010 100%	4.59	2.11	0.2
75P6F30-0.67	75%	F3010 67%, P6010 33%	8.16	3.17	0.3
50P6F30-1.0	50%	F3010 100%	7.69	2.72	0.2
50P6F30-0.5	50%	F3010 50%, P6010 50%	4.12*	2.85	11.2
25P6F30-1.0	25%	F3010 100%	5.75	2.72	0.4

*: Cohesive failure partially

熱解離部位を与える 2 量体比率が 75% の 75P6 に対し 50P6F30-1.0 と同じ量の 3 官能ポリオールを使用した 75P6F30-0.67 を元の 50P6F30-1.0 と比較した場合、保持力の値が 0.2 [mm] から 0.3 [mm] に、粘着力は 7.69 [N/12mm] から 8.16 [N/12mm] へ、プローブタックは 2.72 [N/5mmΦ] から 3.17 [N/5mmΦ] へと変化しており、若干の凝集力の低下はあるものの、概ね同等の粘着特性を示すことが確認される。この場合、加工時の流動性の指標である混練時のトルクは 0.6 [N・m] から 0.1 [N・m] へ大幅に低下することが可能となっているので、この結果からは、熱解離前の構造と添加するポリオールをコントロールすることにより、加工性（流動性）を変化させても同等の粘着特性を得ることができる可能性を示している。

これに対して、2 量体比率が 50% の 50P6 に対し 25P6F30-1.0 と同じ量の 3 官能ポリオールを使用した 50P6F30-0.5 を元の 25P6F30-1.0 と比較した場合では、保持力の値が 0.4 [mm] から 11.2 [mm] に大きく変化しており、粘着力測定時の SUS 板に一部残留が認められ、凝集力が大きく低下していることが認められる。

今回のケースでは添加するポリオールは解離して発生するイソシアネート基と当量になる量を添加しているが、ウレタン結合生成以外の副反応及び元の材料の末端基との反応によるイソシアネート基の消費が起こるため、反応は添加ポリオール過剰の条件となり、添加したポリオールのヒドロキシ基を全て反応させることはできない。そのため、添加する 3 官能ポリオールの量が同じであっても、2 官能ポリオールと合わせて添加した場合の方がポリマー中に導入される架橋構造が少なくなり、その結果、凝集力が低下

したものと考えられる。

一般的に架橋型粘着剤を作る場合の凝集力と架橋量との関係は、架橋剤の量が増えるのに伴い凝集力が向上して行き、ある一定量以上の架橋剤量になると変化はゆるやかになって行くことが知られている。今回のケースでは、前者は変化がゆるやかになっている領域で、後者は添加量による特性差が大きい領域にあたりと考えられ、導入される架橋構造の量の減少により大きく凝集力が低下したものと思われる。

熱解離部位の量により加工時の流動性を変化させることが可能であるため、製造する装置に合わせて適切な流動性にコントロールすることができるが、最終的に同一の組成を与えると考えられる構成であっても中間構造の違いによって特性が大きく変わってくる場合があるので注意が必要である。

同一の組成の粘着剤の特性を熱プレスを用いて作成した場合と押出機で作成した場合、及び室温でプレスした場合で比較した結果を Table 5-2 に示す。熱プレスを用いて作成したサンプルに対して、室温でプレスしたサンプル及び押出機を用いて作成したサンプルの方が凝集力が低下する結果となった。イソシアネートとポリオールからポリウレタンを作成する場合、温度が高く、イソシアネート濃度が高い程、副反応であるアロファネート結合の量が増えることが知られており、ポリオール添加後の反応において、熱プレスを使用した場合の方が高温下に晒される時間が長いことからアロファネート結合の生成等の副反応による架橋構造の生成が起り凝集力が向上したものと推定される。押出機を用いてサンプルを作成する場合には、ダイから吐出されたサンプルは速やかにバックロールにて冷却されるため追添加したポリオールとの反応温度は低くなる。押出機の温度条件に近づけるために加熱混合物を室温でプレスした場合には粘着特性は近い値となった。この結果は、加工時の加熱条件により最終物性が制御できる可能性を示しており、使用する原料の種類、配合比と合わせて、吐出後の加熱処理の条件も特性をコントロールする因子となる。今回の実験結果から、押出機を用いて作成したサンプルは実用的に機能することが可能な粘着物性のバランスを有しており、従来のホットメルト粘着剤のような物理的な熱溶融によらず、化学結合の解離に基づく新たな機構による熱加工型粘着剤の実現可能性が確認されたと考えられる。

Table 5-2 PSAs properties of extrusion sample compared with pressed sample

Sample name	The specimen preparation method	Peel adhesion to SUS [N/12 mm]	Probe tack [N/5 mm ²]	Holding power [mm/12 x 20mm ² , 0.5 kg, 1 h]
50P6F5-1.0-HP	Mixed and Heat pressed	6.47	2.48	0.2
50P6F5-1.0-CP	Mixed and Cold pressed	3.54	3.72	1.8
50P6F5-1.0-Ex	Mixed and Extrusion	4.75	3.43	1.2

※ : Heat pressed at 160°C , Cold pressed at room temperature

5-4. まとめ

従来のホットメルト粘着剤の欠点を解消することが可能な無溶剤型粘着剤として、凝集力成分の物理的变化を利用せず、化学結合の解離に基づく新しい機構による無溶剤熱加工型粘着剤の工業的な実現可能性について検討を行った。加熱時の流動性は、加工前材料中の熱解離基の量により制御可能であり、加工時に添加するポリオールの種類、量にも影響されることを明らかにした。また、加工時の経時による流動性の変化を抑制するためには、多官能のポリオールの添加量を減らすことが有効であることを確認した。押出機を用いた粘着シート作成実験の結果、粘着剤を連続的に基材に塗布することが可能であることが確認され、得られた粘着剤が実用的に機能する粘着特性を有すること、及び、粘着特性が組成および加工条件により制御可能なことが確認された。これらの結果から、化学結合の解離にもとづく新しい機構により、工業的に粘着シートを生産することが可能であることが示唆された。

5-5. 参考文献

- 1)木村滋 粘着剤製造におけるポリマーの混練・分散技術 “粘着剤 (フィルム・テープ) の材料設計と機能性向上” 技術情報協会 第6章 第4節 107-116(2009)
- 2)宮崎渉 粘着製品の塗工/塗布 “粘着・剥離のメカニズムと各種用途における性能コントロール” 情報機構 第1節 251-263(2009)

第6章 総括

本研究では、脱溶剤型粘着剤の特性改善を目的に、新規材料の創出にかかる以下の研究を行った。

第1章では、粘着剤の総論と本研究である脱溶剤系粘着剤が求められる社会的背景、さらに既存の脱溶剤型粘着剤の研究内容及びその課題について記載し、本研究の内容の設定に至る過程について記載した。

第2章では、水系粘着剤の耐水性の改善を目的にポリビニルアルコールとアクリル酸エステルポリマーの複合材料の創製を行った。その結果、特殊なアクリルモノマーを使用することにより、粘着剤として機能することが可能なポリビニルアルコールとアクリルポリマーとの複合材料を作成することに成功し、粘着性の発現に関連する皮膜構造の変化を明らかにした。また、得られた粘着剤が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を見出した。

第3章では、従来技術である、材料の加熱溶融に基づくホットメルトに変わる新しい機構による熱加工を実現するために、化学結合の解離に基づくシステムを提案し、ジイソシアネート2量体の反応性、及び加熱時挙動を検討することにより、新機構の熱解離基として適応可能である事を見出した。合わせてこれまで知見の少なかった diphenylmethane diisocyanate (MDI)の2量体についても加熱によりイソシアネート基を再生する材料として応用可能であることを明らかにした。

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た。その結果、イソシアネート2量体の構造を有するポリマーが、結合の熱解離により低分子量化し加工性（流動性）を示すこと、解離したイソシアネートと添加した活性水素を有する化合物が反応し、新たなポリマーが生成されること、本機構により作られた粘着剤が従来のホットメルト粘着剤の欠点を解消できることを明らかにした。また、加工性、及び粘着特性を制御する方法も見出した。本研究では非粘着性の固体材料から粘着剤を作成するという応用例を示したが、UV、EB等の外部エネルギーなしで加熱成型により架橋型ポリマー材料を作成する手法として他の分野にも応用可能であると思われる。

第5章では、第4章で得られた結果をもとに、工業的に粘着テープが製造できる可能性を確認した。その結果、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。今回の実験では粘着テープを想定しシート化を行ったが、押出機を使用する他の形状への成型へ応用することも可能であると考えられる。

以上 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と期待する。

謝辞

本研究を行うにあたり終始懇切なるご指導ならびにご助力を賜りました、山下啓司教授、中西英二教授に心より感謝いたします。

また、本研究を進めてゆく上で貴重なご助言を賜りました、猪股克弘教授、杉本英樹准教授に感謝いたします。

本研究を行う機会を与えていただいた、ニチバン株式会社 堀田直人代表取締役社長、研究本部 小久保武政本部長、中央研究所 深野兼司所長に感謝いたします。

また、本研究を進めてゆく上で終始ご協力いただいた山下・出羽研究室の稲垣佑樹氏をはじめ研究室の諸兄にも厚くお礼申し上げます。

論文目録

投稿論文

- 1) 朝田 和孝、深野 兼司、山下 啓司、中西 英二 ポリビニルアルコールを保護コロイドとして用いたアクリルエマルジョン粘着剤 *日本接着学会誌* 49, 12, 454-462 (2013)
- 2) K.Asada, K.Fukano, K.Yamashita, E.Nakanishi Improved heat and solvent resistance of thermally processable pressure-sensitive adhesive by isocyanate dimer dissociation *J.Appl.Polym.Sci.* 132,6,1972-1984(2014)
- 3) 朝田 和孝、深野 兼司、山下 啓司、中西 英二 イソシアネート二量体の熱解離を利用した新規熱加工型粘着剤 *日本接着学会誌* 51,2 掲載予定。

プロシーディング

- 1) 朝田 和孝、深野 兼司、山下 啓司、中西 英二 PVA を保護コロイドとして用いたアクリルエマルジョン粘着剤 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会特別討論会 (2012)
- 2) 朝田 和孝、深野 兼司、山下 啓司、中西 英二 イソシアネート誘導体の熱解離を利用した新規熱加工型粘着剤 第 51 回日本接着学会年次大会講演要旨集 61-62 (2013)
⇒ ベストポスター賞受賞
- 3) 朝田 和孝、深野 兼司、山下 啓司、中西 英二 イソシアネート誘導体の熱解離を利用した新規熱加工型粘着剤 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会特別討論会 (2013)
- 4) K.Asada, K.Fukano, K.Yamashita, E.Nakanishi Improved heat and solvent resistance of thermally processable pressure-sensitive adhesive by isocyanate dimer dissociation *The 5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-V)* 94 (2014)
- 5) 稲垣佑樹、朝田和孝、深野兼司、山下啓司 イソシアネート誘導体の熱解離を利用した新規熱加工型粘着剤の開発 *高分子学会予稿集* 63,2,7702-7703

特許出願

特願 2013-110266 ポリウレタン系粘着剤シートの製造方法 平成 25 年 5 月 24 日出願
PCT/JP2014/062142 ポリウレタン系粘着剤シートの製造方法および熱解離性結合含有ポリウレタン 平成 26 年 5 月 2 日出願