

「新規超淡色ロジン誘導体」について

化成品事業部 研究開発部 中谷 隆



1 はじめに

当社はロジンという天然物由来品を工業原料として広く利用している。ロジン誘導体は主に製紙用薬品、印刷インキ、塗料、合成ゴム、粘着・接着剤およびはんだなどに幅広く使われている。

粘着・接着剤用途では、ロジン誘導体は粘着付与樹脂(タッキファイヤー、tackifier)として用いられる。一般にタッキファイヤーとは分子量が数百～数千までの無定形オリゴマーで、エラストマーに添加することで粘着性を発現させたり、粘着・接着性能を向上させたりするものであり、粘着剤の3特性であるタック、粘着力、保持力を調整し、バランスの良い粘着・接着剤を作り

上げるものである。

タッキファイヤーは粘着テープ、ラベルなどに使用されている粘着剤、ダンボール封緘、紙おむつ組立、製本、床材などに使用される接着剤等に幅広く配合されている。伸長著しい電材用途や光学用途にも、幅広く粘着・接着剤が使用されているが、既存のタッキファイヤーでは対応し切れない高品質が求められている。

そのような要求に対し当社としては、超淡色ロジン誘導体「パインクリスタル」を上市すると共に新たな超淡色ロジン誘導体の開発を積極的に行い対応している。

2 新規超淡色ロジン誘導体

元来ロジンといえば、琥珀色の有色(黄色～褐色)樹脂であり、色調面から用途に制約があった。当社は世界で初めてロジンの超淡色化技術を開発し、無色とも言える超淡色ロジンおよびその誘導体「パインクリスタル」を上市している(表-1)。パインクリスタルシリーズは、従来のロジン誘導体と同様にアクリル、EVA、ポリアミド、

各種ゴムなど広範なベースポリマーに相溶する上、初期色調、経時安定性に優れるものとしてこれまで添加が難しかった新たな用途に利用されている。しかしながら、より広範な用途を視野に入れた場合、幾つかの課題を残していることも事実である。

表-1 パインクリスタルシリーズの樹脂物性

商品名	超淡色ロジン系			ガムロジン	超淡色ロジンエステル系			一般 エステルガム (グリセリン エステル)
	KR-85	KR-614	KE-604		KE-100	KE-311	KE-359	
色調(ハーゼン)	150以下	250以下	300以下	7ガードナー	200以下	150以下	150以下	6ガードナー
酸価(KOHmg/g)	165~175	170~180	230~245	167	2~10	2~10	10~20	2~10
軟化点	80~87	84~94	124~134	77	95~105	90~100	94~104	80~90
水酸基価(KOHmg/g)	-	-	-	-	-	-	38~47	-
特徴	色調 安定性	デヒドロ体 高含有	高酸価 高軟化点	-	色調 安定性	色調 安定性	色調 高水酸基価	-
用途	はんだフラックス等			-	粘着付与樹脂等			-

第一の課題は、ラジカル重合を阻害し、重合率や分子量が低下してしまう重合阻害性と耐光性である。これらはタッキファイヤーの構造に由来するもので、光学用途や電材用途でのタッキファイヤーの使用を大きく制限するものであったが、抜本的な解決策はこれまで示されてい

なかった。第二の課題は、高軟化点ロジン誘導体の超淡色化である。軟化点125~160℃の重合ロジンエステル系タッキファイヤーは各方面で多用されているが、淡色品はこれまで存在しなかった。これらの課題に対する答えとして新規に開発した製品を紹介する。

2-1 高耐光性・低重合阻害性 超淡色ロジンエステル

第一の課題《耐光性・重合阻害性》に対し、現行パインクリスタルシリーズは一般のロジン誘導体と比較すると一定の改善を示すものの、用途によっては十分に満足出来るものでは無かった。そこで、当社の超淡色化技術を基に、これまでに無い優れた耐光性と低重合阻害性を特

長とする超淡色ロジンエステル「パインクリスタル KE-395」を開発した。性状はこれまでの超淡色ロジンエステルと略同等で(表-2)、各種ベースポリマーへのタッキファイヤーとして好適に使用することが出来る(表-3)。

表-2 パインクリスタルKE-395の代表的性状

樹脂	パインクリスタルKE-395
色調 (ハーゼン)	40
酸価 (mg KOH/g)	9
軟化点 (°C)	88

表-3 パインクリスタルKE-395のタッキファイヤー性能(アクリル粘着剤)

No.	品名	接着力 (g/inch) PE, 23°C	ブロータック (g/5mmφ)	ボールタック (ボールNo)	保持力 (°C)
	アクリルのみ	480	590	16	123
①	KE-395	740	780	10	67
③	KE-311	680	740	10	80
④	SE-A-100	700	730	10	79

アクリルポリマー/タッキファイヤー/架橋剤を90/10/3(固型分換算)で配合し、PETフィルムに塗工。
 接着力: 180°剥離強度、引張速度300mm/min、被着体 ポリエチレン板。
 ブロータック: NSブロータックテスター使用。
 ボールタック: J.DOW法 助走距離10cm、テープ長 10cm。
 保持力: クリープ法 被着体 SUS、荷重 1kg、40°Cより2°C/min昇温し落下温度を評価。

まず、耐光着色性の評価として、樹脂にUVランプを照射し、その前後での色調を比較した結果を図-1に示した。超淡色ロジンエステルKE-311や水素化石油樹脂アルコンP-100は淡色タッキファイヤーの代表的なもので、耐光性も

優れた部類に入るが、厳しい耐光試験を実施すると着色してしまう。これに対し、パインクリスタルKE-395ではこのような条件でもほとんど着色せず、耐光性が非常に優れている。



図-1 UV照射前後の色調変化(左:照射前、右:照射後 [6時間 約1200J/cm²])

アクリル系粘着剤にタッキファイヤーを添加した場合の耐光脆化性の評価結果を表-4に示す。KE-311やアルコンP-100では厳しい光照射の条件でポリマーが脆

化し、タックが無くなってしまふ問題があったが、そのような条件下でもパインクリスタルKE-395では十分にタックを保持しており、大幅な改善が見られた。

表-4 アクリル系粘着剤の耐光脆化性評価

サンプル	ブロータック (g/5mmφ)		
	照射前	照射後	保持率 (%)
KE-395	540	410	76.0
KE-311	490	10	2.0

アクリルポリマー/タッキファイヤー/架橋剤=80/20/3(固型換算)で配合し、PETフィルムに塗工。UV照射10時間(約2000J/cm²)前後のブロータックを測定した。

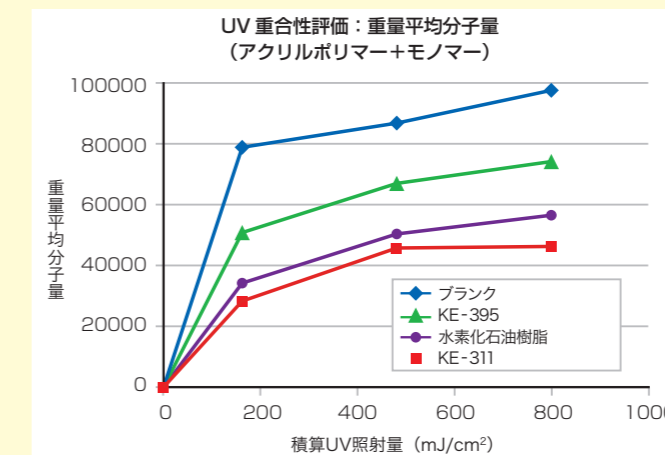


図-2 UV重合阻害性評価結果

次に、重合阻害性の評価結果を図-2に示す。既存タッキファイヤーとしては比較的重合阻害性が抑制されている超淡色ロジンエステルKE-311や水素化石油樹脂と比べて、更に重合阻害性が改善されており、十分使用に耐え得るレベルであると考えられる。

ブチルアクリレート/タッキファイヤー/光開始剤を78/20/2で配合し、軟膏缶に2.0gを採取し、一定量のUVを照射。これらの重合物の重量平均分子量を測定することで重合性を確認した。

2-2 高軟化点超淡色ロジン誘導体

第二の課題《高軟化点ロジン誘導体の超淡色化》に対し、重合ロジンタイプの高軟化点超淡色ロジン誘導体を開発した。

従来よりアクリル系粘着剤などでは、軟化点125～160℃程度の重合ロジンエステル(当社ペンセルDシリーズ)が強接着性や実用特性の高さから好適に使用されている。また、はんだフラックスなどには、重合ロジン(当社アラダイムシリーズ)が使用される場合が多い。

これらの樹脂は、これまで超淡色化が非常に難しかったが、当社独自の技術とノウハウでブレイクスルーすることが出来た。これらの技術をもとに製品設計を進め、超淡色重合ロジンエステル「パインクリスタルKE-160」および超淡色重合ロジン

「パインクリスタルKR-140」を開発した(表-5)。尚、各軟化点での重合ロジンエステルも対応可能であり、個別にサンプル試作可能である。

【パインクリスタルKE-160】

パインクリスタルKE-160は初期色調、経時安定性に優れる(表-6)と共に低軟化点品では達成出来なかった性能を発揮している。表-7にアクリル粘着剤への添加効果を示す。ペンセルD-160(当社重合ロジンエステル)と同様の挙動を示し、特に定荷重剥離性のような実用特性に優れている。色調と高性能の両立が求められる分野での応用が期待される材料である。テープ、ラベル、ホットメルト粘着・接着剤、シーリング剤などの用途を想定している。

表-5 高軟化点超淡色ロジン樹脂の代表的性状

樹脂	パインクリスタルKE-160	パインクリスタルKR-140
外観及び性状	淡色透明塊状	淡色透明塊状
色調(ハーゼン)	400	300
酸価(mg KOH/g)	17	145
軟化点(℃)	154	138
タイプ	重合ロジンエステル	重合ロジン

表-6 パインクリスタルKE-160の加熱安定性

樹脂	色調(ガードナーカラー)					
	0H	2H	4H	6H	8H	24H
パインクリスタルKE-160	1-	1	1	1	1+	3+
ペンセルD-160	9+	9-10	9-10	10-	10-	10-

樹脂10gを試験管にとり、200℃の乾燥機中で経時色調を確認した。

表-7 パインクリスタルKE-160の添加効果(アクリル粘着剤)

樹脂	接着力(g/inch) PE, 23℃	フローバック(g/25mmφ)	ボールタック(ボールNo)	定荷重剥離性(剥離距離mm)
アクリルのみ	500	560	13	83
パインクリスタルKE-160	720	750	7	20
ペンセルD-160	740	720	7	13
KE-311	700	640	10	55

アクリルポリマー/タッキファイヤー/架橋剤を90/10/3(固型分換算)で配合し、PETフィルムに塗工。
 接着力:180°剥離強度、引張速度300mm/min、被着体 ポリエチレン板。
 フローバック: NSフローバックテスター使用。
 ボールタック: J.DOW法 助走距離10cm、テープ長10cm。
 定荷重剥離性: ポリエチレン板に試験テープを貼り合せ90°方向に200g荷重をかけ、1時間後の剥離距離を評価。

【パインクリスタルKR-140】

パインクリスタルKR-140は色調良好な特長に加え、従来の重合ロジンや高酸価淡色ロジンに比べ、はんだペースト

に用いられるジエチレングリコールモノヘキシルエーテルへの溶解度が高いという特長も有しており(表-8)、はんだフラックス用樹脂などへの応用が期待される。

表-8 ジエチレングリコールモノヘキシルエーテルへの溶解性

樹脂量	パインクリスタルKR-140	中国重合ロジン	KE-604
30wt%	○	△	○
40wt%	○	×	×
50wt%	△	×	×

溶解度を目視で確認。○:完全溶解、△:少量の不溶物有り、×:不溶

「新規超淡色ロジン誘導体」について

化成事業部 研究開発部
中谷 隆

加熱安定性にも優れており(表-9)、はんだフラックス用途以外、例えば電子材料関係、ホットメルト接着剤、紙コーティング、レジストインキ、ワックスエマルジョン、ゴム加工の改質などの用途も想定している。

表-9 パインクリスタルKR-140の加熱安定性

樹脂	色調 (ガードナーカラー)					
	0H	2H	4H	6H	8H	24H
パインクリスタルKR-140	1	2-	2-	2-	2-	6-
中国重合ロジン	8	9-	9	9	9	11

「新規超淡色ロジン誘導体」について

化成事業部 研究開発部
中谷 隆

3 おわりに

各種部材に要求される性能、品質は今後益々高くなっていくものと考えられる中、ロジン誘導体に期待される性能も高くなっていく。その取り組みとして、今回は開発中の新規超淡色ロジン誘導体を紹介した。新規超淡色ロジン誘導体は、高付加価値用途向けに、これまでの超

淡色ロジン誘導体では達成出来なかった特性を付与出来たと考えている。

当社はロジンのトップメーカーとして、今後も新たなロジン誘導体を継続して提案することで様々な産業の発展に貢献していきたい。