

開発統轄部 筑波研究所 佐藤 義昌
 化成事業部 研究開発部 舟越 靖



1 はじめに

天然樹脂であるロジンは、粘着・接着剤用途ではタッキファイヤー（粘着付与樹脂）として配合されており、エラストマーへの添加により粘着性の発現や粘着・接着性能の向上に寄与している。近年、粘着・接着剤は伸長著しい電子材料・光学用途にも使用されており、既存のタ

ッキファイヤーでは対応しきれない高品質が求められている。そのような要求に対し、超淡色ロジン誘導体「パインクリスタル」を上市している。ここでは、新規に開発した超淡色液状ロジン誘導体「パインクリスタルMEシリーズ」について紹介する。

2 タッキファイヤーの概要

タッキファイヤーとは、通常分子量が数百から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3特性であるタック・粘着力・保持力を制御するために配合される。古くからタッキファイヤーには松脂から得られるロジンの誘導体を使用されており、その後石油化学

の発展に伴い石油樹脂と呼ばれる製品群が数多く上市され今日に至っている。ロジン系タッキファイヤーは、他のオリゴマーと比べて分子量分布が非常にシャープであり、様々な構造のポリマーに対して良好な相溶性を示すことから、幅広い用途に使用されている(図-1、2)。

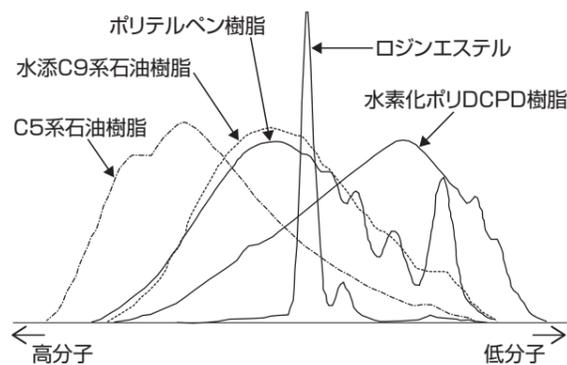


図-1 各種タッキファイヤー (軟化点 100℃) の分子量分布

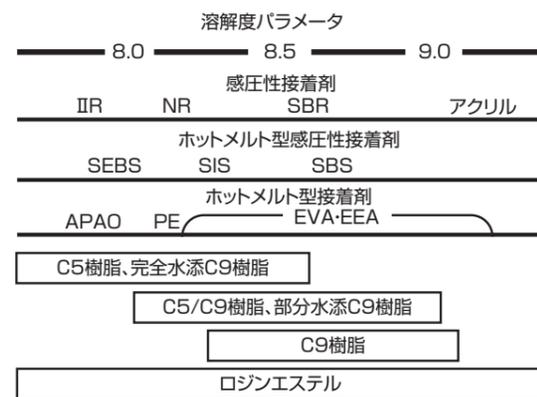


図-2 各種エラストマーのSP値とタッキファイヤーの相溶範囲

3 ターゲット市場と目標性能

液晶ディスプレイやタッチパネル等の電子材料・光学用途、また紙おむつや医療用テープ剤等の衛生材料・医療/化粧品用途において、粘着・接着剤に求められる性能として、一般的な粘着・接着剤に求められる性能に加えて、無色透明性、応力緩和性、耐久信頼性(耐熱性、耐光性)、耐白化性、耐腐食性、安全性等が必要となる。これらの性能を満たすためにはタッキファイヤーにおいても汎用用途とは異なる要求物性が必要になる。ディスプレイ用途に適するロジン

系タッキファイヤーの一例として超淡色ロジンエステル製品の一例を表-1に示す。従来のロジン誘導体は琥珀色の有色樹脂であるため、無色透明性や耐久信頼性を重視する用途では使用できないこともあった。「パインクリスタル」シリーズはハーゼンカラーレベルの超淡色ロジン誘導体であるため、色調、経時安定性に優れ、かつ従来のロジン系タッキファイヤーと同様に広範囲のエラストマーに相溶し、優れた粘着特性の付与が期待されるものである。

品名	色調 [ハーゼン]	酸価 [mgKOH/g]	軟化点 [°C]	水酸基価 [mgKOH/g]	特徴
KE-311	150以下	2-10	90-100	-	熱安定性良好
KE-100	200以下	2-10	95-105	-	
KE-359	150以下	10-20	94-104	38-47	高極性
PE-590	200以下	20以下	80-100	-	高耐光性、低重合阻害性

表-1 超淡色ロジンエステル製品の代表的性状

しかし、超淡色ロジン誘導体であっても、相溶し難い溶剤やポリマーも存在し、使用が制限される場合もある。また、粘着・接着剤の被着体がタッキファイヤー中に残存する酸成分によって腐食され易いような場合にも、使用が制限される。さらに、ロジンには松脂由来の特有の臭気が存

在するため、臭気を嫌う用途への適用は十分ではない。

今回、これら上述の不利を改良・改善した、超淡色で、種々の溶剤等に対し相溶性が優れ、低酸価・低臭気の「パインクリスタルMEシリーズ」(以下、単にMEシリーズということもある)を開発した。

超淡色液状ロジン誘導体 「パインクリスタルMEシリーズ」 について

開発統轄部 筑波研究所 佐藤 義昌
化成品事業部 研究開発部 舟越 靖

4 超淡色液状ロジン誘導体 「パインクリスタルMEシリーズ」について

4-1 基本物性

表-2にMEシリーズの諸物性を示す。MEシリーズには3グレードがあり、標準タイプのME-G、熱安定性が良好なME-D、耐光性が良好なME-Hと目的に応じた選定が可能である(図-3、4)。いずれのグレードも酸価が1以下であるため、耐

腐食性が求められる電子材料・光学用途や衛生材料・医療用途での活用が期待される。また、MEシリーズは従来型液状ロジンエステルと比べ臭気が改善された液状ロジン誘導体となっている。

品名	従来型液状ロジンエステル	ME-G	ME-D	ME-H
色調	3 ガードナー	300ハーゼン	200ハーゼン	200ハーゼン
酸価[mgKOH/g]	7	1以下	1以下	1以下
Tg[°C]	-27	-25	-23	-29
沸点[°C]	362	368	380	379
粘度[mPa·s (40°C)]	900	900	1100	900
屈折率	1.518	1.529	1.527	1.514
体積抵抗値[Ω·cm(80°C)]	—	—	9.3×10^{11}	1.7×10^{11}
誘電正接[% (80°C)]	—	—	3.38	13.95
誘電率	—	—	3.35	3.37
熱伝導率[W/(m·K)]	25°C	—	0.105	0.102
	150°C	—	0.120	—
臭気(官能評価) ※	3	2	1	1

表-2 パインクリスタルMEシリーズの代表的性状

※70°C保管時の臭気を6段階臭気強度表示法にて評価

- 0: 無臭
- 1: やっと感知できるニオイ(検知閾値)
- 2: 何のニオイであるか分かる弱いニオイ(認知閾値)
- 3: 楽に感知できるニオイ
- 4: 強いニオイ
- 5: 強烈なニオイ

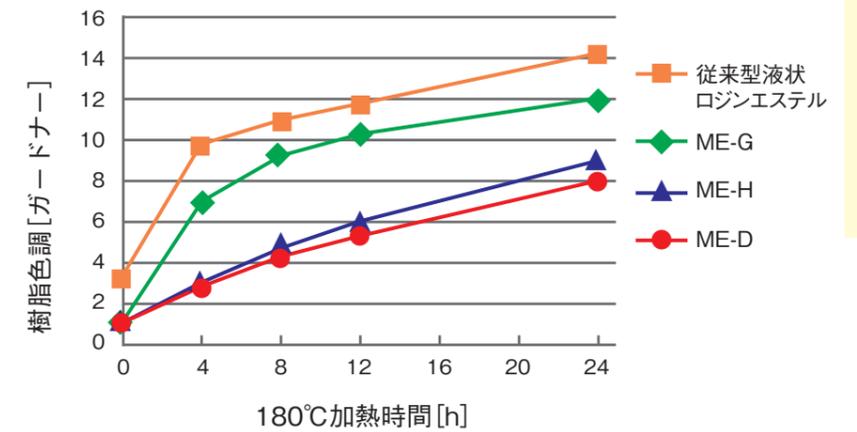


図-3 パインクリスタルMEシリーズの熱安定性

試料5gを試験管に採取、180°C乾燥機中で経時色調を評価。

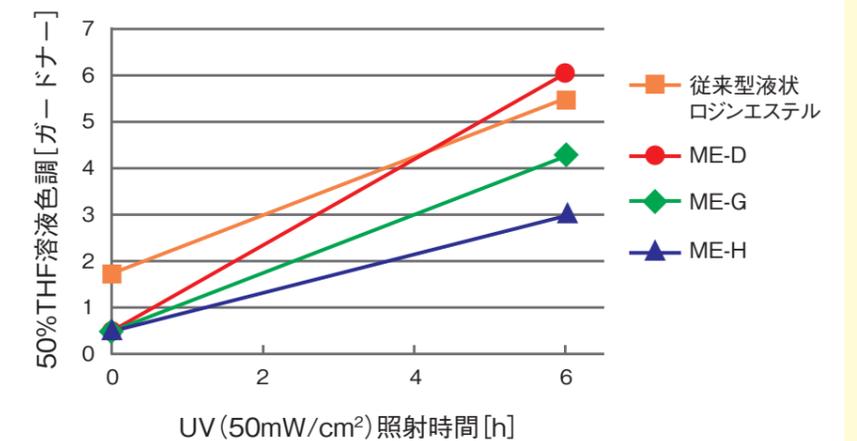


図-4 パインクリスタルMEシリーズの耐光性

粉末試料1gを軟膏缶に採取、紫外線照射(1時間あたり約200J/cm²の照射量)後に50%テトラヒドロフラン溶液にして色調を評価。

超淡色液状ロジン誘導体 「パインクリスタルMEシリーズ」 について

開発統轄部 筑波研究所 佐藤 義昌
化成品事業部 研究開発部 舟越 靖

4-2 溶解性・相溶性

MEシリーズの特徴の1つとして、優れた溶解性・相溶性が挙げられる。MEシリーズの各種溶剤への溶解性を図-5に示す。通常、ロジンエステルは高極性の溶剤（アルコール等）に難溶であり、樹脂分10%の低濃度溶液とした場合でも溶液に濁りや溶け残りが生じる。逆に、酸変性ロジンやロジン含有ジオールは低極性の溶剤（ヘキサン等）に難溶である。一方、MEシリーズは低極性から高極性の広範囲の溶剤に可溶で、樹脂

分50%の高濃度溶液とした場合でも溶液の透明性が維持されている。

次いで、MEシリーズの各種アクリルモノマーへの溶解性を図-6に示す。多くのロジン誘導体はモノマー種によって難溶となる場合があるのに対し、MEシリーズは様々なモノマーに対して可溶であり、光硬化型粘着剤といった用途において好適に使用することができる。また、MEシリーズは各種エラストマーへの相溶性も良好である（表-3）。

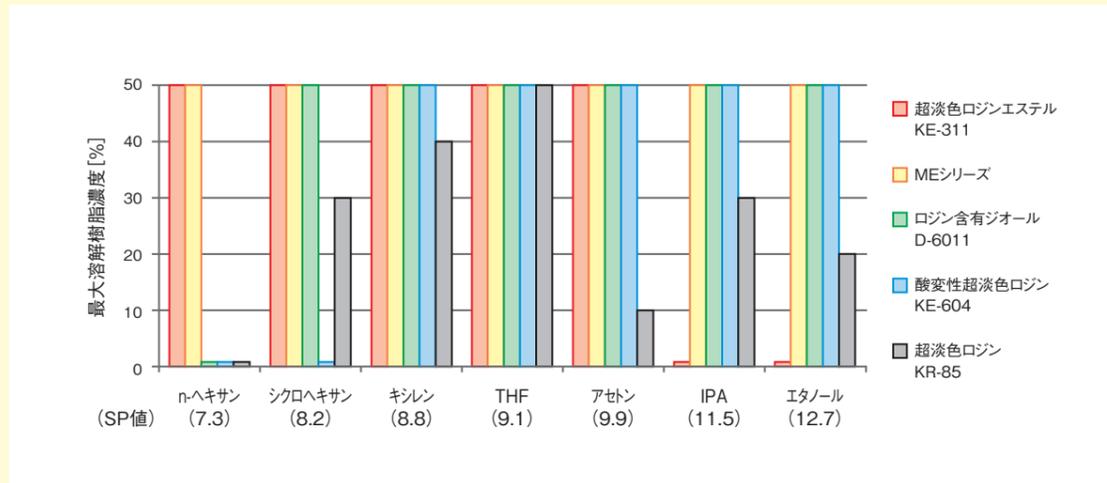


図-5 超淡色ロジン誘導体の各種溶剤への溶解性

室温での各樹脂濃度溶液の透明性や溶け残り有無を観察。最大溶解樹脂濃度(%)は、各種溶剤に溶解した場合に溶解することができる最大濃度を示し、濃度が高くなるほど溶解性が高いといえる。

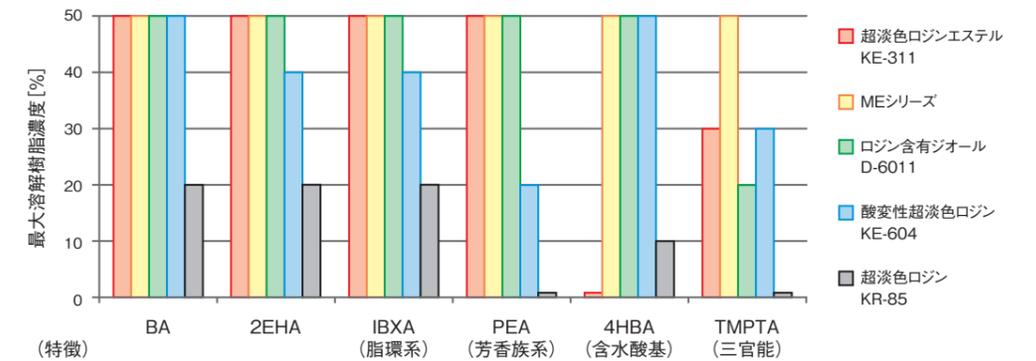


図-6 超淡色ロジン誘導体の各種アクリルモノマーへの溶解性

室温での各樹脂濃度溶液の透明性や溶け残り有無を観察。最大溶解樹脂濃度(%)は、各種溶剤に溶解した場合に溶解することができる最大濃度を示し、濃度が高くなるほど溶解性が高いといえる。

BA: ブチルアクリレート、2EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート、IBXA: インボルニルアクリレート、PEA: フェノキシエチルアクリレート、4HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート、TMPTA: トリメチロールプロパントリアクリレート

		EVA	NR	SIS	SBS	CR	アクリル
配合量		30wt%	50wt%	50wt%	50wt%	50wt%	30wt%
超淡色液状ロジン誘導体	MEシリーズ	○	○	○	○	○	○
超淡色ロジンエステル	KE-311	○	○	○	○	○	○
超淡色ロジン	KR-85	○	○	○	○	○	○
酸変性超淡色ロジン	KE-604	○	○	△	△	×	○

表-3 超淡色ロジン誘導体の各種エラストマーへの相溶性

各種エラストマー／超淡色ロジン誘導体の配合物をPETフィルムに塗工、その透明性を観察。
○: 相溶(透明な状態)、△: 部分相溶(少し濁っている状態)、×: 不相溶(濁っている状態)

超淡色液状ロジン誘導体 「パインクリスタルMEシリーズ」 について

開発統轄部 筑波研究所 佐藤 義昌
化成品事業部 研究開発部 舟越 靖

4-3 アクリル粘着剤への配合効果

電子材料・光学用粘着剤として主流の溶剤系アクリル粘着剤でのMEシリーズのタッキファイヤー性能の基礎データを表-4に示す。タッキファイヤー無添加(アクリルのみ)との比較では、タック・保持力を維持しつつオレフィン系被着体に対する低温～室温の接着力を向上させることができる。一方、従来のロジン系タッキファイヤー (SE-A-100、軟化点100℃) 添加との比較では、タックを大きく向上させることができる。すなわち、MEシリーズの添加により、粘着3特性のバランスに優れた粘着剤を提供できるものと考えられる。

品名	PE接着力[g/inch]		ボールタック 【ボールNo.】	保持力 【剥離距離mm】	
	室温(23℃)	低温(5℃)			
アクリルのみ	270	360	25	0	
超淡色 液状ロジン誘導体	ME-D	390	490	24	0
	ME-H	350	550	24	0
ロジンエステル	SE-A-100	520	460	13	0
従来型液状ロジンエステル		310	450	20	0

表-4 各ロジン誘導体のタッキファイヤー性能

アクリルポリマー／タッキファイヤー／架橋剤を80／20／0.3(固形分換算)で配合し、PETフィルムに塗工、乾燥膜厚50μm程度。

接着力：180℃剥離強度、引張速度300mm/min、被着体 ポリエチレン板。

ボールタック：J.DOW法 助走距離10cm、テープ長10cm。

保持力：クリーブ法 被着体SUS、荷重1kg、40℃、24時間後の剥離距離を評価。

5 最後に

本稿では、超淡色・低酸価・低臭気・良好相溶性のパインクリスタルMEシリーズについて紹介した。現在、電子材料・光学用途、衛生材料・医療／化粧品用途に広くサンプルワークを実施中であり、その他

用途も含め是非一度検討いただきたい。また今後も顧客ニーズに基づいた製品開発を継続し、皆様の要望にお応えしたいと考えている。