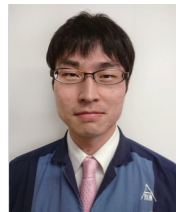


新規超淡色ロジン誘導体について



研究開発本部
コーポレート開発部
松下 泰裕
MATSUSHITA YASUHIRO



研究開発本部
粘接着事業 TF グループ
宋 曉鋒
SONG XIAOFENG

1 はじめに

当社は松から得られるロジンという天然物由来の原料を利用し、各種の中間素材を開発、提供している。ロジン誘導体は主に製紙用薬品、合成ゴム、インキ、塗料、はんだおよび粘着・接着剤に幅広く使用されているが、近年伸長が著しい光学用途や電子材料用途等では、より品質の高いロジン誘導体が求められている。当社は、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、常に変化する市場のニーズに応えるため、新たな淡色ロジン誘導体の開発を積極的に進めている。ここでは、新規に開発した超淡色ロジン誘導体について紹介する。

2 超淡色ロジン誘導体「パインクリスタル」

従来のロジン誘導体と言えば、いわゆる琥珀色の有色樹脂であり、アクリル系粘着・接着剤等で粘着付与樹脂として多く利用されている。一方、光学用粘着・接着剤のような透明性や耐久性が重視される用途では、必ずしも好適な素材ではなかった。

「パインクリスタル」シリーズは超淡色ロジン誘導体であり、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。さらに安定性に優れ、精製度が高く、金属分の含有量も従来のロジン誘導体と比較して少ないため、これまでロジン誘導体の添加が難しかった光学用粘着・接着剤にも使用可能である。

表1 にロジンエステル系、表2 にロジン系製品の一覧を示す。一般的に粘着付与樹脂として使用されるのはロジンエステル系であり、従来のロジンエステルと同様に高い粘着付与効果が期待される。ロジン系製品はロジンエステルに比べ、やや高極性であるため、極性の高いエラストマーを用いた粘着・接着剤や、高極性基材への粘着力向上に有効と考えられる。また、軟化点の高い製品については、耐熱性向上にも有効である。

品名	色調 [ハーゼン]	酸価 [mgKOH/g]	軟化点 [°C]	水酸基価 [mgKOH/g]	特徴	用途
KE-100	100	5	98	-	色調安定性	粘着付与樹脂等
KE-311	30	5	96	-		
KE-359	50	12	103	44	高極性	
PE-590	20	5	92	-	高耐光性 低重合阻害性	

表1 超淡色ロジンエステルの樹脂物性(代表値)

品名	色調 [ハーゼン]	酸価 [mgKOH/g]	軟化点 [°C]	特徴	用途
KR-85	60	170	85	色調安定性	粘着付与樹脂 はんだフラックス等
KR-614	100	175	88	デヒドロ体高含有	
KE-604	120	240	130	高酸価 高軟化点	
KR-120	160	320	120	高酸価 低残渣クラック	
KR-140	1以下 (ガードナー)	145	140	高軟化点 高熔融粘度	

表2 超淡色ロジンの樹脂物性(代表値)

3 新規高耐光性・低重合阻害性ロジン誘導体 「パインクリスタルPE-590」

光学用粘着・接着剤では透明性や耐久性が求められることから、「パインクリスタル」シリーズは好評を得ている。しかし、用途によっては耐光性・低重合阻害性が十分ではない場合があった。そこで、当社のパインクリスタル技術を基に、これまでに無い高耐光性と低重合阻害性を特徴とする「パインクリスタルPE-590」を新たに開発した。性状はこれまでの超淡色ロジンエステルと同等で、各種ベースポリマーへの粘着付与樹脂として好適に使用することができる（表3）。

品名	接着力 [g/inch] PE, 23°C	プローブタック [g/5mmφ]	ボールタック [ボールNo.]	保持力 [°C]	
					アクリルのみ
超淡色ロジンエステル	PE-590	740	780	10	67
	KE-311	680	740	10	80
従来型ロジンエステル	SE-A-100	700	730	10	79

アクリル/粘着付与樹脂/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(PE)板。
 プローブタック : NSプローブ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で昇温し落下温度を評価。
 SE-A-100 : 従来型ロジンエステル(軟化点100°C)

表3 PE-590の粘着性能

耐光性の評価として、樹脂にUVを照射し、その前後での色調を比較した。結果を図1に示す。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は淡色な粘着付与樹脂の代表的なもので、優れた耐光性を有しているが、厳しい条件で試験を実施すると着色してしまう。これに対し、PE-590ではこのような条件でも着色せず、耐光性が非常に優れている。



アルコンP-100:水素化石油樹脂(軟化点100°C)

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

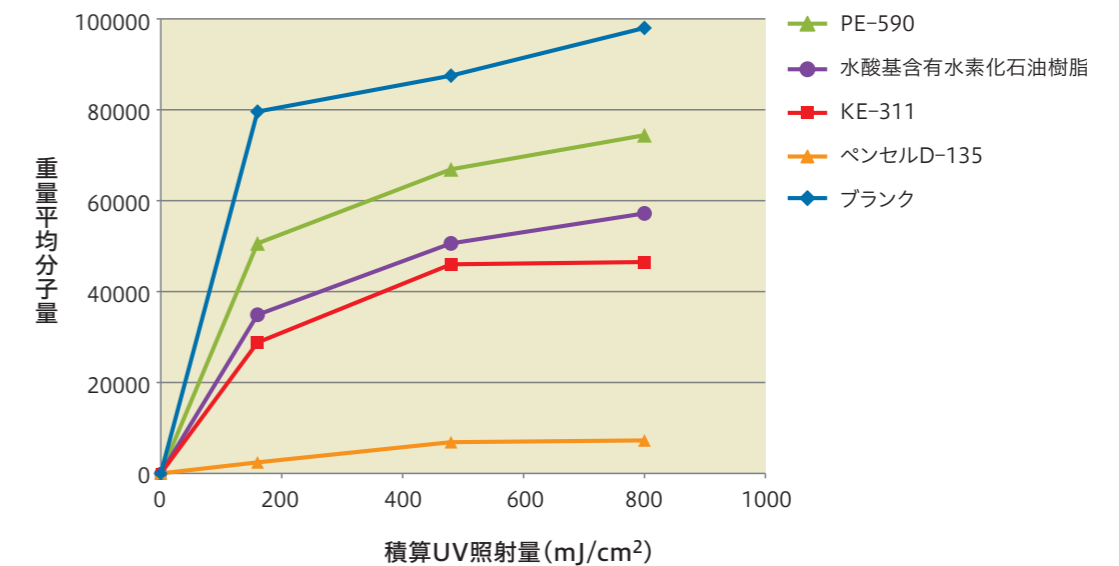
アクリル系粘着剤に粘着付与樹脂を添加した場合の耐光脆化性の評価結果を表4に示す。従来の粘着付与樹脂は厳しい照射条件ではポリマーが脆化し、タックが無くなってしまいう問題があったが、そのような条件下でもPE-590では十分にタックを保持しており、大幅な改善が見られる。

品名	プローブタック [g/5mmφ]		
	照射前	照射後	保持率[%]
PE-590	540	410	76
KE-311	490	10	2

アクリルポリマー /粘着付与樹脂/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)前後のプローブタックを測定した。

表4 アクリル系粘着剤の耐光脆化性評価

次に、重合阻害性の評価結果を図2に示す。既存の粘着付与樹脂としては比較的重合阻害性が抑制されているKE-311や水素化石油樹脂と比べて、PE-590は更に重合阻害性が改善されており、UV照射後に比較的分子量の大きい硬化物が得られる。



ブチルアクリレート/粘着付与樹脂/光開始剤を78/20/2で配合し、軟膏缶に2g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。
 ペンセルD-135:従来型重合ロジンエステル(軟化点:135°C)

図2 UV重合阻害性評価結果

4 新規超淡色液状ロジンエステル「パインクリスタルMEシリーズ」

上記の固形樹脂だけではなく液状の超淡色ロジンエステル「パインクリスタルMEシリーズ」についても開発を行っている。超淡色液状ロジンエステルは光学用粘着・接着剤に配合される粘着付与樹脂や可塑剤としての用途展開が期待されている。

表5に超淡色液状ロジンエステルの樹脂物性を示す。従来型液状ロジンエステルと比較して低酸価であり(1mgKOH/g以下)、色調が良好で(ハーゼンレベル)、臭気が少ないことが大きな特徴である。以前よりラインアップしているME-D及びME-Hに加え、今回新たにME-GH及びME-T、ME-GDを開発した。開発品は、光学用粘着・接着剤に要求される透明性と耐熱性に対応し、従来品よりもさらに色調が良好で、安定性が高いという特徴がある。その中でも、ME-Tは特に色調が良好であり安定性にも優れている。表6に超淡色液状ロジンエステルの耐光性試験結果をまとめた。他の開発品も従来型液状ロジンエステルに比べると耐光性が高いが、それらがガードナーレベルまで着色する照射条件においても、ME-Tは色調が変わらず安定である。

品名	色調 [ハーゼン]	酸価 [mgKOH/g]	粘度 [mPa·s(40°C)]	結晶性	90°C加熱後色調 [ガードナー]	特徴
従来型液状 ロジンエステル	3 (ガードナー)	7	880	なし	-	-
ME-G	300	1以下	660	なし	3	-
ME-D	160	1以下	1230	あり	1	デヒドロ体高含有
ME-H	140	1以下	950	なし	1	-
ME-GH	30	1以下	810	なし	1以下	色調安定性
ME-T	10	1以下	790	あり	1以下	色調安定性 低重合阻害性
ME-GD	20	1以下	1130	あり	1以下	色調安定性 デヒドロ体高含有

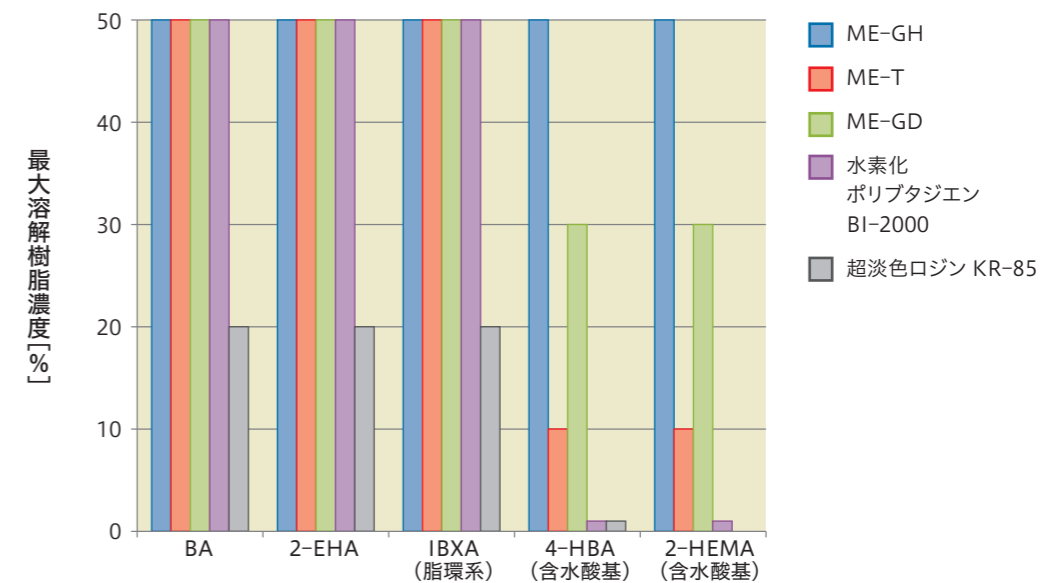
表5 超淡色液状ロジンエステルの樹脂物性(代表値)

品名	従来型 ロジンエステル	ME-G	ME-D	ME-H	ME-GH	ME-GD	ME-T
色調	5-6 ガードナー	4-5 ガードナー	6 ガードナー	3 ガードナー	3 ガードナー	2 ガードナー	30 ハーゼン

測定条件:60mW/cm²×5h、60°C、湿度:50%rh
色調:50%トルエン溶液とした測定値

表6 超淡色液状ロジンエステルの耐光性試験後の色調

次に、超淡色液状ロジンエステルの特徴の一つとして、優れた溶解性が挙げられる。光学用粘着・接着剤に広く用いられるアクリル系モノマーに対する溶解性を図3に示す。超淡色ロジンKR-85や、一般的な可塑剤である水素化ポリブタジエンと比べて超淡色液状ロジンエステルは低極性から高極性のアクリルモノマーまで幅広い溶解性を有している。ME-TやME-GDは高い結晶性を持つため、高極性アクリルモノマーに比較的溶けにくいのが、ME-GHは溶解性が非常に優れているという特徴を持っている。

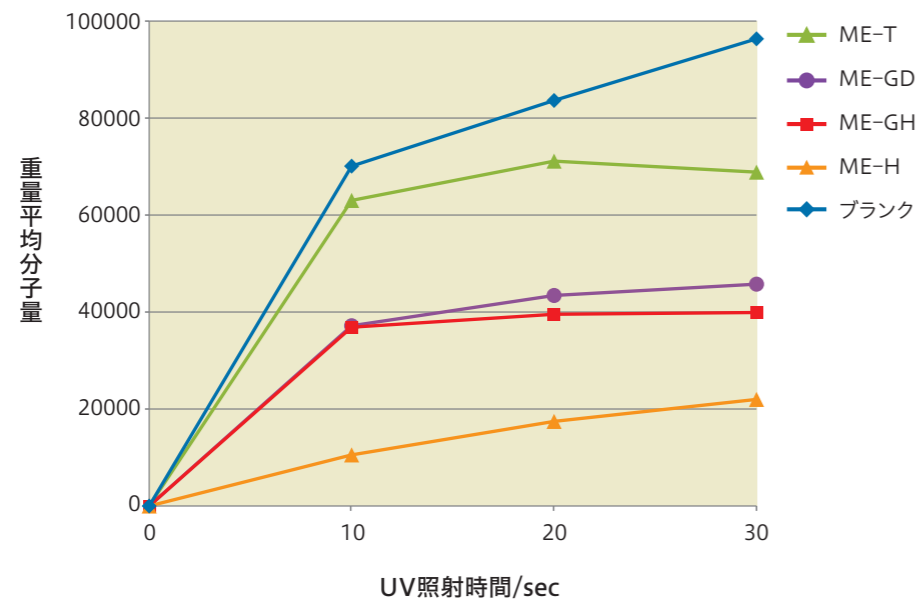


室温での各樹脂溶液の溶け残り有無を観察。最大溶解樹脂濃度(%)は、各種モノマーに溶解することができる最大重量濃度であり、濃度が高いほど溶解性が高いといえる。

BA:ブチルアクリレート、2-EHA:2-エチルヘキシルアクリレート、IBXA:イソボルニルアクリレート、4-HBA:4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

図3 超淡色液状ロジンエステルの各種モノマーへの溶解性

また、今回開発した超淡色液状ロジンエステルは、以前紹介したME-Hと比較して重合阻害性が大幅に改善されている。ME-Hを添加した系では、UV照射後の硬化物の重量平均分子量が液状ロジンエステル無添加のブランクの場合と比べて極端に低くなってしまふ。そこで、当社のパインクリスタル技術を駆使し、硬化物とした際の分子量を維持することに成功した。特に、ME-T添加系では高分子量の硬化物が得られることから、低UV照射量条件に対応できるため、光学用粘着・接着剤用途の展開が期待される。



ブチルアクリレート/液状ロジンエステル/光開始剤を78/20/2で配合し、軟膏缶に2g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。

図4 超淡色液状ロジンエステルのUV重合阻害性評価結果

5 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、今回は新規に開発した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、これまで既存の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。