

● CR スポンジ／ジャージ接着用 CR 水系接着剤

高分子材料研究所 ゴムグループ 齋藤 俊裕

1. はじめに

弊社では、クロロプレンゴム「スカイブレン[®]」の生産・販売を行っており、顧客のニーズや市場動向にあわせたグレード開発および品質改良を続けている。

クロロプレンゴム (CR) は、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、難燃性、耐油性、接着性等の物性が優れていることから、自動車用部品、電線、ゴム系接着剤を中心に幅広い用途に使用されている。なかでも CR 溶剤系接着剤は、高い接着強度と各種被着体への優れた接着性を有し、万能で使いやすいことから溶剤系接着剤市場に占める割合が高く、当社 CR 事業においても接着剤向けグレードは主力製品の1つとなっている。

しかし、近年の環境問題に対する意識の高まりや、法規制などにより脱溶剤化の動きが見られる。そのため、溶剤系の接着剤市場の成長は鈍化し、その代替手段として、ラテックスなどの水系化、ホットメルトなどの無溶剤化が検討されている。

CRについても水系接着剤の実用化が進んでおり、顧客ニーズに対応するため、当社では各種の CR ラテックスグレードを開発・販売している。特に、近年ウエットスーツの接着剤の水系化に関する問合せが増えているため、本稿では、スカイブレン[®]の水系接着剤向けラテックスグレードを用いたウエットスーツ用水系接着剤について紹介する。

本技術により、溶剤系接着剤の水系化が加速することで、有機溶剤放出量の削減による環境保護および作業員の健康養護推進に貢献できると考える。

2. ウエットスーツ接着剤の動向

ウエットスーツは CR などのスポンジ状生地 (スキン) や、スキンにナイロンなどの布地を貼り付けたもの (ジャージ) からなる。CR とナイロン布地の接着では、CR の溶剤系接着剤が現在は一般的に使用されている。しかし、揮散した溶剤吸引による作業員の健康被害や、ナイロンからの静電気火花により火災が生じるなどの事故が発生したことで、有機溶剤使用・揮散量の削減、作業員の健康保護、災害防止、安全確保などを目的として、国内外の顧客にて脱溶剤化にむけた検討がされている。

3. CR 接着剤の特徴とスカイブレン[®]のラテックスグレード

[1] CR 接着剤の特徴

CR 接着剤の特徴は、その接着面同士の接着界面における CR 同士の接着性 (コンタクト性) である。図 1 に示すように、CR の接着剤は、接着する両方の面に塗布し、乾燥してから接着 (ドライコンタクト) する事で、即座に強度を発現する。

そのため、他種接着剤が必要となる接着後の固定 (仮止め) が不要であり、非常に使いやすいものとなっている。

また、予め酸を混合して pH 調節することでラテックスの安定性を低下させておき、貼り合せ時の圧力などでゴムを析出させることで、接着剤塗布後に乾燥せずに湿潤状態での接着 (ウエットコンタクト) が可能となる。これにより、水系接着剤の弱点である乾燥の

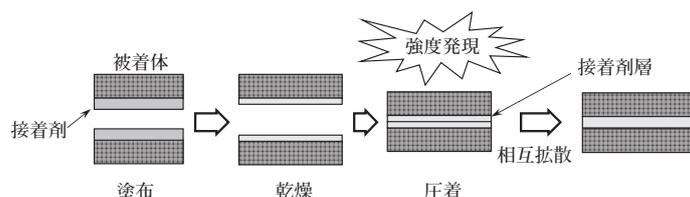


図 1 ドライコンタクト接着

遅さをカバーでき、溶剤系接着剤と同様に使い勝手が良いため実用化が進んでいる。¹⁾

[2] スカイプレン® ラテックスグレードとその特徴

当社のラテックスグレードのうち、接着剤向け製品としてはGFL® シリーズ、SL シリーズおよびLA-660を現在取り揃えている(表1)。

GFL® はドライコンタクト向けに開発したグレードで、分子量および結晶化速度の異なる3グレードを取り揃えている。²⁾

SL シリーズおよびLA-660は靴用途またはPUフォーム接着剤として開発したグレードである。ウエットコンタクトが可能であり、溶剤系接着剤と同様に使い勝手が良いため実用化が進んでいる。

GFL® シリーズと、SL または LA-660 の違いとしては、①ポリマー②乳化剤③ラテックスのpHが挙げられる。GFL® では、ポリマー構造にカルボキシル基を含むため、これを利用し、酸化亜鉛によるイオン架橋が可能である。また、硬化剤としてイソシアネート化合物を使用する場合、アルカリ性の方が反応性に優れるため、より短時間で硬化反応が生じる反面ポットライフ(使用可能な時間)が短くなる。ポットライフの面からはGFL® の方が適している。

4. 水系ウエットスーツ接着剤へのスカイプレン® の応用

[1] 接着方法

発泡体とナイロンジャージの接着においては、接着剤の染み出しが生じるため、ナイロンに直接接着剤を塗布する事ができず、CRの特徴であるコンタクト接着(被着体両面への接着剤塗布)が困難である。そのため、発泡体側のみに接着剤を塗布し、乾燥前に貼り合せて適度にナイロンに染み込ませ、その後加熱して乾燥・硬化させるという通常のCR接着剤とは異なる接着方法³⁾が必要となる。

[2] CR グレード選定

SL シリーズは、pH 調節により安定性を制御することで、乾燥前の接着が可能であるが、ウエットスーツの場合は耐水強度も要求され、片面塗布では強度が不十分であった。そこで、硬化剤を用いた2液型の接着方法が有効と考え、前述のように、イソシアネートでの架橋に適しているGFL® を用い、GFL® のなかでも高分子量型であるGFL-280またはGFL-890を選定した。中でも、被着体となるスポンジ硬度が低い場合は、より結晶化の遅いGFL-890がその風合い維持に適している。

[3] 接着剤配合

接着剤は、適度な流れ性と粘度によるナイロンへの接着剤染み込み性制御と、短時間での硬化による優れた接着強度を得るため、CRラテックスに増粘剤とイソシアネート硬化剤を混合したものを基本構成とした。

イソシアネート硬化剤については、ウエットスーツの柔軟性を損なわないよう、当社のHDI系ポリイソシアネートのうち、硬化被膜が柔軟且つ高機械強度の得られるアロファネート構造であり、疎水型および可水分散型(コロネート®AQシリーズ)を選定した。

実機での接着剤塗布をロールコートと想定し、増粘剤については、GFL® のコンタクト接着配合にて使用経験のあるADEKA社製UHシリーズのうち、レベリング性の高い(チクソ性の低い)UH-438を使用した。

配合例を表2に示す

[4] 接着物性測定

(1) 接着試験条件

ドクターブレードを用いて配合済み接着剤をスポンジ上に(50~150g/m³)塗布した後、速やかにナイロン布を重ね、90℃で1分間加熱しながら48gf/cm²で加圧保持して接着した。

接着後、23℃にて1日養生してから接着状態を確認

表1 スカイプレン® のラテックスグレード

グレード	GFL シリーズ	SL シリーズ	LA-660
主用途	ドライコンタクト	PU フォーム・靴	2液型PU フォーム
ポリマー	クロロブレン-メタクリル酸共重合体	ポリクロロブレン	ポリクロロブレン
分子量	小~大*	大	非常に大
結晶化速度	速い・中庸*	速い	中庸
乳化剤	スルホン酸系	ロジン酸塩	ロジン酸塩
pH	弱酸性	強アルカリ性	強アルカリ性

*グレードにより異なる

表2 水系接着剤基本配合

項目	部数
スカイブレン®GFL®	100
イソシアネート コロネート®AQ	5~7
増粘剤 UH-438	2.5~5.0

した。(常温剥離) また、その後被着体を純水に完全に浸水させ、24時間静置(通常条件)、または24時間ボールミル架台で回転攪拌(過酷条件)させた後に、接着状態を確認した。(耐水剥離)

接着状態は剥離試験にて評価し、剥離時のスポンジの材破(材破)の割合が多い程良好とし、「材破」、「部分材破」、「一部材破」、「界面破壊」、の4段階で評価した。

(2) 接着剤粘度およびイソシアネートの影響

GFL-280とGFL-890で増粘性がやや異なり、GFL-280の方が同量のUH-438ではやや低粘度となった。粘度が5,000mPa・s以下では耐水剥離が低下する傾向であったが、増粘剤量を増量し粘度を高めたGFL-280は耐水剥離も良好であった。

布の種類(染み込み易さ)や塗工方法にも依存するが、接着剤粘度10,000mPa・s以上では塗布性が低下したことから、一般的に接着剤粘度が5,000~10,000mPa・sとなるよう増粘剤量を調整すると良い。

可水分散型のポリイソシアネート(コロネート®AQシリーズ)のうち、AQ-130とGFL-280、AQ-140とGFL-890の組合せにて比較的良好な接着強度が得られた。(表4) また、疎水型(例えば、コロネート®2785、2793)に変更しても可水分散型と同じように配

表3 増粘剤量と接着剤粘度および接着剥離状態

スカイブレン®	GFL-280		GFL-890	
コロネート®	AQ-130			
UH-438(g)	2.5	5	1.25	2.5
粘度(mPa・s)	3,300	6,600	3,500	8,700
接着剥離試験				
常温剥離	材破	材破	材破	材破
耐水剥離(通常条件)	部分材破	材破	一部材破	部分材破

表4 GFL®とコロネート®AQシリーズの相性

スカイブレン®	GFL-280		GFL-890	
コロネート®	AQ-130	AQ-140	AQ-130	AQ-140
UH-438(g)	5	5	2.5	2.5
粘度(mPa・s)	6,600	6,300	8,800	8,400
接着剥離試験				
常温剥離	材破	材破	材破	材破
耐水剥離(通常条件)	材破	部分材破	部分材破	材破

表5 疎水型コロネート®による接着物性

スカイブレン®	GFL-280	GFL-890	GFL-890	GFL-890
コロネート®	C-2785		C-2793	AQ-140
水分散性(可水、疎水)	疎水		疎水	可水
UH-438(g)	5	2.5	2.5	2.5
粘度(mPa・s)	6,600	9,100	8,900	8,400
接着剥離試験				
常温剥離	材破	材破	材破	材破
耐水剥離(通常条件)	材破	材破	材破	材破
耐水剥離(過酷条件)	材破	材破	材破	部分材破

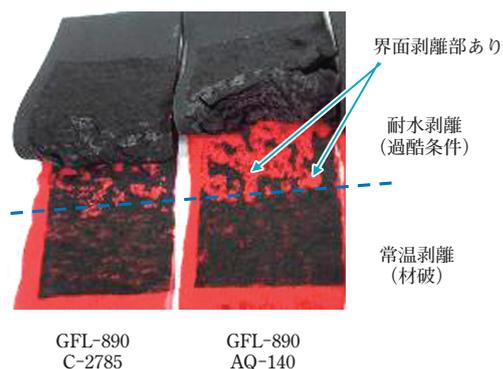


図2 疎水型による耐水剥離向上

合が可能であり、とりわけ耐水剥離がより良好であることを見出した。(表5、図2)

5. おわりに

ウエットスーツ接着剤の水系化は現在各社検討中の段階ではあるが、弊社のスカイプレン®ラテックス GFL®シリーズとHDI系イソシアネート硬化剤コロネート®(疎水、可水分散型)を用いることで、実用レベルの接着強度を得ることができると考える。

接着するスポンジの硬さや、ナイロン布の吸水性などにより、接着剤の粘度や塗布量、乾燥時間等を調整する必要はあると考えるが、今後も引き続き、迅速でタイムリーな技術サービスを通じて情報を収集し、顧客ニーズに合わせたグレード開発を実施することで、環境に優しい水系化実現を強く推進し、社会に貢献する事業を展開していきたいと考える。

6. 参考文献

- 1) 久保田裕子、接着の技術、27, 3, 67 (2007)
- 2) 若山久昌、JETI、44, 12, 88 (1996)
- 3) 奥村欽一、接着の技術、23, 4, 20 (2004)