

粘着剤用石油樹脂の特性

四日市研究所 SP分野 機能性ポリマーグループ 服部 晃幸

1. はじめに

粘着付与樹脂として用いられる石油樹脂は、ナフサクラッカーから生成するC5留分やC9留分のカチオン重合により製造され、図1に示す分子構造（分子量Mw：500～5,000）をとる。原料モノマー組成や分子量を制御することで多様な物性の石油樹脂が製造でき、粘接着剤、印刷インキなどを中心に幅広い用途で使用されている¹⁾。当社では、芳香族（C9）系石油樹脂「ペトコール[®]」及び脂肪族/芳香族共重合（C5/C9）系石油樹脂「ペトロタック[®]」の生産販売を行っている。

本稿では、低環境負荷で高生産性の特長から近年、比率を伸ばしているホットメルト型粘着剤に絞り、粘着性能に大きく作用する石油樹脂（粘着付与樹脂）について、その技術的なポイントと製品としての特徴を紹介する。

2. 粘着剤

粘着剤は、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ができ

るもので、感圧型接着剤とも呼ばれる。プラスチックフィルム、セロハン、紙、布などに塗布し、各種粘着テープ、粘着ラベル・シートなど多様な粘着製品に加工され使用される²⁾。

粘着剤は、各種高分子エラストマーをベースに、必要に応じて粘着付与剤、架橋剤、安定剤、可塑剤などを配合して構成される。使用されるエラストマーの種類により、ゴム系、アクリル系、シリコン系に大別される（表1）。

ゴム系粘着剤の中では、トルエンなどの有機溶剤に天然ゴム、粘着付与樹脂、軟化剤などを溶解させる天然ゴム系が、タック、濡れ性、低温・高温特性が優れることから、これまで圧倒的に主流を占めてきた。しかし、昨今の脱溶剤化の流れの中で、ホットメルトタ

表1 粘着剤のエラストマー別分類

種 類	エラストマー
ゴム系	天然ゴム、合成ゴム（SIS，SBR）
アクリル樹脂系	アクリル酸エステル系共重合体
シリコン系	シリコンゴム
その他	ビニルエーテル共重合体、ウレタン樹脂

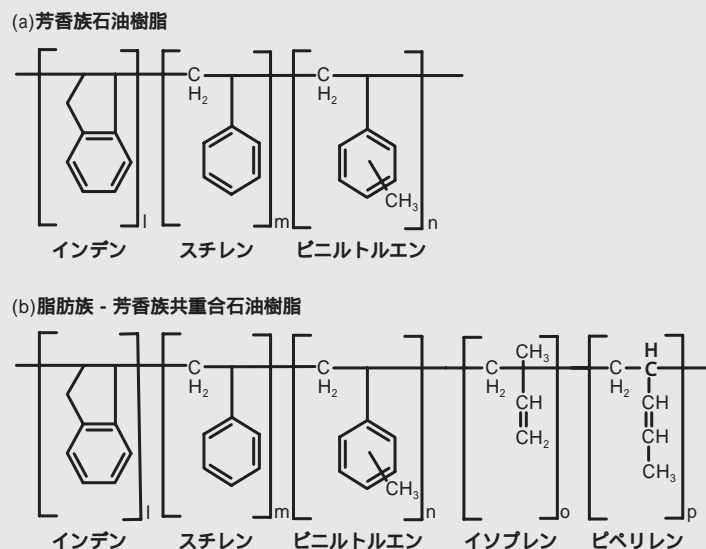


図1 芳香族石油樹脂(a)と脂肪族 - 芳香族共重合石油樹脂(b)の推定分子構造

タイプの塗工が可能なブロックポリマー系が、製造時の塗布スピードが速い、溶剤回収・乾燥が不要、火災の心配がない、大気や作業環境の汚染が無い等の理由から、ホットメルト型粘着剤として普及しつつある。

3. ホットメルト型粘着剤

ホットメルト型粘着剤は、熱可塑性エラストマーであるSIS（スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体）に、粘着付与樹脂、軟化剤、老化防止剤などを高温で熔融混練りして製造される。ベースポリマーであるSISは、軟質相に約 -65 のガラス転移温度（ T_g ）を持つポリイソブレン（PI）相と、硬質相に約93 の T_g を持つポリスチレン（PS）相の共重合体（図2）である。PI相とPS相は相溶することなく独立したマイクロ相分離構造をとり、粘着付与樹脂など

を混合しても本構造は保持される。一方、配合剤の種類によってPI相とPS相に対する相溶性が異なり、SIS系粘着剤の設計では、両相への相溶性を考慮した粘着付与樹脂や軟化剤の選択が鍵となる³⁾。

4. 粘着テープへの応用

粘着テープの設計においては、貼り合わせの工程では被着体に濡れていくための流動性、また、剥離に対してはこれに抵抗する凝集性という、相反する性質のバランスが重要となる。ここでは、PI相とPS相への相溶性の全く異なる2種類の石油樹脂を配合して、粘着剤の三要素であるタック、粘着力、保持力への影響を示す。なお、粘着テープのタック、粘着力、保持力は表2に示す方法で測定した。

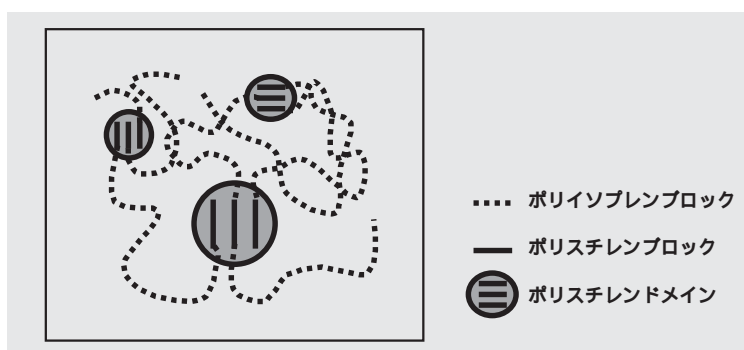


図2 熱可塑性エラストマーSISの代表的な構造モデル

表2 タック、粘着力、保持力の測定方法

	タック（初期粘着力）	粘着力	保持力（凝集力）
定義	軽い力で短時間に被着体に粘着する力	粘着面と被着体との接触によって生じる力	長さ方向に静荷重をかけたとき粘着剤がずれに耐える力
試験方法	 JIS Z 0237	 JIS Z 0237	 JIS Z 0237
条件	試験環境：23 / 55%RH 助走距離：100mm 滑走距離：100mm 剛球直径：1 / 32 ~ 2 インチ	試験環境：23 / 55%RH 設置面積：25 × 25mm ² 圧着荷重：500g 1 往復 剥離条件：300mm / min	測定条件：40 設置面積：25 × 25mm ² 圧着荷重：500g 1 往復 試験荷重：1 kg
評価	剛球を転がし、完全に停止する剛球の最大径の大きさを表示。大きいほどタックが強いことを表す。	荷重をかけて十分に接触させた試験片を剥がすときの応力（N / 25mm）を測定。大きいほど粘着力が強いことを表す。	荷重をかけた試験片が被着体から落下するまでの時間（min）で表す。大きいほどずれ抵抗が大きい。

表3 石油樹脂の物性

グレード		ペトロタック® 90HM	ペトコール® 120	他社 脂肪族系石油樹脂
軟化点	[]	88	120	95
色相	ガードナー色数	6	7	8
数平均分子数Mn	GPC法	960	830	1260
重量平均分子量Mw	GPC法	3030	1480	2370
溶解度パラメータSP値	Smallの推算式	8.1	9.1	7.8

表4 粘着テープ配合と粘着物性

配合No		1	2	3	4	5
配合剤(重量部)						
SIS	KRATON社製D-1107	45	45	40	40	40
石油樹脂	ペトロタック®90HM	45	0	40	40	40
	他社脂肪族系石油樹脂	0	45	0	0	0
	ペトコール®120	0	0	0	2	5
軟化剤	Shell社製Shellflex371N	10	10	20	20	20
粘着テープ物性(テープ厚: 25 μm)						
タック	[ボールNo.]	13	5	16	15	15
粘着力	[N/25mm]	9.4	10.3	8.9	8.9	9.8
保持力	[min]	> 1440	> 1440	980	1150	> 1440

〔1〕ペトロタック® 90HM

ペトロタック® 90HMは表3に示す物性の脂肪族/芳香族共重合系石油樹脂である。脂肪族成分を高めることにより、溶解度パラメータ(SP値)がポリイソプレンのSP値8.1にほぼ一致し、PI相への高い相溶性に特徴がある。

脂肪族系石油樹脂との粘着物性の比較評価結果を表4配合1, 2に示す。脂肪族系石油樹脂に比べてペトロタック® 90HMを配合することで、タック性を向上させた粘着剤が調製できる。

動的粘弾性(貯蔵弾性率、 $\tan \delta$)の測定結果を図3に示す。ペトロタック® 90HMはSISのPI相に相溶し、ゴム状平坦領域のモジュラスを低下させると共に、コンパウンドのガラス転移温度 T_g を上昇させる。室温領域のモジュラスの低下により濡れが向上し、タックが発現し、粘着力が向上する⁴⁾。

〔2〕ペトコール® 120

ペトコール® 120は表3に示す物性の芳香族系石油樹脂である。ペトコール® 120のSP値はポリスチレンのSP値8.9に類似し、ペトロタック® 90HMとは逆に、PS相への高い相溶性に特徴がある。

ペトコール® 120配合量の粘着物性への影響を、表4の配合3~5で示す。ペトコール® 120は、配合量

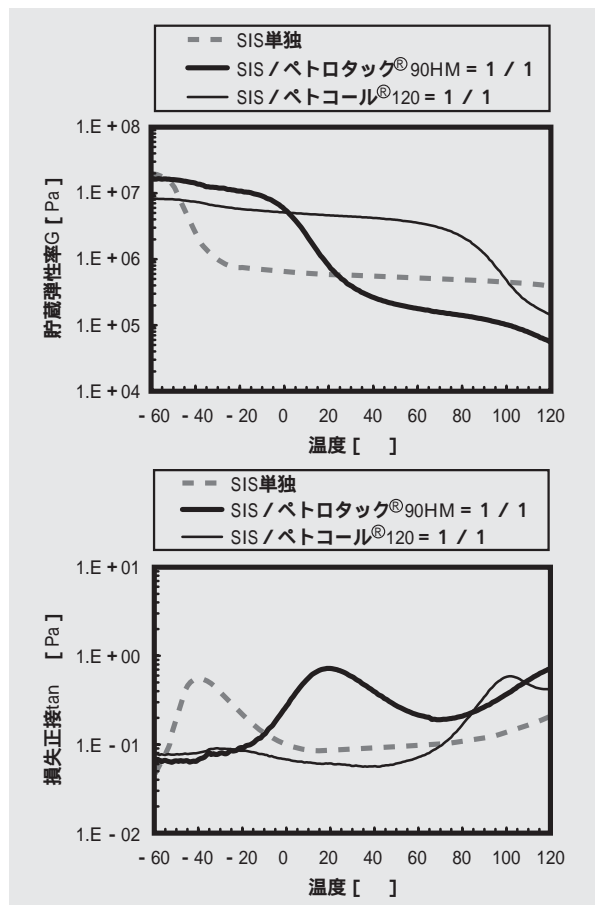


図3 SISへの石油樹脂添加の影響
a) 貯蔵弾性率G'、b) 損失正接 $\tan \delta$

の上昇と共に保持力が増大する。

また、図3の動的粘弾性（貯蔵弾性率、 $\tan \delta$ ）の結果から、ペトコール[®]120がSISのPS相に相溶し、PS相の体積百分率が増加し、コンパウンドがより弾性的になり、粘着剤の高温保持力の向上が示唆される。

5. おわりに

これまで粘着剤用石油樹脂として、当社石油樹脂ペトロタック[®]90HMとペトコール[®]120を配合したホットメルト型粘着テープへの応用例を紹介した。これら2グレードは前述の粘着特性に加えて、低臭気、耐ブロッキング性の特徴により、カスタマーの高い信頼を得て、現在、粘着テープ市場で使用されている。ホットメルト型粘着剤は安全性や環境面で優れることから、今後、更に応用展開が進み、市場拡大することを期待したい。

6. 参考文献

- 1) 大河原信、三枝武夫、東村敏延、オリゴマー（1976）講談社サイエンティフィック
- 2) 浦浜圭彬、日本ゴム協会誌、76（7）、255（2003）
- 3) 浦浜圭彬、日本ゴム協会誌、76（9）、334（2003）
- 4) 宮本圭介、接着の技術、19（4）、38（2000）