

●水系接着剤用CRラテックスグレード

南陽研究所 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とアルキルフェノール樹脂等を各種溶剤に溶解して作製する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い。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。

表1 溶剤系接着剤の生産量推移（2006-2008年）

	単位：トン		
	2006年	2007年	2008年
CR溶剤系	17,722	16,485	13,506
天然ゴム溶剤系	2,295	1,150	1,003
その他合成ゴム溶剤系	10,691	10,466	11,887
酢酸ビニル樹脂溶剤系	4,612	4,025	3,479
その他樹脂溶剤系	13,410	12,859	20,366

日本接着剤工業会HP統計情報より許可を得て抜粋

しかし、近年の環境問題に対する意識の高まりや、作業者の健康被害や火災等の安全衛生上の問題、法規制などにより脱溶剤化の動きが見られ、その手段として、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の水系接着剤についても一部では実用化が進んでおり、当社もCRのラテックスグレードを販売している。そこで、本稿では、水系化の動向およびスカイブレン®の水系接着剤向けラテックスグレードについて紹介する。

2. 水系接着剤の特徴および市場動向

[1] 水系接着剤の特徴

水系の接着剤は、前述のように、溶剤系接着剤と比較して安全衛生上の問題が無いという利点がある一方

で、①接着時の乾燥が遅い為、作業性が悪く、接着強度の発現に時間を要する。②溶剤系接着剤中ではポリマー鎖が広がった状態で存在するのに対し、ラテックス中ではポリマー鎖が縮まり乳化剤で覆われた状態で孤立粒子として分散しているため、コンタクト性（接着剤塗布面を貼り合わせた際にポリマー鎖同士が絡み合い、接着強度が速やかに発現すること）が低く、加えて接着後にポリマーの相互拡散が起こり難いため、経時による接着強度向上が溶剤系接着剤よりも少ない（図1）。③乳化剤が接着剤層の一部となるため、乳化剤の特性に接着物性が左右される。などの問題点がある。そのため、CR溶剤系接着剤のように万能な水系接着剤を作製するためには、同じCRがベースポリマーとはいえ新たな発想を取り入れたラテックスおよび配合設計が必要不可欠である。

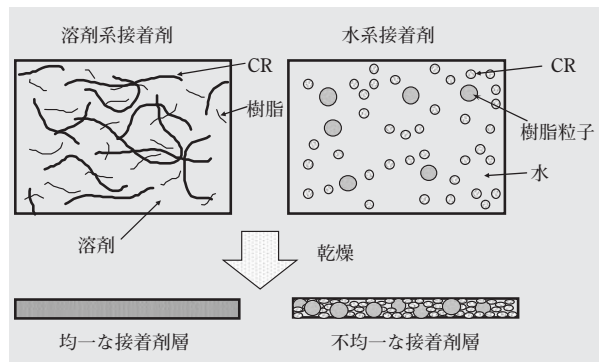


図1 溶剤系と水系接着剤の接着剤層形成

[2] 市場動向

現在、CRの水系接着剤は、靴、自動車内装、木工、家具、建材、スポーツグッズ用途などで検討され、溶剤系からの置き換えが進んでいる。これらの用途において置き換えが進んでいる理由としては、水の強制乾燥が可能な加熱ラインを有する、もしくは、木材やスポンジのように、被着体が多孔質で水が内部に浸透可能であるなど、水の乾燥速度が障害となりにくい使用条件である事や、溶剤規制などの法的規制の存在が挙げられる。

なかでも、最も水系化が進んでいる市場の1つとして、家具用途におけるポリウレタン（PU）フォーム

の接着が挙げられる。その理由としては、上記の他に、PUフォームは静電気を帯びやすく、溶剤系では火災の危険性が高いという安全性の問題があることが挙げられる。

更に、PUフォームの接着では、ロジン酸塩を乳化剤とするラテックスが、そのpH低下により不安定となる特徴を利用し、ゴムを析出させて完全に水が乾燥する前に接着する手法を採用しており、これにより、溶剤系接着剤に匹敵した作業性を実現している。

ゴムを析出させる方法には大きく分けて、①主剤であるCRラテックスと、凝集剤である酸性水溶液を別々のスプレーガンから同時に噴霧し、空気中または被着体表面でゴムを析出させるいわゆる2液型。②予め酸を混合して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1液型。の2種類がある。かつては比較的容易に高い接着強度が得られるため2液型が主流であったが、主剤と凝集剤の噴霧量の調整など操作が煩雑であるため、現在では使用方法がシンプルな1液型の実用化が進んでいる¹⁾。

しかし、pH低減によるラテックスの不安定化を利用したこの手法も残念ながらPUフォーム以外の被着体では接着物性が劣るなど万能とは言えないため、再乳化粉末樹脂配合による高固形分化により水系接着剤の乾燥速度アップする方法なども検討されている²⁾。

3. スカイプレン®のラテックスグレード

当初、当社には浸漬成型ゴム部品や糸ゴム用途向けであるLA-502しかラテックスグレードは存在しなかった。その後、CR溶剤系接着剤の代替として開発に着手し、スカイプレンラテックスGFLシリーズの上市を行った。更に、PUフォーム接着用途向けとしてLA-660やSLシリーズを開発するなど、市場動向、顧客ニーズに合わせたラインナップの充実を図っている(表2)。

表2 スカイプレン®のラテックスグレード

グレード	LA-502	LA-660	SLシリーズ	GFLシリーズ
主用途	浸漬成型・糸ゴム	2液型PUフォーム	PUフォーム・他	ドライコンタクト
ポリマー	ポリクロロプレン	ポリクロロプレン	ポリクロロプレン	クロロプレン-メタクリル酸共重合体
分子量	非常に大	非常に大	大	小~大*
ゲルポリマー	多い	多い	なし	なし
結晶化速度	中庸	中庸	速い	速い・中庸*
乳化剤	ロジン酸塩	ロジン酸塩	ロジン酸塩	スルホン酸系

*グレードにより異なる

[1] GFLシリーズ³⁾

GFLはドライコンタクト(接着剤を塗布・乾燥してから接着する)向けに開発したグレードである。表2に示すようにGFLシリーズと従来のLA-502の大きな違いとしては、①ゲルポリマー(架橋構造となっており、有機溶剤に完全に溶解しないポリマー成分)を含まない。②架橋点となるカルボキシル基を有するメタクリル酸とクロロプレンとの共重合体。③従来のロジン系乳化剤ではなく、スルホン酸系の乳化剤を採用。の3点が挙げられる。

GFLはゲルポリマー不含の性状により良好なコンタクト性を有し、ZnOなど2価の金属イオンを配合する事でカルボキシル基との架橋による接着強度向上を可能とし、その安定な乳化剤特性から、化学的安定性(配合安定性)、物理的安定性(機械的安定性)に優れたラテックス性状を有する。GFLシリーズは顧客要求に柔軟に対応する為、表3および図2に示すように分

表3 GFLシリーズ

グレード	GFL-280	GFL-890	GFL-820
特徴	接着強度	接着強度	コンタクト性
分子量	大	大	小
結晶化速度	速い	中庸	中庸

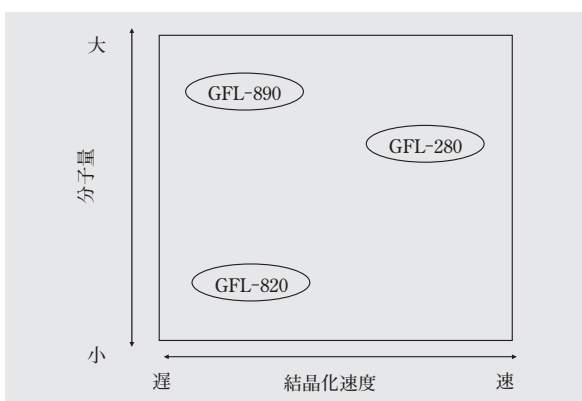


図2 GFLシリーズの結晶化速度と分子量

子量および結晶化速度の違いにより3グレードを取りそろえており、多様な要求物性に合わせたグレード選定、配合による任意の架橋度設定、更に、多種多様な配合剤の添加が可能である。これらにより、顧客における自由度の高い製品設計が可能となっている。

更に使用直前に硬化剤として水分散型イソシアネートを配合する硬化型の接着剤にGFLを使用すると、ロジン酸塩を乳化剤として用いる一般のCRラテックスよりもポットライフ（使用可能な時間）が長く使いやすいものとなる。また、発泡体とナイロンジャージの接着⁴⁾において乾燥前に貼り合せ、その後加熱して乾燥・硬化させるようなドライコンタクト以外の接着方法や、コーティング等の接着剤以外の用途への適用など、幅広く利用が検討されている。

[2] LA-660

LA-660は2液型のPUフォーム接着用として開発したグレードである。2液型では、酸と混合した際に速やかに凝集してゴムが析出する特性が要求されるため、LA-502よりも酸に対する凝集性を向上させた設計となっている。また、ゲルポリマーが主体であることから、高強度・高耐熱強度を有し、PUフォームの風合いを損なわないよう中庸の結晶化速度としている。

[3] SLシリーズ

SLシリーズはGFLやLA-660における長所を活かし、更なる高性能化を目指して2006年より開発に着手したシリーズであり、まだ試作品の位置づけのものもあるが、現在4タイプをラインナップしている（表4）。

(1) SL-360およびSL-390

SL-360およびSL-390はPUフォーム接着用途向けに開発したグレードである。SL-360は従来のロジン酸塩乳化剤のラテックスとは異なり、酸配合時の安定性を付与したタイプである。そのため、各種酸や酸性度

が強い配合物の混合が可能となっている。これにより顧客で選択出来る酸の種類が増え、1液型PUフォーム用接着剤製造における配合時（pH調節時）の安定性および配合の自由度が高い。ただし、酸を混合してもゴムが析出しにくい事から、2液型のPUフォーム接着用途への使用には適さない。

一方、SL-390は、LA-660と同様に酸混合時の凝集性を向上させたグレードである。そのため2液型としての使用に適している。更に、グリシンやアラニンなどのアミノ酸や、ホウ酸などであればpH調節が可能であり1液型としても利用可能である。SL-360のように各種の酸を用いたpH調節は困難であるが、pH調節後の長期保管安定性や接着物性はSL-360と同等以上の高性能を有する。LA-660とSL-360およびSL-390の比較を表5に示す。

また、SL-360およびSL-390はGFL同様にゲルポリマーを含まないポリマー性状であることから、PUフォーム接着用途以外にドライコンタクト用途にも使用可能である。更に、GFLでは不可能なウェットコンタクト（接着剤を塗布・未乾燥状態で接着する）もpH調節によりラテックスの安定性を低下させ、接着時の圧力でゴムを析出させる事で可能となり、その後、水が乾燥する事でドライコンタクトとほぼ同等の接着強度が得られる。接着剤層の乾燥状態に関係なく接着が可能である事から、顧客での貼り合せ作業の自由度が高い。ただし、過度の低pH領域では配合時の安定性が低下しゴムが析出するため、調整するpHには注意が必要である（表6、図3）。

PUフォーム接着用途では水系化の動きが活発であるが、特に欧州では環境に対する意識が高く、SL-360およびSL-390の顧客評価が進んでいる。

(2) SL-560およびSL-590

SL-560およびSL-590は、靴用途を中心としたドライコンタクト向けに開発中のグレードである。これらのグレードの特徴としては、①ゲルポリマーを含まない。②SL-360と同様に酸配合時安定性が良好。③高固形分。④接着剤層の色調・耐変色性が優れる。の4点が挙げられる。SL-360の特徴に高固形分化による乾燥速度の向上効果を加えることで、よりドライコンタクトに適し、更に色調改良を要望する靴接着用途のニーズにも応えた設計となっている。

SL-560はコンタクト性を重視したタイプ、SL-590は耐熱強度を重視したタイプとして、現在製靴産業が盛んなアジア地区を中心に顧客評価を進めている（表7）。

SLシリーズは開発当初より顧客の評判が良好である。今後も顧客評価を通じてブラッシュアップし、更

表4 SLシリーズ

グレード	SL-360	SL-390	SL-560	SL-590
1液PUフォーム接着強度	○	○	○	○
2液PUフォーム接着強度	△	○	△	△
ドライコンタクト初期強度	○	○	◎	○
耐熱接着強度	○	○	○	◎
各種酸配合時安定性	○	△	○	○
分子量	大	大	小	大
結晶化速度	速い	速い	速い	速い
固形分 (%)	50	50	55	55
凡例：◎特に良好、○良好、△条件付で可能、×不可能				

表5 PUフォーム接着用途向けラテックスグレードの特徴比較

グレード	LA-660	SL-360	SL-390
ポリマー性状			
結晶化速度	中庸	速い	速い
分子量	非常に大	大	大
ゲルポリマー	多い	なし	なし
安定性評価*			
オリジナルラテックスの安定性	○	○	○
各種酸におけるpH調節			
グリシン (粉末)	○	○	○
ホウ酸 (粉末)	○	○	○
10%酢酸水溶液	×	○	×
30%クエン酸水溶液	×	○	×
1液型PUフォーム接着用評価**			
pH調節後のラテックス安定性			
3日後	○	○	○
7日後	×	○	○
1ヶ月後	—	○	○
2ヶ月後	—	×	○
接着物性			
常温初期接着	×	○	○
耐熱接着温度 [°C]	—	65	65
2液型PUフォーム接着用評価***			
10%クエン酸による凝集速度	速い	凝集せず	速い
接着剤皮膜風合い	柔らかい	—	硬い
接着物性			
常温初期接着	○	×	○
耐熱接着温度 [°C]	100以上	—	70
ドライコンタクト接着評価****			
常温初期接着強度 [N/25mm]	15	27	29

* ゴムの凝集状況 ○：凝集なし △：少量析出 ×：ゴム凝集

** 1液型接着評価条件
 安定性評価：ホウ酸でラテックスのpHを9に調節し、23℃静置保管にて状態を観察
 ○：凝集なし ×：ゴム凝集
 評価配合(重量部)：ラテックス(80)、アクリルエマルジョン(20)、ホウ酸(1)
 アクリルエマルジョン：アクロナールYS-511ap BASFジャパン株式会社
 常温初期接着：接着剤塗布30秒後、PUフォームを折りたたみ、接着が可能=○、不能=×

*** 2液型接着評価条件
 塗布：ラテックス/クエン酸10%水溶液=10/2
 常温初期接着：接着剤塗布10秒後、PUフォームを折りたたみ、接着が可能=○、不能=×

**** ドライコンタクト接着評価条件
 被着体：帆布/帆布 塗布方法：刷毛塗り両面塗布各1回、塗布量：150g/m²
 圧着：ハンドローラー使用 剥離速度：100mm/min
 初期強度：圧着2分後、23℃雰囲気下にて剥離強度を測定
 評価配合(重量部)：ラテックス(100)、E-100(40)、AZ-SW(2)、UH-420(3)
 E-100：樹脂エマルジョン：タマノールE-100 荒川化学工業株式会社
 AZ-SW：酸化亜鉛エマルジョン：AZ-SW 大崎工業株式会社
 UH-420：増粘剤：アデカノールUH-420 株式会社ADEKA

なる新規グレードの開発を実施していく予定である。

4. おわりに

弊社のCR「スカイプレン®」に占めるラテックスタイプの販売比率はまだ低いが、水系化に対する市場お

よび顧客ニーズに対応することで年々その販売量は増えている。特にここ3年における販売量増加は著しく、5倍以上にまで成長した。

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各種グレード開発を実施することで、環境だけでなく顧客に

表6 pH調節によるSL-360の物性変化およびGFLとの比較

	SL-360					GFL-280
	pH調節品					
pH	13	11	10	9	8	4
表面張力 [mN/m]	36	38	40	45	50	40
ラテックス安定性*						
pH調節時**	○	○	○	○	△	未調整
配合時(増粘前)	○	○	○	○	×	○
増粘剤添加時	○	○	○	△	×	○
指触安定性*** (回)	9	8	7	5	2	20
接着評価****						
室温60分乾燥(ドライコンタクト)						
初期強度 [N/25mm]	27	28	29	29	試験不可	25
1日後強度 [N/25mm]	59	64	64	66	—	57
室温5分乾燥(ウェットコンタクト)						
初期強度 [N/25mm]	12	16	16	17	試験不可	0
1日後強度 [N/25mm]	61	58	58	67	—	—

*ゴムの析出状況/○：析出なし △：少量析出 ×：ゴム析出
 **20%酢酸水溶液によるpH調節
 ***ラテックスを指で擦ってゴムが出るまでの回数
 ****接着評価条件
 被着体：帆布/帆布 塗布方法：刷毛塗り両面塗布各1回、塗布量：150g/m²
 圧着：ハンドローラー使用 剥離速度：100mm/min
 初期強度：圧着2分後、23℃雰囲気下にて剥離強度を測定。
 1日後強度：圧着1日後、23℃雰囲気下にて剥離強度を測定。
 評価配合(重量部)：SL-360(100)、E-100(40)、AZ-SW(2)、UH-420(3)
 GFL-280(100)、E-100(40)、AZ-SW(1)、UH-420(3)
 E-100：樹脂エマルジョン、タマノールE-100 荒川化学工業株式会社
 AZ-SW：酸化亜鉛エマルジョン、AZ-SW 大崎工業株式会社
 UH-420：増粘剤、アデカノールUH-420 株式会社ADEKA

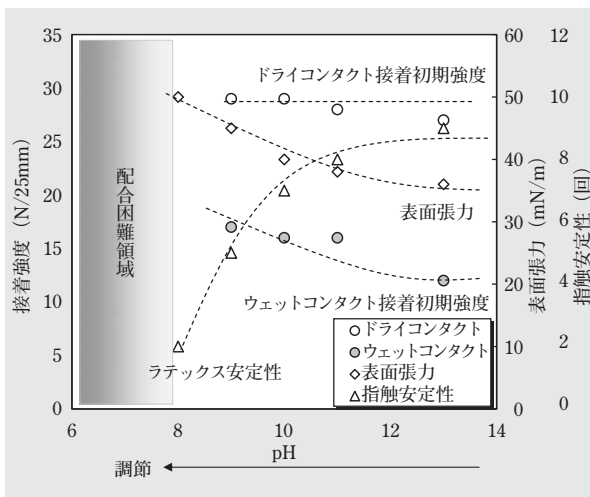


図3 pH調節におけるSL-360の物性変化

も優しい製品ラインナップを取り揃えて社会に貢献する事業を展開していきたいと考える。

5. 参考文献

- 1) 久保田裕子、接着の技術、27、3、67 (2007)
- 2) 佐藤克尚、工業塗装、204、24 (2007)
- 3) 若山久昌、JETI、44、12、88 (1996)
- 4) 奥村欽一、接着の技術、23、4、20 (2004)

表7 SL-560およびSL-590の接着物性評価

グレード	SL-560	SL-590
接着評価		
室温60分乾燥(室温ドライコンタクト)		
初期強度 [N/25mm]	35	24
1日後強度 [N/25mm]	85	70
1週間後強度 [N/25mm]	90	85
70℃3.5分乾燥(加熱ドライコンタクト)		
1日後強度 [N/25mm]	125	110
1週間後強度 [N/25mm]	130	130
1日後耐熱接着強度		
60℃測定 [N/25mm]	24	55
70℃測定 [N/25mm]	18	43
80℃測定 [N/25mm]	9	28

接着評価条件
 被着体：帆布/帆布
 塗布方法：刷毛塗り両面塗布各1回、塗布量：150g/m²
 圧着：ハンドローラー使用 剥離速度：100mm/min
 加熱ドライコンタクト：70℃にて3.5分乾燥して圧着
 1日後強度：圧着後、23℃で1日養生し、23℃雰囲気下にて剥離強度を測定。
 1週間後強度：圧着後、23℃にて1週間養生し、23℃雰囲気下にて剥離強度を測定。
 1日後耐熱接着強度：圧着後23℃にて1日養生し、測定温度で15分状態調整し、剥離強度を測定。
 評価配合(重量部)：ラテックス(100)、E-100(40)、AZ-SW(2)、UH-420(3)
 E-100：樹脂エマルジョン：タマノールE-100 荒川化学工業株式会社
 AZ-SW：酸化亜鉛エマルジョン：AZ-SW 大崎工業株式会社
 UH-420：増粘剤：アデカノールUH-420 株式会社ADEKA