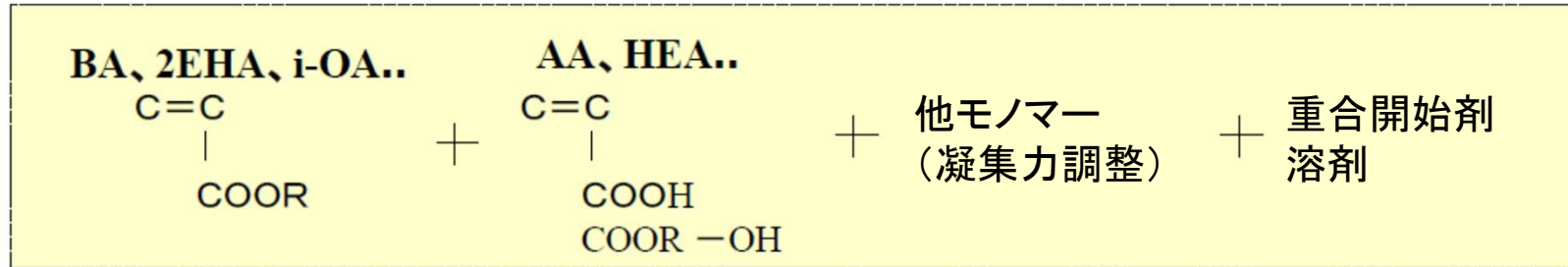


アクリル系粘着剤

一般的な溶剤型アクリル粘着剤



Tg : 250K以下

重合反応

分子量20万以上のポリマー

架橋剤を配合 (必要ならタッキファイヤー)

基材上に塗工・乾燥して、巻き取る

- ・ ポリマーの組成
- ・ 分子量・分子分布
- ・ 架橋の程度
- ・ タッキファイヤーなどの添加剤

- 基材の種類 (材質や物性)
- ・ 粘着剤の厚さ・構成
- ・ 背面処理やセパレーター

各種の用途に応じた設計

アクリル系粘着剤

アクリル系粘着剤の特徴

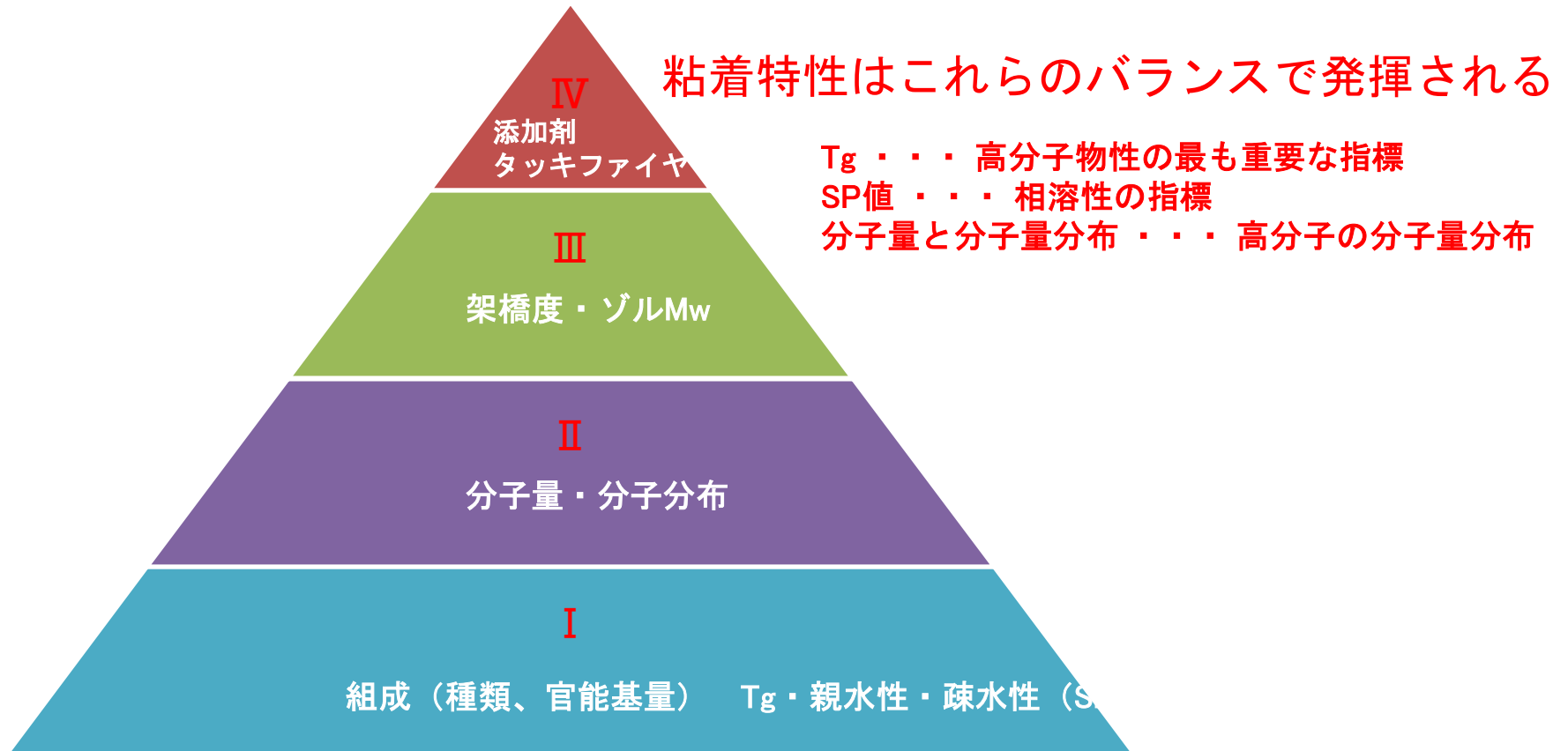
開発の中心であり、粘着剤の主流になりつつある
特徴

1. 透明性、耐候性、耐熱性に優れる。
2. モノマーの種類が多いので、各種のポリマー設計が可能。
3. 分子量や分子分布をある程度コントロールできる。
4. 官能基モノマーを共重合することで架橋を調整できる。
5. 各種の重合方法を採用することで、粘着剤の形態を、溶剤型、エマルジョン型、液状型、ホットメルト型、ブロックポリマー、グラフトポリマーなどの設計の可能性。
6. タッキファイヤーは通常使用しなくても、粘着剤の設計は可能。タッキファイヤーを使用することで、POなどの低極性材料への接着性UPも可能。
7. 低温特性は少し落ちる。
8. 独特の臭気。



非常に広汎な用途に利用されている 従来のゴム系が用いられた用途の置き換えも。

アクリル系粘着剤設計の考え方



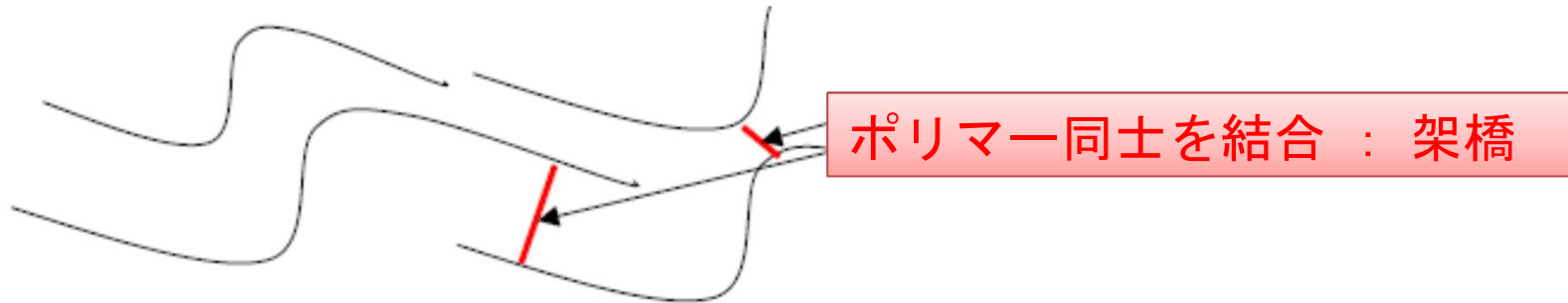
接着力、保持力、タックの粘着の3要素だけでなく、耐熱性、低温性、応力緩和、耐水性、信頼性、耐久性、・・・などの実用評価にも影響する。

・・・これらの要因を理解することは設計の手段となる。

アクリル系粘着剤の架橋

架橋

架橋剤の役割



粘着剤ポリマー同士をネットワーク化し、溶剤に不溶にする。

ゲル : 架橋されたポリマー

ゲル分率 : 全体のポリマーに対する架橋ポリマーの割合 %

架橋の目的 : 耐熱性をあげる。
凝集力を上げる。
弾性率を上げる。
耐溶剤性を上げる。
接着力を上げる。

汎用粘着剤 : ゲル分率 0~40%

高機能粘着剤 : ゲル分率 40%~90%

アクリル系粘着剤の架橋

架橋

ゲル : 架橋されたポリマー
ゾル : 未架橋のポリマー
ゲル分率 : 全体のポリマーに対する架橋されたポリマーの割合 %

ゲル分率（架橋度）の測定方法

- 1、溶剤を乾燥させ、架橋反応を完結させる。
- 2、ポリマーを所定量、塊としてとる。
- 3、ポリマーを包むメッシュなどの重量をはかる（重量測定：W1）
- 4、メッシュなどで、包む（測定重量：W2）
・・・ナイロンメッシュなら、ヒートシールできる
（テフロンメッシュなら、0.1gで再現性確保）
- 5、そのまま、溶剤に浸漬する。
- 6、室温なら、1週間後に取り出す。
- 7、表面の溶剤をふき取った後、重量測定（測定重量：W3）
- 8、乾燥後、重量測定（測定重量：W4）

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (W4 - W1) / (W2 - W1) * 100$$

$$\text{膨潤度} = (W3 - W1) / (W4 - W1)$$

Mwの測定

（ゾル分の分子量を測定し、元を推測）

- 1、ゲル分率の測定において、
溶出したポリマー（ゾル）を乾燥
- 2、秤量して、THF0.1%溶液にする
- 3、GPCにて測定。
展開液はTHF。RI検出
- 4、PS t の標準カブルの検量線から
（溶出時間—Mw）
換算分子量を算出

重量平均分子量が物性に対する基本

ゲル分率：最初のポリマーに対する、溶剤浸漬後に残ったポリマー比率（%）
・・・架橋度

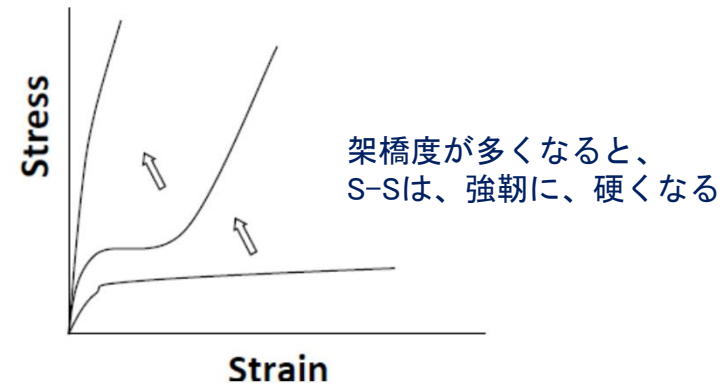
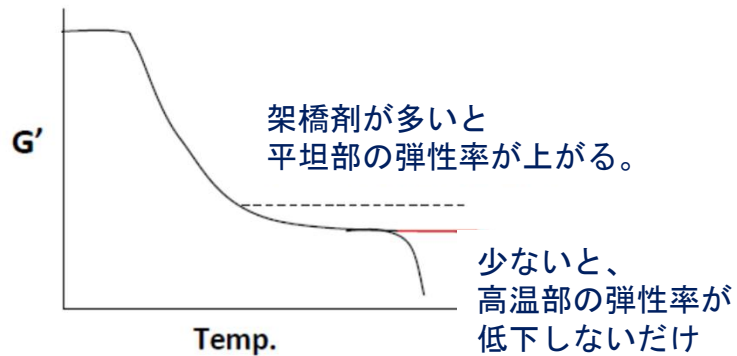
膨潤度：架橋されたポリマーが、溶剤を吸収膨潤した量（倍数）
・・・架橋網目構造の緻密さの目安

アクリル系粘着剤の架橋

架橋

ゲル分（架橋構造） .. T_g 以下の温度では影響小だが、 T_g 以上では影響大

- ・ クリープ性能の改善
 - ・ 応力緩和性の低下
 - ・ 耐熱性
 - ・ 耐溶剤性
 - ・ 弾性率のアップ
 - ・ 強靱化
 - ・ 凝集力アップ
- ※ 接着力低下も引き起こす。



アクリル系粘着剤の架橋

架橋

架橋が物性にどう影響しているか？

- ・ ゲル分率 ⇔ 保持力、凝集力 耐熱性、高温特性 に直接影響している。
- ・ ゲル分率が高くなると、ゾル分は少なくなってくる。
→益々、ゾル分の特性が、粘着特性に影響してくるのでは。
- ・ 架橋構造がタイトでもルーズでも、
粘着剤として固体の場合には、膨潤度は 1 の状態であり、
架橋構造の影響は考えにくい。（大きな変形の場合以外）
- ・ M_w が大きいポリマーの方が、特性が良好なのは経験的に確かである。
（この場合には、ゲル分率—膨潤度曲線は同じである）

ゾル分の分子量が粘着特性に大きな影響を与える。

架橋は、ゾルの分子量が大きくなるように設計すれば、
特性の幅は広がっていく？

アクリル系粘着剤の架橋

架橋

官能基	官能性モノマー	架橋剤
—COOH	アクリル酸 メタクリル酸 イタコン酸	エポキシ樹脂 メラミン樹脂 ポリイソシアネート
—OH	アクリル酸ヒドロキシエチル メタクリル酸ヒドロキシエチル アクリル酸ヒドロキシブチル	ポリイソシアネート エポキシ樹脂 ジアルデヒド
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	アクリル酸グリシジル酸 アクリル酸ヒドロキシブチルグリシジリエーテル	酸 アミン類 酸無水物
—COONH ₂	アクリルアミド メタクリルアミド	エポキシ樹脂 メラミン樹脂

アクリル系で一般的に使用される架橋方法の比較

架橋

架橋剤	長所	短所
イソシアネート系	<ul style="list-style-type: none">・基材との投錨力に優れる・粘着特性を発揮しやすい・使用量で、広い範囲の特性を制御できる・種類が豊富	<ul style="list-style-type: none">・水分の影響を受けやすい 粘着特性に大きく影響するし、架橋剤自体の保存にも注意必要・反応の経時変化がある(エージング必要)・芳香族系NCOは黄変する
エポキシ系	<ul style="list-style-type: none">・使用量が少ない・黄変性が少ない・架橋が安定している・耐熱性に優れる	<ul style="list-style-type: none">・基材との投錨性に劣る・最適な範囲が狭い
金属キレート系	<ul style="list-style-type: none">・ポットライフが長い(加熱も可)・乾燥だけで、架橋反応は完結する・黄変性は少ない	<ul style="list-style-type: none">・基材との投錨性に劣る・高温状態にて、架橋が外れる場合有・残存溶剤の影響大きい

溶剤系ではこれが中心であるが併用する場合もある

ポリイソシアネート系架橋

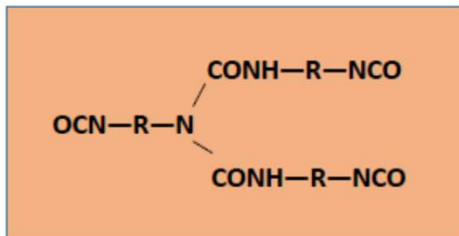
架橋

- ・非常に使いやすい架橋剤
- ・ポットライフも長くすることが可能（架橋剤選定で）
- ・基材への投錨性を上げることができる。

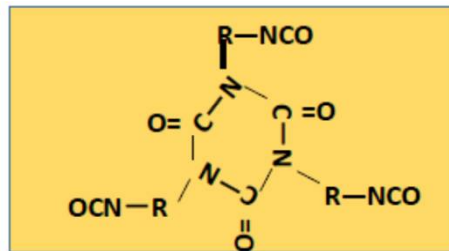
ジイソシアネート（OCN-R-NCO）でも使用可能だが、揮発などの問題があり、下の様なポリイソシアネートの形で使用されるのが一般的である。

ポリイソシアネートタイプ

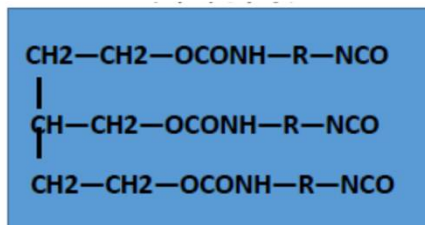
ビュレットタイプ



イソシアレートタイプ



アダクトタイプ



ポリオール + ジNCO

使用するジイソシアネートの形で反応性が大きく変わる
(ex. TDI系、HDI系、...)

イソシアレートタイプは、耐熱性に優れ、塗料などでは使用される例も多いが、粘着剤の分野では、トリメロールハロンにジNCOを付加させた、アダクト体の形で、使用されるのが一般的。

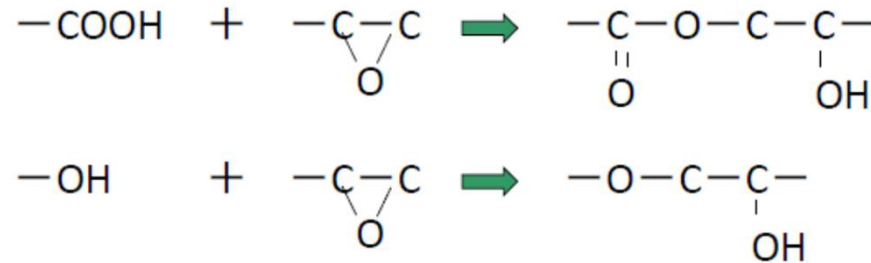
エポキシ系架橋

架橋

COOH基含有ポリマーにエポキシ基架橋剤を添加して、乾燥し、架橋する。

(OH基含有ポリマーなら、触媒が必要)

触媒：酸、酸無水物、塩基、イミダゾール（潜在性）



- ・多官能エポキシ樹脂（3～4官能）を用いる。
- ・ポットライフは長いですが、酸成分が多いと、ポットライフは短い。
- ・架橋は安定で、耐熱性が高い。
加熱が必要

はんだ耐熱（260℃）には、NCO架橋（イソシアネート）は持たない。
エポキシ架橋が必要。

金属キレート系架橋

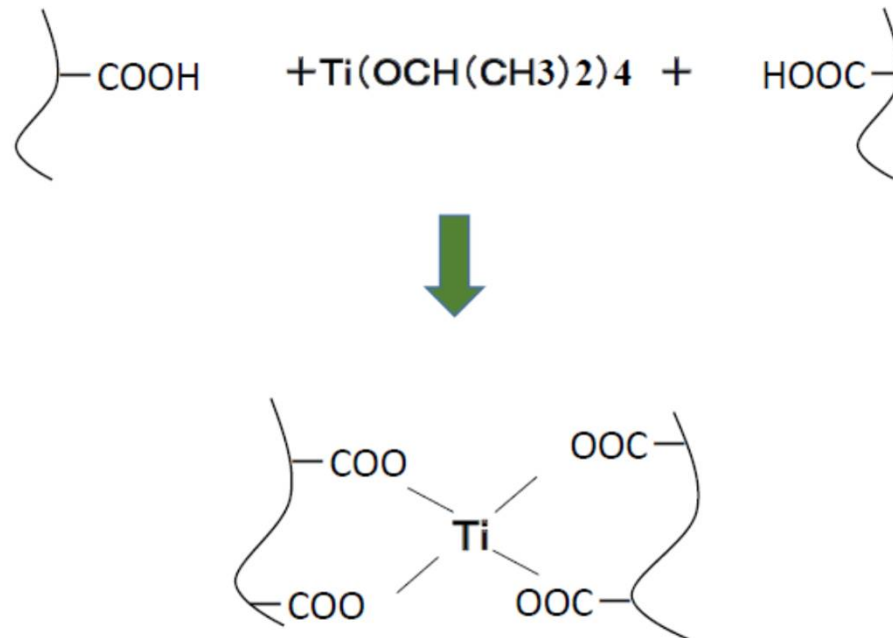
架橋

ブロックしているアルコールが飛散することで、ポリマーのCOOH基やOH基と反応する。

⇒ アルコールが存在する限り反応しない、アルコールが飛ぶと反応。

錯体結合であるので、加熱によって解離する場合がある。・耐熱性悪い。

触媒、下塗り、表面処理剤としても利用

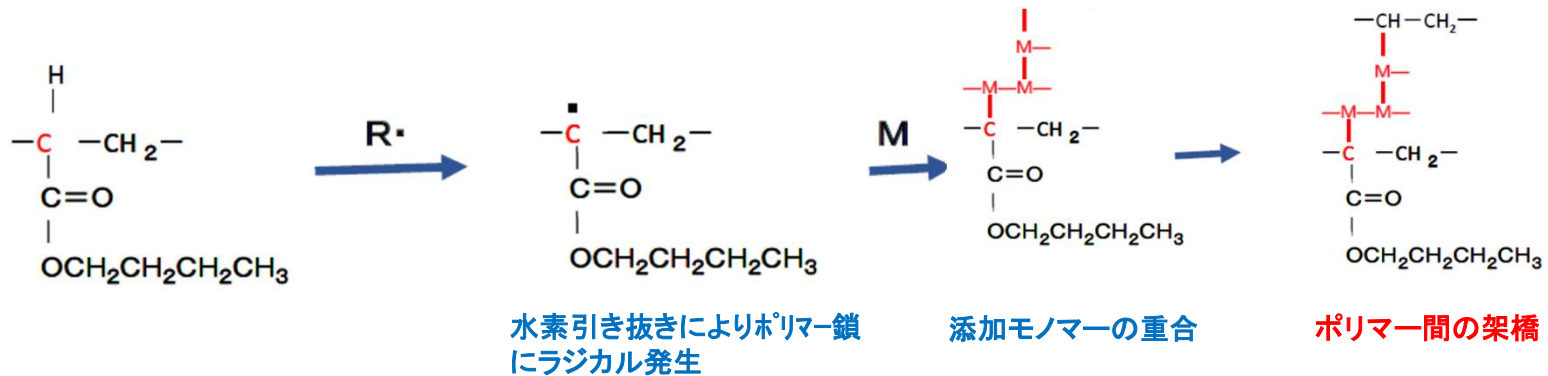


UV系架橋

架橋

UV開始剤 + 多官能モノマーを粘着剤ポリマーに配合しておき、乾燥後に、UVを照射して、架橋処理を行う。

- ・ 製造工程中での架橋処理
- ・ テープ使用時での架橋処理 … 接着力ダウン (ウエハダ イング)
接着力アップ (粘接着)



BPO架橋(ゴムを有機過酸化物で架橋する)と同様に、ポリマーの主鎖にラジカル発生させ、架橋。その架橋を補う目的で、多官能モノマーを配合しておき、架橋度を調整する。

開始剤量 (発生ラジカル量に關係)
多官能モノマー種類・量によって、架橋度を調整できる。
UVの照射光量

添加剤（タッキファイヤー、軟化剤、その他）

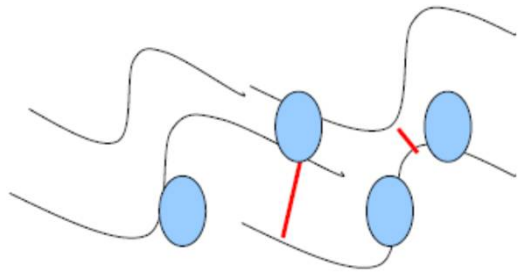
ポリマーと架橋剤で、粘着層は作成でき、そのままでも実用化されているが、粘着特性の向上や、粘着層への機能付加のために、各種の添加剤が使用される。

- 1、タッキファイヤー（粘着付与剤）
粘着性の向上、ポリオレフィンへの接着性改善・・・
- 2、軟化剤
タックの向上、低温性の向上、接着性改善
- 3、老化防止剤
高温高湿下での保存性
- 4、充填剤
増量、凝集力改善、各種機能化粒子（熱、電気、光・・・）
- 5、その他
医薬品、帯電防止剤、・・・

タッキファイヤー

タッキファイヤーの役割

粘着付与樹脂：接着性を上げる材料
低分子量（数百～数千）で、室温固体（液体）



アクリル系粘着剤には通常タッキファイヤーは必要としないが、
ポリオレフィンなどの非極性被着体の接着性を上げる場合は添加。
粘着剤ポリマーと相溶性が良い材料が選択される。

ロジン、テルペン、炭化水素、スチレンなど
接着力が必然的に大きくなる。

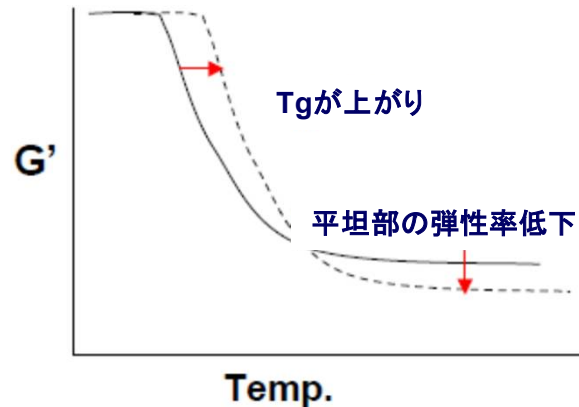
ポリマー間の動きを容易にする
搬送用コロ的なる作用とも言われる。

重合阻害が少ないものは、重合時に添加される場合もある。

タッキファイヤー

タッキファイヤーの効果

- ・粘弾性的には、 T_g が上がり、平坦部の弾性率が下がる。
室温付近のタックがあがり、接着力があがる。
しかし、耐熱性は低下する
高軟化点のタッキファイヤー使用で耐熱性低下を抑制。
(高軟化点の場合、タック低下も)
- ・応力緩和性はアップする。
- ・クリープずれ性は低下する。



- ・架橋阻害はある。
タッキファイヤーの官能基 (OH、COOH) の影響
単なる希釈効果も。

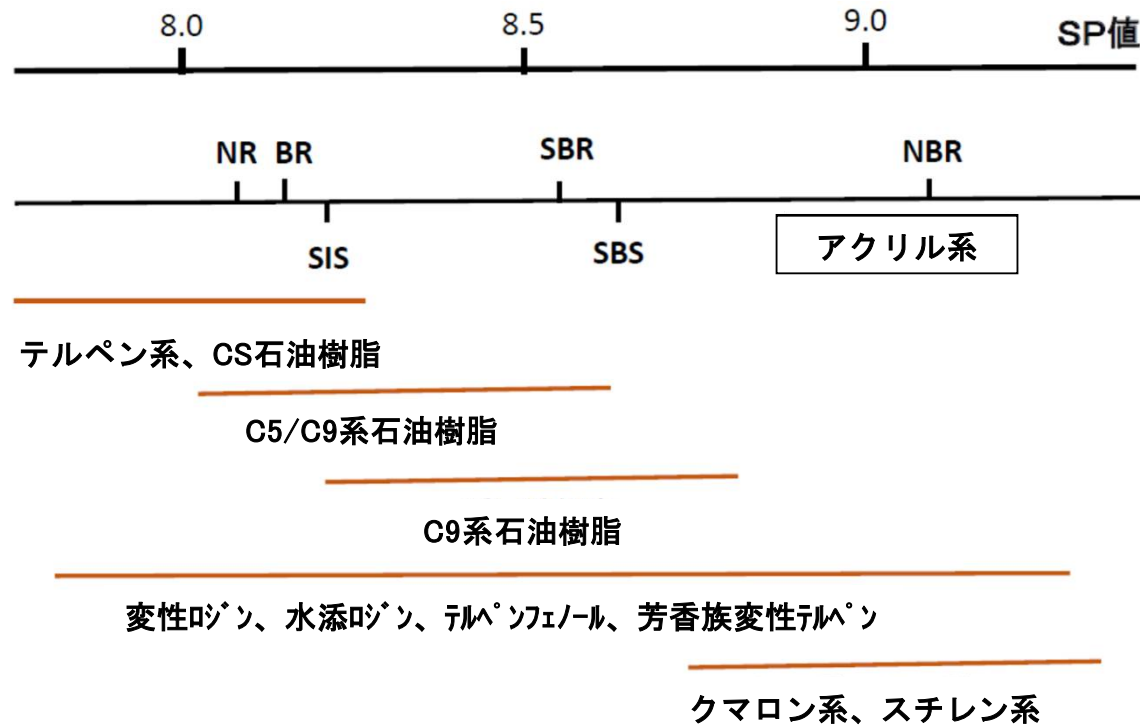


(架橋剤の量の調整、架橋剤の種類変更)

タックの低下調整するために、軟化剤を併用する場合もある。

タッキファイヤー

ポリマーのSP値とタッキファイヤーの相溶性



SP値が近い樹脂ほど、
ポリマーとの混和性は良好。

分子量や官能基の量などにも
影響はされる。
分子量が小さいと混和良好。

タッキファイヤー

アクリル系粘着剤ポリマーに使用できるタッキファイヤーは

比較的SP値が大きいタッキファイヤーが好ましい。

ロジン系、ロジンエステル系、水添ロジン系

フェノール変性ロジン、テルペンフェノール、芳香族変性テルペン

SP値が小さくても、低分子量材料（低軟化点材料）は混和できる場合有。

（軟化剤機能を有する液状樹脂も含め）

水酸基などをもつタッキファイヤーは架橋剤と反応する場合も。

経時での変化も考慮必要

経時や加温で、タッキファイヤーが相分離する場合有。

タックが無くなったり、白濁したりする

主モノマーと共重合モノマーの種類の影響も大。

官能基モノマー（SP値が高い）の量などが、

思いのほか、大きく影響する。

実際問題として、ポリマーのSP値を算出するのは難しい。

より疎水性が強い成分が共重合（例えば2EHA）される量が多いと

SP値は小さくなったと考える相対的な使用が多い。

タッキファイヤー

タッキファイヤー選定の実際

- 1、タッキファイヤー（粘着付与剤）
粘着性の向上、ポリオレフィンへの接着性改善・・・
- 2、軟化剤
タックの向上、低温性の向上、接着性改善
- 3、老化防止剤
高温高湿下での保存性
- 4、充填剤
増量、凝集力改善、各種機能化粒子（熱、電気、光・・・）
- 5、その他
医薬品、帯電防止剤、・・・

少し濁っている程度のタッキファイヤーが良いとの経験則あり。
（光学用では不向きだが）
軟化点が高いものが耐熱性は良好。

タッキファイヤー

テルペン系

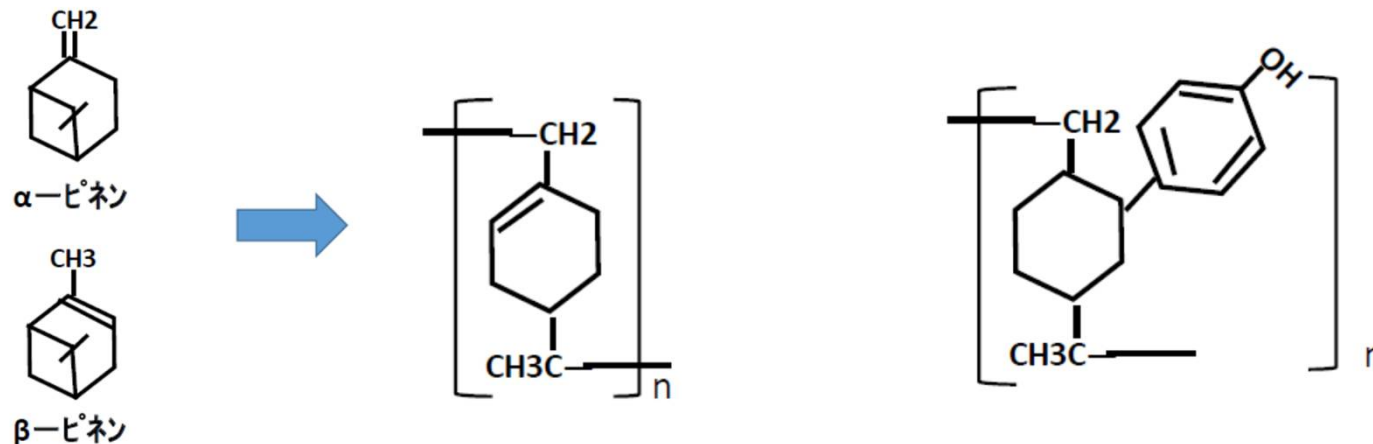
原料テレピン油の主成分である、 α -ピネン、 β -ピネンをカチオン重合して、各種のテルペン樹脂が得られる。

フェノール存在下で反応させたテルペンフェノール。

スチレン等を共重合させた芳香族変性テルペン。

色相や安定性改善させた水添処理テルペン。

アクリロイル化処理したテルペンなど、軟化点や極性付与した種類が多い。



反応条件や原料の由来により、得られるものは大きく異なる。
軟化点が同じテルペンフェノールでも、メーカーで大きく異なる。