

フोटポリマー懇話会 ニュースレター

No.58 April 2012



光重合法による粘着テープの無溶剤生産

積水化学工業(株) 高機能プラスチックカンパニー HSPラボ

中 壽 賀 章

隠れた放射線技術と言ってもいいのではないだろうか。粘着テープの一部の製品は光重合法で作られている。そのマーケットは、グローバルな市場において数百億円の規模である。筆者も研究生活の内15年間を、光重合プロセスによる粘着テープの開発に費やした。この技術の実用化までの歴史、特長、応用製品等について、また今後の展望について簡単にご紹介したい。

放射線を使った粘着剤の製法としては、あらかじめポリマーやオリゴマーを熱重合法で合成し、そのポリマー溶液を塗布・乾燥後、放射線架橋をするという方法（放射線架橋法）と、アクリルモノマーを透明基材フィルムに塗布後、紫外線光照射により重合と架橋を同時に行うという方法（光重合法）の2タイプがある。

光重合法のアイデアは古く、1966年にオランダの特許¹⁾が出願されているが、この特許が筆者の知る最も古い文献である。その後、各国の技術者がトライするものの、技術バリアーの克服には時間がかかった。当時の開発動向については、K.C.Steuben³⁾、R.Dowbenko⁴⁾の総説がある。

実際に実用レベルの技術が提案されたのが、1977年の特許ではないかと思う²⁾。モノマーと中空バルンを混合して、透明フィルムにはさんで光重合をするという、至って単純な特許であったが、その意味するところは大きかった。この技術課題としては、次の点が考えられた。1) 塊状重合で残留モノマーが残らないのか、(粘着製品として無臭なものにするには、転化率が99.9%以上必要)、2) 粘着テープは分子量40万~100万が高いものが好ましいが、そのような高重合体

が連続ラインの高速反応でできるのか、3) 粘着付与樹脂など、添加材による重合阻害などはないのか、4) 生産性の高い連続ラインが構築できるか、等である。

1) 転化率の問題は、酸素除去や反応温度、モノマー組成などで解決できた。2) 高分子量体(重量平均分子量100万以上)の形成に、塊状重合の為数分程度の短時間照射で十分であった。3) について、殆どの粘着付与樹脂はラジカルトラッパーとして働き、分子量低下を引き起こすので依然課題である。4) 実用プラントの課題であったランプの初期コストやエネルギーコストもかなり低くて済むことが分かった⁵⁾。

まとめると、添加材による重合阻害などの課題はあるものの、モノマーからのアクリル粘着テープの工業生産は可能であり、いくつかの企業で実用化され、特長を生かした用途に展開された。

光重合法では塊状重合というプロセスに起因して、いくつかの特長のある機能製品が得られる。

1) 溶剤塗布方式では不可能な厚膜(0.2mm~5mm)の製膜が可能であること、2) フィラー高充填が可能であること、3) 高分子量であること、4) 低温成型が可能なこと、等が特長として挙げられる⁶⁾。

1) にあるような厚膜の粘着テープは、厚みとともに接着剤や溶接並みの高剥離力が得られる。このことを利用した、(構造用接着剤代替、溶接代替としての)構造用テープとして用いられている。用途は、自動車モールや防火ドアのスチールパネル、高層ビルのアルミ外壁パネルの接合などである。従来の溶接や接着剤方式に比べて、溶接痕がなくなるとか、組み立て工程

が簡略できるなどと云ったメリットがある。またこの厚みのあるテープは振動吸収材としての機能が高く、住宅の床振動防止などに使われている。

2)にあるような特長と利用としては、アルミナなどの無機フィラーを高充填した熱伝導シートが挙げられる。プラズマディスプレイの放熱板固定用テープとして用いられる。

3)の高分子量であることは、粘着剤としての興味ある機能が生まれる。粘着剤はT_gの低い柔軟ポリマーからなり、その耐熱性(クリープ特性)を改善するためには、架橋構造の導入が行われる。ところが、この架橋をすることで、例えば凹凸のある表面を持つような被着体に対して追従性や密着性が悪くなるという欠点を有していた。つまり、追従性と高温クリープに耐えるような粘着剤が求められていた。光重合法では、従来の熱重合法では製造不可能だった超高分子量のポリマー合成が可能となり、高い追従性と耐熱クリープ特性を両立できる。この特性を生かした用途としては、携帯電話のタッチパネルや道路用の反射シートの粘着シートなどがある。

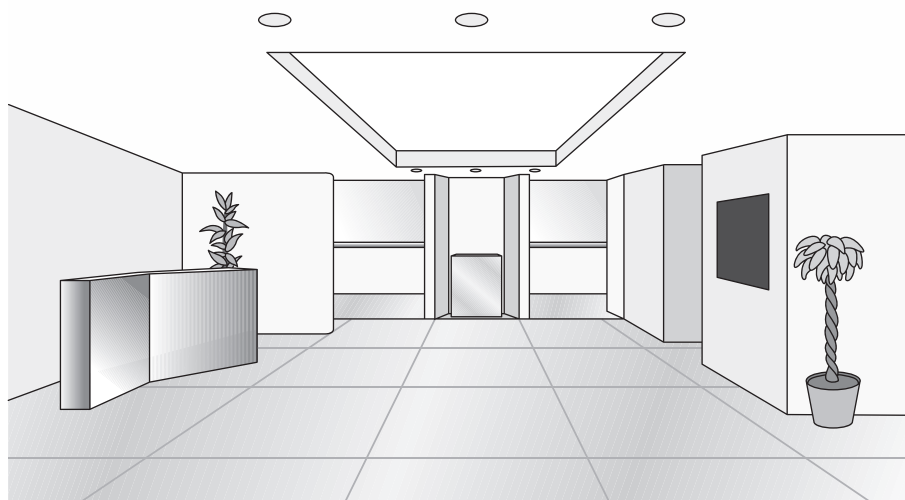
4)について、光重合照射コーティングの一般的なイメージでは、ランプからの輻射熱や重合発熱の影響で、非照射物が加熱されるというイメージを持たれていると思う。しかし、光重合法では、重合過程の高温化が物性に悪影響を及ぼすので、低温条件で重合されるようにプロセスが構築される。このことが製品設計上にメリットを与える。例えば、光重合の際に熱重合性の反応システムをハイブリッドできる。つまり、熱硬化性エポキシ接着剤系をアクリルモノマーと複合し光重合しても温度上昇が抑制されており、熱重合系は未反応のままに製膜できる。言い換えるとBステージ膜のワンパス成形が可能である。このことを利用した熱硬化性粘着シートの生産が可能である。⁷⁾⁸⁾

最後に本技術の今後の展開について述べたい。この技術に取り組みはじめたときに抱いた筆者の夢は、本技術によってすべての粘着テープを無溶剤生産技術に置き換えることだった。しかし、それはまだ十分に実現できていない。その理由として、従来の溶剤型の粘着テープの物性に比較して、光重合法で作られる粘着テープの物性が不十分であることが挙げられる。

これを解決するには、製品設計において不可欠な添加材として配合される粘着付与樹脂に関し、重合阻害性のない、かつアクリルと最適な相溶性を発現できるような、適した化合物を開発できるかどうかが鍵となる。このことが解決できたときに、かなりの比率の粘着テープ製品群が無溶剤生産方式に転換できるだろう。

アクリル粘着テープは化学製品の中でも非常にニッチなマーケットの製品である。しかし、光重合技術は環境にやさしい無溶剤プロセス技術として、グリーンケミストリーの一隅を照らしている。

- 1) Netherlands 6601711(1966), DE 1594193(1971), Bibost, P., Novacel SA.
- 2) US4223067(1977), 特開昭 53-141346, 3M.
- 3) K.C. Steuben : Radiation Curing of Pressure Sensitive Adhesives, A Literature Review, ADHESIVE AHE, 20(5), 16-21, 1977.
- 4) Dowbenko, R. Chem. Technol., 539(1974).
- 5) 日本接着学会、2002年、年次大会要旨集、p163-166
- 6) 「環境問題と粘着・接着技術」SCIENCE FORUM 社, p117-133
- 7) 特公平 07-015090
- 8) 特許 33352500



【研究室紹介】

名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻 大谷・北川研究室

名古屋工業大学大学院工学研究科ながれ領域 教授 大谷 肇
<http://cec.ach.nitech.ac.jp/>

1. はじめに

国立大学法人名古屋工業大学は、名古屋駅からJR中央本線でわずか二駅目の鶴舞を最寄り駅とする、極めて交通至便な場所に位置する工学系の単科大学です。それでいて、目の前には桜の名所としても名高い鶴舞公園が広がっており、都心に近いながら比較的閑静で、恵まれた環境にあります。本学は、筆者が着任した2005年に、前身である官立名古屋高等工業学校の創設から数えて、丁度100周年の節目を迎えたことから伺えるように、長年に渡って培われた伝統に支えられています。「ひとつづくり」、「ものづくり」、「未来づくり」を教育・研究の理念・目標に掲げ、人間性豊かな研究者・技術者の育成を目指しており、事実これまでに産業界の最前線で中核的に活躍する人材を多数輩出してきた実績から、学外においても高い評価が広く定着しています。

2. 研究室の概要

私共の研究室は、工学部生命・物質工学科および大学院工学研究科物質工学専攻における教育・研究を担当しています。生命・物質工学科は、古くは染料あるいは繊維、その後の工業化学・応用化学および高分子材料などの流れを汲む、工学部系の化学系学科です。私共は、その中において分析化学を担当する2研究室のうちの一つになります。研究室の構成教員は、2005年に名古屋大学から着任した筆者、本学出身で2004年に定年退官された津田孝雄教授の薫陶を受けてきた北川慎也准教授、および2007年に博士後期課程・学振特別研究員を経て大阪大学理学研究科から着任された飯國良規助教の3人です。それぞれの経歴からわかるように、研究の方向性は多少異なりますが、機器分析、特にクロマトグラフィーなどの分離を柱とする共通性から、普段は一体となって研究室を運営しています。

教員以外のメンバーは、2011年度を例に挙げると、博士後期課程3名、前期課程18名、卒研配属生11名に、交換留学生・技術補佐員・共同研究員などを含めて、総勢40名にも迫ろうとする極めて大所帯になっています。それでいて、まとまりはよく、皆和気あいあいと学修に励んでいます。もちろん、研究も活発に行っていると自負しており、私の着任後に限っても、北川准教授の日本分析化学会奨励賞受賞を始め、学

生・院生も各地で開催される諸学会において、コンスタントに優秀発表・ポスター賞などを受賞しています。また、2007年からは、耐震補強工事を経てすっかりきれいになった本学19号館の5階のフロアに集中して研究室が配置されており、こうした点も非常に恵まれていると感じています。詳しくは是非上記の研究室webページをご覧ください。

3. 研究内容1～フォトポリマーを分析する

筆者自身は、長年にわたり各種高分子材料の構造解析・キャラクタリゼーションに関する研究に取り組んできました。中でも、光・熱硬化性樹脂に代表される架橋高分子は、あらゆる溶媒に不溶でかつ不融であることから、一般にその解析評価が非常に難しく、高分子の構造キャラクタリゼーションにおいて残された最後の課題ということができます。こうした不溶性高分子の分析には、試料を熱エネルギーによりある程度分解し、生成物をオンラインでガスクロマトグラフィー（GC）あるいはGC/MSで分析する、熱分解GC（/MS）の手法が古くからよく用いられてきました。確かに、熱分解GCであれば、不溶性高分子試料であろうとも、ほとんど難なく「測定」することができます。しかし、だからと云って必ずしも「分析」できるとは限りません。最も知りたい架橋点近傍の構造が、熱的にも弱いことが少なくなく、肝心の情報が熱分解により失われがちなためです。

こうした中で近年、有機アルカリなどの反応試薬を作用させて試料高分子を熱分解することにより、高選択性かつ高効率な分解を達成し、それにより通常の熱分解では得難い高分子の貴重な構造情報を引き出すことができる、反応熱分解GCの手法が開発されました。この方法はフォトポリマーなどの架橋性高分子にもしばしば非常に有効で、私共はこれまでに、一連のアクリル系紫外線硬化樹脂をこの方法により解析し、転換率、共重合組成、原料プレポリマーの重合度、および架橋連鎖分布などを総合的に解析することに成功しました。

ただし、この方法では、生成物をGCで解析するという点に制約があります。すなわち、分解生成物が依然として高分子体の場合は、観測することができないという問題です。そこで、われわれは、このような比較的分子量の大きな分解生成物を分析する方法とし

て、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法に注目し、これに相性の良い分解法として、超臨界流体メタノール分解を組み合わせた、新たな解析手法を考案しました。この方法により、アクリル系紫外線硬化樹脂を解析した結果、光硬化の過程では、重合度が1000を超えるような非常に長い架橋連鎖が生成していることを実証することができました。最近ではより構造の複雑な、多成分型紫外線硬化樹脂の、共重合型架橋連鎖の解析などにも応用を拡張しています。また、こうした解析は他の方法ではまず困難であるうえ、産業界ではしばしば強く求められていることから、関連企業との共同研究も積極的に進めています。

4. 研究内容2～フォトポリマーで分析する

北川准教授のグループは、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、及びHPLCとキャピラリー電気泳動を組み合わせたキャピラリー電気クロマトグラフィーなどに関する、新規分析技術の開発を中心に研究を進めています。近年、こうした手法に用いる分離基材として、スポンジ状の連続多孔体、いわゆる「モノリス」が注目されています。モノリスを用いた分離カラムは、その素材によりシリカモノリスと有機ポリマーモノリスの二種類に大別することが出来ます。一般的に、有機ポリマーモノリスカラムは、適当な組合せのモノマー、架橋剤、細孔形成剤、重合開始剤からなる反応溶液を、カラム内で重合することにより調製します。北川准教授らは、0℃あるいはそれ以下の低温下で光重合して、転換率をあえて低く抑えたモノリスをカラム内に形成させることにより、流路抵抗が小さく、且つ、分離性能の高いモノリスカラムの調製が可能であることを見いだしました。

当研究室で開発した逆相クロマトグラフィー用有機モノリスカラムは、通常のHPLCポンプによる加圧で、標準の100倍にも達する極めて大きな流速での送液を行うことが可能であり、この高流速条件で6成分の試料分離をわずか8秒で行うことに成功しています。さらに、ポンプを使用しなくとも、吸引による通液だけで成分の分離分析が可能なることも示されており、大いに注目されています。

一方、飯國助教は、磁気泳動や電磁泳動などを利用して、微小流路において微粒子を自在に分離・流動する方法を開発する研究に取り組んでいます。このためには、様々なデザインの試験用セルの調製が不可欠ですが、その過程においてフォトリソグラフィーを利用した樹脂による流路形成が大いに役立っています。

5. おわりに

以上ご紹介したように、われわれの研究室では、フォトポリマーは分析の対象としても、また、分析のための道具としても、大きな比重を占めています。実際、このコラムをまとめてみて、私どもが今さらながらフォトポリマーの恩恵に如何にあずかっているかということ、改めて実感した次第です。この先もまだしばらくは、フォトポリマーを大いに頼りにしながら、研究を展開していくことになりそうです。



図1. 分析化学研究室対抗ソフトボール戦ーアナリスト杯2011 記念写真ー5連覇達成!

【新製品紹介】

UV硬化型無機有機ハイブリッド樹脂 —マルチ・ファンクション・ガラス・レジン (MFG)—の特徴

DIC株式会社 総合研究所 機能材料1グループ 谷本 尚志 (Tanimoto Hisashi)

1. はじめに

DIC株式会社が保有する「無機有機ハイブリッド樹脂」は、長期耐候性に極めて優れ、かつセルフクリーニング性という特徴を有しており、塗料の主成分として高耐候性・防汚性を必要とする分野への普及が期待されている。高耐候性樹脂の代表例は、シリコン系などの無機塗料やフッ素系塗料で、既に普及しつつあるが、高温乾燥が必要であることなどが原因で、フィルム基材など耐熱性に劣る基材に対しては耐候性を付与することができなかった。一方、親水性塗料においても、数社から提案されているようであるが、同じく硬化に温度と時間が必要であるが故にフィルム塗工用途への展開が難しかった。

本稿では、以上の問題点を解決することができ、工業的に使用可能な素材である「UV硬化型無機有機ハイブリッド樹脂—マルチ・ファンクション・ガラス・レジン」(以下MFGと略)についてその特徴と応用事例などについて詳説することとする。

2. MFGとは

MFGの代表的構造を図1に示す。(メタ)アクリロイル基を構造中に含有しているため、いわゆるUV塗料の主成分として使用できることからフィルム塗工に適しており、更に多官能モノマー/オリゴマー等との併用によりハードコート塗料成分として使用することが可能である。また硬化後の塗膜は、無機構造と有機構造とが互いに共有結合をしつつ連続相を形成している(図2、硬化塗膜のTEM像)。一般的な無機有機ハイブリッド塗料と比較して有機成分と無機成分との分散状態に著しい差があることが分かる。

3. MFGの特徴

<塗工適性>

表1に、MFG塗料の代表的性状を紹介する。MFG樹脂は特異な分子間相互作用などが無く、ニュートン流動性が高い。ケトン系、エステル系溶剤で希釈することにより、MFG塗料は所望の粘度に調整することができることから、小径グラビアコーター、スロットダイコーター、リバースコーターなど種々塗工方式に適用可能である。

表1. MFG塗料の代表的性状

タイプ	UV硬化型
ポリシロキサンwt%(固形分中)	30
塗料構成	重量部
・ A液 : MFG樹脂溶液	100
・ B液 : ポリイソシアネート	14.5
・ シンナー : MEK	14.7
一般性状	
・ 外観	透明溶液
・ 揮発分	酢酸n-ブチル/MEK
可使時間(H)	8~12

＜耐候性＞

図3に、PETフィルム及び同PETフィルムにMFG塗料を塗工した試料の、沖縄暴露試験後の光沢（60°）変化を示す。また図4には、同試験によるフィルムの色調変化（色差 ΔE ）を示す。汎用的に使用されているPETフィルムは一般的に耐候性がなく、フィルムの黄変が起り、同時に基材として劣化し強度も低下することが弱点である。MFG塗料が塗工されたフィル

ムは、屋外暴露時の耐候性が付与されていることが分かる。

屋外暴露や耐候性試験の時間経過と共に、塗膜表面の有機成分は分解・劣化し徐々に脱離してしまう。しかし無機成分の分子レベルの分散によりその後の有機成分の分解・劣化が防御され、非常に優れた耐候性を有することができると考えている。

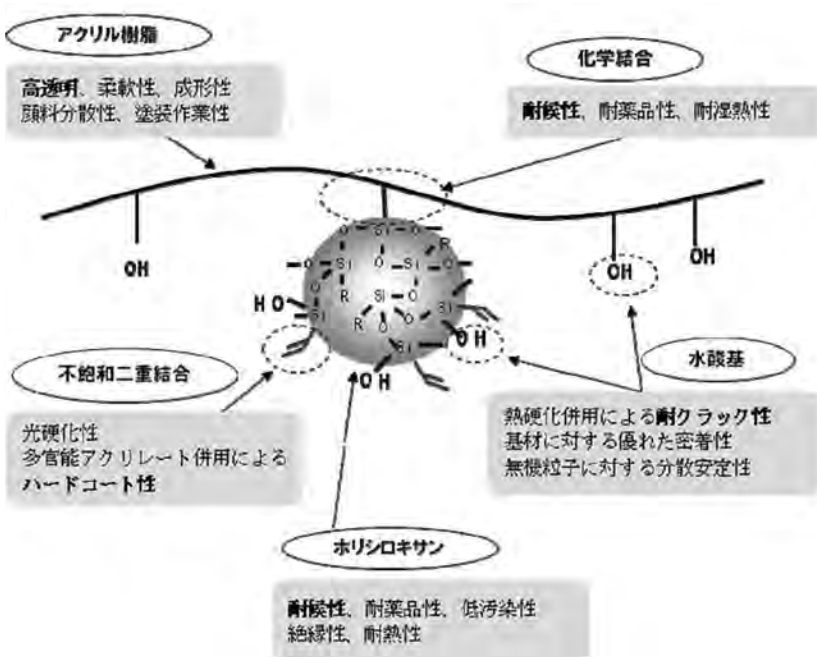


図1. MFGの化学構造と機能拡張の概念（模式図）

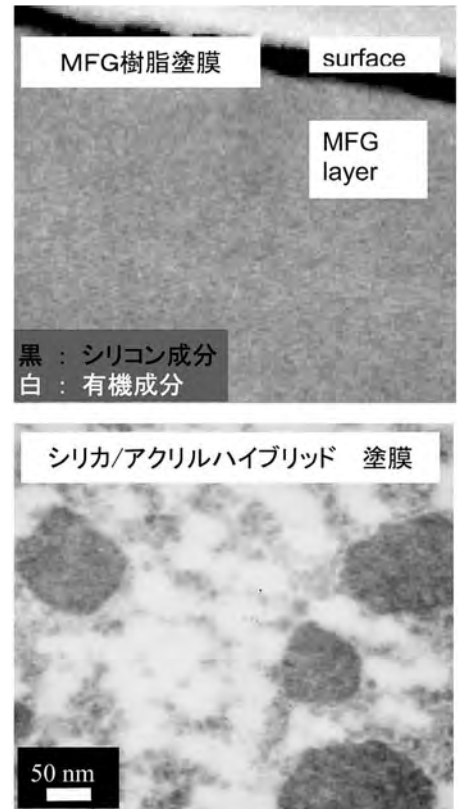


図2. MFG塗料（上）と従来シリカ/アクリルハイブリッド塗料（下）による塗膜の透過型電子顕微鏡写真

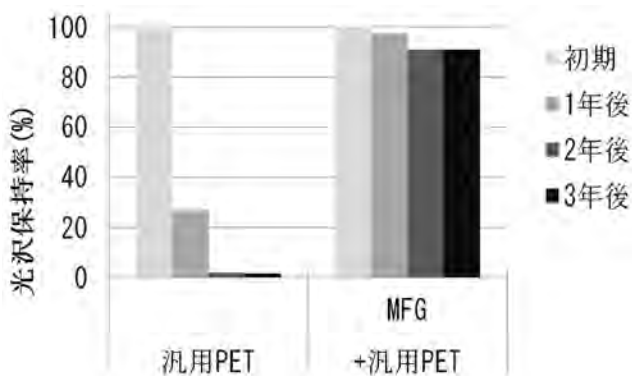


図3. MFG塗料をプラスチックにコートした試料

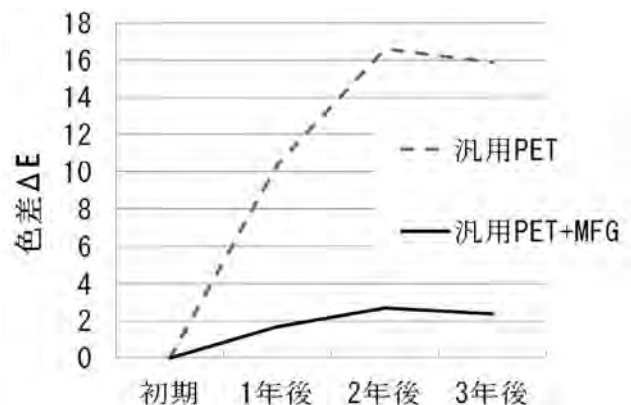


図4. MFG塗料をプラスチックにコートした試料の沖縄暴露試験後色差変化

＜セルフクリーニング性＞

MFGを主成分とする塗膜は、屋外使用時に水接触角が低下し、親水性になる特徴を有する。結果としていわゆるセルフクリーニング性が確認されている。更にその親水性は、MFGに由来するものである為に、親水性が長期に渡って持続する（図5）ことが、この樹脂の2つ目の大きな特徴である。ただし親水性になるためのdriving forceは光であり、熱や水分などでは残念ながら親水性には変化しないことが現在の課題であると認識している。

以上のことより、UV硬化型無機有機ハイブリッド樹脂（MFG）は、低温硬化性（フィルム塗工性）、高生産性、屋外暴露耐候性、セルフクリーニング性といった特徴を基材に対して付与することができる塗料の主剤として、また各種封止材、賦形用材料としても適用が可能と考えられる。

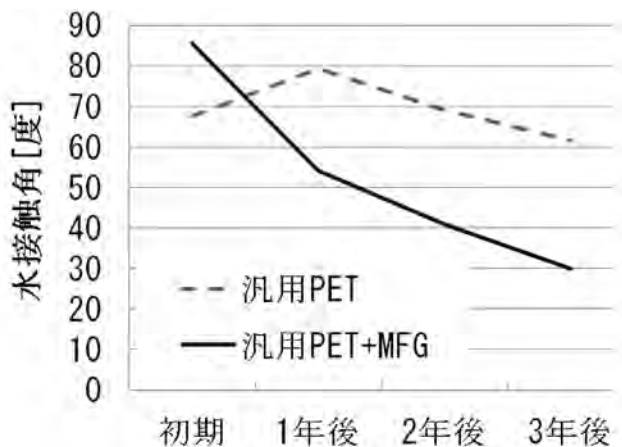


図5. MFG塗料をプラスチックにコートした試料の沖縄暴露試験後水接触角の変化

4. MFGの応用事例

無機有機ハイブリッド且つUV硬化型樹脂であるMFGは、LED封止材、太陽電池用封止材、ナノインプリント成形品、建材用表面材など、熱硬化又はUV硬化が可能な成形用材料への展開も可能であることが既に確認されている。本稿では前節で述べた高耐候性およびセルフクリーニング性を特徴とする応用事例を紹介する。

＜太陽電池用フロントシート＞

世界中で急速な普及が進んでいる結晶シリコン系太陽電池は、セルの受光面側表面にガラスが使用されており、ガラスがコスト・透明性・強度に優れるため、それによる太陽電池は定置型及び屋根置き用として使用されている。しかし非常に重いことと屈曲性がないために、移動体や建築物壁面、海上などへの設置には不利である。用途拡大のためにもフレキシブル型太陽電池の開発が、多方面で活発に行われている。MFG

塗料を基材に塗工することにより、フレキシブル型太陽電池の表面保護フィルムとしての適用が可能である。

MFGによるフロントシートを太陽電池に使用することにより、セルフクリーニング性の効果で表面の付着汚れが減り、発電効率の低下を抑制することができる。図6は、堺泉北臨海工業地帯（大阪府高石市）の弊社工場内、及び沖縄ウエザリングテストセンター（沖縄県国頭郡恩納村）に1年間設置していた太陽電池の発電効率保持率の比較である。大阪に設置していた太陽電池は、受光面表面に工場地帯特有の浮遊物が付着することにより太陽電池の性能が低下しやすい。中でも、透明フッ素系フィルムは付着量が多く、性能の低下が大きくなりやすい。性能低下のフロントシートによる差は、時間を経ると共に拡大すると思われる。一方、沖縄の様に清浄な外気環境では太陽電池受光面表面への付着物が元々少ないため、どのフィルムを用いた太陽電池でも大きな性能低下が見られなかった。

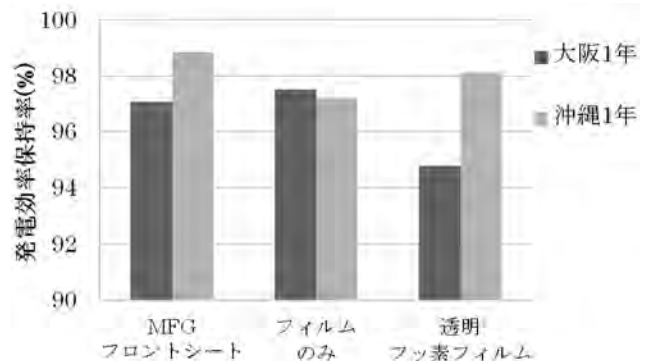


図6. 屋外設置太陽電池の発電効率保持率（大阪・沖縄各1年後）

5. まとめと今後の展望

本稿で紹介した無機有機ハイブリッド樹脂「マルチ・ファンクション・ガラス・レジン」は、フィルム基材に耐候性とセルフクリーニング性を付与できるUV硬化型樹脂であることを解説した。今年7月には再生可能エネルギーの固定価格買取制度が開始されることなどから、高い発電効率の維持は特に注目されている課題である。当社の材料によって、新たな市場の創生・拡大に繋がる機会が今後生み出され、日本経済の浮揚に繋がることが筆者の切望である。

【会告】

【平成24年度総会ご案内】

下記の通り平成24年度フォトポリマー懇話会総会を開催します。ご出席いただきたくお願いいたします。

フォトポリマー懇話会会長 山岡亜夫

日時：4月19日(木) 13時から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

議事：

1. 平成23年度事業報告承認の件
2. 平成23年度収支決算ならびに年度末貸借対照表承認の件
3. 平成24年度事業計画および予算案承認の件
4. その他

【第191回講演会】

日時：4月19日(木) 13時30分から

会場：森戸記念館

テーマ：『最先端フォトポリマー技術の展開』

プログラム：

- 1) EUVLへの期待と次世代リソグラフィへの挑戦
 (株)東芝 東木達彦氏
- 2) ナノインプリント技術の量産適用とその課題
 兵庫県立大学 松井真二氏
- 3) 放射光によるグリーンナノデバイスの分析
 東京大学 尾嶋正治氏

参加費：会員：1社2名まで無料(要、会員証呈示)

非会員：3,000円、学生：2,000円

(いずれも予稿集代を含む)

申込方法：

ホームページ (<http://www.tapj.jp>) のメールフォームにて送信、又は氏名・所属・連絡先を明記の上 FAXにて事務局(043-290-3460)まで。

定員：95名(定員になり次第締め切ります)

【第192回講演会】

日時：6月13日(水)

会場：森戸記念館

テーマ：『光を利用するユニークな接着剤』

参加費：会員：1社2名まで無料(要、会員証呈示)

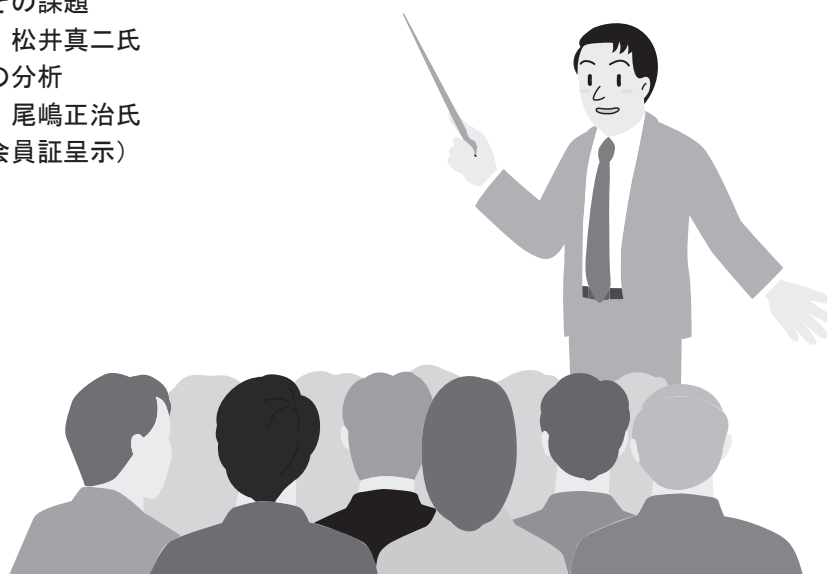
非会員：3,000円、学生：2,000円

(いずれも予稿集代を含む)

申込方法：

ホームページ (<http://www.tapj.jp>) のメールフォームにて送信、又は氏名・所属・連絡先を明記の上 FAXにて事務局(043-290-3460)まで。

定員：95名(定員になり次第締め切ります)



編集者 坪井當昌

発行人 山岡亜夫

発行所 フォトポリマー懇話会事務局

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内

電話/FAX 043-290-3460

URL: <http://www.tapj.jp/>

2012年4月1日発行