

製品紹介

ペトロセン，ウルトラセン

高圧法ポリエチレン＝ペトロセン

エチレン－酢酸ビニル共重合体＝ウルトラセン

ペトロセン・ウルトラセンは、東洋曹達が米国のナショナル・ディスティラーズ社 (National Distillers & Chemical Crop.) から導入した技術をもとに生産している高圧法ポリエチレン、およびエチレン－酢酸ビニル共重合体*の商品名です。ペトロセン・ウルトラセンは、高度に自動化された製造装置と、すぐれた運転技術により、各種の用途に応じて特長ある製品を生産し、ご好評を得ております。

東洋曹達は、昭和39年徳山南陽地区石油化学コンビナート発足を機に、長年培ったソーダ・セメント・肥料・農薬・有機薬品等の事業を基盤として、石油化学工業へ進出しましたが、その第一歩がこのペトロセン・ウルトラセンの生産でした。

昭和41年、生産・販売を開始して以来、東洋曹達の関連会社である日本ポリケミカル株式会社が、その業務を受け継いでまいりましたが、昭和46年4月発展的に東洋曹達に合併し、樹脂事業本部がペトロセン・ウルトラセンの生

産・販売に当たっております。

樹脂の改質・開発に関する研究は、南陽工場隣接の中央研究所で、また、加工技術に関する応用開発ならびに技術サービスは、横浜の商品研究所にて行ない、ご需要家各位の要求にただちにお応えできるよう、万全を期しております。

今後とも技術の向上をはかり、品質の改良、新製品の企画・開発に努め、一層のご期待に添いたいと念願しております。

資 料

- (I) ペトロセン (高圧法ポリエチレン) 代表物性値一覧表
- (II) ウルトラセン (エチレン－酢酸ビニル共重合体) 代表物性値一覧表
- (III) ペトロセン・ウルトラセンインフレーションフィルム代表物性値一覧表
- (IV) 解説：エチレン酢酸ビニル共重合体

* 当誌41ページ解説を御覧ください。

ペトロセン (高圧法ポリエチレン) 代表特性値一覧表

項目	M I	密度	抗張力	降伏強さ	伸び	ねじり剛性率	曲げ剛性率	ショア硬度		ビッカート軟化点	低温脆化度	用途
								ASTM D 1505 -68	ASTM D 638 -68			
単位	g/10分	g/cm ³	kg/cm ²	kg/cm ²	%	kg/cm ²	kg/cm ²	—	—	°C	°C/F50	
ペトロセン 107	0.6	0.919	160	100	600	490	1,130	98	42	95	<-70	重包装用フィルム, 中空成形品
ペトロセン 112	3	0.921	130	105	550	590	1,320	98	42	94	<-70	一般包装用フィルム
ペトロセン 115	5	0.924	125	120	560	670	1,580	98	44	96	<-70	一般包装用フィルム
ペトロセン 150	5	0.921	125	105	570	560	1,300	98	41	94	<-70	一般包装用フィルム
ペトロセン 160	3	0.923	115	120	700	720	1,560	97	45	96	<-70	一般包装用フィルム
ペトロセン 202	23	0.916	100	85	560	425	925	97	39	83	-60	射出成形品
ペトロセン 203	8	0.917	—	—	—	—	—	—	—	—	—	射出成形品
ペトロセン 207	8	0.924	115	120	560	650	1,550	98	44	94	<-70	ラミネーション 薄物フィルム
ペトロセン 205	3	0.924	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ラミネーション
ペトロセン 208	23	0.924	95	115	380	600	1,480	97	43	93	-40	射出成形品
ペトロセン 248-A	55	0.915	80	80	420	410	790	97	39	79	-40	射出成形品 (香港フラワー, 薄肉品)
ペトロセン Mighty	3	0.934	120	155	500	1,300	3,000	99	54	111	<-70	自動包装用フィルム
ペトロセン 273	0.3	0.923	160	120	645	640	1,460	99	46	98	<-70	収縮包装用フィルム
ペトロセン 291-A	0.4	0.927	180	80	610	370	810	95	39	89	<-70	重包装用フィルム
ペトロセン 331	1.2	0.919	155	100	580	480	1,100	98	42	92	<-70	厚物フィルム, 中空成形品
ペトロセン 339	3	0.924	135	115	550	650	1,460	98	44	97	<-70	射出成形品, 中空成形品 パイプ, シート押し品
ペトロセン 342	8	0.917	120	90	570	440	965	97	40	87	<-70	射出成形品
ペトロセン 298	0.4	0.924	180	95	660	400	970	95	42	92	<-70	重包装用フィルム

ウルトラセン（エチレン-酢酸ビニル共重合体）の代表物性値一覧表

項目	M I	密度	抗張力	伸び	ねじり 剛性率	1%割線 モジュラス	Shore A		Shore D		Vicat 軟化点	環球法 軟化点	融点	低温脆 化温度	曇り点*	固有粘度	主用途
							硬度	ASTM D 2240	硬度	ASTM D 2240							
試験法	ASTM D 1238 -65T	ASTM D 1505 -68	ASTM D 638 -68	ASTM D 638 -68	ASTM D 1043 -69	ASTM D 638 -68	ASTM D 2240 -68	ASTM D 2240 -68	ASTM D 2240 -68	ASTM D 1525 -65T	JIS K-2531	DSC法	ASTM D 746 -64T	ASTM D 97-67	0.25g/100ml 30°C		
単位	g/10分	g/cm ³	kg/cm ²	%	kg/cm ²	kg/cm ²	—	—	—	°C	°C	°C	°C/F50	°C	—	—	
UE 750	30	0.955	75	860	40	100	75	20	40	113	55	<-70	64	0.82			ホットメルト、ブレン ド、射出成形
UE 722	400	0.948	25	400	35	90	69	16	36	82	57	-37	58	0.54			ホットメルト接着剤、 コーティング用
UE 720	170	0.949	45	850	50	130	79	20	41	89	63	<-70	61	0.64			〃
UE 710	18	0.951	105	800	55	120	81	22	46	124	78	<-70	54	0.86			射出成形、ブレン ド
UE 681	350	0.936	35	450	95	220	87	24	43	91	85	-35	62	0.55			ホットメルト接着剤、 コーティング用
UE 680	150	0.936	55	720	100	220	86	26	47	96	88	-40	64	0.65			〃
UE 634	4	0.949	170	820	70	160	84	25	51	159	81	<-70	63	1.03			ホットメルト、ブレン ド、シート、中空成形
UE 633	20	0.941	110	780	130	340	91	29	61	125	92	<-70	69	0.85			射出成形、押出コーテ ィング
UE 631	1.5	0.941	160	760	130	340	91	29	63	194	92	<-70	63	1.11			シート、発泡品、電線 被覆
UE 630	1.5	0.937	170	740	175	440	94	33	70	—	97	<-70	—	—			〃
UE 620	8	0.937	135	750	150	370	91	31	64	—	91	<-70	—	—			ラミネーション、発泡 品
UE 540	3	0.927	150	720	255	610	95	35	75	—	104	<-70	—	—			シート、発泡品、電線 被覆
UE 541	8	0.927	120	730	255	610	93	34	75	—	104	<-70	—	—			ラミネーション、発泡 品
UE 542	6	0.925	140	700	300	1,000	95	38	83	—	103	<-70	—	—			〃

* 130°Fパラフィンワックス中10%混合

ペトロセン, ウルトラセン, インフレーションフィルム物性値一覽表

項目	M I	密度	フィルム成形条件		光沢	曇り度	ダートドロップ, 衝撃強さ (ASTM D 1709-57)	抗張力 (MD/TD)	降伏強さ (MD/TD)	伸び (MD/TD)	直角引張強さ (MD/TD)	主用途特徴
			厚さ	樹脂温度								
ペトロセン												
107	ASTM D 1238 -65T	ASTM D 1505-68	0.04	165	5	30	210	225/185	-/95	280/440	79/78	重包装用フィルム
ペトロセン 112			0.2	175	4	23	750 (B法)	175/185	-/	500/530	90/88	一般包装用フィルム
ペトロセン 115			0.04	165	11	6	100	195/180	-/	390/550	80/70	一般包装用フィルム
ペトロセン 150			0.04	165	11	6	85	180/180	125/125	410/530	85/80	一般包装用フィルム
ペトロセン 160			0.04	165	11	5	100	190/170	-/110	410/520	80/70	一般包装用フィルム
ペトロセン 207			0.04	165	12	4	85	190/175	110/130	470/640	90/79	一般包装用フィルム
ペトロセン Mighty			0.04	165	12	6	80	170/160	120/120	450/520	80/75	薄物フィルム
ペトロセン 273			0.04	165	11	7	65	200/170	165/175	560/620	125/110	自動包装用フィルム
ペトロセン 291-A			0.2	140	13	3	70	200/190	-/	600/740	120/100	大
ペトロセン 298			0.2	175	8	18	130	240/225	-/120	340/510	100/94	収縮大型パレット包装用フィルム
ペトロセン 331			0.04	165	4	23	600 (B法)	200/190	120/120	560/560	89/97	重包装用フィルム (押酸セルロース)
ウルトラセン UE 540-F			0.04	165	3	22	1,050 (B法)	240/240	-/	600/620	85/75	厚物フィルム (米麦袋, 水物)
ウルトラセン UE 630-F			0.04	165	7	18	325	260/200	-/95	310/480	88/93	フィルム, シート, 透明性, 耐寒性良, 柔軟性大
ウルトラセン UE 630-AF			0.04	165	7	16	230	210/200	-/110	320/450	80/70	フィルム, シート, 透明性, 耐寒性良, 柔軟性大
ウルトラセン UE 541			0.04	165	5	5	310	190/180	-/	340/490	75/65	フィルム, シート, 透明性, 耐寒性良, 柔軟性大
ウルトラセン UE 542			0.04	165	11	4	440	220/240	-/	500/610	70/80	農業用フィルム
ウルトラセン UE 620			0.04	165	12	3	590	280/270	-/	520/630	79/85	ラミネーション
			0.04	165	11	5	340 (B法)	260/280	-/	470/610	75/85	
			0.04	165	13	2	300	205/205	-/	590/600	60/55	
			0.04	165	12	3	230	175/175	-/70	430/600	71/75	
			0.04	165	13	2	560	175/195	-/	525/625	67/71	

解説：エチレン—酢酸ビニル共重合体*

小坂 勇次郎**

〔1〕まえがき

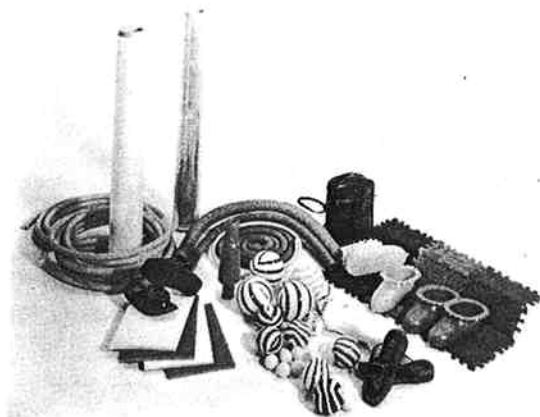
一般に新しいポリマーはそれを使用する成形加工業界で材料としての本質が理解され、これが駆使されるまでにはかなりの誘導期がつづくものである。この期間にいろいろな意味での試行錯誤が繰り返えされ、あるものは新しい発展の芽が育ち、あるものは消えて行くことになる。エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) は最近この誘導期が終り、展開期に入った数少ないはん用ポリマーの一つである。

EVA がこのように注目されてきたのにはいくつかの要因がある。軟質ポリマーの代表である低密度ポリエチレン、可塑性 PVC およびゴムの中間領域を覆う物性とすぐれた加工性をもつことが第1に挙げられよう。

また酢酸ビニルの含量と分子量を容易に変えることができるので接着剤からフィルムにいたる広範囲の応用に適応しうる技術的な多様性を考えることもできる。それらに加えてエチレンと酢酸ビニルから高圧ポリエチレンと同様の大量生産的手段で生産されるので、他のはん用ポリマーに対抗しうる価格で安定な供給が期待されるものであることも大きな要因である。

〔2〕EVA の生産

EVA の研究の歴史は古く、1937年イギリスの I. C. I. 社の Fawcett らによってエチレンの高圧ラジカル重合の研究と同時に研究された。また同時期にドイツにおいても H. Mark らによって特許が出願されている。これが工業的に生産されたのは比較的新しく1960年ころアメリカの Du Pont 社で Elvax という商標で上市され、1963年に U. S. I. 社から商品名 Ultrathene として市販された。わが国では三井ポリケミカルが初め Du Pont 社の製品を輸入して販売したが、数年前から国産化を行ないエバフレックスという商品名で市販するにいたった。それにつづいて日本ポリケミカル (現在東洋曹達) は昭和41年 U. S. I. 社の技術によって同じ商標ウルトラセンで生産を開始した。また住友化学も昭和43年エバテートおよびスミテートという商品名で EVA を上市した。日本合成も高酢酸ビニルの EVA の工業生産を企画している。その他 U. C. C. (アメリカ), Bayer (西ドイツ), I. C. I. (イギリス) などの会社も工業的生産を行なっている。このように世界的にみても最近 EVA の



写真はウルトラセンの代表的製品

開発が進み、近い将来大きな発展が期待される。EVA のうち酢酸ビニルが7%程度以下のものはその性質が低密度ポリエチレンに近く、普通には低密度ポリエチレンの改質と考えてよい。また酢酸ビニル60%以上のものは粘弾性的性質からむしろ酢酸ビニルポリマーの改質と考えるべきであろう。

EVA の生産は統計が明らかでないが最近のわが国での実生産は酢酸ビニル7%以上のもののみで1000t/month程度といわれている (藤井周, 化学経済150 (1969))。7%以下のものを加えれば昭和43年の生産は3万tを越えるであろう。このうちEVAとしてとくに重要なものは酢酸ビニル10~40%の範囲のものである。この範囲のものは高圧法で比較的高い重合速度で生産することができる。したがってその価格もABSとか内部可塑性PVCなどの特殊はん用ポリマーに十分対抗しうるまでになっている。しかし40%以上の酢酸ビニルを含むものは高圧法で重合するには適当でなく、一般には比較的低い重合圧で、溶液重合ないしは乳化重合で製造される。またこれらの製品はそれ自体プラスチックとして適当でなく、特殊な用途に使われるので現在のところ生産量も多くなく、価格も高い。

〔3〕EVA の特性と構造

エチレンと酢酸ビニルは高圧下で共重合反応性比を算出すると、それぞれ M_1 を酢酸ビニル、 M_2 をエチレンとすると $r_1=1.07$, $r_2=1.08$ である。この結果はEVAが典型的なランダム共重合体であることを示している。すなわち特別な配慮を行なわないかぎりEVA中の酢酸ビニルは仕込と等しい割合でポリマー中に均等に分布していると考えてよい。

このことから物性に影響を与える一次の構造因子とし

* “化学と工業”, 第22巻, 第4号, 424頁 (1969) から転載

** 当社理事, 工博

て酢酸ビニルの共重合比, アルキル短鎖分岐, 分子量, 分子量分布および長鎖分岐がある。これらの一次因子は二次的な構造因子である結晶化度および結晶構造に直接影響し, この両者によって EVA の特性が定まるものである。これらの問題の詳細な説明は他の機会に譲るが EVA のプラスチックとしてのもっとも大きな特徴は通常の使用温度範囲で, 可塑化 PVC に匹敵する柔軟性を持ち, しかも低密度ポリエチレンと同程度の加工性をもっていることである。このことは主として EVA のアセトキシ分岐とアルキル短鎖分岐によるものである。

EVA の結晶化度は重合温度が等しければ酢酸ビニルの含量の増加とともに直接的に低下することが期待される。Kamath ら (P. M. Kamath, R. W. Wakefield, J. Appl. Polymer. Sci. 9, 3159 (1965)) は酢酸ビニルが43%以上では結晶化度が零になることを示している。

表1 EVA の 現 状

メーカー	商 標 名	酢酸ビニル含量 (wt%)
三井ポリケミカル	エバフレックス	12~40
東洋曹達	ウルトラセン	9~35
住友化学	スミテート エバテート	5~35
Du Pont	Alathon EVA Elvax	6~40
U. S. I.	Ultrathene	9~42
Union Carbide	Bakelite DQD	17~28
I. C. I.	Alkathene	—
Bayer	Levaprene	40~45
B. A. S. F.	Lupolene	—
Monsanto	Montothene	—
Wacker Chemie	Vinnathene	65
日本合成	開 発 中	高酢酸ビニル

図4は酢酸ビニル含量の異なる EVA ポリエチレンおよび可塑化 PVC のネジリ剛性率の温度依存性を示したものである(江村, 井本, 小坂, 東洋曹達研究報告13, 65 (1969))。EVA はいずれの温度でも低密度ポリエチレンより軟かく, 軟質 PVC に比べ温度依存性がいちじるしく小さく, 低密度ポリエチレンと同程度であることがわかる。この柔軟性は主として酢酸ビニル含有量によっていろいろに調整できるが, さらに詳細に調べると酢酸ビニルの含量とアルキル短鎖分岐の両者の和にほぼ直線的に依存することがわかる。

一般のポリマーに示される主として分子量およびその分布の寄与する引張り特性および流れ特性に加え, 以上の2種類の短鎖分岐は粘弾性的挙動, ガラス転位温度, 誘電特性, 透明性および軟化温度などに大きな影響を与えている。そのため EVA の製造のさい, 温度, 圧力な

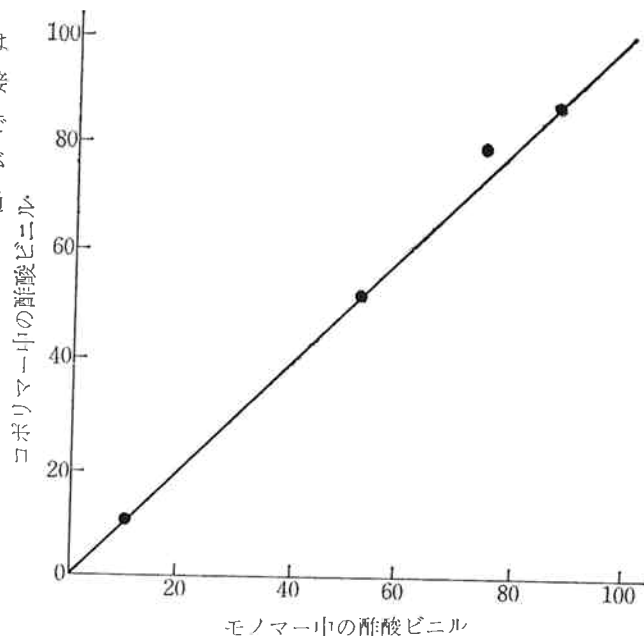


図1 エチレンと酢酸ビニルの共重合組成 (R. D. Burkhart, N. L. Zutty, J. Polymer, Sci., A1, 1140 (1963))

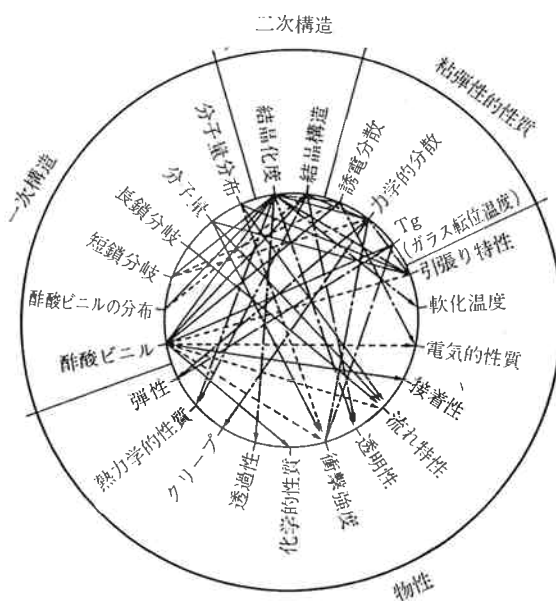


図2 EVA の構造と物性の関係

らびに酢酸ビニルの仕込み組成および連鎖移動剤を調節することによって, ポリマーの物性を広範囲に変化させることも特徴の一つであろう。

しかし酢酸ビニルの含量が60%以上になると β - または主分散が高温側に移行し, 酢酸ビニル側鎖間の相互作用が物性面に目立って現われるようになる。したがってこの領域のものは EVA というよりもむしろエチレンで変性されたポリ酢酸ビニルと考えた方がよい。

[4] EVA の応用と展望

EVA は表2に示されているように酢酸ビニルの含量によってほぼその応用分野が定まっている。それぞれの範囲のものについて応用と将来の展望を述べよう。

1) 改質ポリエチレン

高圧法ポリエチレンに酢酸ビニルを少量共重合させることによってポリエチレン本来の性質はそのまま残して、とくに耐衝撃性, 耐ストレスクラック性, 低温脆性などの向上のために改質することを目標にして製造され

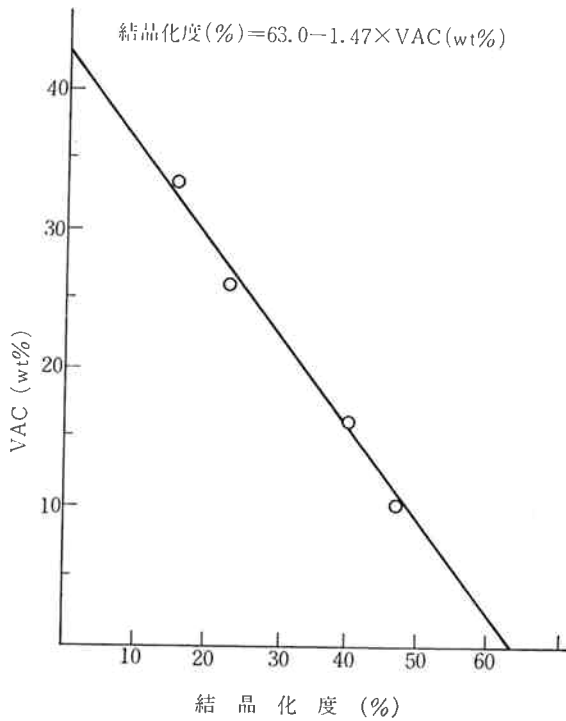


図3 EVAの結晶化度と酢酸ビニル含量

たものである。主として酢酸ビニルが 3~6 wt% のものが多く用いられる。この改質ポリエチレンの主用途には重包装袋および電線被覆用がある。将来はとくに高速押出しによるメルトラフネス, メルトフラクチャーおよび耐ストレスクラック性にすぐれているので電線被覆用としてさらに発展するであろう。

2) フィルム, シート

EVA のフィルムおよびシートは高圧法ポリエチレンでは得られない透明性と柔軟性をもっている。EVA の光学的性質は酢酸ビニル含量が 10~15wt% でほぼ平衡に達する。それ以上の酢酸ビニル含量のものはブロックキング性の改良が困難となるのでこの用途には20%以上の酢酸ビニルを含むものは適当でない。EVA はインフレーションおよびキャストフィルム加工によって容易にフィルムおよびシートに成形できるので多少の腰の強さを必要とする分野では今後は軟質 PVC のシートと競合

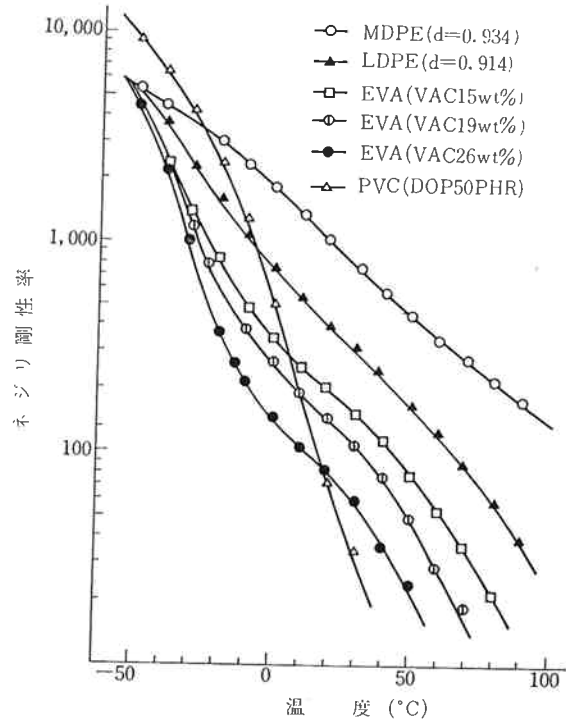


図4 ネジリ剛性率の温度依存性

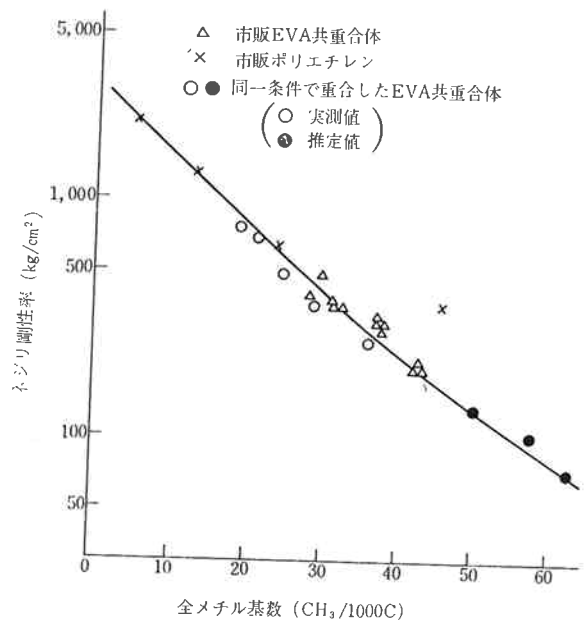


図5 EVA の全短鎖分岐とネジリ剛性率

すると思われる。とくに農業用フィルムとして急速に伸びつつある。

3) 発泡製品

発泡倍率と酢酸ビニル含量との適当な組合せによって発泡ポリエチレンやポリウレタンフォームでは得られない適度の感触を持った製品が生み出され、その加工性のよいことと製品が軽いことによって急速な伸びをみせている。発泡シートおよび橋カケ発泡製品は合成皮革製品

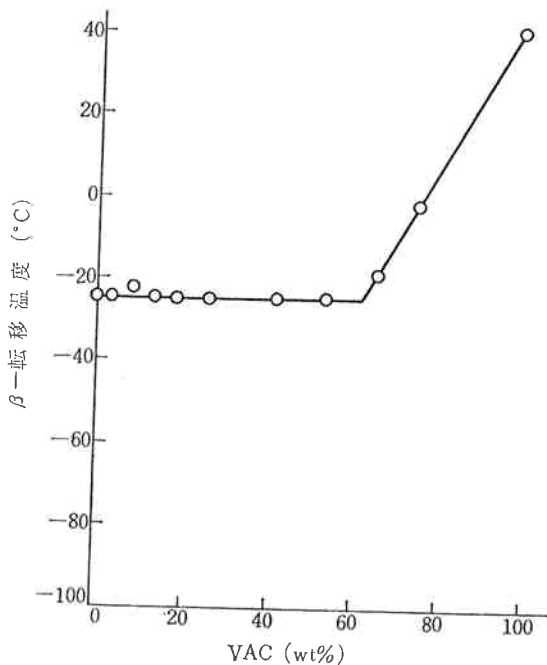


図6 EVAのβ-転移温度と酢酸ビニル含量
(L. E. Nielsen, J. Polymer. Sci. 42, 375 (1960))

および履物底、靴底などへの応用が注目かつ、期待されている(西村, プラスチックス19, No.10 (1968))。

4) 成型品

軟化温度と柔軟性の関係から無橋カケ成形用 EVA の酢酸ビニル含量の上限は30%である。EVA の成型品には有害な添加剤を含ませる必要がなく、軟質 PVC のような可塑剤の移行による硬化現象がない。また加工性がすぐれているので着実な伸びを示している。

表2 EVA の用途と酢酸ビニル含量

用途	VAC wt%									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
改質 P E										
フィルム, シート										
発泡製品										
成型品										
ホットメルト										
VC-グラフト										
ブレンド用										
EVA ゴム										
改質 P V A C										

5) ホットメルト

この応用はホットメルトコーティングとホットメルト接着剤の二つの分野に分けて考えることができる。これらの用途に共通の問題は EVA の溶融体の物性とワックスその他の副原料との相溶性および接着性の均衡である。この点からこの分野に用いられる EVA は17~35%程度のものである。この応用分野は包装の防湿化、自動化に伴うホットメルトコーティングの発展と接着の高速

化、無溶剤化の趨勢により今後急速に伸びるであろう。

6) 塩化ビニルのグラフト重合

最近 EVA に塩化ビニルをグラフト重合させた三元共重合体が PVC メーカーによって開発されつつある。酢酸ビニル含量25~50重量%の EVA に塩化ビニルを部分的にグラフトさせた一種のグラフトブレンド体と考えられる。硬質塩化ビニルの耐衝撃性がいちじるしく改善され、ABS と同程度になり、射出成形用 PVC (重合度約800のストレート PVC) よりも20~30°C低温で同程度の流動特性を示すと発表されている(杉本, Plastic Age. 48 Nov. (1968))。このように従来の PVC を比較的容易に改質することができるので各社とも基本特許を保有している Bayer 社から特許を購入し、一部のメーカーでは試作品を発表している。現在 Bayer 社の EVA を原料として使用しているのだからかなりコスト高になるとと思われる。低コストの製品が普及するにはなお多少の時日を要するであろう。

7) EVA ゴム

合成ゴムの一種として橋カケして用いられる。耐候性、耐寒性などにすぐれ、特殊用途向けホースなどの応用例がある。加硫ができないことと価格が高いなどの理由で今後大きな伸びを期待することはむずかしい。

8) その他

酢酸ビニル含量の50%以上のものはいろいろのプラスチックおよびゴムの改質用としてブレンドすることが試みられている。また高酢酸ビニルのものはエマルジョンとして塗料、繊維処理剤、紙加工用等の応用が研究されている。これらの分野は特殊な応用で、なお多くの検討が必要であり、大きな伸びを示すまでにはかなりの時間がかかるであろう。

[5] むすび

以上述べたように EVA は軟質ポリマーとしてすぐれた特質をもって発展しつつある。工業生産が始まってから数年にしてはん用ポリマーとしての発展期を迎えたのである。過去の誘導期には一次成形のみならず2次加工においても既存のポリマーの加工条件への適性が問題であった。しかし一般にははん用ポリマーの発展の歴史を顧みても新しいポリマーの年間需要が1万tを越えてから以降はその生産は急激に増大するものである。それはポリマーの特質に適応した成形加工条件なり商品開発なりに、ポリマーメーカー、成形加工業界のみならず商品流通過程のあらゆる部門の英知が集中され、開発に対する自己促進作用が強く働くことによるものであろう。EVA の今後の発展もこの意味で大きく期待されてよからう。