

EVA系ホットメルト接着剤の配合成分に関する検討

越 田 展 弘
黒 木 斎 勝
植 村

Study on the Components of Hot Melt Adhesives Based on
EVA Copolymer

Nobuhiro Echida
Hitoshi Kuroki
Masaru Uemura

The hot melt adhesives based on EVA copolymer has wide uses in bookbinding, packaging, woodworking, assembling, and foot wear. Details of the compounding techniques for the adhesives are, however, manufacturers' inside information and no systematic work on these seems so far to be published.

The present paper describes the investigation on the effects of the grades and contents of the components (EVA copolymer, tackifying resins, waxes, fillers, and plasticizers) upon the properties of the titled adhesives.

1. はじめに

ホットメルト接着剤（以下HMAと略す）は、常温で固形状をなしている100%固形分の接着剤（ポリマーと低分子物の配合物）である。

溶剤や水が含まれていないため、加熱溶融によって流动性を与え、被着材に塗布後放冷するだけで、数秒で固化接着するという大きな利点がある。

そのため、今日のオートメーションによる高速大量生産に適した無公害接着剤として、製本、包装、木工、製靴、繊維織物および電機・輸送車両・建築土木の部品組立用などに広く利用されている。

歴史的にみれば、1961年EVAが米国で工業化され、そのブレンド技術が発達するとともに、溶融塗布機械も進歩して、HMAが今日の盛況をみるに至ったと云える。

すなわち、他のポリマーに比べて、相溶性の良好なレジンであり、かつ低融点樹脂であるEVAの出現がベースになって、今日のHMAが生まれたとも云える。

EVAをベースにしたホットメルト配合物は、にかわピッチ、ワックスはもとより、他の最新の接着剤に比べ

ても、被着物が広範囲にわたること、接着が非常に速いこと、毒性や火災の危険がないこと、経済性があることなどの特徴は、他に類がないといえる。

また、溶融塗布機械（アプリケータ）の急速な進歩や用途拡大に伴いポリアミド・ポリエステル・ポリエチレン・合成ゴム・ポリプロピレンなどをベースにしたHMAも増えつつある。

HMAは、1962年から今日まで主として北米、ヨーロッパを中心に急速な発展を示してきた。

我が国でも1966年頃から活発化し、1972年の日本のHMA総生産量は、10,000 tonをこえている。なお、北米およびヨーロッパを加えれば、1972年のHMA世界総生産量は 200,000 ton前後に達している。

HMAは、ベースポリマー、粘着化性樹脂、その他必要に応じて、ワックス、フィラー、可塑剤、酸化防止剤などを、加熱溶融混合（120～200°C）した後、ブロック、短冊、ペレット、ロープ状など適当な形状に成形することにより、製造されている。

これら各成分の配合は、被着材に対する接着性、溶融粘度、耐熱性、耐寒性、柔軟性など各用途の要求する物性を考慮して決定される。

現在、使用されているHMAの大部分は、包装、製本木工、部品組立用などのEVA系HMAで、いずれも、その製造に際しては配合法が、キーポイントになっている。

本報では、HMA配合成分としてのEVA、粘着化性樹脂、ワックス、充てん剤、可塑剤などの種類や添加量が、HMAの物性にどのような影響をおよぼすかについて検討した結果の一部を紹介する。

2. 試験法

[A] HMAの調製法

EVA及び変性剤を所定の割合で加熱溶融攪拌混合(150~180°C, 150 rpm, 2 hrs)して各種HMAを調製した。

なお各HMAには、その調製に先立ち、酸化防止剤としてBHTと4,4'-thiobis(6-tert-butyl-m-cresol)を1:1の割合で併用し、計0.2(on HMA)添加した。

[B] HMAの物性測定法

①剥離強度(T-剥離)

被着体: 25mm幅0.1mm厚のアルミ箔(Aル箔はアセトンで清拭)

材料構成: アルミ箔/HMA/アルミ箔(接着層2mm厚)

接着条件: プレス温度180°C, プレス圧150kg/cm², プレス時間5min

剥離条件: 島津製作所製オートグラフIS-5000型
引張試験機使用

剥離速度150mm/min
(23°C, 50%RH中で24hrs 状態調節
後、同一条件下で測定)

②溶融粘度

B型粘度計使用(測定温度180°C)

③環球法軟化点

JIS K2531に準ず

④引張強さ及び伸び

試験片: 1mm厚圧縮成型板

(プレス温度100°C, プレス圧150kg/cm²,
プレス時間3min, 冷却プレス圧150kg/cm²
冷却時間3min)

JIS 3号ダンベル型
(23°C, 50%RH中で24hrs 状態調節)

引張条件: 引張速度200mm/min

チャック間隔50mm

(23°C, 50%RH中で測定)

⑤硬さ(ショアA)

ASTM D 2240-68に準ず

3. 結果と考察

1) EVA—粘着化性樹脂2成分系HMAの物性に及ぼす「EVAグレード」の影響

EVAは、現在のHMAのベースポリマーとして広く使用されており、その役割は、HMAとしての接着力、凝集力を与えることにある。

一般にEVAはMeet index(以下MI)と酢酸ビニル含量(以下VAc含量)の二つのパラメーターによって、その特性表示がなされている訳であるが、云いかえれば、HMAが、どの様なMI, VAc含量を持ったEVAをベースポリマーとして使用しているかによって、おおよそのHMAの物性が推定できる訳である。

MIは主に平均分子量に関係するパラメーターであり流動性、引張強さなどの機械的性質を規制し、VAc含量は、接着性、電気的性質、粘弾性的性質、結晶化度などに影響をおよぼす。

現在、EVA系HMAのベースポリマーとして使用されているEVAはMI 1.5~400, VAc含量 15~40 wt%のものが多い。

Table 1は、当社で製造されているホットメルトグレードのEVAである。

Table 1 Hot Melt grade of Toyo Soda EVA
(Ultrathene)

Grade	Property	MI (g/10 min)	d (g/cc)	VAc. content(%)
UE 760		65	0.97	40
UE 750		30	0.955	32
UE 722		400	0.948	28
UE 720		170	0.949	28
UE 710		18	0.950	28
UE 634		4	0.949	26
UE 681		350	0.936	20
UE 680		150	0.936	20
UE 633		20	0.941	20
UE 631		1.5	0.941	20

EVA系HMAにおいては、EVA、粘着化性樹脂が必須成分とされており、これら2成分の種類、配合割合をかえることによって、物性は大幅に変化する。

Table 2は、EVA—粘着化性樹脂の2成分系においてEVAのグレードをかえることにより、物性がどのように変化していくかを示したものである。

配合割合はEVA/エステルガム-HP(水添ロジンペンタエリスリトールエステル)=40/60である。

Table 2 Effect of EVA grade on EVA-Tackifier line HMA

Ultrathene Grade	Property		Melt Viscosity [cps] (180°C)	R & B Softening Point [°C]	Tensile Strength [kg/cm²]	Elongation [%]	Hardness [Shore A]
	Peel Strength [kg/25 mm] -10°C	23°C					
UE 760	0.26	7.0	14,400	83.0	33.2	1,450	23
UE 750	0.15	9.2	15,500	86.0	75.5	840	43
UE 722	0.06	8.0	2,600	73.0	37.0	815	42
UE 720	0.05	10.0	6,300	79.0	54.4	810	53
UE 710	0.02	8.0	31,600	91.0	89.0	770	58
UE 634	0.06	4.0	62,000	98.0	105.0	605	78
UE 681	0.02	1.0	2,800	82.0	47.0	575	80
UE 680	0.02	1.5	5,000	84.0	53.0	525	84
UE 633	0.02	3.5	17,600	91.0	67.0	520	84
UE 631	0.06	1.6	148,400	107.0	110.0	705	88

接着力 (T一剥離) は、特に EVA の VAc 含量に依存するもので、VAc 含量 25~30% の EVA ベース HMA が最も良好である。又剥離したもの状態をみると、MI の小さい EVA の場合は界面破壊であり、MI が大きくなるに従って凝集破壊へと移行しており、破壊の機構が異なっていることがわかる。低温においては MI にも影響される。比較的 MI の低い方が低温接着性は良好である。溶融粘度は、EVA の MI に大きく左右されることが Table 2 よりわかる。

MI, VAc 含量の異なった EVA 各グレードを MI と溶融粘度の両対数でプロットしていくと直線関係になる。

環球法軟化点は、MI に大きく依存し、一般に MI の低いものほど軟化点は高い。

又 VAc 含量が高くなるにつれて軟化点は低くなる。これは VAc 含量の増加にともなう融点の低下によるものと考えられる。

引張強さは、MI に大きく依存し、MI が低くなるに従い大きな値を示している。

又 VAc 含量にも影響される。これは VAc 含量の増加にともなう結晶化度の低下によるものと考えられる。

伸びも VAc 含量に大きく依存するが MI にも左右され VAc 含量が高く、MI の高いものほど伸びが大きい。

硬さも VAc 含量に大きく依存し、一般に VAc 含量が低く、又 MI の低いものほど硬い。

EVA をベースポリマーとする HMA の接着特性に及ぼす因子としては

1) EVA の VAc 含量 MI

2) 副成分の種類及び配合比

3) HMA の熱履歴

などが考えられるが、ここでは特に EVA の MI と VAc について検討した。

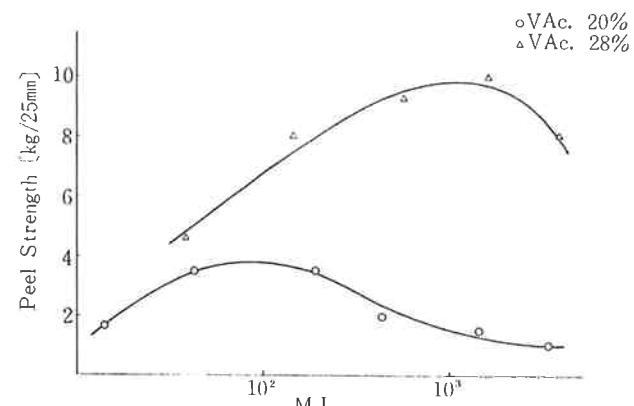


Fig. 1 Peel Strength of HMA and Vinyl acetate content of EVA

Fig. 1 は EVA の MI と剥離強さの関係を示したものである。

VAc 含量が一定 (VAc 含量 18%, VAc 含量 27%) の 2 種について、EVA / エステルガム HP = 40/60 の配合割合での A l / HMA / A l の接着力は、高 VAc 含量においては MI 100 前後、低 VAc 含量においては MI 10 前後に最大値が現われる。

Fig. 2 は、EVA の VAc 含量と剥離強さの関係を示したものである。

MI が一定 (MI 約 20, MI 約 65, MI 約 150) の 3 種についておこなった。

Fig. 2 からもわかるように VAc 含量が増加するに従

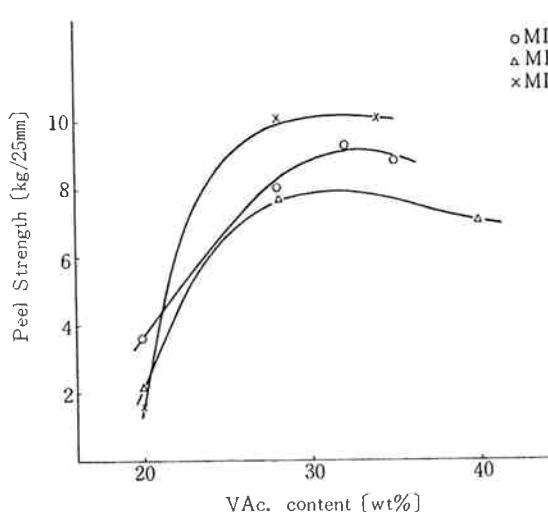


Fig. 2 Peel Strength of HMA and EVA content

って接着力は大きくなるが VAc 含量が 30% 前後で最大になり以下低下してくる。M I も一般的には高いものの方が良好である。

Fig. 3 は E V A 含量と接着力の関係を示したものである。Fig. 3 からもわかるように低 M I , 高 VAc 含量では、E V A の含量が少量でも高い接着力を発揮するが、VAc 含量の低い場合は、E V A 含量を多くしなければ接着力が出ないことになる。

Fig. 4 は E V A 含量と溶融粘度との関係を示したものである。一般に低 M I の E V A の添加量の増大は敏感に溶融粘度に影響を及ぼす。

また、VAc 含量についても、それ程大きな影響を及ぼさないまでも、VAc 含量が増大するに伴ない、溶融粘度も若干高くなる傾向にあると考えられる。

2) HMA の物性に及ぼす粘着化性樹脂の種類の影響

Table 3 は E V A 一粘着化性樹脂 2 成分系 HMA の物性に及ぼす「粘着化性樹脂の種類」の影響を示したものである。

前にも述べたが粘着化性樹脂は E V A において必須成分である。その役割は次のような点があげられる。1) 配合物に溶融塗布時の粘着性(ヌレおよびホットタック)を与えるとともに被着材表面に対する接着力を付与

Table 3 Comparison with Various Tackifiers on EVA-Tackifier line HMA

Formulation (%)	Property	Peel Strength [kg/25 mm]	Melt Viscosity [cps] (180°C)	R & B Softening Point [°C]	Tensile Strength [kg/cm²]	Elongation [%]	Hardness [Shore A]
UE 720	40	10.6	3,650	69.5	34.5	940	46
Gum rosin WW	60						
UE 720	40	10.1	3,250	70.5	27.0	1,440	42
Staybelite resin	60						
UE 720	40	2.8	4,850	77.0	50.5	730	71
Dymarex resin	60						
UE 720	40	10.0	6,400	79.0	63.0	850	56
Ester Gum-HP	60						
UE 720	40	13.0	4,500	70.0	16.0	420	67
Dispro rosin	60						
UE 720	40	0.8	5,900	93.5	51.0	81	96
YS-resin P #1150	60						
UE 720	40	0.8	4,000	95.5	27.0	110	92
Wing Tack-95	60						
UE 720	40	1.4	9,000	100.5	20.0	40	83
Escorez 1102B	60						
UE 720	40	1.9	5,850	78.5	42.0	720	80
Petrosin #80	60						
UE 720	40	1.5	3,750	78.5	36.0	490	70
Piccolastic A-75	60						
UE 720	40	2.2	5,050	81.0	39.0	440	74
Piccotex LC	60						
UE 720	40	2.0	7,850	86.0	34.5	370	89
Escorez 5310	60						

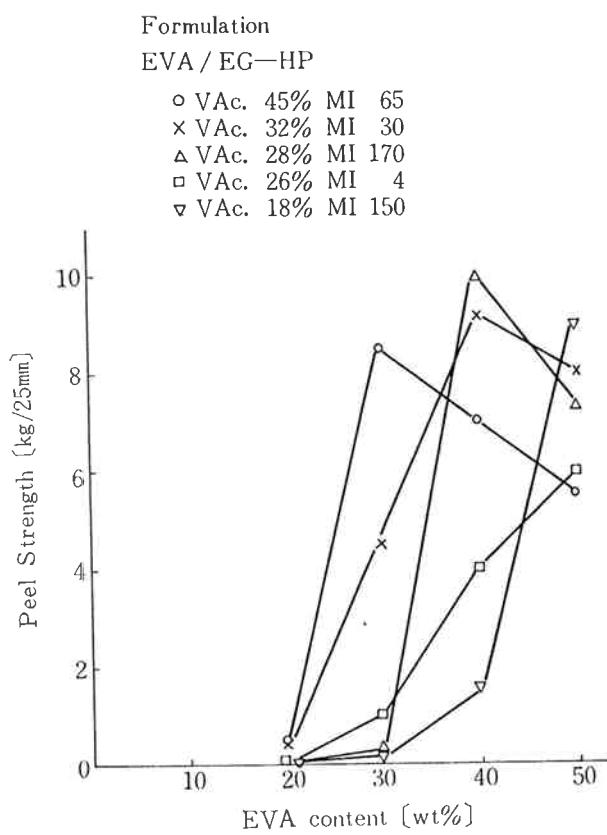


Fig. 3 Melt Viscosity of EVA-ester
gum line HMA

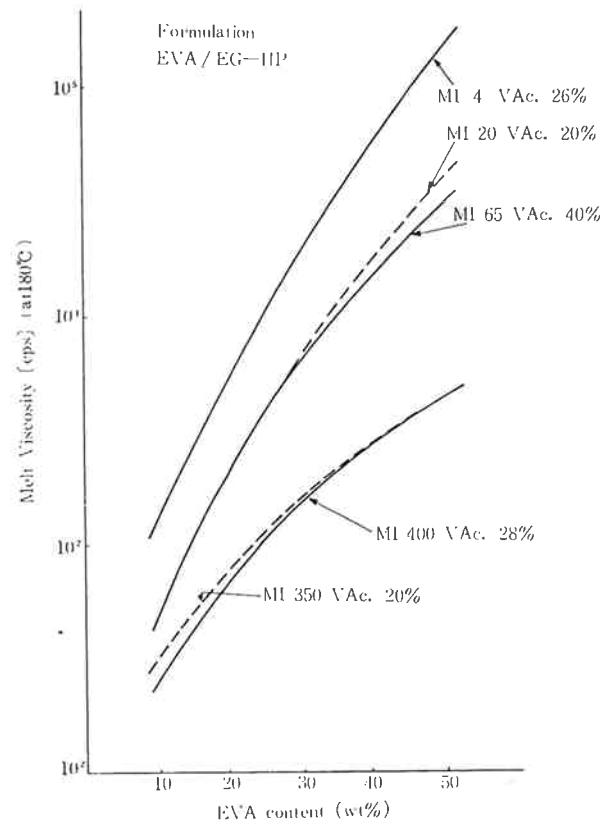


Fig. 4 Comparison with Various
Tackifiers on EVA-Tac
kifier line HMA

Table 4 Effect of wax contents on EVA-Tackifier-Wax line HMA

Formulation (wt%)	Property	Peel Strength [kg/25 mm]	Melt Viscosity [cps] (180°C)	R & B Softening Point [°C]	Tensile Strength [kg/cm²]	Elongation [%]	Hardness [Shore A]
UE 720 EG-HP HM-2050	50 50 0	7.3 6.3 3.4	10,800 4,250 2,000	82.0 78.0 76.0	61.0 58.0 52.0	870 730 650	50 71 75
UE 720 EG-HP HM-2050	45 45 10						
UE 720 EG-HP HM-2050	35 35 30						
UE 720 EG-HP HM-2050	30 30 40						
UE 720 EG-HP HM-2050	25 25 50						
UE 720 EG-HP HM-2050	20 20 60						
UE 720 EG-HP HM-2050	10 10 80						

Note. HM-2050 : 157°F praffin wax

する。2) 配合物の溶融粘度を低下させ作業性をよくする。3) 配合物のオープンタイムを調整する。

従来はEVAとの相溶性、粘着性、接着性等のすぐれたロジン類が使用されていたが、石油化学の発達とともに副産物として出てきた石油樹脂が安価な粘着化性樹脂として使われはじめた。

またロジン類にしても、石油樹脂にしても着色があるため、色を気にする分野では、脂環族炭化水素樹脂や α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、低分子量スチレン樹脂といった淡い色の粘着化性樹脂を使う場合も多い。

しかし、現在のところすべての物性面においてロジン類にまさる粘着化性樹脂はみあたらず、ロジン類が粘着化性樹脂の主流であることにはかわりない。

3) HMAの物性に及ぼすワックスの影響

Table 4 はEVA-粘着化性樹脂-ワックス 3成分系

HMAの物性に及ぼす「ワックスの含量」の影響を示したものである。

HMA配合物としてのワックスは1) 配合物の溶融粘度を低下させ作業性をよくする、2) 糸ひき防止、3) オープンタイムの調整、4) ブロッキング防止、といった目的で使用される。

しかし、Table 4 からでもわかるようにワックス添加量の増大は接着力、引張強さ、伸び等の物性を落すことにつながるため、HMAとしての機能をもたせるためには、約30%までにおさえる必要がある。

一般に使用されるワックスは、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスであるが、目的や用途によっては、例えば低粘度で耐熱性を上げたいといった目的のために合成ワックスや融点の高いポリエチレンワックスを使用したり、接着力を上げるために低分子量EVA等が使用される。

Table 5 Effect of Filler (CaCO_3) contents on EVA-Tackifier-Filler line HMA

Formulation (wt%)	Property	Peel Strength [kg/25 mm]	Melt Viscosity [cps] (180°C)	R & B Softening Point [°C]	Tensile Strength [kg/cm²]	Elongation [%]	Hardness [Shore A]
UE 710	50						
EG-HP	50	7.5	54,000	91.0	105.0	810	65
CaCO_3 # 450	0						
UE 710	45						
EG-HP	45	11.0	58,700	91.0	70.0	760	66
CaCO_3 # 450	10						
UE 710	40						
EG-HP	40	11.0	66,600	91.5	67.0	620	67
CaCO_3 # 450	20						
UE 710	35						
EG-HP	35	9.7	72,500	92.0	64.0	600	70
CaCO_3 # 450	30						
UE 710	30						
EG-HP	30	5.2	87,300	94.5	60.5	580	73
CaCO_3 # 450	40						

Note. CaCO_3 # 450 : Ground Calcium Carbonate

4) HMAの物性に及ぼす充てん剤の影響

Table 5 はEVA-粘着化性樹脂-充てん剤 3成分系 HMAの物性に及ぼす「充てん剤の含量の影響」を示したものである。

HMA配合成分としての充てん剤は、1) コストダウンを図る。2) 配合物の収縮率を低下させHMA硬化時の収縮による亀裂の発生や、接着不良を防止する。3) 多孔質被着材の過度の侵透を防止する。4) 配合物の耐ブロッキング性を改善する。5) 配合物の作業時のオープンタイムを調製する(一般に長くなる) 6) 耐熱性を向上させる。といった目的で使用される。

一般に充てん剤を入れることは溶融粘度の上昇をきたし作業性を悪くすることになるが10%程度であればそれ程物性を落とすことなく、コストダウンをはかるので広く用いられている。

又一般にHMAに使用される場合は溶融状態の中に充てん剤を入れるけれども、EVAとあらかじめロール練りをした方が接着力は向上する。

その比較例をTable 6 に示す。つまりロール練りを行なったものは、充てん剤がEVAとブレンドされ充分にEVA中に分散しているためと考えられる。HMAに利用される充てん剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリ

Table 6 Effect of Filler added by mixing roll on EVA-Tackifier-Filler line HMA

Property	Peel Strength [kg/25 mm]	Melt Viscosity [cps] (180°C)	R & B Softening Point [°C]	Tensile Strength [kg/cm²]	Elongation [%]	Hardness [Shore A]
Formulation (wt%)						
UE 710 EG-HP A CaCO ₃ (#450)	40	8.3	52,600	106.5	76.5	640
	40					
	20					
UE 710 EG-HP B CaCO ₃ (#450)	40	11.0	66,600	91.0	66.5	620
	40					
	20					
UE 710 EG-HP C TiO (TA 100)	40	7.3	80,300	95.0	120.5	715
	40					
	20					
UE 710 EG-HP D TiO (TA 100)	40	10.3	93,000	93.5	93.5	780
	40					
	20					

ウム、酸化チタン、クレー、タルクなどが代表的である。

5) HMAの物性に及ぼす可塑剤の影響

Table 7 は EVA—粘着化性樹脂—可塑剤 3 成分系 HMA の物性に及ぼす「可塑剤 (DOP) の含量」の影響

を示したものである。

可塑剤は、一般に HMA に利用されるケースは比較的小ないが、木工、繊維織物・製靴用 HMA などに少量添加される場合がある。

配合成分とてしの可塑剤は 1) 配合物の柔軟性を向上

Table 7 Effect of Plasticizer (DOP) contents on EVA-Tackifier-Plasticizer line HMA

Property	Peel Strength [kg/25 mm]	Melt Viscosity [cps] (180°C)	R & B Softening Point [°C]	Tensile Strength [kg/cm²]	Elongation [%]	Hardness [Shore A]
Formulation (wt%)						
UE 720 EG-HP DOP 0	50	7.3	10,800	82.0	61.0	870
	50					
	0					
UE 720 EG-HP DOP 3	48.5	9.4	7,600	77.5	39.0	1,130
	48.5					
	3					
UE 720 EG-HP DOP 5	47.5	9.2	7,000	76.0	36.5	1,180
	47.5					
	5					
UE 720 EG-HP DOP 10	45	6.5	5,000	74.5	24.0	1,690
	45					
	10					
UE 720 EG-HP DOP 15	42.5	3.4	3,550	72.5	11.0	1,490
	42.5					
	15					
UE 720 EG-HP DOP 20	40	1.1	2,450	71.5	5.2	900
	40					
	20					

させる。2) 配合物の溶融粘度を低下させ作業性をアップさせる。3) 被着材表面に対するヌレを改善し、場合によっては接着力を向上させうる。4) 耐寒性の改善、すなわち低温での柔軟性、耐衝撃性などを改善させる。といった目的で使用される。

接着力は可塑剤を添加することによって増大するが、

それは添加量がせいぜい 5 %までであり、それ以上添加すると接着力は急激に低下する。溶融粘度は可塑剤を添加するにしたがって低下し、作業性は良くなるが、他の機械的性質が低下し、HMA としての機能をはたしえなくなる。したがって実用的な可塑剤の使用範囲は 5 %程度までであろうと考えられる。

現在、可塑剤として使用されているものには、DOPの他にDBP、TCPなどのフタル酸エステル、水添ロジンメチルエステル、ロジントリエチレングリコールエステルなどの液状ロジンエステル、その他液状の低分子量スチレン樹脂、液状クマロン樹脂、液状ポリブテン、トール油変性アルキド、液状ポリアミド、油類などがあるが、なかでも物性的には、液状ロジンエステル、液状低分子量スチレン樹脂が良好である。

4. ま と め

1) EVA系HMAにおいてはベースポリマーであるEVAの種類及びその添加量によって、まったく異なる物性のHMAが出来る訳であり、製造に際して

は、目的、用途にあったEVAを選定し最適添加量を決定することが特に大切である。

- 2) 粘着化性樹脂、ワックスは、HMAの接着性やその他目的、用途にあった物性、あるいはコストといった点に充分注意を払って種類の選定、添加量を考えなければならない。
- 3) 充てん剤を添加する場合はロール練りを行なった方が接着性は良い。
- 4) 可塑剤の添加は少量でなければならない。

現在EVA系HMAにおいてその配合法は未だ技術的に確立しておらず多くの接着剤メーカーは、これまでの経験と勘にたよって配合を行なって来ている。本稿がその技術確立の一助になれば幸いである。