< 綜 説 >

(受理: 平成 16 年 5 月 27 日)

ホットメルト PU 接着剤及び接着システム
Polyurethane Reactive Hotmelt Adhesives
and Lamination Systems丹羽 俊夫*
Toshio NIWA

1. はじめに

ウレタン接着剤は、ほとんどの場合、かなりの有機溶剤を含む形で使用されてきた。しかし、溶剤系ウレタン接着剤は、地球環境問題への関心の高まりから、脱溶剤化が急務となっている。脱溶剤化とは、理論的には、溶剤系接着剤の溶剤を除去することを意味しているが、現実的には、脱溶剤化は容易でなく、その手法としては、液状無溶剤化、水系化、ホットメルト化等が考えられる。本稿ではホットメルト PU 接着剤、及びその接着システムについて述べる。

2. ホットメルト PU 接着剤の特徴

ホットメルト PU 接着剤は、末端に NCO 基を持つ、湿気硬化型ホットメルトウレタンプレポリマーが一般的である。ホットメルト PU 接着剤の温度と熔融粘度の関係(一例)を図1に示した。塗布温度を変えることによ

図1 ホットメルト PU 接着剤の温度と熔融粘度の関係

て、熔融粘度は変化するが、被着体へホットメルト PU 接着剤を塗布した際の浸透状態も変化するため、注意が必要である。ホットメルト PU 接着剤の塗布温度は、一般的には 90℃~130℃で、専用の熔融装置(メルター)及び塗布装置が使用される。ホットメルト PU 接着剤の性状は、使用される用途により様々である。例えば、繊維分野では風合いを重視するため、低モジュラスの軟質タイプが好まれ、一方、建材分野では剛性のある硬質タイプが好まれる。ホットメルト PU 接着剤の特徴、主な用途、性能比較を図2に示した。ホットメルト PU 接着剤は、他種ホットメルト接着剤(例えばポリアミド系やポリエステル系ホットメルト接着剤、EVA 系ホットメルト接着剤等)と比較して、低温での塗布が可能であるにもかかわらず、湿気硬化反応により耐熱性や耐久性が大幅に向上する。耐久性の一例として、ホットメルト PU 接着剤の耐加水分解性(70℃/95%相対湿度条件下)を図3に示した。

2.1 接着機構

ホットメルト PU 接着剤の接着機構を図2に示した。ホットメルト PU 接着剤を加熱溶融し、被着体の一方に塗布して、もう一方の被着体を貼り合せ、プレスロールや平板プレス等で圧縮する。その際、ホットメルト PU 接着剤は、冷却により固化し、初期強度が発現する。初期強度は、一般的に、ホットメルト PU 接着剤のオープ

丹羽 俊夫

略歴: 1983年 立命館大学理工学部化学科卒業。
化薬アクゾ株式会社研究部(1983年~1992年)を経て現職。
これまでの主な研究内容は、ポリオレフィン系グラフトマーの開発、熱可塑性ポリウレタンの高機能化、反応性ホットメルト接着剤の開発等。

* 大日本インキ化学工業(株)関西ポリマ関連技術研究所
大阪府高石市高砂1-3 〒592-0001
Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated
Kansai R&D Center
3, Takasago 1-chome, Takaishi-shi Osaka, 592-0001, Japan

【特徴】

1. 乾燥工程不要の一液無溶剤型
2. 瞬間接着性を有するホットメルト
3. 湿気硬化による優れた耐熱性、耐久性

【主な用途】

- ・ 建材ラミネーション(化粧板、断熱パネル、木質床、階段等)
- ・ ラッピング(造作材、キッチンパネル、バスパネル、額縁等)
- ・ 繊維ラミネーション(生地/生地ボンディング、生地/フィルムボンディング)

【性能比較】

	ホットメルトPU接着剤	水系接着剤	液状無溶剤
初期接着強度	◎	△	×
最終接着強度	◎	○	△
耐久性能	◎	○	◎
VOC	◎	○	△
生産性	◎	△	×

図2 ホットメルトPU接着剤の特徴、用途、および接着機構

図3 ホットメルトPU接着剤の耐加水分解性

ンタイム（タックフリーになるまでの時間）と相関関係があり、オープンタイムの長いホットメルトPU接着剤は、初期強度が低い傾向にある。高初期接着強度が得られるホットメルトPU接着剤は、オープンタイムが短い傾向にあるため、必要な場合は、被着体を加熱するなどの手法がとられる。初期強度が発現した後、保管養生される段階において、ホットメルトPU接着剤の末端NCO基は、空気中の水分（湿気）、あるいは被着体に含まれている水分と反応する。その際、二酸化炭素を発生して、末端がアミノ基となり、さらにそのアミノ基が別のNCO基と反応することによって、尿素結合を生成する。更に、尿素結合は他のNCO基と反応することで、ビウレット結合を生成する。このようにして、湿気硬化反応が進行

し、耐熱性や耐久性が発現する。

2.2 湿気硬化に影響を与える因子

ホットメルトPU接着剤の湿気硬化反応に影響を与える因子としては、湿度及び温度の影響が考えられる。ホットメルトPU接着剤の養生条件（湿度、温度）と湿気硬化速度の関係を図4に示した。湿気硬化反応は湿度と温度の影響を受けるが、温度と比較して、湿度の影響を大きく受ける。このことは、ホットメルトPU接着剤を実際に使用する場面において、春夏秋冬で養生時間が異なることを意味している。季節要因によって、養生時間が変化するため、特に、冬の乾燥した時季においては、温度や湿度がコントロールされた養生室内における養生や、被着体への加湿等により、養生時間を短縮する工夫が行われている。水分の存在は、上述の通り、湿気硬化反応において最も重要な因子と考えられるが、逆に、水分やOH基を有する化合物が大過剰に存在する場合、ホットメルトPU接着剤の末端NCO基はすべて大過剰の水分やOH基と反応してしまい、ホットメルトPU接着剤の三次元硬化反応は進行しないため、注意が必要である。温度、湿度以外に湿気硬化反応をコントロールする手法

図4 ホットメルト PU 接着剤の養生条件と湿気硬化速度の関係

としては、例えば、触媒による湿気硬化反応促進等の手法が一部で実用化されている。

3. ホットメルト PU 接着剤の接着システム

ホットメルト PU 接着剤の性能を充分に発揮させるためには、その用途に適したホットメルト PU 接着剤を選択するだけでなく、最適な接着システムを選択することが重要である。ホットメルト PU 接着剤の用途例として、建材ラミネーション用途及び繊維ボンディング用途を取り上げ、その接着システムを概説する。

3.1 建材ラミネーション用接着システム

各種化粧板や各種パネル等、木質基材を中心とした建材ラミネーション用途には、ロールコーター、スロットダイコーターによる接着システムが実用化されている。

3.1.1 ロールコーターによる接着システム

ロールコーターによる接着システム（概略図）を図5に示した。加熱したロールコーター上に溶融したホットメルト PU 接着剤を供給し、バックアップロール（基材送りロール）との間に塗布基材を挿入してホットメルト PU 接着剤を塗布する。塗布量の制御は、2本のロールコーター（アプリケーションロールとドクターロール）のクリアランスを調節することで行われる。塗布された基材にもう一方の基材を貼り合せて、平面プレスやロールプレス等で圧縮を行う。冬場など、特に気温の低い時期には、圧縮時にすでに PU ホットメルト接着剤のタックが消失している場合があり、接着不良の原因となり易

図5 ロールコーター及びスロットダイコーターによる接着システム概略図

い。基材が薄い場合には、プレスを加温して圧縮を行うことにより、PU ホットメルト接着剤は加熱により再活性され、接着不良は回避できる。しかし、基材が厚い場合には、圧縮時の加温は効果がなく、赤外線ヒーター等により、基材を予熱しておく必要がある。ロールコーターによる接着システムでは、各種シートやフィルムのような薄い基材に塗布すると、ホットメルト PU 接着剤の粘着力によって、ロールコーターへの巻き上がりが発生するため、シートやフィルムに塗布することは困難である。一般的には、木質、プラスチック、金属等への塗布が基本である。ホットメルト PU 接着剤に使用されるロールコーターは、加熱が必要であり、ロールの材質としてメタルロールを使用するケースが多いが、木質基材等で表面の凹凸、あるいは基材のソリ等がある場合には、塗布欠陥を生じやすく、注意が必要である。表面に凹凸のある基材や、ソリのある基材への均一な塗布を行うために、ゴムロール等による塗布方式の実用化が検討

されている。ロールコーターによる接着システムでは、ホットメルト PU 接着剤の塗布幅を容易に変えることができるため、幅の異なる多種多様な基材の貼り合せが可能である。

3.1.2 スロットダイコーターによる接着システム

スロットダイコーターの概略図を図5に示した。各種シートに塗布して、木質基材等と貼り合せを行う、いわゆるラッピング用途に実用化されている接着システムである。加熱溶融したホットメルト PU 接着剤を溶融装置(メルトター)からポンプでヒートホースを通してスロットダイコーターから吐出し、シートに塗布する。塗布量は、一般的にはメルトターのポンプの回転数に比例する。しかし、使用するホットメルト PU 接着剤の溶融粘度によっては、ポンプの回転数を高くしても、圧力損失により塗布量が増えない場合があり、メルトターの温度を高くする、あるいは、低粘度のホットメルト PU 接着剤を使用する等の対策を要する。ホットメルト PU 接着剤が塗布されたシートは、ゴムロール、金属ロール、プラスチックロール等の押さえロールによって基材の形状に沿って圧縮されて貼り合せが完了する。スロットダイコーターによる接着システムは、連続したシートにホットメルト PU 接着剤を塗布してから、基材と接着を行うため、冬季には基材への浸透不良が起こり易い。貼り合せを行う基材に十分な予熱を行い、接着剤を基材へ浸透させることが重要である。スロットダイコーターはロールコーターと異なり、空気と接触する部分がスロットダイコーターのヘッド部分に限定されるため、空気中の湿気の影響によってホットメルト PU 接着剤が増粘する可能性は少ない。ただし、溶融粘度の高いホットメルト PU 接着剤を使用する場合は、高粘度のホットメルト PU 接着剤がスロットダイコーターの内部に滞留し易く、経時で増粘・ゲル化し、ブツ発生の原因となるので、注意が必要である。また、ホットメルト PU 接着剤の塗布幅は、ヘッドに挿入するシム(塗布幅を決めるための薄い金属板)に依存することから、ホットメルト PU 接着剤が塗布される幅は固定されることが多い。しかし、最近では塗布幅が可変のスロットダイコーターも実用化されている。

3.2 繊維ボンディング用接着システム

衣料(生地と生地の貼り合せ、生地とフィルムの貼り合せ等)を中心とした繊維ボンディング用途には、グラビアコーターによる接着システム、スクリーンコーターによる接着システム、ファイバーコートによる接着システムが実用化されている。繊維ボンディングは、風合いが最も重要視されるため、建材ラミネーションのように、ホットメルト PU 接着剤を全面に塗布する接着システム

は適用困難である。風合いと接着強度のバランスをとるために、ホットメルト PU 接着剤の設計のみならず、設備面でも色々と工夫がなされている。

3.2.1 グラビアコーターによる接着システム

グラビアコーターによる接着システムの概略図(一例)を図6に示した。ドクターナイフ(かきとり刃)を備え、加熱された糊溜めにホットメルト PU 接着剤を供給し、加熱されたグラビアロールに、塗布する基材(繊維、フィルム等)を圧着させて、ホットメルト PU 接着剤を転写させる。グラビアロールは、その目的に応じて、ドット柄や格子柄に彫刻されているため、グラビアロールのパターンに沿った形で、ホットメルト PU 接着剤が塗布される。そして、もう一方の基材(繊維、フィルム等)を貼り合せた後、プレスロール等で圧縮を行う。ホットメルト PU 接着剤がドットや格子状で転写されているので、繊維やフィルムの風合いを活かしたボンディングが可能である。グラビアコーターによる接着システムでは、ホットメルト PU 接着剤の塗布量は、グラビアロールの彫刻パターンに依存する。しかし、塗布温度によって、ホットメルト PU 接着剤の溶融粘度が変化するため、同一のグラビアロールを使用しても、塗布温度を変えることで、ある程度の塗布量の調節は可能である。その一方で、塗布される基材の厚み、硬さ、表面状態によって、塗布量変動するために、注意が必要である。一般的な傾向として、表面が平滑で軟らかい基材は、グラビアロールからのホットメルト PU 接着剤の転写率が高く、表面が凹凸で硬い基材は転写率が低い。繊維ボンディングの場合は、建材ラミネーションと異なり、繊維基材の性質上、ホットメルト PU 接着剤が浸透し過ぎて、基材の裏側へ染み出す現象(裏抜け)が発生することがある。その場合は、塗布温度を下げて、溶融粘度を高くすることで、裏抜けを回避できる。繊維ボンディングにおける接着強度は、塗布されたホットメルト PU 接着剤が、いかに、もう一方の基材に浸透しているかによって、大きく影響

図6 グラビアコーター及びファイバーコートによる接着システム概略図

を受ける。冬季には、ドットあるいは格子状に転写されたホットメルト PU 接着剤が短時間で固化し易いことから、接着不良が起こり易い。貼り合せの直前に繊維やフィルム基材を赤外線ヒーターで加熱する、あるいは、圧着ロールを加熱することでホットメルト PU 接着剤の浸透が容易となり、接着不良を回避できる。グラビアコーター上でのホットメルト PU 接着剤は、建材ラミネーション用途におけるロールコーターと同様、一般的には開放系で使用されることから、空気中の湿気に対する注意が必要である。特に、グラビアロールには彫刻が施されており、ホットメルト PU 接着剤がグラビアロール上で硬化した場合は、目詰まり等の現象が発生して使用不能となる場合もあり、塗布作業が終了したら、都度グラビアロールを洗浄することが重要である。グラビアコーターによる接着システムでは、グラビアロールの彫刻幅は固定されているが、糊溜めの幅を変えることでホットメルト PU 接着剤の塗布幅を容易に変えることができるため、幅の異なる多種多様な基材の貼り合せが可能である。なお、グラビアコーターによる接着システムは、加熱されたグラビアロールが直接基材に接触して、ホットメルト PU 接着剤を転写させるため、耐熱性のない基材（特にフィルム）への適用は困難である。

3.2.2 スクリーンコーターによる接着システム

スクリーンコーターによる接着システムの概略図（一例）を図 7 に示した。グラビアコーターによる接着システムと同様、繊維やフィルムのボンディングに実用化されているが、グラビアコーターのような転写方式と異なり、スクリーンメッシュを通して、ホットメルト PU 接着剤を塗布する方式である。ホットメルト PU 接着剤は、加熱されたコーターヘッドから、円筒形をしたスクリーンメッシュの内側に供給され、ドクターナイフ（かきとり刃）でスクリーンメッシュの内側をかきとりながら、

スクリーンメッシュの穴を通して、基材（繊維、フィルム等）の上にホットメルト PU 接着剤を塗布してゆく。スクリーンメッシュは外側からの赤外線ヒーターで加熱され、塗布時にホットメルト PU 接着剤を固化させないような仕組みとなっている。グラビアコーターと同様ドット状での塗布であるが、一般的に、グラビアロールよりも細かいドットパターンでの塗布が可能である。その理由は、グラビアコーターは転写方式であるのに対し、スクリーンコーターは、スクリーンメッシュの穴を通して、塗布基材の上に接着剤を押し出す方式をとっているためである。ホットメルト PU 接着剤を塗布された基材は、もう一方の基材（繊維、フィルム等）と貼り合わされ、プレスロール等で圧縮が行われる。スクリーンコーターによる接着システムの場合も、繊維やフィルムの風合いを活かしたボンディングが可能である。スクリーンコーターにおけるホットメルト PU 接着剤の塗布量は、スクリーンメッシュのドットパターン（開口部分の大きさ）に依存する。しかし、加熱温度を変えることによって、ホットメルト PU 接着剤の熔融粘度が変化するため、グラビアコーターと同様、加熱温度を変えるによって、ある程度の塗布量調節が可能である。また、スクリーンコーターの場合は、転写方式ではないため、基材の種類によって、塗布量が変動することは少ない。スクリーンコーターによる接着システムも、一般的には開放系で使用されることから、空気中の湿気に対する注意が必要である。特に、スクリーンメッシュは目詰まりを生じやすく、塗布欠陥の原因となるため、洗浄用溶剤中で 50℃程度に加熱しながら洗浄を行う。コーターヘッドにあるホットメルト PU 接着剤の吐出穴は、空気中の湿気が進入するのを防ぐために、防湿テープ等で密封しておく。ただし、例えば数週間以上等、長期間にわたって使用しない場合には、洗浄剤でヒートホースからコーターヘッドまでを

図 7 スクリーンコーターによる接着システム概略図

置換しておく必要がある。スクリーンコーターによる接着システムにおいては、塗布幅はスクリーンメッシュの幅で決まるため、幅の異なる基材へホットメルト PU 接着剤を塗布するには、都度、スクリーンメッシュを交換しなければならない。また、スクリーンコーターによる接着システムでは、おおよそ $10,000\text{mP}\cdot\text{s}$ を超える溶融粘度のホットメルト PU 接着剤は、高粘度であるがゆえ、使用が困難である。

3.2.3 ファイバーコートによる接着システム

ファイバーコートによる接着システムの概略図（一例）を図 6 に示した。前述のグラビアコーター、スクリーンコーターとは全く異なり、ファイバーコートは、基材に接触することなくホットメルト PU 接着剤を塗布する方式である。加熱されたノズルから、溶融したホットメルト PU 接着剤を線状に吐出して熱風を吹きつけ、ホットメルト PU 接着剤をファイバー状（蜘蛛の巣状）にして、塗布を行う。もう一方の基材と貼り合せた後、ニップロールあるいはプレスによる圧縮が行われる。塗布量の調節は、メルトのポンプの回転数を調節することで行われるが、ファイバーコートシステムには、糸曳きして切れないニュートニアン粘性を有するホットメルト PU 接着剤が一般的に使用される。また、基材に接触せずにホットメルト PU 接着剤を塗布できることから、特に耐熱性のないフィルム、シートなどの接着に有効なシステムである。その反面、基材に塗布された時点で、ホットメルト PU 接着剤は雰囲気温度まで冷却されているので、タックフリーによる接着不良となる場合が多く、特に、冬季にはオープンタイムの長いホットメルト PU 接着剤を選択するか、あるいは、可能な範囲で基材の加熱やプレスロールの加熱を行うなどの対策が必要である。ファイバーコートシステムでは、使用するヘッドの塗布幅で、ホットメルト PU 接着剤の塗布幅が決まる。基材の流れ方向に対して、ヘッドの位置を回転させる（斜めに設置する）等により、塗布幅の調節はある程度可能であるが、基本的には、塗布幅は固定されると考えるべきである。前述のグラビアコーターによる接着システムやスクリーンコーターによる接着システムと比較して、より少ない塗布量での接着が可能であり、特に軟らかい風合いが要求される用途には適している。

4. ホットメルト PU 接着剤用洗浄剤

ホットメルト PU 接着剤は、NCO 基を持つ湿気硬化型ホットメルトウレタンプレポリマーが一般的であることから、洗浄剤としては、末端 NCO 基と反応し得る、いわゆる反応停止剤（OH 基や NH_2 基を有する化合物等）が使用されるが、基本的には、使用するホットメルト PU 接着剤に適した種類の洗浄剤が市販されている。空気中の湿気や水分との接触を防ぎ、必要以上の熱履歴を避けて、使用後は都度洗浄剤で洗浄することによって、殆どのトラブルは回避できるものと考えられる。

5. ホットメルト PU 接着剤の安全性

ホットメルト PU 接着剤は、原料としてイソシアネート化合物を使用しており、さらに、使用時に加熱溶融することが必須であるため、イソシアネート化合物の蒸気が飛散する可能性がある。設備には、局所排気装置の設置が望ましく、また、作業者也適切な保護具を着用することが望ましい。

6. 終わりに

ホットメルト PU 接着剤は、無溶剤系接着剤として、今後もその用途を拡大してゆくものと考えられる。湿気硬化反応は不可逆的な反応であるが故に、ホットメルト PU 接着剤による接着システムでは塗布、貼り合せ、養生（湿気硬化）が連続した工程で行われているのが現状である。しかし、新たな硬化システムの開発によって、例えば、塗布のみを連続して行い、必要に応じて、別途硬化を行う等、新規な接着システムへの展開が期待できる。また、ウレタン樹脂の持つ幅広い性能に着目して、接着剤の領域を超えた用途展開も、今後期待されるところである。

参 考 文 献

- 1) 21 世紀における接着剤工業、日本接着剤工業会（2000）
- 2) 建材、木工、住宅関連分野における二次加工用接着剤の最新動向、工業技術会（株）（2002）
- 3) 駒峯郁夫，“ホットメルト接着剤の設計と開発動向”，情報機構（2003）
- 4) 環境にやさしい接着剤シリーズ“ホットメルト接着剤の進歩”，日本接着学会関西支部（2003）
- 5) Nordoson 社，技術資料
- 6) Cavitec 社，技術資料
- 7) ITW ダイナテック社，技術資料
- 8) Robatech 社，技術資料
- 9) ヒラノテクシード社，技術資料
- 10) 大日本インキ化学工業，タイフォース H，NH 技術資料