

## 溶融成形用PVA系樹脂



## 目次

|                       | ページ |
|-----------------------|-----|
| 1. はじめに               | 3   |
| 2. 概要                 | 3   |
| 3. CPシリーズの銘柄と代表特性     | 3   |
| 4. CPシリーズの水溶性         | 4   |
| 5. CPシリーズの耐溶剤性        | 4   |
| 6. CPシリーズの成形品機械的物性    | 5   |
| 6-1. 機械的物性            | 5   |
| 6-2. フィルム物性           | 6   |
| 6-3. 酸素透過性            | 6   |
| 7. CPシリーズの溶融成形法       | 7   |
| 7-1. 押出成形             | 8   |
| 7-2. 射出成形             | 9   |
| 8. CPシリーズの用途展開        | 10  |
| 8-1. フィルム、ボトル         | 10  |
| 8-2. ラミネート加工          | 10  |
| 8-3. 樹脂改質剤            | 10  |
| 8-4. その他              | 10  |
| 9. 廃棄処理方法             | 11  |
| 9-1. 焼却               | 11  |
| 9-2. 廃水負荷 (0.5wt%水溶液) | 11  |
| 9-3. 生分解性             | 11  |

## 1. はじめに

水溶性合成高分子の代表として位置付けることができるポリビニルアルコール（ポバール）は酢酸ビニルを重合・けん化することで得られる合成樹脂です。重合度やけん化度の違いによりポリマーの物性を変化させることができ、種々の銘柄が揃えられています。特徴としては水溶性であることと併せて、結晶性のポリマーであるこ

と、タフネスの高い皮膜を形成すること、天然物や無機物等への接着性が高いこと等があげられます。これらのユニークな特徴を生かして、合成繊維ビニロンやビニロンフィルムの原料、繊維加工剤、紙加工剤、接着剤、無機物バインダー、塩化ビニル樹脂の重合安定剤等、広い範囲で利用されています。

## 2. 概要

これまで、ポバールは熔融温度と化学構造に変化が生じる分解温度がほとんど同じであるため、熔融成形には不向きとされてきました。従って、ポバール水溶液からビニロン繊維やビニロンフィルムを成形することはできても、熔融成形で得られるブロー成形ボトル、射出成形品等の各種成形品を得ることは困難でした。

今回、我々はポバールの重合度とけん化度等を工夫することで熔融温度を160℃～180℃に下げたポバールを開発しました。これにより、“熔融成形用「クラレポバール」CPシリーズ”は、“水に溶ける”というポバール最大の特徴を維持しながら、ポリエチレンやポリ塩化ビニル等と同様に、簡単に熔融成形が可能となりました。

## 3. CPシリーズの銘柄と代表特性

CPシリーズはストランドカット形のペレット（2.5<sup>φ</sup>×3.0<sup>φ</sup>）であり、20kgの防湿紙袋（初期水分率0.5wt%以下）に包装しております。

押出、射出等の熔融成形法でフィルム・シート・ボトル・紙複合品、他各種の水溶性の成形品を加工できます。

CPシリーズは

1. 可塑剤の添加率（20wt%以下）
2. 無機物の添加率（30wt%以下）
3. MFR（100g/10min以下）

等の組み合わせにより、特徴のあるグレードを設計することが可能です。

表1. CPシリーズの代表的特性値

| 項目      | 単位                | CP-1000<br>(開発品)    | CP-1210<br>(開発品)    | CP-1220T10          | LDPE | PS t |
|---------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------|------|
| 融点      | ℃                 | 174                 | 161                 | 160~170             | 109  | 非晶性  |
| MFR     | g/10min           | 2                   | 4                   | 7                   | 3    | 2.5  |
| 熔融粘度    | poise             | 2.3×10 <sup>4</sup> | 1.6×10 <sup>4</sup> | 3.3×10 <sup>4</sup> | —    | —    |
| ガラス転移温度 | ℃                 | 55                  | 26                  | 42                  | —    | —    |
| 比熱      | cal/g・℃           | 0.4                 | 0.4                 | 0.4                 | —    | —    |
| 密度      | g/cm <sup>3</sup> | 1.25                | 1.25                | 1.30                | 0.92 | 1.05 |
| 屈折率     | —                 | 1.50                | 1.50                | —                   | —    | —    |

MFR：190℃、2.16kg（PS t：200℃、5kg）； 熔融粘度：180℃×10<sup>2</sup> 1/S

密度：25℃； 屈折率：20℃

#### 4. CPシリーズの水溶性

CPシリーズは水中で容易に溶解する特性を有します。40 $\mu$ m厚のフィルムの蒸留水中（20℃；攪拌）での溶解時間（秒）を表2に示します。溶解時間は成形品の厚みに依存し、例えば500 $\mu$ m厚のシートの場合は約2時間の溶解時間が必要となります。

図1に水溶性の一例を示します。

表2. CPシリーズの水溶性

| 水溶性レベル           | CP-1000 | CP-1210 | CP-1220T10 |
|------------------|---------|---------|------------|
| フィルムが破断する（秒）     | 8       | 4       | 7          |
| フィルムが破断して分散する（秒） | 15      | 14      | 11         |
| フィルムが完全に溶解する（秒）  | 97      | 44      | 19         |

#### 5. CPシリーズの耐溶剤性

各グレードの溶融押し出しフィルム（厚み40 $\mu$ m）を作成し、表3に示す溶剤中に20℃で浸漬・放置し、1週間後と1ヶ月後の膨潤度と溶出率を測定しました。

表3. CPシリーズの耐溶剤性

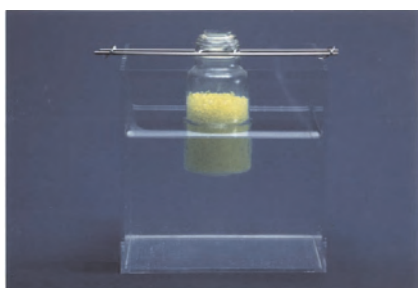
| グレード    | 溶 剤   | 膨潤度（倍） |     | 溶出率（wt%） |      |
|---------|-------|--------|-----|----------|------|
|         |       | 1週間    | 1ヶ月 | 1週間      | 1ヶ月  |
| CP-1000 | メタノール | 1.9    | 2.2 | 8.5      | 11.9 |
|         | トルエン  | 1.2    | 1.2 | 0.7      | 4.2  |
|         | 酢酸エチル | 1.3    | 1.2 | 0        | 3.5  |
|         | サラダ油  | 1.0    | 1.1 | 0        | 2.8  |
| CP-1210 | メタノール | 2.2    | 1.9 | 18.7     | 21.6 |
|         | トルエン  | 1.2    | 1.2 | 9.6      | 11.4 |
|         | 酢酸エチル | 1.2    | 1.2 | 10.8     | 13.6 |
|         | サラダ油  | 1.1    | 1.1 | 0        | 9.2  |

水 温：25℃（静止水）

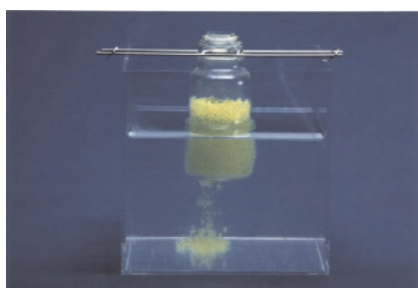
ボトル：CP-1210

ダイレクトブロー成形

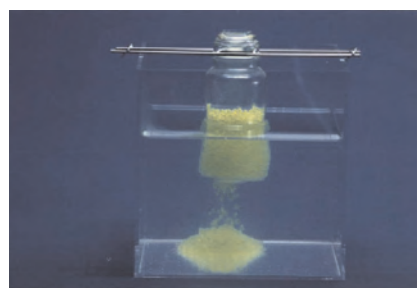
厚み/0.7mm, 高さ/10cm



0分後



30分後



60分後

図1. CPシリーズの水溶性

## 6. CPシリーズの成形品機械的物性

CPシリーズの中で低温低湿度下での柔軟性を考慮したグレードがCP-1210であり、汎用ポパールと同等の柔軟性があるCP-1000と比べると5~10倍の引張伸度を示します。また、汎用

ポパールと同様に吸湿性が高く、20°C×65%RHの条件での平衡含水率は10~15wt%あり、機械的性質は水分の影響を大きく受けます。

### 6-1. 機械的物性

表4. CPシリーズの成形品機械的物性

| 項目<br>(単位)                  | 測定条件                    | CP-1000 | CP-1210 | CP-1220T10 | LDPE | PS t |
|-----------------------------|-------------------------|---------|---------|------------|------|------|
| 引張強度<br>kg/mm <sup>2</sup>  | JIS K 7113<br>23°C×0%RH | 11      | 4.4     | 2.9        | 1.9  | 2.7  |
| 引張伸度<br>%                   | JIS K 7113<br>23°C×0%RH | 11      | 140     | 83         | 600  | 35   |
| 引張弾性率<br>kg/mm <sup>2</sup> | JIS K 7113<br>23°C×0%RH | 190     | 120     | 90         | —    | —    |
| 曲げ強度<br>kg/mm <sup>2</sup>  | JIS K 7203<br>23°C×0%RH | 17      | 5.5     | 1.3        | —    | 4.6  |
| アイゾット<br>衝撃強度<br>kg·cm/cm   | JIS K 7110<br>23°C×0%RH | 1.4     | 1.4     | —          | —    | 9.0  |

## 6-2. フィルム物性

表5. CPシリーズのフィルム物性

| 項目<br>(単位)                 | 測定条件       | CP-1000 | CP-1210 | CP-1220T10 | LDPE    | PSt   |
|----------------------------|------------|---------|---------|------------|---------|-------|
| 引張強度<br>kg/mm <sup>2</sup> | JIS K 7127 | MD/TD   | MD/TD   | MD/TD      | MD/TD   | MD/TD |
|                            | 20°C×0%RH  | 6.7/6.7 | 5.1/5.0 | 4.6/4.1    |         |       |
|                            | 20°C×65%RH | 2.0/1.4 | 1.9/1.3 | 1.9/1.0    | 2/2     | 7/7   |
| 引張伸度<br>%                  | JIS K 7127 | MD/TD   | MD/TD   | MD/TD      | MD/TD   | MD/TD |
|                            | 20°C×0%RH  | 1.4/1.5 | 4.7/4.3 | 100/100    |         |       |
|                            | 20°C×65%RH | 100/160 | 180/270 | 210/280    | 340/600 | 90/60 |
| 衝撃強度<br>kg・cm              | JIS P 8134 |         |         |            |         |       |
|                            | 20°C×0%RH  | 1.3     | 1.4     | 1.4        | 4.0     | —     |
|                            | 20°C×65%RH | 15      | 16      | 15         |         |       |
| 引裂強さ<br>kg/cm              | JIS K 7128 | MD/TD   | MD/TD   | MD/TD      | MD/TD   | MD/TD |
|                            | 20°C×0%RH  | 7.3/3.0 | 14/5.7  | —          |         |       |
|                            | 20°C×65%RH | 43/6.2  | 16/3.6  | —          | 140/60  | —     |
| 突刺強度<br>g                  | クラレ法       |         |         |            |         |       |
|                            | 20°C×0%RH  | 790     | 670     | 600        | —       | —     |
|                            | 20°C×65%RH | 590     | 380     | 340        |         |       |
| 平衡含水率<br>wt%               | 20°C×65%RH | 14.1    | 14.7    | 13.0       | 0.2     | —     |
| へイズ度<br>50μm、%             |            | 0.3     | 2.1     | —          | —       | 17    |

## 6-3. 酸素透過性

40μmのフィルムを用い、65%RH、20°Cの条件下で酸素透過性を測定しました。

CP-1000 : 70~80 (cc/m<sup>2</sup>・day)

CP-1210 : 300~400 (cc/m<sup>2</sup>・day)

## 7. CPシリーズの熔融成形法

CPシリーズは、汎用の合成樹脂と同様に各種熔融成形法で使用できます。例えば、フラットダイを用いたキャストフィルム・シート成形、共押出ラミネート、ダイレクトブロー成形、射出成形等に利用できます。各成形別の装置と条件の概要を示します。

熔融成形に際しては次の①②に特に留意してください。

### ①成形時の発泡対策

CPシリーズのペレットは初期水分率を0.5wt%以下で管理し、防湿紙袋に包装していますので、開封直後は問題ありませんが、包装開封後長時間放置したペレットは、吸湿するため、成形時に発泡等が起こる可能性があります。使用前に60℃、12時間くらいの条件で再乾燥が必要です。

図2に放置時間と吸湿率の関係を示します。

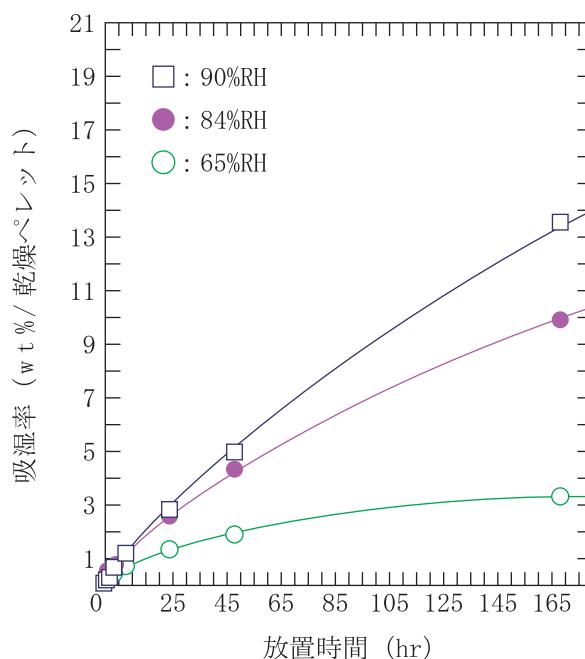


図2. CP-1000の吸湿性

### ②熱分解対策

CPシリーズは200℃以上になると急激に熱分解が進行するため、熱安定性やロングラン性等の点からプロセス温度を200℃以下に管理する必要があります。また、ペレットを仕込むホッパー下部はペレット同士の融着を防止するために低い温度に設定してください。

### 7-1. 押出成形

(1) 押出機仕様例

|            |          |            |               |
|------------|----------|------------|---------------|
| 押出機        | 40φ      | 圧縮部 長さ、溝深さ | 8D 9.0/2.6    |
| L / D      | 26       | 計量部 長さ、溝深さ | 9D 2.6mm      |
| フ ラ イ ト    | フルフライト   | 圧縮比        | 3.5           |
| スクリーピッチ    | 40mm 一定  | モーター容量     | 7.5KW         |
| 供給部 長さ、溝深さ | 9D 9.0mm | スクリーン      | 50/100/100/50 |

(2) 押出条件例

| 項目                     | 単位    | CP-1000 | CP-1210 |
|------------------------|-------|---------|---------|
| シリンダー温度 C <sub>1</sub> | ℃     | 140     | 130     |
| C <sub>2</sub>         | ℃     | 180     | 175     |
| C <sub>3</sub>         | ℃     | 190     | 185     |
| アダプター温度                | ℃     | 190     | 185     |
| ダイ温度                   | ℃     | 190     | 185     |
| 回 転 数                  | rpm   | 35      | 35      |
| 吐 出 量                  | kg/Hr | 7.8     | 7.8     |

(3) 流路形状の留意事項

- ①流路径は押出機先端からダイへ進むにつれ漸次小とします。
- ②流路中に凹凸部・鋭角な角を作らないようにしてください。
- ③流路径は圧損の許す限りできるだけ小とします。
- ④流路はクロムメッキを施し、平滑化します。

(4) 樹脂切替

| 切替前の樹脂→切替後の樹脂 | 切 替 方 法                             |
|---------------|-------------------------------------|
| PVA以外 → PVA   | ①低MFRのLDPEで先行樹脂を追出す。                |
|               | ②後続のPVAのMFRに近いLDPEで再追出を行い、PVAに切替える。 |
| PVA → PVA以外   | 直接切替える。                             |

(5) 運転停止

LDPE等に切替え、完全にPVAを追出してから停止してください。



## 7-2. 射出成形

### (1) 成形機仕様および成形条件例

| 項目          | 単位                  |  |         |
|-------------|---------------------|--|---------|
| 成形機         |                     | 日精樹脂工業 FS 80 S 12 A S E E<br>(射出容量 127cm <sup>3</sup> /ショット、型締力 80 トン) |         |
| 成形品         |                     | 物性評価用テストピース  |         |
| グレード        |                     | CP-1000  | CP-1210 |
| シリンダー温度 (後) | ℃                   | 160  | 160     |
| (中)         | ℃                   | 180  | 180     |
| (前)         | ℃                   | 180  | 180     |
| ノズル温度       | ℃                   | 170  | 170     |
| 金型温度        | ℃                   | 30   | 30      |
| 射出圧力 (1次)   | kgf/cm <sup>2</sup> | 1640   | 1100    |
| (2次)        | kgf/cm <sup>2</sup> | 910  | 550     |
| (3次)        | kgf/cm <sup>2</sup> | 910  | 550     |
| スクリュウ背圧     | kgf/cm <sup>2</sup> | 10   | 10      |
| 射出時間        | sec                 | 12   | 10      |
| 冷却時間        | sec                 | 40   | 40      |

### (2) 樹脂切替

| 切替前の樹脂→切替後の樹脂 | 切替方法       |
|---------------|------------|
| PVA以外→PVA     | 3~5 ショット置換 |
| PVA→PVA以外     | 3~5 ショット置換 |

(3) 運転停止 LDPE等に切替え、完全にPVAを追出した後、LDPE等の空打ちをして追出してください。

## 8. CPシリーズの用途展開

容易に溶融成形でき、水溶性の特徴を有するCPシリーズの成形品は多岐に亘る分野での用途展開が期待されています。次に一例を示します。

### 8-1. フィルム、ボトル

人体に影響を与える可能性のある粉体や液体等をCPシリーズのフィルムやボトルで包装すれば、包装したまま水中に投入することで、人が薬品に触れることなく使用でき、容器回収の手間も省けます。例えば、農薬ボトル、染料包装、溶剤包装等の用途があります。

### 8-2. ラミネート加工

一般のポリアル水溶液塗工では不可能な水溶性紙、水解紙へのラミネートが可能です。目止め効果とヒートシール性を利用して粉体の包装材等に使用できます。またクラフト紙等にラミネートすることで、ヒートシールあるいは再湿で接着でき、水洗いすることで剥がせる（粘着剤不要な）ラベルができます。例えば、入浴剤の包装材、洗濯石鹸の包装材、水洗用ラベル等の用途があります。

### 8-3. 樹脂改質剤

ポリエチレンやポリプロピレン等にブレンドすることにより親水性を付与することができます。水性塗料等との適性が向上されます。図3にポリプロピレンに対するPVA添加による表面親水性向上効果を示します。

### 8-4. その他

土木建築関係（スリーブ、パッキング・・・）、農業関係（シードテープ、苗木容器・・・）

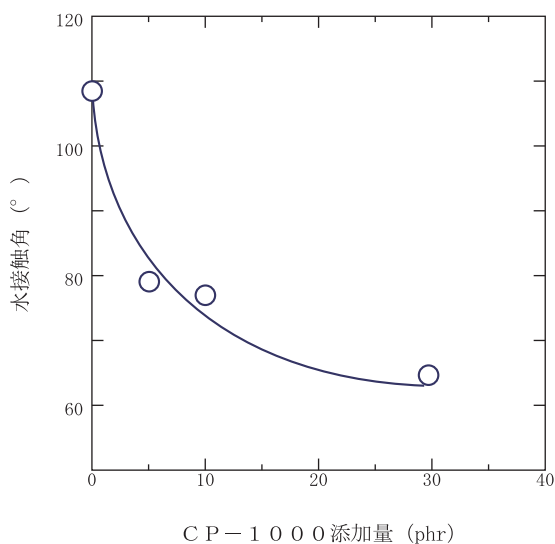


図3. PVA添加によるPPの表面親水性向上効果  
(PP: J115G 宇部興産製)

## 9. 廃棄処理方法

### 9-1. 焼却

一般塵芥と同様に焼却することができます。

(燃焼熱)

CPシリーズ：  $5.99 \times 10^3$  Kcal/kg

ポリエチレン：  $11.1 \times 10^3$  Kcal/kg

### 9-2. 廃水負荷 (0.5wt%水溶液)

表6に試料濃度0.5wt%水溶液の廃水負荷の値を示します。

表6. CPシリーズの廃水負荷

|     | 単位   | CP-1000 | CP-1210 | コーンスターチ |
|-----|------|---------|---------|---------|
| BOD | mg/l | 37      | 41      | 3500    |
| COD | mg/l | 4100    | 4500    | 3300    |

### 9-3. 生分解性

表7にCPシリーズの生分解率を示します。無機培地液300mlに活性汚泥30mgとCPシリーズ30mg(加熱し、水溶液としています)を加え、クーロメーター(大倉電気OM3001A型)を用い、25℃で28

日間培養し、生分解率を求めています。本試験は汚泥量を増加(9mg→30mg)させた以外はJIS K 6950(プラスチック-活性汚泥による好氣的生分解度試験方法)に準じています。

表7. CPシリーズの生分解率

|         | 単位  | 7日目  | 14日目 | 21日目 | 28日目 |
|---------|-----|------|------|------|------|
| CP-1000 | wt% | 24.9 | 68.5 | 72.2 | 75.5 |
| CP-1210 | wt% | 31.8 | 75.5 | 80.8 | 82.3 |

### 【「クラレポパール」の取り扱いおよび保管上の注意】

#### 取り扱い：

1. 微粉を含んでおり、溶解槽への仕込み時に粉塵が立つ場合があるので、皮膚および目を保護するために、ゴム手袋および保護眼鏡等を付けてください。
2. 大量に取り扱う場合には集塵装置を設置してください。また、静電気、火花を着火源として粉塵爆発を起こす危険性があるので確実に接地を行い、導電性材料を用いる等の対策が必要です。

#### 保管：

1. 水に溶解するので雨水等がかからないように保管してください。
2. 吸湿してブロックになりやすいので高温多湿の場所お避けて保管してください。
3. 3,000kg以上の保管については、消防法指定可燃物（可燃性固体類）としての規制を受けます。

### 【安全性に関して】

安全性についての詳しい情報は製品安全データシートを準備しておりますのでご参照ください。

記載内容は現時点で入手できる資料・情報・データに基づき作成し、正確を期していますが保証するものではありません。注意事項は通常の取り扱いを対象としたもので、必ずしもすべての状況、用途、用法に適合するものではありません。従って、使用者各位の責任において安全管理・使用条件を設定しご使用ください。

#### 連絡先

株式会社クラレ ポパール樹脂事業部  
〒100-0004 東京都千代田区大手町 2-6-4 (常盤橋タワー)  
電話：03-6701-2021 FAX：03-6701-2141