

紙加工用PVA系樹脂



目次

ページ

1. 感熱紙

1-1. 染料・顕色剤・増感剤分散用ポパール……………3

1-2. 感熱保護層用架橋系ポパール……………6

2. インクジェット用紙

2-1. マットタイプ・キャストコートタイプ用ポパール…7

2-2. マイクロポーラスタイプ用ポパール……………9

3. 剥離紙

3-1. 剥離紙アンダーコート用ポパール……………10

3-2. 「エクセパール®」のご紹介……………10

1. 感熱紙

1-1. 染料・顕色剤・増感剤分散用ポパール

染料・顕色剤・増感剤からなる感熱発色層の形成は、感熱紙の品質を考える上で重要な因子です。これらを微細な粒子状態にし安定な分散粒子とするために、分散用ポパールが使用されます。表1に弊社の分散用

ポパールを示します。特に、SD-1000は特殊なアニオン性官能基を有したアニオン変性ポパールであり、感熱紙発色層の材料である染料、顕色剤、増感剤の分散剤として優れた性能を有しております。

表1. 分散用ポパール

銘柄	けん化度	4%粘度	酢酸ナトリウム	揮発分	純分
	mol%	mPa・s	%	%	%
SD-1000	83.00~88.00	2.4~3.4	—	5.00以下	91.50以上
PVA-203	87.00~89.00	3.2~3.6	1.0以下	5.00以下	94.00以上

*SD-1000は暫定規格

1-1-1. SD-1000とPVA-203を使用した染料分散液物性比較

A. 試験方法

使用材料と処方

PVA: SD-1000、PVA-203

処方: 染料/PVA/濡れ剤=100/10/0.2 (部) 塗料濃度 40%

分散試験の条件

横型分散機: Ready mill type NVM-03 (アイメックス製)

回転数: 3400rpm, 14m/sec(周速) 液流速 55.2ml/min

ビーズ: ガラスビーズ 0.5-0.7mmφ, 充填率: 82%

染料の分散手順

- ①10%PVA 水溶液に染料粉末を投入し、スリーワンモーターを用いて攪拌します(150回転)。染料がある程度分散した段階で濡れ剤を加え、そのまま15分程度攪拌を継続します。
- ②①で得られた塗料の本分散をNVM-03を用いて実施します。
- ③一定時間でサンプリングし、粒径を測定します。

感熱染料分散液の物性評価方法

粘度: BL型回転粘度計(60rpm, 20°C)にて測定。

平均粒子径: レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2200にて測定。

ISO白色度: 染料分散液を紙に塗工し、分光白色度計PF-10(日本電色工業製)にて白色度を測定。

B. 試験結果

上記の試験条件で得られた結果を表2及び図1に示します。SD-1000を用いた場合、PVA-203を用いた場合と比較して、短時間で小粒径の分散粒子が得られます。つまり、SD-1000が分散効率

に優れていることを示します。また、SD-1000を用いた分散液は、PVA-203を用いた分散液と比較して粘度が低いことから、取り扱い性に優れていることを示します。

表2. 染料分散結果 (分散時間と平均粒径)

組成 : PVA/染料=20/100 (固形分比)

PVA Sample	固形分 (%)	平均粒径 (μ)					粘度 (mPa·s)
		0分	15分	30分	45分	60分	
SD-1000	40	44.2	0.72	0.55	0.41	0.27	1880
PVA-203	40	35.0	0.77	0.56	0.43	0.34	3700

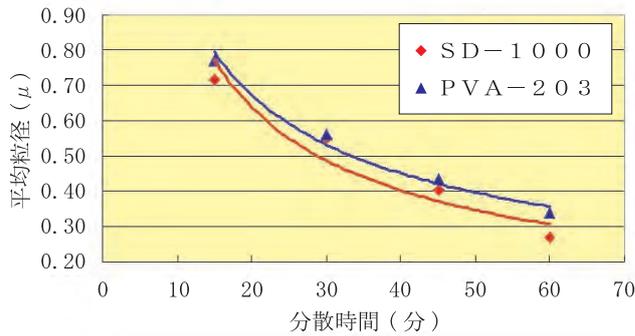


図1. 分散時間と平均粒子径の相関 (濃度 40%)

1-1-2. 感熱塗料の濃度-粘度測定

A. 試験条件

使用材料

分散剤 : SD-1000、PVA-203

染料、顔色剤、増感剤、バインダー、填料、滑剤、消泡剤

分散試験の条件と手順

1-1-1の分散条件と手順と同様

感熱塗料の準備

- ①染料分散液 : 染料 / PVA = 100 / 20 (固形分=40%)
- ②顔色剤分散液 : 顔色剤 / PVA = 100 / 10 (固形分=40%)
- ③増感剤分散液 : 増感剤 / PVA = 100 / 10 (固形分=40%)
- ④填料、純水、顔色剤分散液、増感剤分散液、バインダー、滑剤、染料分散液、消泡剤の順に表3の組成で添加する。
- ⑤スリーワンモーターを用いて攪拌する。攪拌翼 : 丸羽根型、攪拌速度 および時間 : 800rpm×60min

表3. 感熱塗料の組成 (固形分=35%)

	固形分 (部)	濃度 (%)
填料	100	100
染料分散液	25	40
顔色剤分散液	60	40
増感剤分散液	40	40
バインダー	20	100
滑剤	15	100
消泡剤	0.2	50

B. 試験結果

上記の試験条件で得られた結果を表4及び図2に示します。表4に塗工液作製前の各種分散液の平均粒径と粘度を、図2にこれら分散液を混合した感熱塗料の粘度をそれぞれ示します。これらの結果から、SD-

1000を用いた感熱塗料の粘度がPVA-203よりも低いことが分かります。よってSD-1000を用いた場合、感熱塗料の高濃度化が可能となり、乾燥工程負荷低減によるコスト削減に寄与します。

表4. 各種分散液の平均粒径と粘度

分散液	PVA	平均粒径	分散液粘度
		μm	$\text{mPa}\cdot\text{s}$
染料	SD-1000	0.37	110
	PVA-203	0.51	370
顔色剤	SD-1000	0.49	96
	PVA-203	0.53	140
増感剤	SD-1000	0.60	40
	PVA-203	0.65	90

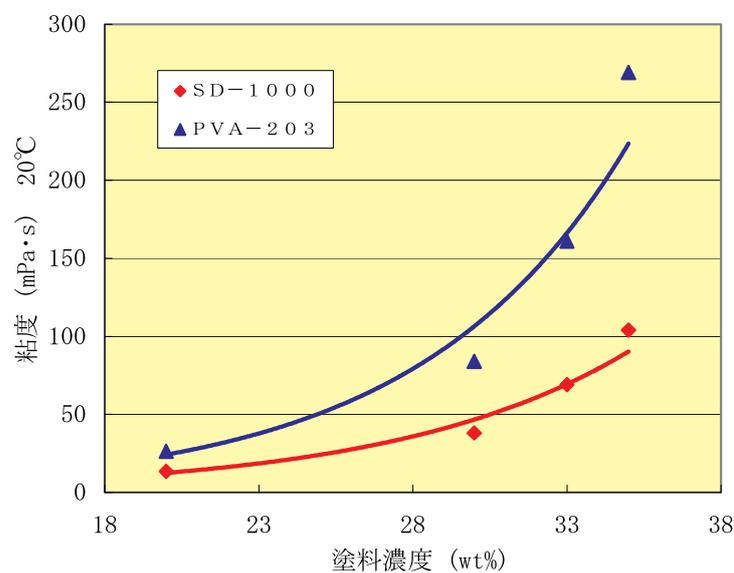


図2. 感熱塗料の濃度－粘度相関

1-2. 感熱保護層用架橋系ポバール

1-2-1. ポバールの銘柄と架橋反応

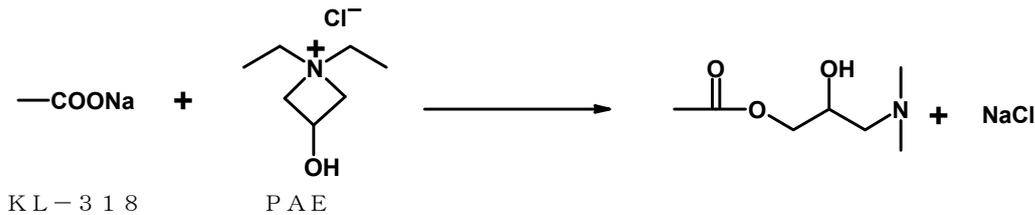
架橋用ポバールとして、官能基にカルボン酸を有するアニオン変性ポバール（Kシリーズ）が挙げられます。カルボン酸変性ポバールの銘柄を表5に示します。

表 5. カルボン酸変性ポバール

銘柄	けん化度	4%粘度	酢酸ナトリウム	揮発分	純分
	mol%	mPa・s	%	%	%
KL-118	95.00~99.00	29.0~34.0	3.0以下	5.00以下	92.00以上
KL-318	85.00~90.00	20.0~30.0	3.0以下	5.00以下	92.00以上
OTP-5	85.00~90.00	5.8~7.4	3.0以下	5.00以下	92.00以上

Kシリーズとの組み合わせで用いられる架橋剤としては、ポリアミドエピクロロヒドリン（PAE）が挙げられ、以下の反応により架橋反応が進行します。

架橋反応式（Kシリーズ+ポリアミドエピクロロヒドリン）



感熱保護層処方例(重量比)

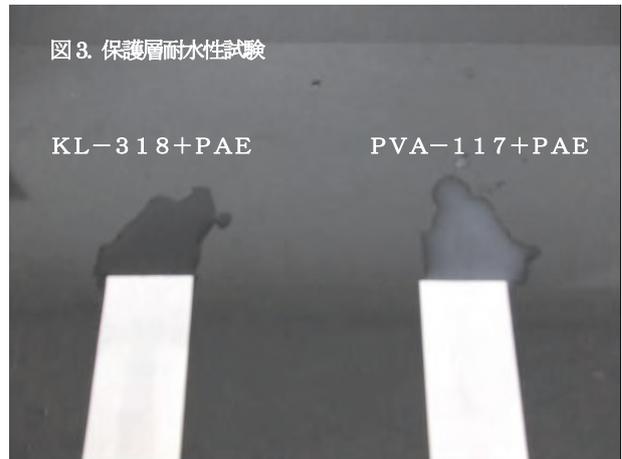
処方：(KL-318/PAE) / 水酸化アルミ / 消泡剤
 = (100/10) / 110/0.3

保護層の作製 (KL-318+PAEの場合)

- ① 塗料作製（濃度 15%）：KL-318の10wt%水溶液 100部と水酸化アルミの30wt%分散液を 37部を混合し、次に濃度 10wt%のPAE10部を混合します。
- ② 塗工：ETO製バーコーター（ワイヤーノズ）No.14にてワープロ用コクヨ感熱紙（スタンダードタイプ）に手塗りで片面塗工（乾燥塗布量 3g/m²）する。
- ③ 乾燥：熱風乾燥機にて50℃、5分間乾燥する。
- ④ キュアリング：40℃で3日間実施します。

耐水性評価

方法：感熱紙の表面に水を滴下し、表面を指で10回擦る。



※対照はPVA-117+PAEを使用。

図3のように、PVA-117+PAEを用いた場合と比較して、KL-318+PAEの架橋システムは、高耐水性の保護層を形成することが可能です。

2. インクジェット用紙

2-1. マットタイプ、キャストコートタイプ用ポパール

現在主流となっているマットタイプのインクジェット用紙では、基材の紙表面にインクが速やかに吸収・吸着できるよう多孔性シリカ等からなるインク吸収層を設けています。従って、バインダーと

しては、インク吸収の妨げにならないよう少量でバインダー力を発揮するものが望まれます。

シラノール変性ポパール（Rシリーズ）

少量添加でもバインダー力に優れるシラノール変性ポパール（Rシリーズ）を紹介いたします。図4は、シラノール変性ポパールであるRシリーズの分子構造を示しています。該ポリマーは分子内にシラノール基と水酸基を有しており、それぞれがシリカ表面のシラノール基と化学結

合を形成します。そのためRシリーズは汎用ポパールに比べてシリカに対する非常に高い接着強度を示します。

また、表6にシラノール変性ポパールの銘柄を示します。

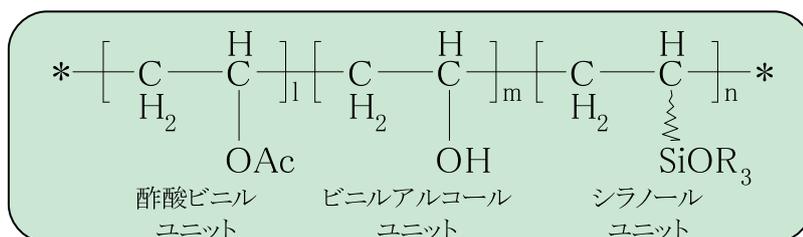


図4. シラノール変性ポパールの構造

表6. シラノール変性ポパール

銘柄	けん化度	4%粘度	酢酸ナトリウム	揮発分	純分
	mol%	mPa・s	%	%	%
R-1130	98.00~99.00	20.0~30.0	1.5以下	5.00以下	93.50以上
R-2105	98.00~99.00	4.5~6.0	2.0以下	5.00以下	93.50以上

シラノール変性ポパールの特徴

シラノール変性ポパールは無機物（シリカ）に対して高い接着性能を有しており、該ポパールを用いることでバインダー使用量を大幅に低減することが可能となります。さらにバインダー量を減らすとシリカのインク吸収部位である細孔を塞ぐことがなくなるため、インク吸収層単位体積あたりのインク吸収量が増えます。そのため、インク吸収層の塗布

量を減らすことが可能となり、インクジェット紙の生産コストを下げることができます。

図5にバインダー使用量と塗工紙表面の剥離強度との相関を、図6に塗工液粘度と剥離強度との相関をそれぞれ示します。

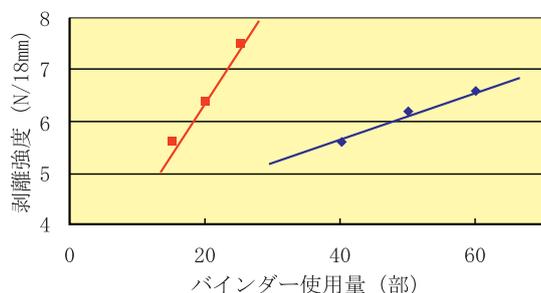


図5. バインダー使用量と剥離強度

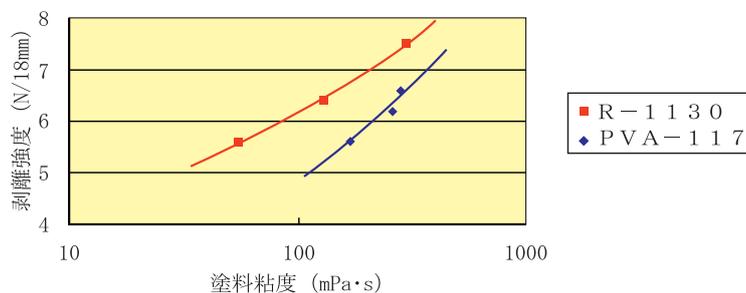


図6. 塗料粘度と剥離強度

図5に示すようにPVA-117の50部添加時の剥離強度と、R-1130の20部添加の剥離強度がほぼ同等です。また、図6に示すように、R-1130の方が低粘度で高強度を発現します。Rシリーズを用いることで汎用品を用いた場合と比較してバインダー量を低減できます。

図7にR-1130を20部、PVA-117を50部バインダーとして添加し、シリカへの接着力（剥離強度）を同等レベルとしたマット紙の、マクベス印字濃度測定結果を示します。R-1130を使用した場合、PVA-117を使用した場合よりも高い印字濃度を示します。

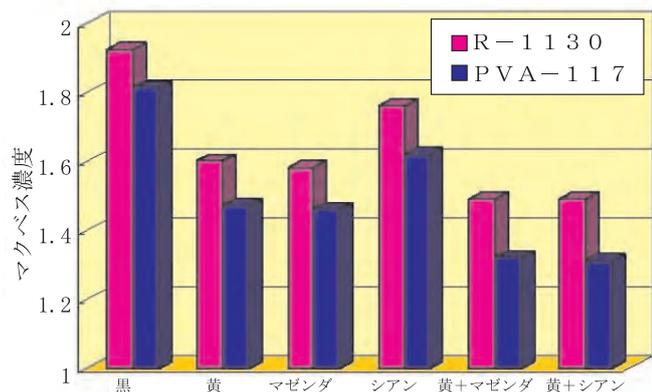


図7. 印字濃度の比較

試験条件

R-1130/シリカ=20/100
 PVA-117/シリカ=50/100
 塗布量：18~20g/m²
 プリンタ：EPSON PM3300C
 印字モード：Super Fine

図8および図9に人物画像の印字結果を示します。PVA-117を使用した場合には全体にこじみが激しく、うすぼやけた画像であります。R-1130を使用した場合は印字が濃く、より精細な画像が得られます。



図8. R-1130/シリカ=20/100



図9. PVA-117/シリカ=50/100

塗布量：11g/m²、プリンタ：EPSON PM3300C、印字モード：Super Fine

図10および図11にR-1130とPVA-117を使用して作製したマット紙の耐水性試験結果を示します。R-1130を使用した場合は、PVA-117と尿素メラミン系架橋剤を使用した場合よりも耐水

性に優れます。つまり、R-1130はシリカの接着性能のみならず、架橋性能も有していることを示します。



図10. R-1130/シリカ=20/100



図11. PVA-117/架橋剤/シリカ=28/2/100

塗布量：15g/m²、プリンタ：EPSON PM3300C、印字モード：Super Fine

試験方法：印字後、各マット紙を20℃の水に30分間浸漬し、表面を10回擦る。

2-2. マイクロポーラスタイプ用ポパール 高重合度ポパール (PVA-235)

マイクロポーラスタイプのインクジェット紙では、無機超微粒子間の毛細管にインクが吸収されるため、マットタイプ、キャストコートタイプインクジェット紙と比較して填料の比率が高い処方が使用されます。そのため、塗工層乾燥時の内部応力に対してバインダー力が不足する場合、塗工層にクラックが発生します。さらにRC紙を用いた場合、基材

がインクを吸収しないため、塗工層のみでインクを吸収する必要があり、乾燥塗膜は厚塗りをする必要があります。このように塗工層が厚いとクラックが発生しやすく、印字性能が低下する場合があります。そのため、クラック発生の原因である内部応力に耐えうるバインダー強度を有するPVA-235等の高重合度ポパールが推奨されます。表7に高重合度ポパールの銘柄を示します。

表7. 高重合度ポパール

銘柄	けん化度	4%粘度	酢酸ナトリウム	揮発分	純分
	mol%	mPa·s	%	%	%
PVA-235	87.00-89.00	80.0-110.0	1.0以下	5.00以下	94.00以上

図12~14に、アルミナと各種ポパールを用いた場合の、乾燥後の塗工層表面のSEM写真を示します。重合度の高いポパールほど、塗工層表面のクラックが少ないことが分かります。

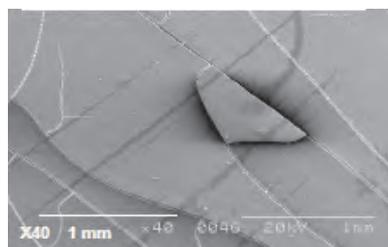


図12. PVA-217/アルミナ=9/100

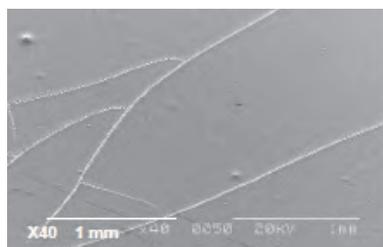


図13. PVA-224/アルミナ=9/100

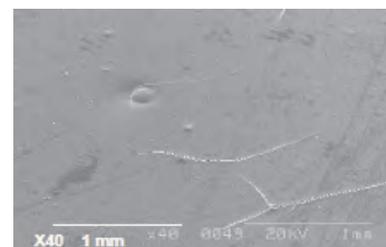


図14. PVA-235/アルミナ=9/100

3. 剥離紙

3-1. 剥離紙アンダーコート用ポパール

図 15 に剥離紙の断面図を示しました。剥離紙は、主に原紙、バリア層、剥離層からなります。剥離層には一般にシリコンが用いられますが、シリコンが高価であることから原紙内部への浸透を極力抑えるために、アンダーコート剤を用いてバリア層を形成します。バリア層としては、ポリエチレンラミネートなどの手法もありますが、再生紙としての再利用などの制限があることから、水溶性のポパールが用いられます。

更に近年では、環境面への配慮のため、シリコンの有機溶剤タイプから、シリコンエマルジョンタイプへの移行も進みつつあります。従

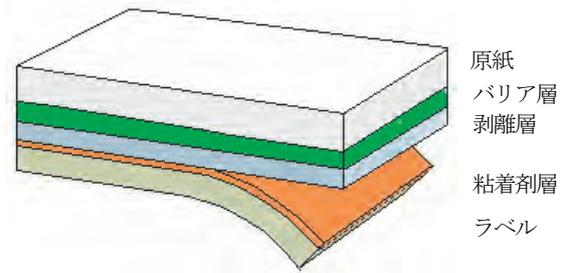


図 15. 剥離紙の断面図

って、アンダーコート剤として用いられるポパールには、従来のシリコンバリア性に加えて、耐水性等の性能も求められています。

3-2. 「エクセパール®」のご紹介

上記の背景から、特にバリア性に優れた水溶性ポリマーとして、「エクセパール®」を紹介いたします。「エクセパール®」は、高耐水性、高耐油性、高バリア性、生分解性に優れた水溶性ポリマーであり、剥離紙

アンダーコート剤として利用できます。表 8 に「エクセパール®」の銘柄を示します。

表 8. 「エクセパール®」の銘柄

銘柄	けん化度	4%粘度	酢酸ナトリウム	揮発分	純分
	mol%	mPa·s	%	%	%
RS-2117	97.50-99.00	25.0-30.0	1.0以下	5.00以下	94.00以上
RS-2817SB	95.50-97.50	23.0-30.0	1.0以下	5.00以下	94.00以上
HR-3010	99.00-99.40	12.0-16.0	1.0以下	5.00以下	94.00以上

・バリア性の比較（透気度の比較）

バリア性の代表的な指標として透気度(秒)を用いる場合があります。透気度では数値が高い方がバリア性が高いことを意味します。

図 16 に「エクセパール®」と汎用PVAの塗布量と透気度の相関を示します。PVA-117に比べてRS-2117は高いバリア性を有します。

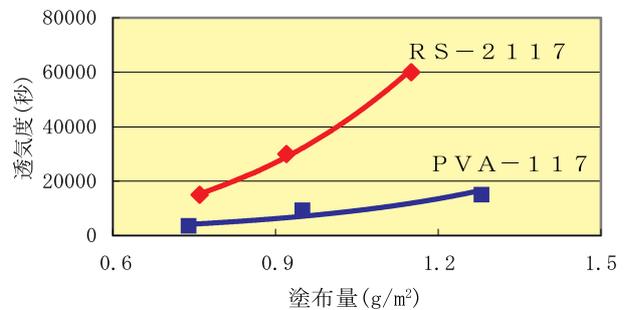


図 16. 塗布量と透気度の相関

試験方法

原紙：グラシン紙 72g/m²、125 秒
塗工：サイズプレス
乾燥：シリンダードライヤー105℃、1 分間
透気度測定：王研式透気度試験機

・インク滲透テスト

実際のバリア性を目視にて判断する手法として、インク滲透テストが挙げられます。これは、アンダーコート剤を塗布・乾燥した後、塗工面の上から図 17 に示すようにインク塗工し、裏面にどの程度インクが滲透しているかを比較評価するものです。



図 17. インク滲透テスト

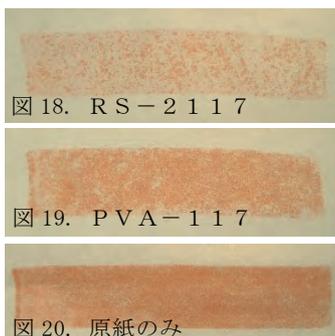


図 18. RS-2117

図 19. PVA-117

図 20. 原紙のみ

試験条件

RS-2117
塗布量：1.1g 透気度 42000 秒
PVA-117
塗布量：1.0g/m²、透気度 8000 秒
原紙
透気度 125 秒

【「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は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な管理・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