加工紙に関する研究 (第3報)

アクリルアミド変性ポリビニルアルコールを含む
コーテッド紙用塗料の流動性

神崎製紙株式会社 研究所 近藤 充, 堂谷 哲, 上岡帝司

Studies on Processed Papers (III)

Flow Properties of Coating Colors Containing Acrylamide-modified
Polyvinyl Alcohol

Research Laboratory, Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd. Jokoji-Motomachi, Amagasaki, Hyogo Pref.

Mitsuru Kondo, Satoshi Dotani and Tadashi Kamioka

The flow properties of the coating colors containing acrylamide-modified polyvinyl alcohol (COBP) were studied at shear rate up to $3.5 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ in a high pressure capillary viscometer and a printability tester.

PVA was modified to achieve a degree of carbamoylethyl substitution in the range 0.6–5.3 mol% and a degree of carboxyethyl substitution in the range 0.6–12.5 mol%. Reaction of acrylamide with hydroxyl groups of PVA was illustrated in the following equation.

It was found that the flow properties of COBP coating colors were better than those containing the unmodified PVA, and the favorable properties of COBP were obtained by altering only the degree of carboxyethyl substitution.

Also, it was found that the effect of carbamoylethyl substitution was to decrease the viscosity of the coating colors at the very low shear rate of a Brookfield instrument.

In addition, the properties of the coated papers were determined.

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾において、ポリビニルアルコール (PVA) 誘導体を用いたコーテッド紙用塗料の高剪断下での流動性を検討し、カルボキシメチル基やリン酸基等のアニオン性基を含む PVA 誘導体を用いた塗料の流動性が、PVA のそれとくらべて著しく改良されることをみとめ報告した。

本報では引き続き、次式に示すような高重合度の PVA とアクリルアミドとの反応によって得られるカルバモイルエチル基 (CB 基) とカルボキシエチル (CO 基) を含む PVA 誘導体 (COBP) を用いた塗料の流動性、とくに CO 基の高剪断下での流動性におよぼす効果について詳細に検討した。またこれらの置換基量と塗料のブルックフィールド粘度の関係をも

しらべた。さらに COBP を用いたコーテッド紙の性質についても若干検討した。以下得られた知見について報告する。

2. 実 験

2.1 COBP の合成

COBP は伊東によって報告²⁾されている PVA 濃厚水溶液法を用い、NaOH を触媒として PVA ($\overline{\text{DP}}$ 400, 完全鹼化, クラレ K.K. PVA 117) とアクリルアミドを種々の条件下で反応させて合成し、試料とした。

反応物の CB 化度と CO 化度 (mol%) は、それ

それぞれミクロケルダール法分析によるN量(%)およびNaOH滴定法によるカルボキシル基量C(mol/g)とから次式により計算した。

$$\text{CB 化度 (mol\%)} = \frac{44 \times 100 \times N}{1400 - 71 \times N - 1400 \times 72 \times C}$$

$$\text{CO 化度 (mol\%)} = \frac{1400 \times 44 \times 100 \times C}{1400 - 71 \times N - 1400 \times 72 \times C}$$

2.2 塗料の調製

塗料の調製は、まず分散剤としてのヘキサメタリン

酸ソーダを含む60~70% クレースラリーをニーダー中にて十分混和後、50~55% 濃度になるように水で稀釈する。その後所定量の10% PVA 水溶液の1/10部を加えてPVAショックを起こさせ、十分混和後、残りのPVA 水溶液を加えて攪拌する。これにあらかじめ低分子量のポリアクリル酸ソーダで分散したサチンホワイトおよびラテックスをこの順に添加し、所定の濃度に稀釈して調製した。これらの基本組成は第1表に示した。

Table 1 Standard coating formulations

Ingredients	Parts by weight
Clay (Shôkôsan Kôgyôsho)	90
Sodium hexametaphosphate	0.36
Satin white (Shiraishi Industry Co.)	10
Sodium Polyacrylate (Tôa Gôsei Co., Aron20LL)	1
Latex (Dow Chemical Co., Dow 620)	8
PVA (Kurare Co., PVA 117)	5

Fig. 1 Flow properties of COBP coating colors, high shear rates. (1)
Measurement; High pressure capillary viscometer, 42% solids at 25°C

2.3 流動特性の測定

高剪断下での流動性の測定は、前報¹⁾と同様に細管押出し粘度計および IGT 印刷試験器を用いて行ない、それぞれ流動曲線および塗料の伸び (cm) を求めた。またブルックフィールド粘度は BM 型粘度計 (東京計器 K.K. 製) を用い、60 rpm, 25°C で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 高剪断下での流動性によらず CB 基および CO 基の影響

リン酸エステル化PVAやカルボキシメチル化PVAの場合と同様¹⁾, COBP を含む塗料の高剪断下での流動性が改良されるか否かを検討するため、まず種々のCB基とCO基を持つCOBP塗料の細管押出し粘度計による流動特性を測定した。結果を第1図, 第2図に示す。

これらの図から COBP を用いた塗料の流動曲線の

Fig. 2 Flow properties of COBP coating colors, high shear rates. (2)
Measurement; High pressure capillary viscometer, 42% solids at 25°C

立ち上りの傾向が、PVA 塗料のそれとくらべて著しく大きくなることわかる。そしてその傾向は CB 基量に関係なく、CO 基量の増加とともに大きくなる(第1図、第2図)。しかしながら CO 基量が 3 mol %以上増加しても、それ以上の効果は比較的少ない(第2図)。

Fig. 3 Effect of degree of carboxyethylation on apparent viscosity of coating colors, high shear rates.
42% solids at 25°C

一方第2図の流動曲線をもとにして計算した見掛け粘度の挙動と CO 基量との関係を求めたのが第3図である。

この図より、PVA 塗料ではこのような剪断速度下ではもはや急激な粘度上昇をきたし、ひいては固形状凝集物の発生、レオロジカルストリークの発生をきたすものと考えられるが、COBP 塗料では CO 基量の増加とともに良好な流動性を示すようになることがわかる。しかして COBP をコーティングバインダーとして用いた場合、PVA を用いた場合とくらべて塗工面のパターンの発生が減少していくことが考えられる。そこで塗工性と関連性が認められている IGT 印刷試験器による流動性測定法³⁾によって、COBP 塗料の流動性(塗料の伸び)におよぼす CO 基の影響を検討

Fig. 4 Effect of degree of carboxyethylation on covering capacity of coating colors, IGT flowtest.
42% solids at 25°C

Fig. 5 Effect of degree of carboxyethylation on covering capacity of coating colors, IGT flowtest
42% solids at 25°C

したのが第4図および第5図である。

第4図は CB 基が 3.4mol% と一定量含有したときの IGT 伸びにおよぼす CO 基の影響, 第5図は CB 基量に関係なく塗料の伸びと CO 基量との関係を求めたものである。この場合も押出し粘度計による流動性測定結果とよく一致し, CO 基量が増加するとともに塗料の伸びが増大し, CO 基量が 3 mol% 近くでほぼ一定の流動特性を示すようになる。すなわち COBP をコーティングバインダーとして用いた場合, CO 基量を 3 mol% 以上含有させることによって, 塗工面のパターンの最も少ないコート紙の得られることが期待される。

CO 基量が 3 mol% 以上含有する COBP を用いたクレー-サチンホワイト系塗料の高剪断下での流動性が, PVA を用いた塗料のそれよりも改良されることがわかった。そこで 3.7mol% CO 基含有の COBP を用いて, 他の顔料を用いた場合でも同様な結果が得られるかを検討した。結果を第6図~第8図に示す。

これらの図より, COBP を用いた塗料の方が PVA 塗料より, 顔料種に関係なく良好な流動性を示すことがわかる。

Fig. 6 Flow properties of kaolin-calcium carbonate coating colors with COBP, high shear rates.

Measurement; High pressure capillary viscometer

Ingredients; Kaolin 50 parts
Calcium carbonate 50 parts
PVA or COBP 5 parts
Latex 6 parts
42% solids at 25°C

Fig. 7 Flow properties of kaolin coating colors with COBP, high shear rates.

Measurement; High pressure capillary viscometer

Ingredients; Kaolin 100 parts
PVA or COBP 5 parts
Latex 11 parts
42% solids at 25°C

これらの実験結果から, COBP を用いた塗料の高剪断下での流動性が, リン酸エステル化 PVA やカルボキシメチル化 PVA を用いた時と同様に改良されることがわかった。このように COBP 塗料の高剪断下での流動性が良好であるのは, 前報¹⁾の場合と同様, CO 基のため COBP のゼーター電位が増大し, さらに COBP 吸着顔料のゼーター電位が増大したためと考えられる。

3.2 ブルックフィールド粘度におよぼす CB 基および CO 基の影響

以上のように, 塗工性の面から高剪断下での流動性流におよぼす CO 基および CB 基の影響を検討したが, 作業性の面から比較的低い剪断下での流動性も重要である。そこで COBP を用いた塗料のブルックフィールド粘度におよぼす CB 基および CO 基の影響を検討するため, まず CB 基量が一定の 3.4mol% 含有した COBP を用い, ブルックフィールド粘度と CO 基量との関係を求めた。結果を第9図に示す。

この図から, CO 基量の増加とともに粘度の上昇することがわかる。この場合, 未変性 PVA の粘度を CO 基量 0 のところに示してあるが, 曲線の CO 基量 1 mol% 附近のところから 0 まで破線で延長したとこ

Fig. 8 Flow properties of kaolin-clay coating colors with COBP, high shear rates.

Measurement; High pressure capillary viscometer

Ingredients; Kaolin 50parts
Clay 50parts
PVA or COBP 5 parts
Latex 11parts
42% solids at 25°C

Fig. 9 Brookfield viscosity of COBP*1) coating colors. 42% solids at 25°C
*1) Degree of carbamoylethylation; 3.4 mol%

ろが、3.4mol%のCB基によってもたらされた粘度低下と考えられる。このようにCO基はブルックフィールド粘度を上昇し、CB基はそれを低下させることがわかったので、さらに詳細にCB基およびCO基の影響を検討するため、全置換基量(CO+CB)3mol%以上含有のCOBP塗料の未変性PVA塗料に対する比粘度と、CB/COとの関係を求めたのが第10図である。

この図よりCO基量に対するCB基量の割合が大きいほど、低剪断下での粘度低下が大きいのがわかる。一方CO基は粘度を増大するから、CO/CBのモル比1.5~2.0のところで未変性PVAを用いた粘度と同じになる。

Fig. 10 Effect of degree of carboxyethylation and carbamoylethylation on viscosity of coating colors. 42% solids at 25°C

* Brookfield viscosity of COBP coating colors/Brookfield viscosity of PVA coating colors

Table 2 Properties and printadaptabilities*¹⁾ of COBP coated papers

Ingredients	Parts by weight							
Kaolin	50		50		85		70	
Clay			40					
Calcium carbonate	50				10			
Titan oxide								
Aluminum hydroxide							10	
Satin white			10		5		20	
PVA or COBP	5		5		5		3	
Latex	6		11		14		12	
Properties and printadaptabilities of coated papers* ²⁾	PVA	COBP	PVA	COBP	PVA	COBP	PVA* ³⁾	COBP* ³⁾
Carendered gloss (%)	48.2	47.1	65.2	66.1	71.3	69.9	60.4	62.5
Whiteness (75°C) (%)	—	—	—	—	—	—	85.2	84.8
Opacity (Hunter) (%)	—	—	—	—	—	—	91.6	91.7
Ink receptibility	—	better than PVA	—	better than PVA	—	better than PVA	—	same as PVA
Printing gloss	—	same as PVA	—	same as PVA	—	same as PVA	—	"
Trapping	—	better than PVA	—	better than PVA	—	"	—	"
Ink set	—	same as PVA	—	same as PVA	—	"	—	"
RI pick resistance	—	"	—	"	—	"	—	"
IGT pick resistance (cm/sec)	198	197	273	265	221	202	212	221
RI wet pick resistance	—	less than PVA	—	less than PVA	—	less than PVA	—	same as PVA
Wet rub resistance	—	"	—	same as PVA	—	same as PVA	—	—

*¹⁾ RI printability tester (Akira Seisakusho)*²⁾ Coating weights; 25 g/m²*³⁾ Coating weights; 10 g/m²

CO 基が粘度を上昇せしめ、CB 基がこれを低下せめる原因の詳細については不明であるが、このような条件下で CO 基の解離度の差によって生じた COBP の拡散状態が異なるためか、CO 基がクレール中の多価金属塩により架橋結合を生じ粘度を上昇せしめるのを、CB 基が立体的にこれらの架橋結合を阻害するために COBP 塗料の粘度を低下せしめるものと考えられる。

3.3 コーテッド紙の性質

3.1 に記述したように、COBP を用いた塗料の高剪断下での流動性が改良され、PVA 塗料の塗抹適性が改良されると考えられるので、これらを塗抹したコーテッド紙の性質が PVA を用いた場合とどの程度変わるかを検討するため、CO 化度 3.7mol%, CB 化度 0.5mol% 含有の COBP を用い、種々の顔料系で得られたコーテッド紙の性質および印刷適性を検討した。結果を第 2 表に示す。

COBP を用いたコーテッド紙のインキ受理性およびトラッピング適性は未変性 PVA を用いたそれとくらべて著しく改良されるが、耐水性は若干低下すること

が認められた。その他の性質は PVA を用いた場合と殆んど変らなかった。

4. 総 括

COBP を用いたコーテッド紙用塗料の流動性を検討し、以下の知見を得た。

1) COBP を用いた塗料の高剪断下での流動性が改良され、その傾向は CO 基量が 3 mol% まで増大し、それ以上置換基が増大しても変らない。一方 CB 基は高剪断下での流動性に無関係である。

2) COBP を用いた塗料のブルックフィールド粘度は、CO 基量の増加とともに上昇するが、CB 基量の増加とともに低下する。CB/CO が 1.5~2 の時、未変性 PVA を用いたブルックフィールド粘度とほぼ同じになる。

3) COBP を用いたコーテッド紙のインキ受理性、トラッピング適性は向上するが、耐水性は若干低下する。その他の性質は PVA を用いた場合と変らない。

本研究を行なうに当って御懇切な御指導を賜った藤

井浩所長, 秋山豊実所長代理に篤く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 近藤充, 堂谷哲, 上岡帝司, 紙パ技協誌 25 315, (1971)
- 2) 伊東平八郎, 工化, 63, 338 (1960)
- 3) R. H. Beeman, B. A. Bearwood, Tappi, 46, 135 (1963) (原稿受付 昭 46. 5. 14)

新 製 品 紹 介

“P/H セル” について

当社では, この程, 画期的な “P/H セル” を開発, 9月より発売を開始いたしました。

P/H計測は, 単に公害問題のみならず, 製品の品質向上, 均一性の維持等製造過程における終点制御の重要な測定変数として, 最近とみにその重要性が認識されて来ました。

しかし従来のP/H計はガラス電極に基因する高インピーダンス増幅器の必要性, 専用ケーブルの使用, 防爆問題あるいは電極の洗浄, 交換などでプロセス用としては使用しにくい面がありました。

Fig. 1

このたびの当社の “P/H セル” はこれらの問題を一挙に解決した画期的な P/H 伝送器です (Fig. 1)。

その大きな特長は,

- (1) 検出器と変換器の一体化です。

これにより従来の専用ケーブルは不要となり, 世界で初めて 2 心シールド綿の直流 2 線式伝送が可能になりました。

まさに “P/H セル” と呼ぶにふさわしい P/H 伝

Fig. 2

送器です。

- (2) 本質安全防爆構造です。

同時に開発した安全保持器 (Fig. 2) との組合せにより, 本質安全防爆構造になっていますので, 石油, 石油化学などの危険場所でも安心して使用できます。(i3nG5 許可番号 2410)

- (3) 超音波洗浄器をつけることができます。

油脂・結晶・塩類・パルプ・繊維その他スラリーを含んだ溶液の P/H 測定には超音波洗浄の採用が大きな威力を発揮します。しかも新しい電歪素子の採用で超音波の連続洗浄が可能となりましたので, その威力は極めて強力です。

なお超音波発振器は耐圧防爆構造 (d2G4) なので, 安全な測定が確保できます。

- (4) リードレス電極を採用していますので, 電極交換はきわめて短期間にできます。
- (5) ボディは化学的雰囲気強いポリプロピレンのインジェクションモールドを採用しましたので, 小形軽量化が実現できました。

- (6) 価格は

一般用 P/H セル	概算 25 万円
防爆形	” ” 29 万円 (本質安全防爆構造)
超音波洗浄付き	” ” 10 万円加算 (オプション)

- (7) 納期は当初 3 カ月, 本年末より 1.5 カ月

株式会社 横河電機製作所

東京都武蔵野市中町 2-9-32 〒 180

(0422) 51-8111 (大代)