UV 塗工紙のリサイクル性について —リサイクル性付与へのアプローチ—

日本化薬株式会社化学品研究所 進 藤 成 人

RECYCLIC PROPERTY OF UV COATING PAPER —Approach to develop UV curable resins for recycle—

Seijin Shindoh
CHEMICALS RESEARCH LABORATORIES, NIPPON
KAYAKU CO., LTD.

Recently UV curable resins are being used in a wide range of industrial fields. In pulps and papers industry field, progress has been forthcoming in surface coating of paper for carton or jacket. We thought recyclic property of UV curable resins is very important to develop the recyclable surface coating paper using these resins. This report describes the approach to develop the UV curable resins for recycl surface coating paper using these resins.

1. はじめに

近年、放射線硬化型樹脂のコーティング材料の中で、特に UV 硬化型樹脂の応用分野が拡大している。紙、パルプ分野について見ても紙器類や一部の書籍カバー等にその需要が年々伸びてきている。

また、最近の世界的な地球環境保護の高まりの中にあって、UV コーティング材料の紙加工分野への展開を考える時、コーティング材料のリサイクル性を考慮に入れなければならない状況にある。

樹脂組成物を構成するモノマー、オリゴマー或いは光重合開始剤等の研究開発が進み、一部ではリサイクル対応型の UV 硬化型樹脂が実用化されつつある。

2. UV 硬化型樹脂

2.1 UV 硬化システム

UV コーティング材料は以下のような材料によって

構成されている。

- ①アクリレートモノマー（反応性希釈剤）
- ②アクリレートオリゴマー（物性の付与）
- ③光重合開始剤（ラジカル反応開始剤）
- ④各種添加剤（滑り角等の性能付与）

これらの材料を目的にあった組成物に仕上げ、図1のような放射線の中の200～300 nmの範囲の紫外線を照射することにより、瞬時に高分子膜を作ることの出来るシステムである。

照射器には図2のような種類があり、加工する材料によって使い分けている。紙加工品の表面の光沢、耐摩性、滑り性等を向上させることにより、製品の付加価値を高めることができる UV 硬化システムの特長を纏めると以下の如くである。

2.2 メリット

- (1) 速乾性
- (2) 高品質

図 1 UV 硬化システム

図 2 UV 照射器の違い

- (3) 省スペース
- (4) エネルギーコストが安い
- (5) 低温硬化（適用材質の範囲が広い）
- (6) 既存製造ラインに組み込み易い
- (7) システムが単純

2.3 デメリット

- (1) 高コスト
- (2) 密着性
- (3) 皮膚刺激性
- (4) 技術的制約（膜厚、酸素禁止作用）

3. UV 硬化型樹脂の市場

UV 硬化型樹脂の日本の市場は、コーティング材、インキ、接着剤、レジスト等の分野で約 17,000 t/年（図 3）。米国ではここ 10 年間に 5 倍の伸長率を示している（図 4）。

紙加工分野（紙とフィルム、又はアルミ箔とのラミネート、紙のベースコート、トップコート、剥離紙等の高光沢紙分野での市場規模では、数量で 450 t/年、金額では約 9 億円の市場を形成している。

図3 UV硬化樹脂の生産量の推移 (日本)

図4 アメリカでのラジエーションキュア市場成長率

4. UV硬化型樹脂のリサイクル対応

4.1 対応方法の分類

UV硬化型樹脂によりコーティングされた紙加工品のパルプの再生を行う場合、UV樹脂に要求される性能は、再生時においてパルプ繊維と容易に分離し且つ樹脂自体が簡単に分解して繊維の再生に何ら障害を与えない性質が必要である。

その方法としては以下の3種に分類することができる。

4.2 希アルカリ水溶液分解型

実際の紙、パルプの再生処理工程にもっともマッチした方法として希アルカリ水溶液による分解を挙げる

ことができる。希アルカリ水溶液により容易に分解される材料の開発が進んで来ている。大別するとエポキシ樹脂と共重合系ポリマーに分類できる。

(1) エポキシ樹脂系

① ノボラック型エポキシ樹脂

例	樹脂の種類	特徴
1	ノボラック型エポキシアクリレートの二塩基付加物	現在多量に使用されている
2	エポキシアクリレートの二塩基酸付加物と2-イソシアネートエチルメタクリレートの反応物	官能基を増やし、感度UP
3	エポキシアクリレートの二塩基酸無水物とアルキルケテンダイマーの反応物	水酸基を少なくし、密着性UP
4	エポキシアクリレートの二塩基酸無水物とTDI-アルキルアルコールの反応物	ファイラーとの濡れ性改良
5	エポキシ樹脂とアクリル酸とジメチロールプロピオン酸の反応物の二塩基酸付加物	低酸価で安定性向上
6	エポキシ樹脂とアクリル酸とカルボン酸含有ブタジエン、アクリルニトリル共重合物の反応物の二塩基酸付加物	フレキシブル、屈曲性改良
7	エポキシ樹脂とアクリル酸とアルキルフェノールの反応物の二塩基酸付加物	分解性良好
8	エポキシ樹脂のアクリル酸と鎖延長剤(例、ビスフェノールA、ジカルボン酸、ジイソシアネート)の反応物の二塩基酸付加物	高分子化により、耐ブロッキング向上

② ノボラック型以外のエポキシ樹脂

9	トリスフェノール系エポキシアクリレートの二塩基酸付加物	
10	フルオレンビスフェノール系エポキシアクリレートの二塩基酸付加物	

11	ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基のグリシジルエーテル化合物のエポシアクリレート二塩基酸付加物	フレキシブル, 屈曲性, 耐折性
12	ビスフェノール F 型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基のグリシジルエーテル化合物のエポシアクリレート二塩基酸付加物	フレキシブル, 屈曲性, 耐折性

(2) 共重合ポリマー系

共重合ポリマー系は分子中にアルカリ溶解基（例；カルボン酸，フェノール性水酸基）とアクリレート基を含有する系で構造別に分類すると以下のような種類が例示される。

4.3 水溶性分解型

環境保護，作業の安全性から溶剤やアルカリ，酸を使用しない水で分解が可能な材料の開発も行われている。

エポシアクリレートの分子中にオニウム塩基を導入し水溶性にしており，このオニウム塩基は加熱（140 度×30 分）することにより分解が起こる。

4.4 希酸水溶液分解型

最も現実的と思われる希アルカリ水溶液分解型の反応性オリゴマーは，分子中に COOH 基を有しており硬化膜の耐アルカリ性の点で不十分な側面がある。耐アルカリ性の改良タイプで希酸水溶液で（例；1% リンゴ酸）分解する材料も開発されている。

4.5 水溶性光重合開始剤

水溶化の方法は，オリゴマー類の方法と基本的に同様な方法で検討されている。①の構造中に四級アンモニウム塩を導入することにより水溶性化したもの。

4.5.1 ベンゾフェノン系

4.5.2 チオキサントン系

4.6 従来型とリサイクル対応型の組成比較

従来の UV 硬化型樹脂は紙の再生処理にあって，禁忌品の扱いを受けている。これは架橋した高分子膜

が離解時に分解されずに繊維中に残存することによる。地球釜，パルパー方式では何れもアルカリを用いる工程があり，水溶性モノマー，分解性オリゴマー，分解促進性ポリマー，水溶性光重合開始剤の組み合わせによりリサイクル性を有したコーティング剤が可能となる。

5. あとがき

どのような商品と言えども，資源の有効活用を前提にした製品開発が必須な環境になって久しい。ここに

紹介した材料はこうした流れの中で開発が進められている材料である。

環境に対応したリサイクル性を有する UV 硬化型樹脂で，実用化の段階に入りつつも技術的にクリアしなければ成らない点も幾つか挙げられる。使用可能なオリゴマー等の種類が少なく，用途展開に巾が持てない。又化審法上の新規物質が多い，等が挙げられる。

環境保護の観点から，今後の開発は加速度的に進展するものと考えられる。