

## PAE系クレープ用接着剤の特徴とコーティング皮膜物性

Characteristics of PAE-Based Creping Adhesives and Their Effects on Yankee Dryer Coatings

星光PMC株式会社  
製紙用薬品事業部 鈴木 幸恵  
鈴木 洋

### 1. はじめに

トイレットロール、ティッシュ、ペーパータオルを始めとした家庭紙（衛生用紙）には、一般的な印刷用紙や板紙とは異なり、「クレープ」と呼ばれる細かい皺が紙に付与されている（図1）。付与されたクレープが細かく均一な程、柔軟性や嵩高さを高めることができ、肌触りの優れた紙となる。

クレープを形成する一連の工程は、「クレーピング工程」といい、日本国内ではドライクレープの方法が用いられている。ドライクレープのクレーピング工程は下記3段階から構成される。

- ①高速で抄き出された低坪量の湿紙を回転するヤンキードライヤー表面に接着・乾燥させる。
- ②接着した紙をドクターブレードでマシン走行方向に圧縮する。この際、クレープが形成される。
- ③圧縮した紙をドライヤーから剥がす。

クレーピング工程の操業性は、抄紙条件、例えば原料種やその配合、薬品処方などの大小様々な要因によって変動し、得られるクレープも変化する。そのため、クレーピング工程の操業を安定化し良質なクレープを得る目的でクレープ用接着剤とクレープ用離

型剤を組み合わせ使用してヤンキードライヤー表面への紙の接着性と剥離性のバランスを調整する。クレープ用接着剤としてはポリアミド・エピクロロヒドリン樹脂（以降「PAE」と略記）を主成分としたものが一般的であり、当社前身であるディック・ハーキュレス社が1974年に日本で初めて展開し、現在に至るまで改良・高性能化が進められてきた<sup>1)</sup>。本稿ではPAE系クレープ用接着剤の特徴とヤンキードライヤー表面に形成されるコーティング皮膜に与える効果について紹介する。

### 2. クレープ用接着剤の機能

クレープ剤には主にクレープ用接着剤（コーティング剤）とクレープ用離型剤（剥離剤）の2種類の薬品がある。これらの薬品はヤンキードライヤーにスプレー塗布され、ドライヤー上でコーティング皮膜を形成するが、コーティング皮膜の主成分はクレープ用接着剤である。コーティング皮膜はドライヤー表面上ではクレープ用接着剤が硬化した保護層、湿紙と接触するコーティング皮膜表面近傍では接着剤と離型剤成分が混合した柔らかい接着層から形成されていると考えられている（図2）。保護層はドクターブレードからヤンキードライヤーを保護する機能があり、接着層は湿紙をドライヤーに接着させる機能を持っている<sup>2)</sup>。

コーティング皮膜が保護層と接着層を形成し十分な機能を発揮するには、コーティング皮膜の主成分であるクレープ用接着剤の性能が非常に重要である。クレープ用接着剤の性能としては、高い「湿紙接着性」だけでなく、高い「皮膜耐水性」と適度な「皮膜硬度」を併せもつコーティング皮膜の形成が求められる。皮

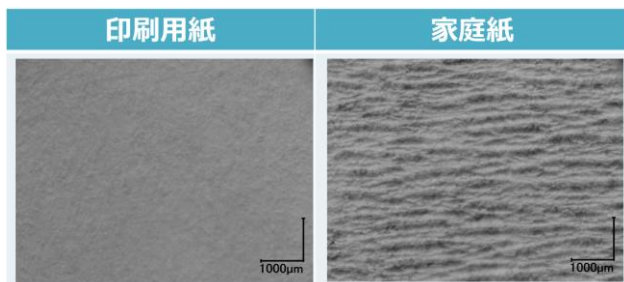


図1. 紙表面の電子顕微鏡写真

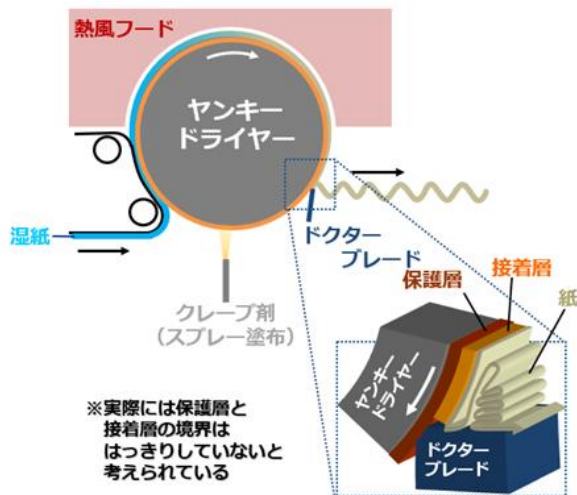


図 2. クレーピング工程のイメージ図

膜耐水性が低いと湿紙水分によりコーティング皮膜が溶解してしまう。また、皮膜硬度が過度に低いとドクターブレードにコーティング皮膜がかき取られて保護層や接着層の機能が損なわれる。逆に皮膜硬度が過度に高いとヤンキードライヤーに皮膜が堆積し様々なトラブルを引き起こす。

### 3. PAE 系クレープ用接着剤

#### 3-1. PAE の特徴

PAE の構造を図 3 に示す。PAE はポリアミド樹脂中のアミノ基とエピクロロヒドリンとの反応によって得られる。エピクロロヒドリン量や反応条件を変えることで、架橋部位、反応性部位の量や分子量を任意に制御できるため、様々な抄紙環境に適したクレープ用接着剤を設計することが可能である。

PAE 系クレープ用接着剤は、反応性部位であるアゼチジニウム(AZR)基の有無で反応タイプ、非反応

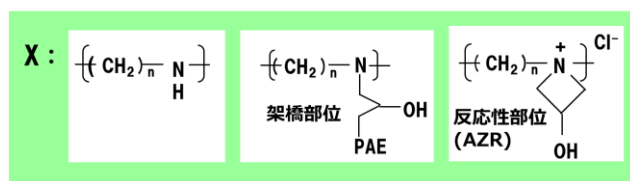
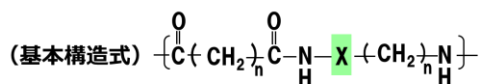


図 3. PAE の基本構造

タイプに大別される。

非反応タイプは AZR 基を含有しない PAE 系クレープ用接着剤である。ドライヤー上で PAE の分子量はほとんど変化しないと考えられ、皮膜硬度の低い湿紙接着性に優れたコーティング皮膜を形成する。

対して、AZR 基を有する PAE 系クレープ用接着剤は「反応タイプ」と呼ばれ、ドライヤー上で架橋反応による高分子量化が進行する。非反応タイプのクレープ用接着剤と比較して、反応タイプは皮膜硬度が高く、皮膜耐水性に優れる。

#### 3-2. クレープ用接着剤の選び方

湿潤紙力剤や風合向上剤(柔軟剤)などの併用薬品やマシン抄速に応じて、反応タイプと非反応タイプのいずれのクレープ用接着剤を選択するかを決定することが多い。例えば、ティッシュやタオルペーパーのように、抄造時に湿潤紙力剤をパルプスラリーに添加する場合、湿潤紙力剤によってヤンキードライヤー上に形成されるコーティング皮膜が過度に硬くなるケースがある。そのため、皮膜硬度が比較的低い非反応タイプのクレープ用接着剤の適用が好ましい。

一方、紙に柔らかさや滑らかさを付与するために風合向上剤をパルプスラリーに添加する場合、風合向上剤によって湿紙接着性が低下するとともにヤンキードライヤー表面のコーティング皮膜は柔らかくなる。特に、皮膜硬度が過度に低下すると、コーティング皮膜がドクターブレードでかき取られるケースがあり、このような場合は比較的硬い皮膜を形成する反応タイプのクレープ用接着剤の適用が好ましい。

また、クレセントフォーマーのような高速マシンでは湿紙に含まれる水分が多いため、コーティング皮膜が湿紙中の水分によって溶解するリスクが高まる。このような環境下では、皮膜耐水性に優れた反応タイプの接着剤が好ましい。

近年、増産やコストダウンを目的としてマシンの高速化や高速マシンの新增設が進んでいる。また、紙製品の高品質化を図るため、風合向上剤の使用や増量処方も各家庭紙メーカーにて検討されている。マ

シンの高速化や風合向上剤の使用はいずれもコーティング皮膜形成を阻害する要因となるため、クレープ用接着剤にはより優れた湿紙接着性および皮膜耐水性が求められている。

### 3-3. PAE系クレープ用接着剤の基本設計と物性

PAEの分子量やAZR導入比率を高めたクレープ用接着剤のコーティング皮膜は優れた湿紙接着性や皮膜耐水性を示すが、コーティング皮膜の硬度が上昇する課題がある。硬度の高いコーティング皮膜はヤンキードライヤー端部に堆積し、皮膜とドクターブレード間の負荷を増大させる。ドクターブレードの大きな負荷は、ドクターブレードの摩耗を速め、紙中ピンホールの増加や断紙を引き起こすため好ましくない。

コーティング皮膜の硬度が上昇する因子の一つにPAE樹脂間の水素結合の強さが挙げられる。そこでPAE樹脂間の水素結合を緩和する検討を行った。その結果、PAEの分子量やAZR量を高めてもコーティング皮膜の硬度を低く抑えることが可能な新規クレープ用接着剤A及びBの開発に成功した。

表1に新たに開発したクレープ用接着剤A、Bと従来品a1、a2、b1、b2の性状及び特徴を示す。接着剤A、従来品a1、従来品a2は非反応タイプであるので反応性部位がなく、AZR基量はゼロ(0)である。一方、接着剤B、従来品b1、従来品b2は反応タイプであるので表1記載のAZR基量を有している。なお、AZR基量と分子量については従来品b1を基準に相対値で表記している。

表1. PAE系クレープ用接着剤の性状

	a1	a2	A	b1	b2	B
タイプ	非反応	非反応	非反応	反応	反応	反応
外観	黄色液体	黄色液体	黄色液体	黄色液体	黄色液体	黄色液体
不揮発分 (%)	30	10	10	30	15	15
B型粘度 (mPa・s、25℃)	200	50	50	200	40	40
pH	4	9	9	4	3	3
AZR基量 (相対値 対固形)	0.0	0.0	0.0	1.0	1.3	1.3
製品中PAEの分子量 (相対値)	1.0	7.4	7.4	1.0	2.0	2.0
水素結合緩和処置	無	無	有	無	無	有

### 3-4. 評価方法

湿紙接着性:

タッキングテスターのプローブ(110℃)に接着剤を塗布した後、塗布面を湿紙に押し当て引き離す際の抗力を測定した(図4)。抗力の数値が高い程、湿紙接着性に優れる。

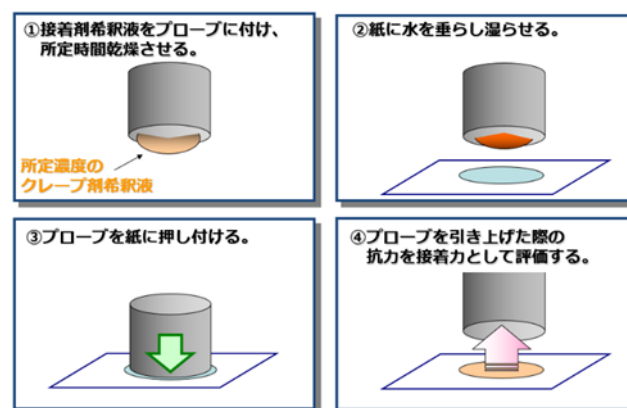


図4. 湿紙接着性の評価方法

皮膜耐水性:

シャーレ上に調製したクレープ用接着剤のコーティング皮膜を水に一定時間浸漬し、浸漬前後の重量変化から未溶解のコーティング皮膜の残存率を評価した。数値が大きい程、耐水性に優れる。

皮膜硬度:

鉛筆硬度試験にて実施。シャーレ上に調製したクレープ用接着剤のコーティング皮膜を鉛筆で引掻き、皮膜に傷ができる鉛筆の最小硬度を相対値化した。数値が高い程、皮膜硬度が高い。

### 3-5. 評価結果

図5、図6、図7に各サンプルの湿紙接着性、皮膜耐水性、皮膜硬度を示す。非反応タイプ従来品 a1 と反応タイプの従来品 b1 を比較すると、a1 は湿紙接着性に優れ、b1 は皮膜耐水性に優れることがわかる。また、a1 を高分子量化した a2 では湿紙接着性が、b1 を高分子量化した b2 では皮膜耐水性がさらに高まっており、高分子量化により性能向上が図られていることがわかる。しかしながら、高分子量化に伴い、皮膜硬度も上昇し、反応タイプである b2 において顕

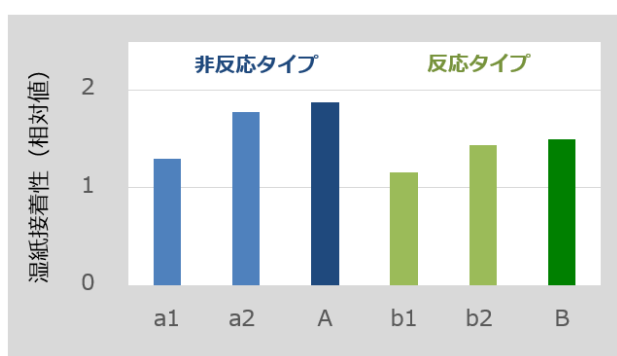


図5. 湿紙接着性

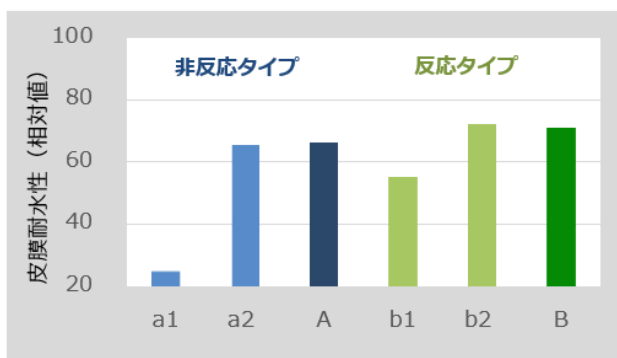


図6. 皮膜耐水性

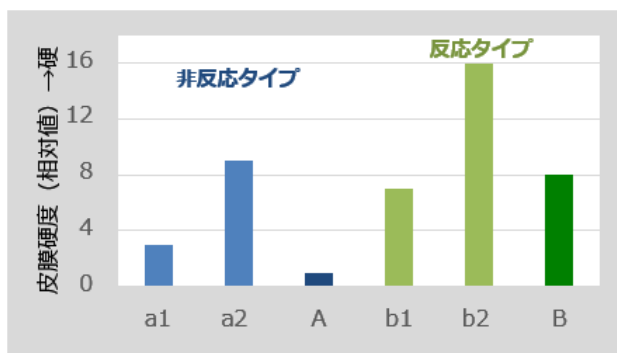


図7. 皮膜硬度

著である。前述のように、皮膜硬度の過度な上昇は、ヤンキードライヤー端部での皮膜の堆積によるトラブルを招く。一方、新規接着剤 A、B は PAE 樹脂間の水素結合を緩和したことにより、皮膜硬度を高めることなく湿紙接着性、皮膜耐水性を維持できる結果であった。

### 3-6. 非反応タイプ/反応タイプ接着剤併用処方

クレープ用接着剤のさらなる高性能化を目指して、非反応タイプ/反応タイプ接着剤の併用を検討した結果、接着剤単独処方では達し得ない優れた効果を発揮することが分かった。この処方を適用することで、クレーピング工程の操業安定化に繋がるとともに、良質なクレープが得られる。

図8、図9、図10に非反応タイプ接着剤 A と反応タイプ接着剤 B の単独処方及び併用処方における湿紙接着性、皮膜耐水性、皮膜硬度を示す。

グラフが示す通り、非反応タイプ/反応タイプの併用処方は各単独処方と比較して、皮膜硬度を B 単独処

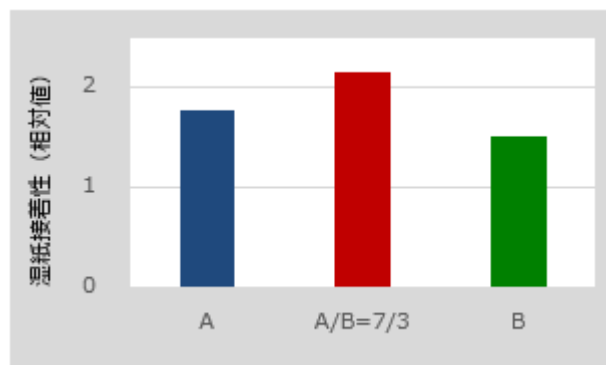


図8. 接着剤併用処方の湿紙接着性

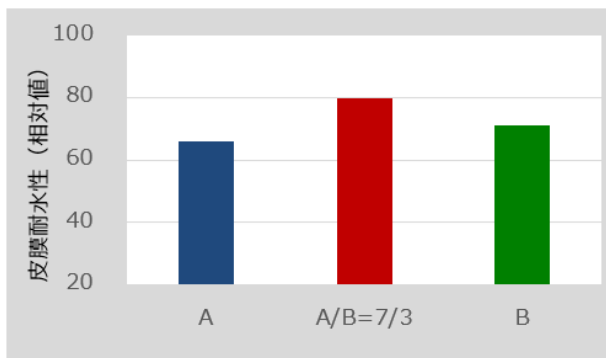


図9. 接着剤併用処方の皮膜耐水性



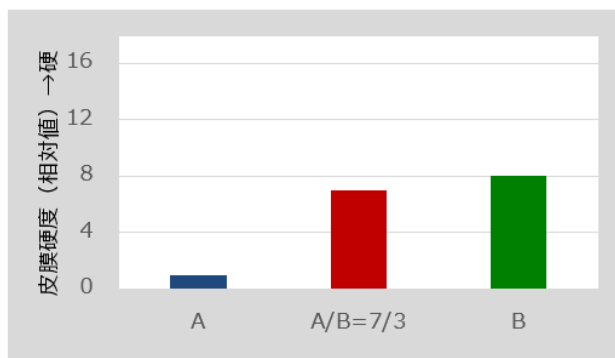


図 10. 接着剤併用処方での皮膜硬度

方並みに抑えつつ、優れた湿紙接着性と皮膜耐水性を発現した。

上記の結果が得られた理由は、恐らく非反応タイプ接着剤 A と反応タイプ接着剤 B が混合、加熱乾燥されることにより、架橋・高分子量化が進行したことによるものと推測している。

非反応タイプ/反応タイプ併用処方は、非反応タイプ/反応タイプの比率の変更により、コーティング皮膜の湿紙接着性、皮膜耐水性、皮膜硬度を自在にコントロールすることが可能である。そのため、タオルペーパーやティッシュ、トイレット銘柄を始め、湿潤紙力剤や風合向上剤等の薬品処方が異なる多銘柄を抄造するマシンへの適用が有効と考えられる。実機においても操業トラブル減少やドクターブレード摩耗軽減、高速化の達成や肌触り向上効果が認められ、既に複数のマシンで採用されている。

#### 4. 終わりに

クレープ用接着剤はコーティング皮膜の特性を決定づけ、クレープ品質やクレーピング工程の操作性に影響を与える重要な薬品である。PAE系クレープ用接着剤は、PAEの化学構造や分子量を調節することでコーティング皮膜の湿紙接着性、皮膜耐水性、皮膜硬度を制御することが可能であり、新規接着剤 A、B は皮膜硬度を低く抑えつつ優れた湿紙接着性および皮膜耐水性を達成している。さらに、反応タイプ/非反応タイプの接着剤併用処方が接着剤単独処方と比較して優れた湿紙接着性と皮膜耐水性を示すことを併せて紹介した。

今後も、顧客の様々な要望に応えるべく、マシン状況や原料事情、抄紙環境に応じたクレープ剤の技術開発に取り組み、家庭紙業界の発展に貢献していく所存である。

#### <参考文献>

- 1) 鈴木幸恵、吉谷孝治、紙パ技協誌、第 74 巻(第 5 号)、32-35 頁
- 2) 吉谷孝治 紙パルプ技術タイムス、2010 年 7 月号、29-33 頁

#### 研究者プロフィール



星光 PMC 株式会社  
製紙用薬品事業部  
技術統括部  
千葉研究所  
鈴木 幸恵  
(Yukie Suzuki)



星光 PMC 株式会社  
製紙用薬品事業部  
技術統括部  
千葉研究所  
課長 鈴木 洋  
(Hiroshi Suzuki)