

新規サイズ剤 「サイズパインCA-956」について



研究開発本部 製紙薬品事業 SP グループ
久本 謙 HISAMOTO KEN

1 はじめに

廃段ボール等を原料とする古紙（段古紙）を主原料とする板紙製造では、各種内添用薬品の効果を発揮しづらい抄紙条件へと変化している。例えば、炭酸カルシウム含有古紙の増加に伴う原料品質の低下や、抄紙系のクローズド化（用水使用量の削減）による微細繊維やアニオン夾雑物の増加、抄紙水温の上昇、環境への配慮および操業性の改善を目的とした硫酸バンド（Alum）使用量の低減などが挙げられる。今後も、原料古紙に由来した炭酸カルシウムの増加やAlum使用量の減少による、抄紙pH上昇のトレンドが予想される。

サイズ剤とは紙、板紙の液体浸透性をコントロールする目的や、インクのにじみを防ぐために使用される製紙用薬品である。一般的に紙への添加方法の違いで内添用（パルプスラリーへの添加）薬品と表面塗工用（パルプスラリーをシート状にした後に塗工法やスプレー法で使用）薬品に区別される。現在、板紙用内添サイズ剤の主流であるロジン系サイズ剤は、サイズ発現にAlumを必須とする。今後予想される抄紙pH上昇の流れでは、Alumの活性が低下する傾向にあり、ロジン系サイズ剤のパフォーマンスが低下していくものと考えられる。

このような状況において、当社では幅広い抄紙pHにて適用可能な第4の汎用サイズ剤の開発を進めてきた。本報では、今回新たに開発・上市に成功した新規サイズ剤「サイズパインCA-956」（以下、SPCA-956と略す）について紹介する。

2 新規サイズ剤SPCA-956の既存サイズ剤との 特長比較および製品性状

中性抄紙に対応したサイズ剤としてロジン系以外ではAKD（アルキルケテンダイマー）、ASA（アルケニル無水コハク酸）がよく知られている。これらサイズ剤は、そのサイズ性能が優れる一方で種々の欠点を有する。AKDは乾燥直後から経時あるいは加熱でサイズ効果が著しく変化する立ち上がり現象や成紙の滑りなどの欠点がある。ASAは加水分解しやすいために使用直前に乳化する必要があり、抄紙系内での滞留時間が長いとサイズ性能が著しく低下するなどの欠点がある。また、いずれも高添加時には抄紙系での汚れが懸念され、操業性はロジン系サイズ剤に比べて大幅に劣る事から、日本国内での板紙製造の際にAKD、ASAサイズ剤が使用されるのは稀である。SPCA-956はこれらの欠点が改善されており、以下に示す特長を有する。

- ①内添サイズ剤として、高いサイズ性能を有すること。
- ②素材が化学的に安定な構造であり、製品の取り扱いが容易であること。
- ③抄紙系のpH変動に対してサイズ性能の発現が安定していること。
- ④高pH域でのサイズ性能が良好なこと。
- ⑤乾燥後のサイズ効果の立ち上がりがないこと。
- ⑥抄紙系内滞留時の経時での性能低下が少ないこと。
- ⑦石油系原料を使用しない素材であること。

ロジン系サイズ剤の持つ汎用性の高さや特長を継承しつつ、中性域以上においても優れたサイズ性能を発現する素材となっている。既存汎用サイズ剤との特長比較を **表1** に纏めている。

		ロジン	AKD	ASA	SPCA-956
サイズ効果	弱酸性	○	◎	◎	◎
	中性	△	◎	◎	○
	弱アルカリ性	×	◎	◎	○
操業時の汚れ		◎	△	×	◎
取扱い		◎	○	× ^{※1}	◎
サイズ効果の立ち上がり		◎	×	○	◎
滑り その他		◎	× ^{※2}	○	△

※1: オンサイト乳化設備が必要 (ASA原体は危険物: 第4類第4石油類、引火点212°C)
※2: マイグレーションの懸念有

表1 既存汎用サイズ剤との特長比較

SPCA-956の製品性状を **表2** に示す。従来の内添用サイズ剤と同じく、エマルジョン形態となっている。また、エマルジョンの保護コロイド部分に関してもSPCA-956専用の特殊なタイプを採用する事で、パルプ繊維への定着性が高い、抄紙系内における安定性が高いなどの特長も有する。

項目	物性(代表値)
外観	白色エマルジョン
濃度(%)	30~31
粘度(mPa・s)	10~30
pH	3.8~4.2
イオン性	アニオン

表2 SPCA-956の製品性状

3 既存サイズ剤対比での位置付け

既存サイズ剤との構造の違いや性能の位置付けを 図1 に示す。AKD、ASAはサイズ性能が高い水準に位置するのに対して、先述したサイズ効果の立ち上がり現象などの製品特有の課題や作業時の汚れ、適正pHレンジが狭いなどの理由からその汎用性は低い。また、ロジンはAKD、ASAに比べると、汎用性は高いものの、サイズ性能は比較的低い水準に位置する。SPCA-956は、これら既存サイズ剤に対して中間的な位置付けにある。

新規サイズ剤SPCA-956は、AKDやASAと同様に疎水性の高い長鎖アルキル基からなる疎水基を有し、サイズ発現機構としてロジン系サイズ剤に代表される極性基とAlumなどの多価金属イオンとの配位システムを採用している。ただし、導入している極性基はロジン系サイズ剤とは異なる特殊なものであり、少量の多価金属イオンあるいは活性の低下した金属種でも効率良く捕捉し、パルプ繊維の親水部に固着する事により高いサイズ性能を発現する。

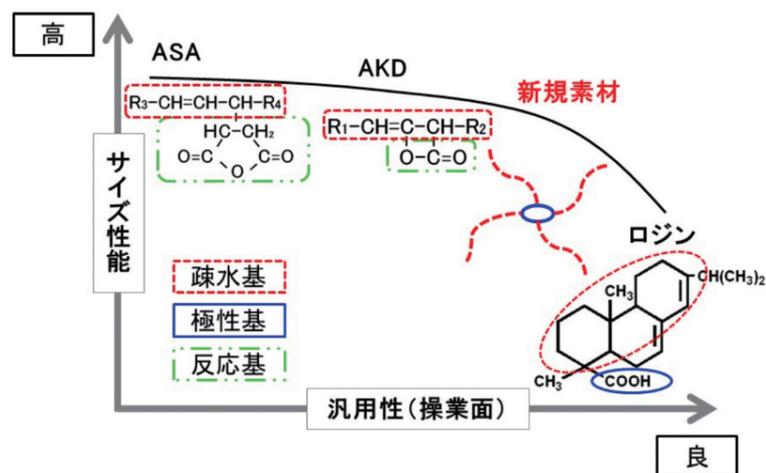


図1 新規素材の位置づけ(イメージ)

4 新規サイズ剤SPCA-956の性能評価

国内板紙メーカーにおけるライナー原紙の表層原料(CSF[※]: 344ml、Alum含有量: 3~4%、灰分: 9.9%)を使用し、紙力増強剤として当社製両性ポリアクリルアミド(当社両性PAM)を添加した後に、各種サイズ剤を一定の添加率(0.15%)で添加し、弱酸性域から中性・アルカリ性域でそれぞれ手抄紙(平均坪量80g/m²)を作成した。一部の評価項目を除き、Alumは未添加としている。なお、原料パルプの希釈には水道水を用い、各抄紙pHの調整には水酸化ナトリウム水溶液を薬品添加前の原料パルプに添加した。手抄紙は、調湿室(23℃、湿度50%)にて一昼夜調湿を行った後、Cobb吸水度(JIS P 8140参照、値が低いほどサイズ性能が良好)でサイズ性能を比較評価した。以後の一連の評価でも、同じ原料パルプを使用している。

※CSF=カナダ標準ろ水度("Canadian Standard"freeness)

4-1 抄紙pHと各種サイズ剤のサイズ性能の比較

抄紙pHと各種サイズ剤のサイズ性能との関係を 図2 に示す。ロジン系サイズ剤は、抄紙pHの上昇とともにサイズ性能が徐々に低下していく事が分かる。AKDサイズ剤は抄紙pH6.5~8.0において優れたサイズ効果を示し、より高pH域でのサイズ性能の低下も軽微であった。一方で、SPCA-956は、ロジン系サイズ剤と比較した場合では、その悪化幅は小さく、幅広いpHレンジでの優位性が確認された。AKDと比較した場合では、抄紙pH6.0~7.5までは同等以上のサイズ性能を示すが、高pH域でのサイズ性能がやや劣る結果であった。

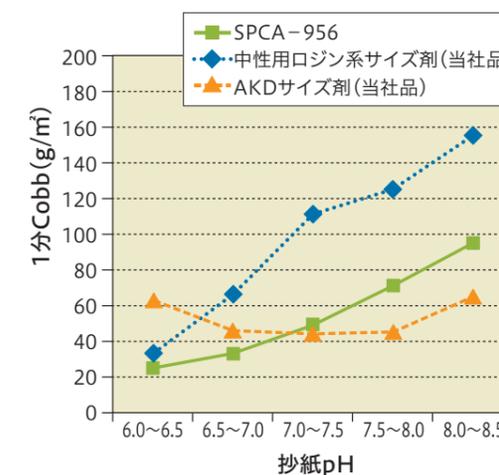


図2 抄紙pHとサイズ性能

○原料:ライナー表層原料
○薬品:サイズ剤:0.15%,紙力増強剤(当社両性PAM):0.09%,Alum:無添加
○抄紙pH:6.0~8.5

4-2 Alum添加時における特長

抄紙pH7.0~8.0においてAlum添加によるサイズ性能への影響をロジン系サイズ剤と比較評価した結果を 図3 に示す。SPCA-956は基本的にロジン系サイズ剤と同じくアニオン性のエマルジョンのため、Alumなどのカチオン性物質を介して定着する。サイズ発現に必要なとされるAlum量はロジン系サイズ剤のそれとは異なり、活性の低い原料古紙由来のAlumだけでも(Alum無添加でも)優位差として確認されるレベルにあった。さらに、SPCA-956の場合、Alum1%以上の添加でサイズ性が頭打ちしていることから、ロジン系対比でAlum少量添加でも十分なサイズ性能を発現する事が示唆された。

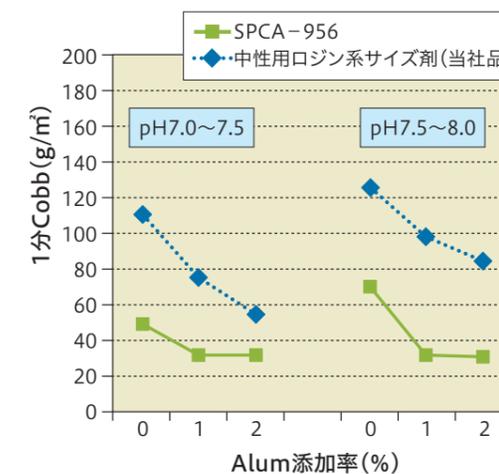


図3 Alum添加率とサイズ性能の伸び

○原料:ライナー表層原料
○薬品:サイズ剤:0.15%,紙力増強剤(当社両性PAM):0.09%,Alum:0~2.0%
○抄紙pH:7.0~8.0

4-3 サイズ効果の立ち上がり性の確認

サイズ効果の立ち上がり性を比較評価した結果を図4に示す。調湿後のサイズ性能は先述した図2と同じであり、図中の白抜きマークが各サイズ剤種の乾燥直後のサイズ性能を示している。AKDサイズ剤は乾燥直後でのサイズ性能をほとんど発現しておらず、調湿室(23℃、湿度50%)にて一昼夜調湿を行った後にサイズ性能が著しくサイズ向上する、所謂立ち上がり現象が認められた。一方で、SPCA-956は、ロジン系サイズ剤と同じく乾燥直後と調湿後でサイズ効果の立ち上がり現象は認められなかった。このことから、SPCA-956は抄造時におけるサイズ効果の管理が容易であり、また、表面塗工機が付属されている板紙抄紙マシンでSPCA-956がロジン系サイズ剤と同様に吸液コントロールを目的に使用出来る可能性を示唆する結果と考えられる。

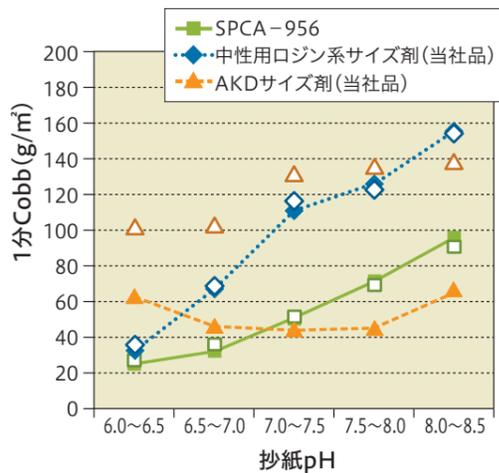


図4 サイズ効果の立ち上がり性

○原料: ライナー表層原料
 ○薬品: サイズ剤:0.15%, 紙力増強剤(当社両性PAM):0.09%, Alum:無添加
 ○抄紙pH:6.0~8.5
 白抜きマークは乾燥直後、塗りつぶしマークは調湿後のサイズ効果

4-4 サイズ性能への乾燥温度の影響

乾燥温度と各種サイズ剤のサイズ性能との関係を図5に示す。乾燥温度80℃を標準とした場合、より低温の60℃乾燥時において、ロジン系サイズ剤、AKDサイズ剤共にサイズ性能の低下が確認された。前者は乾燥時の樹脂の溶融(パルプ繊維上での溶け広がり)が不十分となることから、後者はパルプ繊維と十分な反応が進行しないことから、それぞれサイズ性能の低下に繋がったものと推測する。一方で、SPCA-956は乾燥温度によるサイズ性能への影響度は軽微であり、安定したサイズ性能を発現する事が期待される。

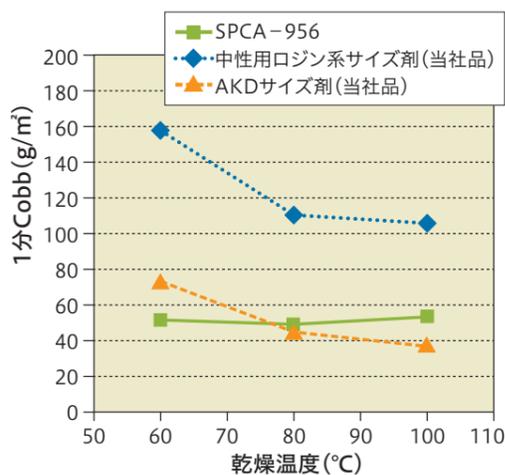


図5 乾燥温度とサイズ性能

○原料: ライナー表層原料
 ○薬品: サイズ剤:0.15%, 紙力増強剤(当社両性PAM):0.09%, Alum:無添加
 ○抄紙pH:7.0~7.5

4-5 サイズ性能への抄紙水温の影響

抄紙水温と各種サイズ剤のサイズ性能との関係を図6に示す。ロジン系サイズ剤、AKDサイズ剤共に抄紙水温の上昇によりサイズ性能が低下傾向となる事が確認された。一方で、SPCA-956はほとんど変化が見られない結果であり、夏場に各種内添薬品の効果が発揮しづらくなる(=薬品使用量の増加)などの季節的な変動を受けにくく、安定したサイズ性能を発現する事が示唆される。

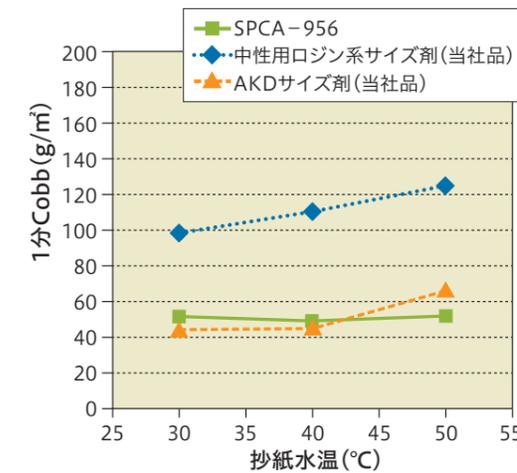


図6 抄紙水温とサイズ性能

○原料: ライナー表層原料
 ○薬品: サイズ剤:0.15%, 紙力増強剤(当社両性PAM):0.09%, Alum:無添加
 ○抄紙pH:7.0~7.5

4-6 抄紙系内での経時サイズ劣化の確認

クローズド化が進む中、白水循環による内添サイズ剤の滞留は、成紙のサイズ性能にも影響を及ぼす事が分かっている。ここでは、AKDサイズ剤やASAサイズ剤、そしてロジン系サイズ剤の欠点でもある高いpH状態での滞留における経時分解や溶解による性能劣化の度合いを図7に示す。内添サイズ剤をpH7.0~7.5のインレットスラリーに添加し、所定時間が経過した後、手抄紙を調整した。サイズ性能の評価は調湿後に実施した。

ASAサイズ剤は経時的な性能劣化が最も大きく、1時間の滞留で50%ほど低下し、2時間後にはほぼサイズ性能を示さなくなる。同様に他サイズ剤でもその傾向は確認されるが、完全にサイズ性能を示さなくなる状態には至らない。SPCA-956の性能劣化の度合いは、ロジン系サイズ剤、AKDサイズ剤と比較すると同程度である事が確認された。

白水循環による内添サイズ剤の性能劣化は、素材の分解や溶解によって引き起こるものと考えると成紙のサイズ性能に悪影響を及ぼすだけでなく、エマルジョンの崩壊による汚れなど操業面での悪影響も懸念される。ここでは、汎用性の高いロジン系サイズ剤と比較して、SPCA-956が同程度のレベルにある事が確認できた。

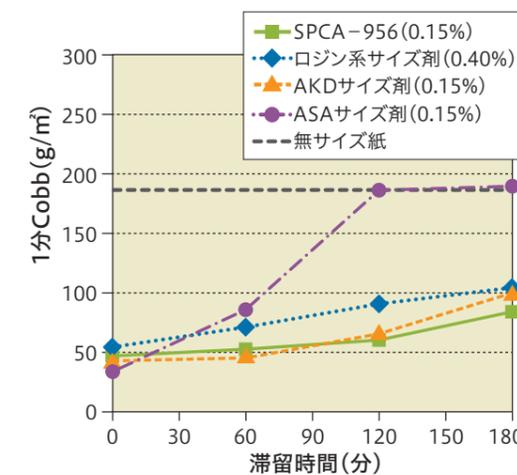


図7 サイズ性能の経時劣化 (pH7.0~7.5滞留)

○原料: ライナー表層原料
 ○薬品: サイズ剤:抄内記述, 紙力増強剤(当社両性PAM):0.09%, Alum:無添加
 ○抄紙pH:7.0~7.5

4-7 滑り性の確認

成紙の滑り性を比較評価した結果を **図8** に示す。抄紙pHはロジン系サイズ剤のサイズ性能を考慮してpH6.5～7.0の条件で手抄紙を調整した。いずれも調湿後の成紙について滑り性試験（JIS P 8147）を実施した。

各素材の滑り性を確認すると長鎖アルキル基をその分子構造に持つAKDサイズ剤やSPCA-956は、ロジン系サイズ剤と比較して滑り易い傾向が確認された。しかしながら、AKDサイズ剤よりは滑りにくい傾向であり、その詳細確認は抄紙機での抄き方向や成紙のサイズ性能なども考慮した検討が必要と考えられる。

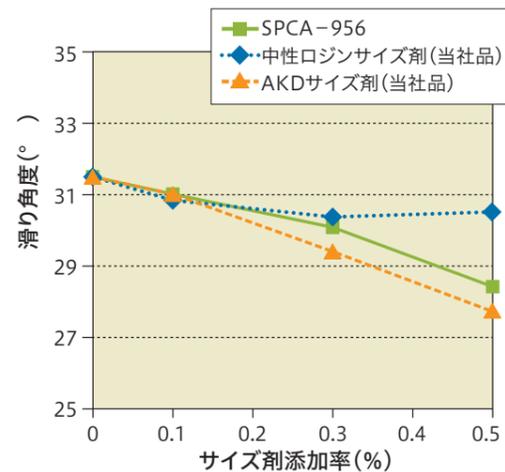


図8 サイズ剤の滑り性

○原料：ライナー表層原料
 ○薬品：サイズ剤：0～0.5%，紙力増強剤（当社両性PAM）：0.09%，Alum：無添加
 ○抄紙pH：6.5～7.0

5 まとめ

本報では、ロジン系サイズ剤のパフォーマンスが低下する中性領域を含めた幅広い抄紙pHに適用でき、従来のAKD、ASAサイズ剤が有する欠点のない新規サイズ剤SPCA-956を紹介した。SPCA-956がサイズ発現するためにはロジン系サイズ剤と同様にAlumを必須とするが、その配位システムは異なり、より優れたサイズ性能を発現する。これは、原料古紙中に含まれる活性の低いAlumでも十分なサイズ性能を発現するものであり、抄紙条件の変動に幅広く適応可能な素材であると期待している。

当社では、今後を見据えた抄紙条件や市場の変化に備えて、この新規サイズ剤の更なる用途展開に向けた検討を進めている。こうした取り組みを通して製紙薬品メーカーとして安定した品質とコストの薬品供給を達成し製紙業界の発展に貢献していきたい。