

ロジンに替わる新規板紙用内添サイズ剤の提案

製紙薬品事業部 研究開発部 保郡 淳一



1 はじめに

近年の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が発揮しづらい抄紙環境へと変化している。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、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硫酸バンド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(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、サイズ発現に硫酸バンドを必須とする。今後予想される抄紙pH上昇の流れでは、硫酸バンド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。

中性抄紙に対応したサイズ剤としてロジン以外ではAKD(アルキルケテンダイマー)、ASA(アルケニル無水コハク酸)が良く知られている。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熱量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きく劣る。そのため板紙製造の際には、AKD、ASAサイズ剤が使用されることは稀である。既存汎用サイズ剤の特徴を表-1に示す。このような状況において、本報では幅広い抄紙pHにて適用可能であり、従来の中性抄紙用サイズ剤が有する欠点のない第4の汎用サイズ剤の開発状況を紹介します。

	ロジン	AKD	ASA
サイズ効果	○	◎	◎
操業時の汚れ	◎	△	×
取扱い	◎	○	× オンサイト 乳化設備が必要 (ASA原体は危険物、 4類4石、引火点212℃)
サイズ効果の立ち上がり	◎	×	○
滑り その他	◎	× マイグレーションの懸念有	○
高pH域でのサイズ性能	△	◎	◎

表-1 既存汎用サイズ剤の特徴

2 ロジン素材に替わるサイズ剤開発の取り組み

ロジンを取り巻く環境変化として、近年の輸入ロジン価格の乱高下があり、製紙業界にも深刻な影響を及ぼしている。日本の輸入ロジンの大半は中国産ロジンである。輸入ロジンの価格は数年前までは1トンあたり約1,000ドル程度であったが、昨年春には一時的に3,500ドル近くまで急騰した。中国経済発展に伴う労働者の地位向上を求める動きもあり、今後も輸入ロジン価格の上昇が予想される。こ

のようにロジン系サイズ剤を取り巻く環境は厳しくなっているにも関わらず、その使用数量は国内内添サイズ剤市場の大半を占める。弊社では薬品メーカーとして製紙会社のニーズに合ったパフォーマンスの高いロジン系サイズ剤を提供してきた。しかしながら、今後を見据えた使用環境や市場の変化に対応するには、従来とは異なる素材の探索、開発が必要になってくると考え検討を進めている。

3 新規板紙用内添サイズ剤の開発

ロジンに変わる新規板紙用内添サイズ剤としての設計目標を紹介する。

- ①板紙用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であること。
- ④高pH域でのサイズ性能が良好なこと。
- ⑤乾燥後のサイズの立ち上がりがないこと(AKDの欠点をカバー)。
- ⑥抄紙系内滞留時の経時性能低下が少ないこと(ASAの欠点をカバー)。
- ⑦石油系原料を使用しない素材であること。

ロジン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の開発を進めている。

4 新規板紙用内添サイズ剤の性状

新規板紙用内添サイズ剤は、AKDと同様に疎水基として長鎖アルキル基を有するが、一方で従来のサイズ剤とは異なる特殊な極性基を有している。素材単独での効果も確認しており、多価の金属

イオンを効率良く捕捉し、パルプ繊維の親水部に固着することで高いサイズ性能を発現する。開発品の性状を表-2に示す。従来の内添用サイズ剤と同じく、エマルジョン形態を予定している。

項目	物性値(代表値)
外観	白色エマルジョン
濃度(%)	30~31
粘度(mPa・s)	10~40
pH	5.2~5.6
イオン性	アニオン

表-2 開発品の性状

ロジンに替わる新規板紙用内添サイズ剤の提案

製紙薬品事業部 研究開発部
保部 淳一

5 新規板紙用内添サイズ剤の位置付け

既存素材との構造の違いや性能の位置付けを図-1に示した。AKD、ASAはサイズ性能が高い水準に位置するのに対して、操業時の汚れや適正pHレンジが狭いなど、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。新規素材は、これら既存サイズ剤に対して中間的な位置付けにあると考える。

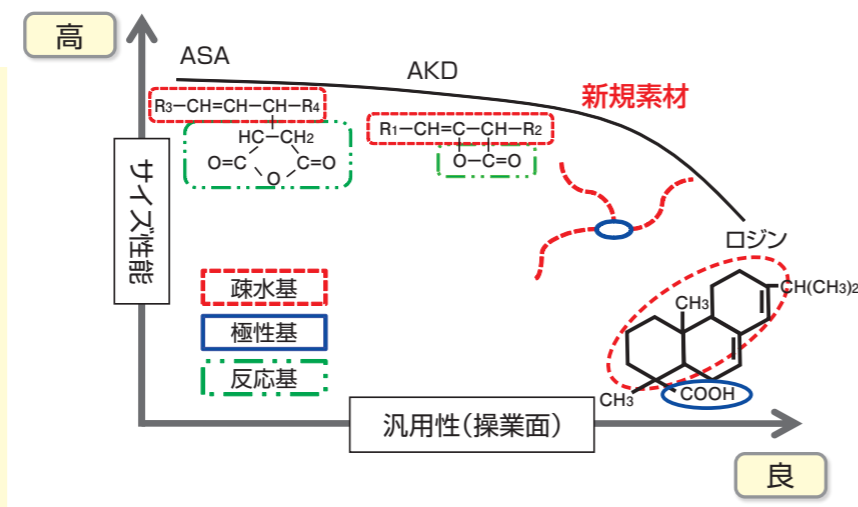


図-1 新規素材の位置付け(イメージ)

新規素材の構造は、ASAやAKDのような疎水性の高い長鎖アルキル基からなる疎水基を持ち、ロジン系サイズ剤に代表される極性基とAlum(硫酸アルミニウム)などの多価金属イオンとの配位システムによるサイズ発現機構を採用してい

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点や、複数種を導入しているなどの違いがあり、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サイズ性能を発現すると考えている。

6 新規板紙用内添サイズ剤の性能評価

6-1 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に示した。国内板紙メーカーの表層原料を使用して紙力増強剤(弊社両性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・アルカリ性域にかけてそれぞれ手抄き紙(平均坪量80g/m²)を作成した。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。手抄き紙は、調湿室(23℃、湿度50%)

にて一昼夜調湿を行った後、Cobb吸水量(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。

ロジン系サイズ剤は、抄紙pHの上昇にともないサイズ性能が徐々に低下していくことが分かる。一方で、新規板紙用内添サイズ剤は、ロジン系サイズ剤と比べるとその悪化幅は小さく、幅広いpHレンジで優位性が確認された。また、AKDと比較した場合は、高pH域でのサイズ性能がやや低い結果であった。

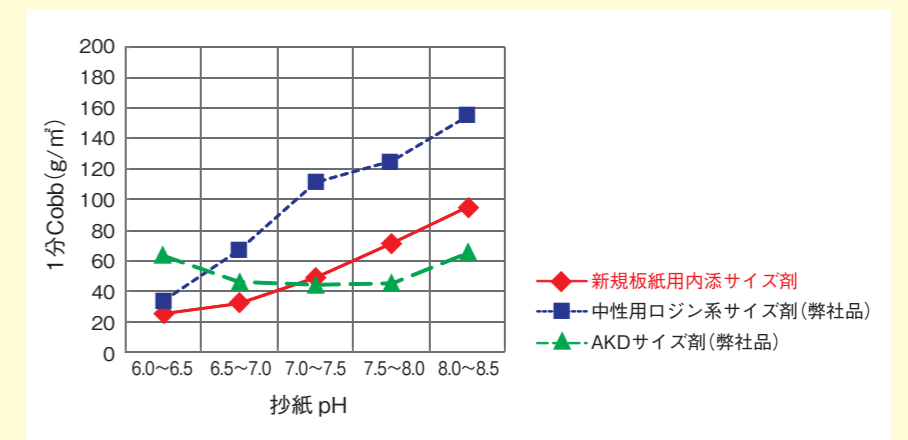


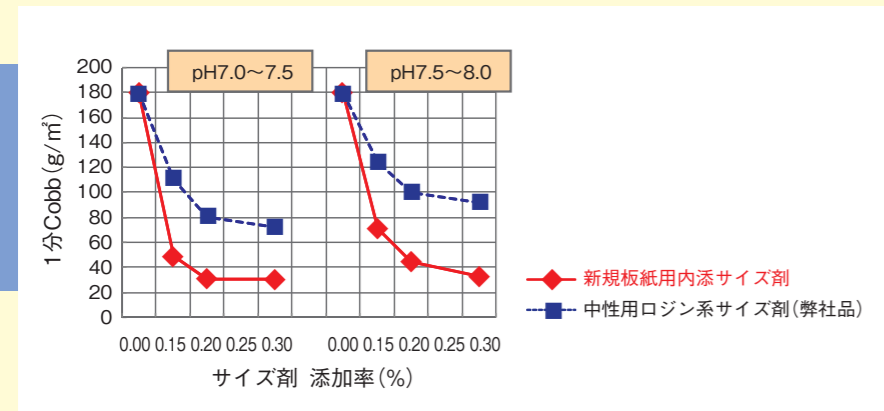
図-2 抄紙pHとサイズ性能

○原料：ユーザー表層原料、薬品：サイズ剤：0.15%、紙力剤（弊社両性PAM）：0.09%、Alum：無添加、pH：6.0~8.5、紙中Alum量：3~4%、紙中灰分：9.9%、CSF：344ml、Cobbサイズ度：JIS P 8140

ロジンに替わる新規板紙用内添サイズ剤の提案

製紙薬品事業部 研究開発部
保部 淳一

6-2 ロジン系サイズ剤との性能比較



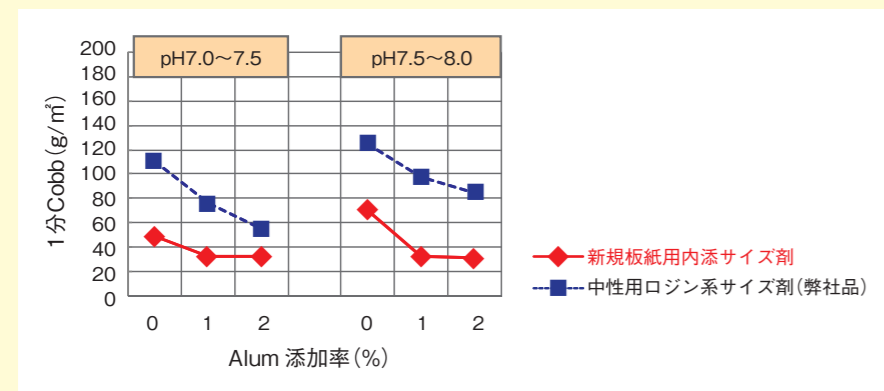
抄紙環境の変化として、今後も原料古紙に由来した炭酸カルシウムの増加や硫酸バンド使用量の減少による抄紙pH上昇のトレンドが予想される。先述の性能評価においてpH7.0~8.0におけるロジン系サイズ剤との添加率とサイズ性能を比較評価した結果を図-3に示した。

抄紙pH上昇時のサイズ性能は、ロジン系サイズ剤に対して、新規板紙用内添サイズ剤は1/2以下の添加率で同サイズ性能を示す結果であった。抄紙pHが高くなるほどその差は大きくなる傾向にある。

図-3 新規内添サイズ剤と添加率ベースでの性能比較

○原料：ユーザー表層原料、薬品：サイズ剤：0~3%、紙力剤（弊社両性PAM）：0.09%、Alum：無添加、pH：7.0~8.0、紙中Alum量：3~4%、紙中灰分：9.9%、CSF：344ml、Cobbサイズ度：JIS P 8140

6-3 Alum添加時における特長



抄紙pH7.0~8.0においてAlum添加の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-4に示した。

新規板紙用内添サイズ剤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、硫酸バンドなどのカチオン性物質を介して定着する。サイズ発現に必要とされるAlum量はロジン系サイズ剤のそれとは異なり原料古紙由来の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、新規板紙用内添サイズ剤の場合、Alum1%以上の添加でサイズ性が頭打ちしていることから、ロジン対比でAlum少量添加でも十分なサイズ性を発現することが示唆された。

図-4 Alum添加とサイズ性能の伸び

○原料：ユーザー表層原料、薬品：サイズ剤：0.15%、紙力剤（弊社両性PAM）：0.09%、Alum：0~2.0%、pH：7.0~8.0、紙中Alum量：3~4%、紙中灰分：9.9%、CSF：344ml、Cobbサイズ度：JIS P 8140

6-4 サイズの立ち上がり性の確認

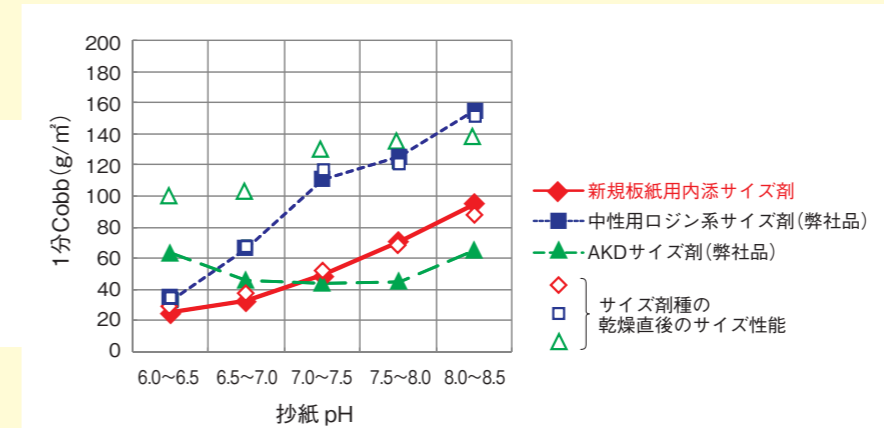


図-5 サイズの立ち上がり性

○原料：ユーザー表層原料、薬品：サイズ剤：0.15%、紙力剤（弊社両性PAM）：0.09%、Alum：無添加、紙中Alum量：3~4%、紙中灰分：9.9%、CSF：344ml、白抜きマークは乾燥直後、その他は調湿後のサイズ結果。Cobbサイズ度：JIS P 8140

サイズの立ち上がり性を比較評価した結果を図-5に示した。調湿後のサイズ性能は先述している図-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。新規板紙用内添サイズ剤は、ロジン系サイズ剤と同じく乾燥直後と調湿後でサイズの立ち上がり現象は認められなかった。一方で、AKDサイズ剤は乾燥直後でのサイズ性能はほとんど発揮されておらず、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る。これらは、表面塗工機が付属されている板紙抄紙マシンで新規板紙用内添サイズ剤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。

6-5 滑り性の確認

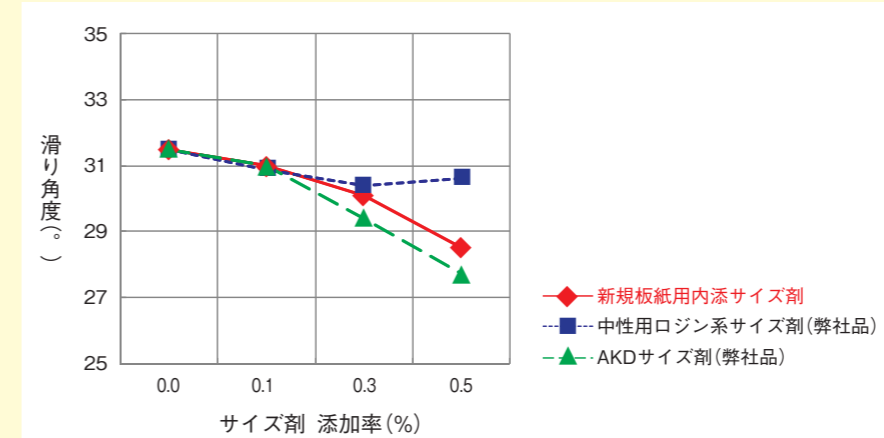


図-6 サイズの滑り性

○原料：ユーザー表層原料、薬品：サイズ剤：0.15%、紙力剤（弊社両性PAM）：0.09%、Alum：無添加、pH：6.5~7.0、紙中Alum量：3~4%、紙中灰分：9.9%、CSF：344ml、滑り測定法（傾斜法）：JIS P 8147

成紙の滑り性を比較評価した結果を図-6に示した。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の条件で手抄き紙を調整した。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サイズ剤や新規板紙用内添サイズ剤は、ロジン系サイズ剤と比較して滑りやすい傾向が確認された。しかしながら、新規素材AKDサイズ剤より滑りにくい傾向であり、その詳細確認は実機紙での抄き方向やサイズ性能も考慮した検討が必要と考えられる。

ロジンに替わる新規板紙用内添サイズ剤の提案

製紙薬品事業部 研究開発部
保部 淳一

6-6 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(使用水)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ことが分っている。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

の度合いを比較評価し結果を図-7に示した。内添サイズ剤をpH7.0~7.5のインレットスラリー(パルプスラリー)に添加し、所定時間が経過した後、手抄き紙を調整した。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。新規素材の性能劣化の度合いは、AKDサイズ剤よりも小さく、ロジン系サイズ剤と比較すると同程度であることが確認された。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れば成紙のサイズ性能に悪影響を及ぼすだけでなく、エマルシ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、既存のサイズ剤と比較して、新規板紙用サイズ剤が同程度のレベルにあることが確認できた。

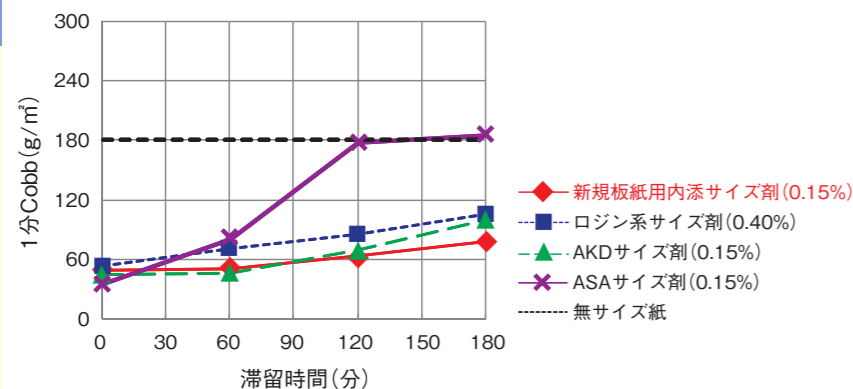


図-7 サイズ性能の経時劣化 (pH7.0~7.5滞留)

○原料：ユーザー表層原料、薬品：サイズ剤：枠内記述、紙力剤(弊社両性PAM)：0.09%、Alum：無添加、pH：7.0~7.5、紙中Alum量：3~4%、紙中灰分：9.9%、CSF：344ml、Cobbサイズ度：JIS P 8140

7 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に適用し、従来のAKD、ASAサイズ剤が有する欠点のない第4の汎用サイズ剤の開発状況を紹介した。新規板紙用サイズ剤がサイズ発現するためにはロジンサイズ剤と同様に硫酸バンドを必須とする。しかしながら、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結果に至った。これは、原料古紙中に含まれる硫酸バンドでも十

分なサイズ性能を発現するものであり、抄紙環境の変動に幅広く適応可能な素材であると期待している。

弊社では、今後を見据えた抄紙環境や市場の変化に備えて、この新規板紙用内添サイズ剤の工業化・市場投入に向けた開発を進めている。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。