

新規ASAサイズ剤の開発とそのシステム化

ソマール株式会社 新製品開発室 常川謙二、春日一孝
製紙薬品技術部 但木孝一、沼本啓良

The development of New ASA sizing agent and that systematized

Kenji Tsunekawa, Kazutaka Kasuga, New product Development office
Koichi Tadaki, Hiroyoshi Numoto, Chemicals for Pulp&Paper Technical Dept.
SOMAR Corporation

In recent year, low priced wet-end chemicals tend to be used in paper industry because of reducing costs and the productibility. Also the conditions of runnability are getting worse by increasing the recycle fiber sources and the improvement of runnability. Alum used in acid papermaking brought the ability regarding fixation of Rosin sizing agent. But the usage of Alum is getting down as the neutral papermaking is growing because of the weak ability of Alum in higher pH. Rosin sizing agent needs Alum to fix pulp fibers. So some problems happen in neutral papermaking about the fixation of Rosin sizing agent.

And the increase of AKD usage in neutral papermaking tends to decline because of the quality and the cost. In stead of AKD and Rosin sizing agent, Alkenyl succinic anhydride (ASA) is being paid attention in neutral papermaking. ASA sizing agent is spreading in Europe and USA but is not used so much in Japan. In future ASA sizing will be spreading in Japan because of the supply shortage of Rosin and reducing costs.

We need to control the deposit generating by ASA sizing agent in order to make ASA sizing spread in Japan. We investigated the method of emulsion, emulsion polymer, dispersion system and optimum conditions of particle size. Also we developed the new dispersion system in order to control the deposit by ASA sizing agent.

1. はじめに

近年、古紙配合率の増加や炭酸カルシウムなどの灰分の増加は紙の生産性、操業性向上をさらに困難なものにしている。古紙の配合率の増加は、その原料から持ち込まれる印刷インキなどの有機物、塗工紙からのカオリン、炭酸カルシウム、澱粉、ラテックスなど、複雑なアニオン系夾雑物を生成する。これらの抄紙系内への混入は、品質はもとより、操業性、生産性に大きな支障となる。このような状況の中で抄紙系に添加される薬剤はこれらのアニオン系夾雑物により十分な効果が発揮されず、パルプへの定着が大きく損なわれる要因となっ

ている。

また、酸性抄造で多用されてきた硫酸バンドは抄紙 pH の中性化とともに効果が発揮しにくくなり、そのためロジン系サイズ剤が十分に定着されずサイズ効果が発現しにくいといった問題が生じてきている。酸性抄造では硫酸バンドはサイズ剤の定着からアニオントラッシュの凝結効果まで行ってきたが、中性抄造では硫酸バンドではもはや対応しきれず、アニオントラッシュに対する凝結作用を一部高分子凝結剤が補い、ロジン系サイズ剤の定着においてもカチオン性高分子の添加により定着効果をあげるような方法がとられてきている。

原料からの夾雑物の混入に加え、中性下でのサイズ剤の定着率を高めるためのさらなる高分子の添加は抄紙系内をさらに複雑化し悪循環をきたす結果となっている。さらに、ロジンの世界的な需要に伴う価格高騰と AKD (アルキルケテンダイマー) や ASA (アルケニル無水コハク酸) に比較して効果の発現が弱いロジン系サイズ剤の使用が今後減少していくものと予想される。

また、中性抄造で多用される AKD においても、原料価格の高騰やサイズ発現に時間を必要とするといった品質の課題、サイズ効果が不安定となるなどの短所が指摘されている。

ASA サイズ剤は酸性から中性までの幅広い領域で効果を発揮し、ロジン系サイズ剤に比べ少量で効果があり、AKD のような滑りや硬化速度が遅いといった弊害がない。さらに、コストメリットも期待できる。それにも関わらず、日本において ASA サイズ剤が普及しなかった大きな要因は、抄紙系内の汚れによる操業トラブルが発生するためであった。

今回、我々は ASA サイズ剤における最も大きな課題である操業での汚れに着目し、その改善方法を検討した結果、ASA の乳化に重要な高分子乳化剤の分子量とカチオン性を最適化させ、かつ、粒径、粒度分布を一定値に保ち、さらに、新規な乳化分散システムにて発生させたミセルを安定化させる技術を確立した。

2. 近年のサイズ剤の動向

ロジンは製紙以外に印刷インキやハンダに使用されており、多くが中国から供給されている。しかし、中国国内では数年来の森林資源減少による洪水の影響で供給が減少し、また、電子産業の大幅な増加によりロジンの消費が増え、価格が急騰してきている。今後、ロジンの高騰と供給不足により AKD や ASA にシフトしてくる状況が予想される。

実際、中性化が以前から進んでいる欧米では AKD と ASA が約 70% を占め、そのうち ASA は 20~30% 使用されている。一方、日本での ASA サイズ剤の実績はわずか 2% である。

今後、ますますコストダウンの要求が高まる中、中性抄造におけるサイズ剤はロジン系から AKD、ASA に移行すると思われる。

3. ASA サイズ剤のサイズ発現機構

ロジン系サイズ剤、AKD サイズ剤、ASA サイズ剤を比較した場合、サイズの効果発現がそれぞれ違い、これらの違いがそれぞれのサイズ剤の長所、短所となっている。

ロジン系サイズ剤は一般的に硬化が早く、制御や添加が容易という長所を持っているが、セルロースと反応しないため定着剤が必要となる。酸性抄造では硫酸バンドが定着剤を兼用していたが、中性抄造では新たにカチオン系の定着剤が必要となる。また、定着剤によるセルロースへの吸着のため AKD や ASA と比較してサイズ能力に劣るといった傾向があるため、添加量が増え、汚れの問題も生じる。

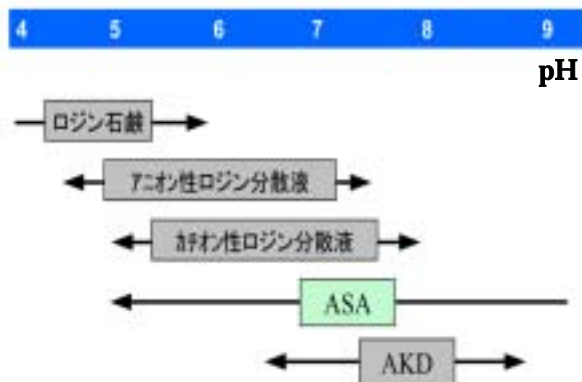


図1 . 各種サイズ剤と pH の関係

AKD サイズ剤はその化学構造にラクトン環を持ち、セルロースと化学反応を行う

とされている。しかし、AKD は水とも反応してケトンを生成し、これが AKD エマルジョンの安定性が悪い理由となっている。AKD サイズ剤は高いサイズ性を示し、加水分解物はデポジットを発生しないというメリットがあるが、反面、使用 pH の範囲が狭く、硬化反応が遅いためサイズ効果が不均一となるといった短所がある。さらに、貯蔵安定性が悪く、サイズが発現しない場合は紙がすべり易くなるなどの品質上の問題もある（図1）。

ASA サイズ剤は、AKD サイズ剤と同様に無水環がセルロースと反応する。ASA は水と反応すると加水分解を起こしジカルボン酸を生成し、カルシウムイオンやマグネシウムイオンと反応しデポジットを生じる。

ASA サイズ剤の長所は強力なサイズ効果を持ち、また、幅広い pH に対して効果を発揮することである。さらに、硬化が早く生分解性があるなどの長所を持つ。しかし、未反応の ASA が加水分解を起こし、白水中の金属イオンと反応しデポジットを発生させ、汚れの原因となる。

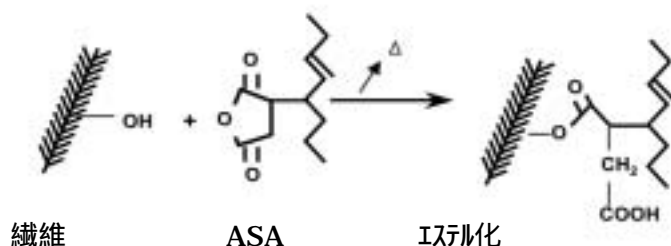


図2 . ASA とセルロースの反応

図2にセルロースと ASA の反応を示した。ASA は分子内の無水環部分がセルロースの OH 基と反応し、エステル化することによりセルロースとの間で強力な共有結合を行う。これが、ASA のサイズ効果が高い大きな要因である。

また、図3には一例として、加水分解によるデポジットの生成を示した。ASA の無水環は水により開環し、カルボン酸を生成する。カルボン酸は白水中の金属イオンと反応し高級脂肪酸塩を形成し不溶化し、汚れの原因となる。

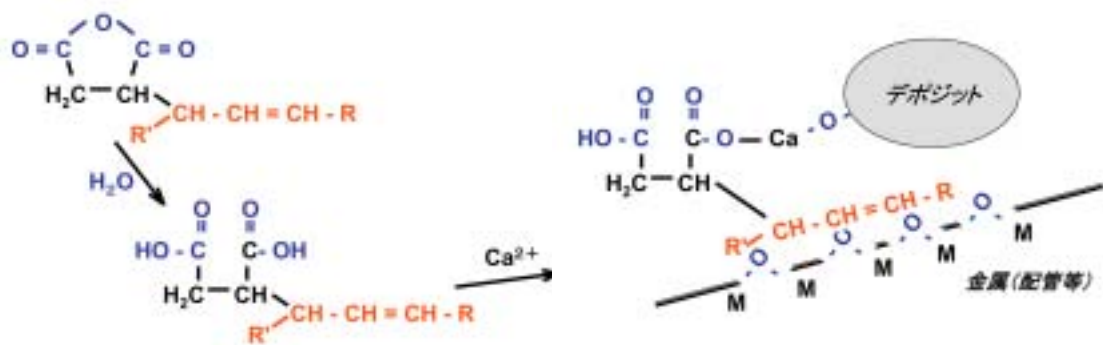


図3 . デポジット発生機構の一例

4 . 各種サイズ剤の効果比較

中性ロジン、AKD サイズ剤、ASA サイズ剤の効果を確認するためにラボ試験を行った。図4の実験結果より、明らかにASA サイズ剤のサイズ効果が良好であることが分かる。また、ASA サイズ剤は低添加量で高いサイズ度が得られている。

- 条件 -

紙料 : NBKP 100%
 填料 : 炭酸カルシウム 10%
 バンド : 0.5%
 pH : 7.6
 フリーネス : 400mlC.S.F.
 坪量 : 70 g/m²

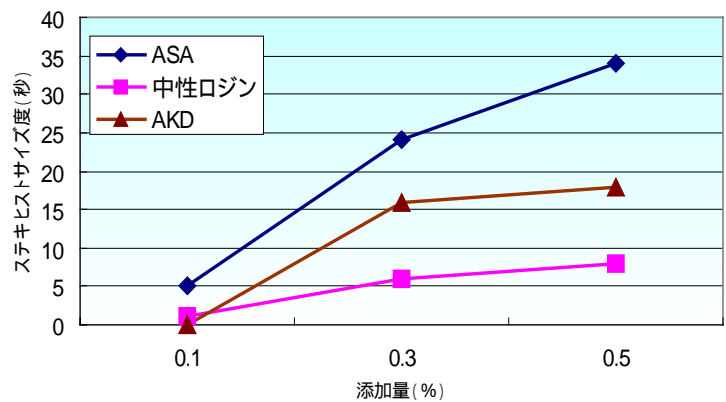


図4 . 各種サイズ剤の効果

つまり、ASA サイズ剤を使用することにより添加量を抑えることができ、また、他のサイズ剤と比較して安価なASAを用いることによりコストダウンが期待できる。

5 . ASA サイズ剤のデポジット対策

前述したようにASA サイズ剤の使用は、その効果とコストメリットからすれば、今後ますます厳しくなるコストダウンの課題に対し大いに寄与できると考えられる。しかしながら、その使用が拡大するには、汚れに対する技術課題を克服する必要がある。これらの課題について、我々はデポジット発生のメカニズムからどのような方法により汚れを少なくし、安定操業できるかを検討してきた。その結果、下記に上げるASA サイズ剤エマルジョン粒子を

最適化、安定化することにより達成可能である知見を得た。

5.1 . Concept 1 - 高分子乳化剤の最適化

汚れを最小限にする開発コンセプトはまず、安定した均一な粒子径を得るための高分子乳化剤の開発である。これは乳化安定性を維持するためと初期のセルロースへの吸着を効率よく行うためにモノマーからの分子設計を行い、かつ、カチオン化度、分子量等のポリマー物性を最適にコントロールしたものである。

エマルジョン粒子の安定性は疎水性基と親水性基の比率と親水性基に使用されるカチオンモノマーの選定により可能となった。実際にはこれらのモノマーの変更とイオン強度に対するエマルジョンの安定性から最適な分子構造について検討した。

5.1.1 乳化安定性を高めた高分子ポリマーの設計

ASA がデポジットを発生させる要因は ASA が乳化困難な疎水性無水物であるところが大きい。疎水性の強い物質を水に乳化させるためには親油基と親水基のバランスをとる必要がある。通常、乳化させるためには界面活性剤の HLB の調整により達成されるが、ASA の乳化はパルプとの親和性を持たせるためカチオン性を持たせ、かつ、分子量の高分子量化を行う必要があった。疎水性の強い ASA を安定化させるため、より疎水性を高め、かつ、生成したエマルジョン粒子を安定化させるために高分子量化を行った。

また、カチオン性基の導入についても重要なファクターとなる。高分子量化した分子鎖に導入するカチオン量によりエマルジョン粒子の安定性が決定される。我々は導入するカチオンモノマーの選定とその導入量を ASA に対して最適化することにより ASA エマルジョン粒子の電気二重層による安定性を大幅に向上させた（図 5）。

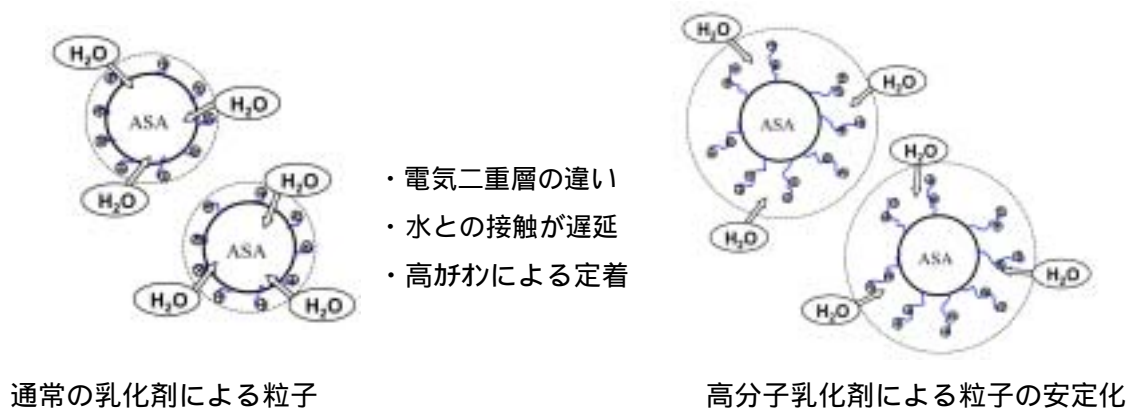


図 5 . ASA に対する高分子乳化剤の効果

5.1.2 ASA サイズ剤のパルプ繊維への定着性向上

ASA エマルジョン粒子は最終的にはパルプに定着することにより、パルプの構成成分であるセルロースの水酸基と反応し、共有結合が形成され定着が完了する。ASA の反応基である無水コハク酸は反応性に富んでいるため水とも反応し加水分解していく。この加水分解物が白水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの2価の金属イオンと反応しデポジットを形成する。つまり、ASA サイズ剤が加水分解する前にパルプ繊維に定着する必要があり、この目的を達成させるためには出来るだけ加水分解を抑えるためのエマルジョンの安定性とパルプ繊維に定着するためのカチオン基を導入することが重要である（図6）。

さらに、ASA 自身にも改良を加え、より安定性を上げる手法をとっている。これらの高分子の設計によりエマルジョン粒子をより安定的に水中に存在させることを可能にした。

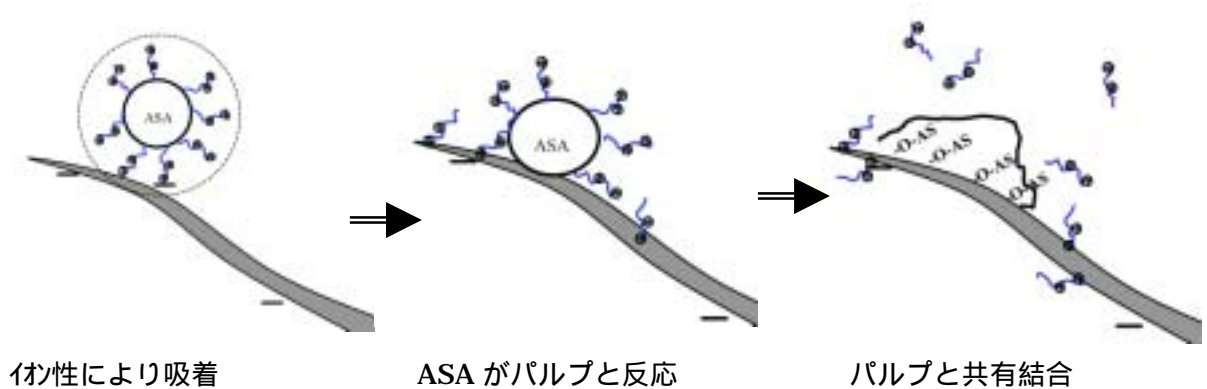


図6 . ASA のパルプ繊維との結合

5.2 . Concept 2 - 粒子径・粒度分布の最適化 -

デポジットを最小に抑えサイズ効果を最大限発揮させるためには粒径をある一定の大きさにすることが重要である。

実験の結果、良好なサイズ効果を見出す粒子径は1 μm以上必要である。あまり小さくなるとセルロース繊維に付着するASA滴が小さくなり水との接触角を十分大きくすることが出来なくなる。また、粒径が大きくなると粒子自体の安定性が損なわれ凝集を引き起こすこと

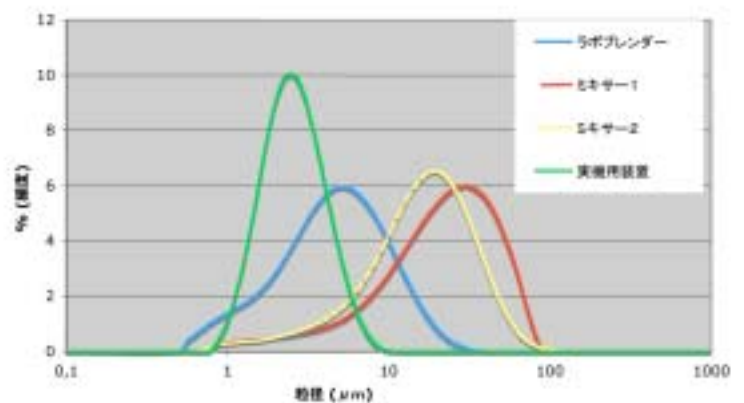


図7 . 分散条件の違いによる粒度分布

になる。

ASA エマルジョン粒子の粒度分布を狭くすることは粒子間の電気的反発の安定化に寄与し、デポジット発生を抑制することができる。

図7はラボ試験による粒子径と、我々が今回開発した新規乳化分散システムによる粒度分布の違いをしめしている。

明らかに、実機使用で開発した新規乳化分散システムによる分散の方が均一な粒子径と狭い粒度分布を実現している。

5.3 . Concept 3 - 分散安定化方法 -

ASA のデポジットを最小にするためには乳化分散時に機械的なシェアーをかけずに粒子を調製することが望まれる。一般的には乳化分散には機械的せん断力を複数回加えて乳化分散する多段ミキサーを使用して分散するケースが多い。これらの分散方式では一度機械的せん断力により形成された粒子は再度、機械的せん断力が加わることにより粒子の凝集や乳化剤の脱離などが起こり、せっかく生成した粒子が不安定になる状況を生むことになる。この点がこれまでのASA サイズ剤が汚れを発生させる大きな要因の一つになっていた。

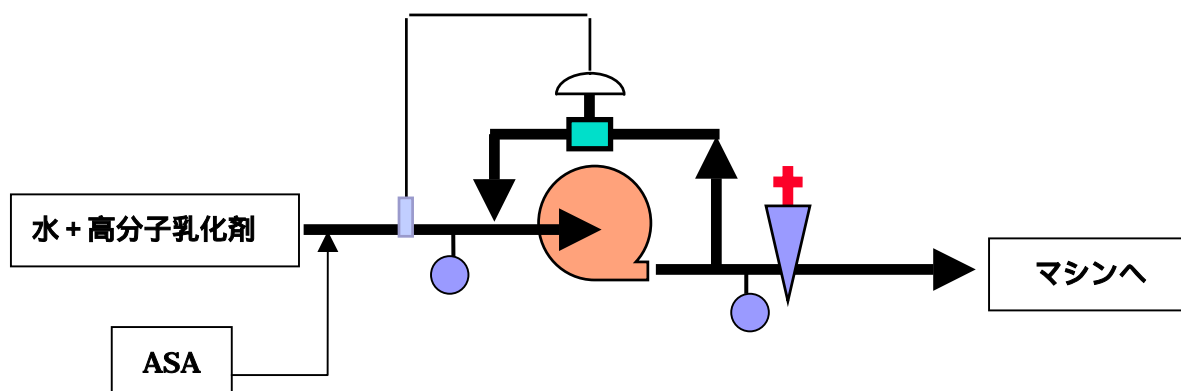


図8 . ASA の新規乳化分散方法

今回、我々が開発した分散システムは機械的せん断力を使用せず粒子を規定の粒子径に調整し系内に添加するものである。これらの方法は吐出流量と圧力の調整により $1\sim 3\mu\text{m}$ の粒子径のエマルジョンを生成させることが可能である。これにより複数回サーキュレートしたとしても機械的せん断力がかからないため粒子に対する変形、崩壊、再形成といった乳化に不安定な要因を排除することができる。この新規な乳化分散システムによりデポジット発生を最小限に抑えることが可能となる（図8）。

5.4 . Concept 4 - 「アクシーズシステム」との併用によるサイズ剤定着性の向上 -

「アクシーズシステム」は高機能歩留剤「リアライザーR シリーズ」, 「レクサーFX シリ

ーズ」と高機能凝結剤「リアライザーAシリーズ」からなる新しいタイプの歩留向上システムである。我々が開発したアクシーズシステムは高い歩留り効果を実現させるためにイオン性を最適化し、超高分子量化を実現した歩留システムである。

ASA サイズ剤によるデポジットの発生を抑えるためにはサイズ剤のパルプへの定着を高めることが重要である。超高分子量タイプの歩留剤「リアライザーRシリーズ」は、ASA サイズ剤の定着した微細繊維や填料成分の歩留りを飛躍的に向上させるため、サイズ剤の添加量を最小限に抑え、かつ、デポジットの発生も抑えるのに最適である。

また、高機能凝結剤「リアライザーAシリーズ」をサイズ剤の前に添加することにより系内のアニオントラッシュやパルプ繊維表面電荷を中和することができるので、サイズ剤の定着がより効果的に行える。このようにサイズ剤と歩留剤、凝結剤は重要な関係にあり、最適な組み合わせで添加することにより各種薬剤の効果を最大限に発揮できる。

6. まとめ

中性抄造において、ASA サイズ剤を使用することによりサイズ効果の向上とコストダウンが可能になる。今回開発した高分子乳化剤、乳化分散システムによりデポジットの発生を最小限に抑えた ASA サイズ剤のシステムが確立された。また、弊社が開発したアクシーズシステムとの併用によりさらなる効果が期待できる。

今後抄紙条件はますます厳しさを増し、更なるコストダウン、操業性、生産性の向上が求められると予想される。弊社はこれらの要求に応えるために今後さらなる効果的な薬剤及びシステムの開発に心がけ、常に新規技術の提案を行っていく次第である。

参考文献

- 1) 但木孝一, 常川謙二, 新井修一: 平成 13 年度紙パルプ年次大会講演要旨集、549(2001)
- 2) 但木孝一, 常川謙二, 朝田知子: 平成 14 年度紙パルプ年次大会講演要旨集、221(2002)
- 3) 谷口昌, 但木孝一, 黒瀬茂: 平成 15 年度紙パルプ年次大会講演要旨集、447(2003)
- 4) 但木孝一, 朝田知子: 平成 17 年度紙パルプ年次大会講演要旨集、408(2005)
- 5) 松島邦彦: 平成 14 年度紙パルプ年次大会講演要旨集、479(2002)
- 6) 大草優子: 平成 16 年度紙パルプ年次大会講演要旨集、501(2004)
- 7) 坂本宗男: 平成 13 年度紙パルプ年次大会講演要旨集、571(2001)
- 8) 「Zeta Potential 微粒子界面の物理化学」、サイエンティスト社
- 9) 「吸着の科学」、丸善株式会社
- 10) 「最新抄紙技術」、製紙科学研究所
- 11) 「分散・凝集の化学」、産業図書
- 12) 「コロイドと界面の科学」、三共出版