中性抄紙におけるウェットエンド薬品システム*

BASF ジャパン株式会社 製紙薬品営業 岡田 憲 幸

System of Wet-end Chemicals for Neutral Papermaking

Noriyuki Okada

Sales/Paper Chemicals, BASF Japan Ltd.

Neutral papermaking tends to increase. Increase of pH involves adverse affects such as drop of size degree, increment of foam in white-water or increase of pitch problem. Therefore, existing chemicals for acid papermaking must be reviewed to redesign optimized system of wet-end chemicals for neutral papermaking.

Innovative wet-end sizing agent “PMD”, originative retention/drainage system and effective fixation system are introduced for neutral papermaking in this report.

分類：W₅ サイズ剤，Y₅ 高分子化学

1. はじめに

1.1 中性抄紙化の要請

昨今，中性抄紙が増えてきている。例えば，新聞用紙では，カラー印刷に高度に対応するための高白色度化，軽量紙に対応するための不透明度の向上が求められている。それに伴い，填料として安価で不透明性・平滑性に優れる炭酸カルシウムを使用した新聞用紙の抄造が有効である。しかし炭酸カルシウムは酸性雰囲気下で操作性や紙の品質の低下を伴う炭酸ガスを発生するので，炭酸カルシウムを填料として使用するためには，従来酸性条件の下で行われていた抄造を中性条件下で行う必要がある。

また，中性抄紙が増え中性の古紙が多く流通し，さらには資源リサイクルの促進とコスト削減を実現する古紙配合率の上昇傾向と相まって，抄紙 pH の上昇に拍車がかかってきている。

1.2 中性条件下でのウェットエンド薬品の見直し

抄紙 pH の上昇は，サイズ性や歩留りの低下，白水の泡やピッチの増加といった悪影響を伴い，従来硫酸バンドに頼っていたウェットエンド薬品を見直し，中性抄造条件に最適化した薬品システムを新たに構築する必要がある。

この報告では，BASF の欧米での豊富な中性抄造用薬品の開発や応用の経験を基に，中性条件で最適なウェットエンド薬品システムを紹介する。

2. 中性抄紙条件下での内添サイズ剤の選定

2.1 中性抄紙化のサイズ性に対する悪影響

酸性条件下での抄造では，ロジン系のサイズ剤が古典的に使用されており，安価に高サイズ度が得られる。しかし，ロジン系のサイズ剤は，そのサイズ性の発現機構によりアルミニウムイオンの存在が不可欠で，硫酸バンドを添加しない，あるいは添加を削減する中性抄紙においては，サイズ性の低下は免れない（図1）。

必要なサイズ度を出すためには多量のロジンサイズ

*平成 17 年度年次大会講演（講演 No. C 10）

図1 ロジン系サイズ剤のサイズ性発現機構

剤を添加する必要がある、サイズ剤のコスト高と、サイズ剤の高濃度添加に起因する発泡による操作性の低下や消泡剤のコスト増の問題を抱える。

2.2 中性サイズ剤の使用

本来は酸性条件下で使用するロジン系サイズ剤に替わり、中性抄紙条件下では中性サイズ剤を使用するのが有効である。

AKDは古くから中性条件下で有効なサイズ剤として知られている。AKDはそのサイズ性の発現機構から硫酸バンドの添加を必須とせず、中性条件下においても高度のサイズ効果を発現することが可能である(図2)。

しかし、AKDはその定着率が低く、また未定着のAKDは加水分解しやすい。この加水分解物が原因でマシンが汚れやすく、また紙表面の摩擦係数の低下すなわち滑りの問題を伴うといった弱点を有する。

2.3 AKD ディスパーションの改良

AKDが有するマシン汚れや紙表面の滑りの問題を解決するためには、AKDの定着率を向上させなければ

ばいけない。そのために、従来保護コロイドとして使用していたカチオン改質澱粉に替わり、強カチオン性のポリマーを保護コロイドとして使用する製品もあるが、サイズ剤の歩留り率は改善されるものの、凝集の問題や蛍光増白剤と併用しにくいといった欠点も併せ持つ(図3)。

BASFは、これらの問題を解決するため、AKD ディスパーションに適切な保護コロイドを採用することに成功した。

2.4 新規の保護コロイドを採用する AKD 系サイズ剤—PMD (Polymer Modified Diketen)

PMDはAKD粒子をカチオン化澱粉とカチオン性の特殊な合成高分子の混合物から成る保護コロイドで包まれている構造をもつディスパーションである(図4)。この混合保護コロイドの相互作用により、AKD粒子同士がネットワークを形成し、ディスパーションの安定性が向上するとともに、AKDの歩留りが向上している(図5)。

一般的なAKDの定着率は、繊維への反応定着と填料添加率に比例して得られる填料への定着の合算から

	標準的なAKDディスパーション	カチオン改質型AKDディスパーション(含プロモーター)	
保護コロイド	でんぷん	でんぷん / 合成高分子	合成高分子
電荷	+	++	+++

図3 従来型のAKD ディスパーションの保護コロイド

図2 AKD サイズ剤のサイズ性発現機構

図4 PMD の構造

図5 PMDのネットワーク

求められ、その定着率は決して高くはないが、PMDのネットワークによる定着が、従来の製品の定着率を大幅に底上げするように作用し、高い定着率を実現する(図6)。これにより、未定着物の加水分解に起因するマシン汚れや紙の滑りの問題を解決するとともに、消泡剤の削減も図られる。また PMD に使用されている特殊高分子はカチオン性が比較的弱く、蛍光増白剤などのアニオン性の添加剤に悪影響を与えない。

2.5 PMDの実施例

中性条件下での新聞抄紙における実施例を示す(図7)。この例では、従来中性ロジンを使用しており、こ

図6 PMD ネットワークによる定着率の向上

pH=6.7

サイズ度(Water drop) 80±20 sec

図7 ロジンサイズ剤とPMDの比較(実施例)

れをPMDで代替した。サイズ度を一定に保ち、ロジンサイズ剤をPMDにおき替えたところ、サイズ剤の添加率が大幅に減少するとともに、消泡剤の添加率も減っている。また、摩擦係数の変化も無く、顕著なマシン汚れの発生の報告も無かった。

3. 中性抄紙条件下での歩留り・ろ水剤の選定

3.1 中性抄紙条件下での歩留り・ろ水剤システムの多様性

紙料の歩留りやワイヤーでの水切れを最適化することは、製造コスト、操業性および紙の品質を維持向上する上で不可欠である。この最適化に寄与する薬剤が歩留り・ろ水剤である。歩留り・ろ水剤を大別すると、巨大分子量のポリマーと繊維との分子間吸引力で凝集を起すタイプのもものと、強いカチオン電荷を帯びたポリマーと繊維間の電気的吸引力により凝集をおこすタイプのものがある。

酸性抄紙条件下では、電気的吸引力で繊維を凝集させる種類のカチオン性ポリマーは歩留り・ろ水剤としての機能を発揮しにくい。酸性条件下では主に分子間吸引力で凝集を起す高分子量のポリアクリルアミド(PAM)が歩留り・ろ水剤システムの中心をなす。

しかし、抄紙条件を中性にすると、電気的吸引力を利用する高カチオン性ポリマーがその機能を発揮し、各々のカチオン性ポリマーに特徴的な効果を得ることができ、多様なニーズに対応できる歩留り・ろ水システムを構築することが可能となる。

3.2 歩留り・ろ水剤に使用する高カチオン性ポリマー

電気的吸引力を利用して凝集を起させるには、ある程度カチオン電荷密度が高いことが要求される。BASFではこの要求に応えるため、ポリエチレンイミン(PEI)を提供している。

PEIを歩留り・ろ水剤として応用した場合、形成されるフロックは、その凝集機構により、小さく密集したもので排水性に優れ、またシェアーに強く、さらに、たとえ一度フロックが壊れたとしても再凝集しやすい(図8,図9)。

PEI単体でも歩留り・ろ水剤として十分機能を発揮し得るが、他の薬剤と組み合わせることにより様々なニーズに対応する多様な歩留り・ろ水システムを構築することができる。PEIとポリアクリルアミド(PAM)を組み合わせたポリミックスシステムがその一例である。ポリミックスシステムを利用した場合のフロックの特徴は、PEIに特徴的な小さなフロックがPAMの作用により大きな凝集を形成することにある。これに

図 8 PAM, PEI および PAM と PEI 併用の場合のフロックの違い

図 9 PAM と PEI のフロック形成のメカニズム

より、PAM の特徴である、ろ水性の良さを残しつつ、PEI の特徴である窄水性が優れ、シェアに強いフロックになり、また PAM 単独の場合に比べて地合いも良好になる (図 10)。

3.3 ポリミックスシステムの実施例

この実施例では、中性抄造条件で中質印刷用紙を抄紙しているマシンで、抄速を向上し操業性を改善することを目的にポリミックスシステムの導入を行った。従来は PAM のみを歩留り・ろ水剤として使用してい

PEI + カチオンPAM

PEI + アニオンPAM

図 10 ポリミックスシステムのフロック形成のメカニズム

図 11 ポリミックスシステムの実施例

たが、思うような抄速が得られていなかった。PAMに加え、PEIを併用することにより大幅に抄速の向上が図られ、総歩留りも改善され、大きなメリットが得られた(図11)。

4. 中性抄造条件下での定着剤の選定

4.1 中性抄紙化によるピッチ問題に対する影響

抄紙条件を酸性から中性にすると、硫酸バンドの添加量が大幅に削減される。

しかし硫酸バンドの添加量の減少は、それまで硫酸バンドに頼っていた、アニオン性製紙阻害物質の定着が不十分になり系内に蓄積し、ろ水性の低下、パルプや填料あるいは各種薬品の歩留りの低下、デボジットの発生などの弊害を誘発する。

4.2 硫酸バンドの代替物質の必要性

アニオン性製紙阻害物質は、繊維に定着させ、紙として系外に排出し、紙料中の量を一定以下に保たなければ既述の問題が発生する。

表 1 定着剤として使用されるカチオン性ポリマー

分子量 (g/mol×10 ⁶)	Polymer	電荷密度 (meq/g)
0.2-0.3	ポリダドマック	~6
<0.05	ジシアンジアミド	3-4
1-3	ポリアクリアミド	1-4
0.05-0.2	ポリアミン	6
1.0	変性ポリエチレンイミン	11*
0.1-5	ポリピニアルミン	0-15*

従来は硫酸バンドがその定着剤としての機能を発揮していたが、中性条件下においては他の薬剤に代替する必要がある、各種のカチオン性ポリマーがそれを担う(表1)。

4.3 BASF が推奨する定着剤

定着剤として使用されているカチオン性ポリマーはそれぞれ固有の分子量とカチオン電荷密度を有しており、定着効果に関係している。

定着剤の定着機構は、アニオン性の阻害物質と定着剤が電気的に結合し、これが更にパルプ繊維に結合することによる。その結果、紙料中に浮遊する阻害物質が紙に抄きこまれ、紙として系外に排出される。この際、定着剤のカチオンの電荷密度が小さいと、アニオン性阻害物質と定着剤が接触した段階で、定着剤のカチオン電荷がすべて中和され、繊維に電気的に結合できなくなる。従って、定着剤には、ある程度強いカチオン電荷を持ったものが要求される(図12)。

BASFでは、上述の理由により、カチオン性ポリマーの中でも最もカチオン電荷の高いポリエチレンイミン(PEI)、あるいはポリビニルアミン(PVAm)を定着剤として推奨している。

4.4 PEIを定着剤に使用した実施例

原料構成をDIP、TMP、GPとする中性新聞抄紙で、DIP、TMP、GPそれぞれに固形分で175ppmのPEIを添加し、ピッチの個数をヘマシトメーターで計測した。その結果、各原料のピッチの個数が減少しており、その結果種箱や白水のピッチの個数も減少し、定着剤によって系内が浄化されているのがわかる(図13)。

最適な定着剤を選定するテーブル試験結果の一例を示す。レーザーピッチカウンターを使用し、現行の定着剤AとPEIの定着効果を比較している。定着剤Aを添加したものは、ピッチの個数が減少しており一見定着効果が充分に現れているように見えるが、粒子径

図 12 定着のメカニズム

坪量45g/m²,紙中灰分11-12%,pH7.0(バンド)

60%DIP / 30%TMP / 10%GP

図 13 PEI を定着剤として使用した実施例

が大きくなっており、ピッチ同士の凝集が起るだけで、繊維に充分定着していないと推測される。それに対して、PEI を添加したものは、粒子径が大きくなること

なく粒子数が減少しており、定着剤によってピッチが繊維に効果的に定着している様子がわかる (図 14)。

図 14 ピッチ粒度分布測定結果

5. 最後 に

抄紙 pH の中性化は，時代の流れであり社会的要請でもある。それに伴い，ウェットエンド薬品の選定も的確に行わなければならない。それには，酸性条件下で使用していた個々の薬品の代替品を単に当てはめる

のではなく，ウェットエンド薬品をシステムチックに再設計する必要がある。

紙の品質や操業性の追求は，個々の薬品の機能が発揮されるだけでは達成されない。薬品同士の相互作用や相乗効果を的確に予測し，マシンとの相性も把握した上で総合的に判断しなければならない。