脱墨剤の役割，今後の課題

—インクジェット印刷物の脱墨性—

Role of Deinking Agent and Its Challenge

—Deinkability of Inkjet Printings—

花王株式会社*¹ テクノケミカル研究所

高橋広通*²

Hiromichi Takahashi*²

R&D-Development Research, Performance Chemicals Research, Kao Corporation*¹

Abstract

The basic deinking process for old newspapers, the role of the deinking agent, the science and the condition for good deinking are reviewed based on the results in our laboratory first. Then, by using this typical deinking process, the deinkability of the pigment-based inkjet printings was examined.

In commercial printings, the transition to on-demand printings is in progress, because the on-demand printings enable to print many various lots and even small lots. Among them, the ink-jet printing has attracted attention in terms of printing speed. Therefore, it is thought that the waste papers printed by ink-jet printers will be used as raw materials in pulp manufacturing in near future.

In deinking of pigment-based inkjet printings, there were no problems in the ink-releasing process. But, inks released from the waste papers were too small to be rejected out in the flotation process. For increasing the efficiency of the flotation, it was found that the weakened shear in the ink-releasing process and the combined use of the aggregating agents such as fatty acids in the flotation process were effective. However, by this method, it is considered that ink-releasing will be not enough in the deinking of old newspapers and electrophotography printings.

It is necessary to establish the deinking method of mixed waste of ink-jet printings, electrophotography printings and old newspapers by adopting the suitable deinking systems and deinking agents and/or improving the ink-jet inks.

Keywords : deinking agent, inkjet printings, on-demand printings, ink-releasing process

分類 : W₃ 脱墨剤, G₅ 脱インキ, S₇ 情報用紙

1. はじめに

2013年の日本の紙・板紙の生産量は2,600万トン強と

なり，リーマンショック後に3,000万トン割を割って以来ほぼ横ばいとなっている。ただし，この生産に使用されるパルプの中身は年々異なっており，古紙から再生されたパルプの使用量が徐々に増し，その利用率は63.9%に達した¹⁾。製紙業界としては，今後も更に古紙のリサイクルを推進し，2015年には利用率を64%とすることを目標としている²⁾。この数字は世界トップクラスを誇っており，そ

*¹〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地/1334

Minato, Wakayama-shi, Wakayama 640-8580, Japan

*²E-mail : takahashi.hiromichi1@kao.co.jp

図1 商業印刷市場動向（グローバル）

の背景には、古紙から異物やインキを取り除く技術が優れていることや、古紙回収システムが確立されていることなどがあげられる。

一方、印刷に目を向けてみると、商業印刷分野では電子写真プリンターやインクジェットプリンターを使用するオンデマンド印刷が注目を集めており、2012年9月のJagatの調査によると、図1に示すように2018年には商業印刷市場の1/3をデジタル印刷が占めるようになってくると予想されている。というのも、オンデマンド印刷が、

- ① 一部一部可変印刷ができるため、パーソナライズ、バージョンングといった高付加価値印刷サービスの提供が可能であること。
- ② 版を起こす必要がないため、小ロットジョブの生産コスト削減ができること。

の特徴を有するからである。なかでもインクジェット印刷は高速印刷が可能であることから今後の商業印刷分野での本命と見做されており、既に新聞、ステートメント、本、ダイレクトメールなどの一部で使用されている。このことは、ここ数年で古紙の中身が変わってくることを意味している。

古紙を再生利用する場合に2つの方法がある。それは、古紙をパルパーでパルプ化（離解）してそのまま段ボールなどの中身に使用する方法と、パルプ化した後、印刷インキを除去して新聞用紙や印刷用紙、ティッシュペーパーなどに使用する方法である。後者の処理を「脱墨」と呼ぶ。印刷インキを汚れ、紙を衣類と考えると、脱墨は家庭における洗濯とまさに同じで、「脱墨は古紙の洗濯」と言うことができる。衣類の洗濯と異なる点は、脱墨の場合には紙をパルプ繊維一本一本に解いてしまうところである。洗濯と同じように脱墨では「脱墨剤」と呼ばれる界面活性剤とアルカリが使用され、界面活性剤が有する諸機能がフルに活用されている³⁾。

これまで脱墨というと新聞・チラシ古紙（オフセット印刷古紙）を中心に考えられてきたが、今後、電子写真方式やインクジェット方式といったオンデマンド印刷機で印刷された商業印刷物が急速に市中に出回り、それが古紙として回収されることを考えると、このような印刷物の脱墨技術を確認しておく必要がある。その際、留意しなくてはならないことは、

- ① 現在の脱墨システムが使用できること。
- ② 回収時に印刷方法の区別ができないため、各種印刷物が混在する状態で脱墨可能なこと。

であろう。

平成26年日本印刷産業連合会と古紙再生促進センターがまとめた「デジタル印刷物のリサイクル適性に関する調査報告書」によれば、ドライトナー印刷物については古紙中への混入は問題なく、インクジェット印刷物はまだまだ課題を残していることが報告されている⁴⁾。本報では、新聞古紙脱墨方法とそのプロセスにおける脱墨剤の役割を概説し、新聞古紙脱墨方法にしたがってインクジェット印刷物を脱墨する際の課題を提供したい。

2. 新聞古紙脱墨

脱墨工程は大きく2つの工程から成っている。インキをパルプから剥離する工程と、剥離したインキを系外へ除去する工程である。インキを系外へ除去する方法にはフロテーション法と洗浄法とがあるが、現在ではフロテーション法が主流となっている⁵⁾。

2.1 インキ剥離

インキ剥離工程では、高濃度（5～15%）のパルプスラリーに脱墨剤と水酸化ナトリウムを添加し、剪断力を与えてインキを剥離する。したがって、脱墨剤には浸透、剥離、再付着防止といった機能がこの工程では求められる。脱墨剤として使用されている代表的な界面活性剤には高級アルコールアルキレンオキサイド付加物、油脂アルキレンオキサイド付加物、脂肪酸アルキレンオキサイド付加物、脂肪酸があるが、新聞印刷が凸版印刷からオフセット印刷に替わってインキが剥がれ難くなって以来、界面活性が高くインキによく吸着する高級アルコールアルキレンオキサイド付加物が主に使用されるようになった³⁾。また、設備的にはより剪断力をパルプに与えるためにニーダーを導入するなどしてインキ剥離を強化してきた。

インキを剥離するということは、インキ-パルプ界面をなくして新たにインキ-脱墨剤水溶液界面とパルプ-脱墨剤水溶液界面を作ることである（図2）。その時に必要なエネルギー W_w はそれぞれの界面張力（新たな界面を作る際のエネルギー）を用いて

$$W_w = \gamma_{PD} + \gamma_{ID} - \gamma_{IP}$$

γ_{PD} ：パルプ-脱墨剤水溶液界面張力

γ_{ID} ：インキ-脱墨剤水溶液界面張力

γ_{IP} ：インキ-パルプ界面張力

のように表わすことができる。インキを剥離し易くすると

図2 インキ剥離の考え方

いうことは W_w を小さくすることである。ほとんどの脱墨剤はインキに吸着しパルプに吸着しないとすると γ_{PD} は定数となり，また， γ_{IP} も定数であるから， W_w を小さくするためには γ_{ID} を小さくすれば良いことになる。 γ_{ID} はヤングの式から

$$\gamma_{ID} = \gamma_I - \gamma_D \cos \theta$$

と表わされ， γ_{ID} を小さくするには，インキの表面張力 γ_I が定数であるため，脱墨剤水溶液の表面張力 γ_D と脱墨剤水溶液とインキとの接触角 θ の積を大きくしてやればよい。この積を大きくするには，インキと馴染みのよい脱墨剤を CMC（臨界ミセル濃度）以上となるように系に添加すればよいことになる。

図 3 にこの積と未剥離インキ面積率の関係をプロットした。この評価は夏場新聞古紙相当品を低濃度パルパーで離解し，そのスラリーを完全洗浄して行った。脱墨剤の種類に依らず両者の間に相関があることからこの積がインキ剥離を左右するパラメーターであり，高級アルコールアルキレンオキサイド付加物が積の大きな部分にプロットされていることが判る。これが，近年，高級アルコールアルキレンオキサイド付加物が脱墨剤として使用されている所以である。

現在では原料新聞古紙中に平均 2 重量%存在していたイ

ンキの 95% にあたる 1.9 重量%は剥離できるようになっており，より高品質脱墨パルプを得る際に問題となるのは，せっかく剥離したインキがフロテーション工程で除去されずに完成パルプ中に残ることである。

2.2 フロテーションにおけるインキ除去

図 4 にフロテーション前後のインキ粒径分布を未剥離インキ粒径分布と併せて示す。この粒径分布から粒径別インキ除去率（剥離したインキがフロテーションで除去された割合）を計算すると図 5 となる。これらの図から，フロテーションでは $4\mu\text{m}$ 以下の細かいインキが除去され難いことが判る。これは Derjaguin と Dukhim の水中を上昇する気泡—粒子間の相互作用理論⁵⁾で理解でき，粒子が小さい場合には，流線に流されて水力学的法則に支配される気泡の周りの最外層に到達できないからである。フロテーションでインキを除去するためには，まずは最外層をインキが突破するために細かい粒子を凝集させて気泡と接触させることが必要となる。

少量でも粒径の細かいインキが残存すると紙の白色度が大きく低下するため，この工程では脱墨剤には微細分散されたインキの凝集と，その気泡への吸着を助ける働きが必要となる。フロテーション工程の前でパルプスラリーは濃度約 1% に希釈されるため系中の脱墨剤濃度は低下し（イ

図 3 $\gamma_D \cos \theta$ と未剥離インキの関係

図 4 フロテーション前後のインキ粒径分布

図5 インキ粒径とフロテーション時の除去効率

ンキ剥離工程のパルプスラリー濃度は5~15%)、インキに吸着していた脱墨剤が脱着し、インキの界面張力は自動的に高くなるため微細インキは凝集し易くなる。更に微細インキを凝集させるためには、インキ剥離工程では高い界面活性を有していながら、インキ除去工程では界面活性がより低くなるような脱墨剤設計が必要である。

ここで、洗浄工程ではなくフロテーション工程でインキをより除去しなくてはならない理由を述べておく。脱墨では固形分（パルプ）に対して最大100倍強の水が使用されるため、水を循環使用する。フロテーション工程で除去されなかった微細インキは確かに洗浄（脱水）工程で除去されるが、この微細インキを含んだ水がフロテーション前の希釈水として使われる。したがって、フロテーションで除去されなかったインキはいつまでも系内に留まることになり、徐々に脱墨パルプの品質が低下してくる。これがフロテーション工程でインキを除去することが大切な理由である。

現行の脱墨剤で微細インキを除去する能力に最も優れているのは脂肪酸である。界面活性剤の中でも脂肪酸は界面活性がそれ程高くなく、インキ除去に必要な適度な疎水性を付与ができるため、また、脂肪酸は脱墨工程中でカルシウム石鹸スカムを形成し、そのスカムを核としてインキの凝集が起こる（2次粒子径が $4\mu\text{m}$ よりも大きくなる）ためである。残念ながら脂肪酸はインキ剥離能が低いため、現在ではそれ単独で使用されることは少ない。インキをきちんと剥離し、その除去を強化したい場合、①インキ剥離工程に高級アルコール系脱墨剤を添加し、フロテーション前に脂肪酸を添加する。②高級アルコール系脱墨剤に脂肪酸を可溶化したハイブリッド脱墨剤を使用する。などの工夫がなされている。

3. インクジェット印刷物の脱墨

紙へ印刷することからインクジェット印刷が始まったため、インクジェットインクとしては水性インクが最初に開発された。その後、非吸収性メディアに印刷できるように油性インク、ソルベントインク、UV硬化インク、ラテックスインクと様々なインクが開発され、実用化されている

が、環境や健康への配慮から、より安全な水性インクへの回帰が顕著になってきた⁶⁾。

水性インクには顔料インクと染料インクとがある。顔料インクは一次粒子が50~60 nmの顔料を分散剤によって分散したもので、インク中の顔料は二次凝集を起こしており、粒径が100~150 nmのナノ分散体である。一方、染料インクは水に溶ける染料が使われている。最近では発色性や耐光性、耐水性の点で顔料インクの開発が盛んであり、今後の主流になると思われるので、本稿では顔料インクの脱墨について報告する。

染料インクは水に溶けることからフロテーションにて脱墨できないことは容易に想像でき、「デジタル印刷物のリサイクル適性に関する調査報告書」にも水性染料インクジェット印刷物の古紙中への混入には問題があると結論されている⁴⁾。

3.1 実験方法

3.1.1 印刷物

新聞株式欄を画像として取り込み、それを電子写真印刷したもの、インクジェットプリンター印刷したものを脱墨試験に供した。

一般的に顔料インクは顔料分散体、湿潤剤、浸透剤、界面活性剤、水から成る。印刷に使用した顔料インクは3種類準備し、顔料分散体のみを変え、それ以外のインク組成はどれも同じとした。用いた顔料分散体は、自己分散型、分散剤分散型、カプセル型（花王色材）である。自己分散型とは顔料に直接官能基を導入したもの、分散剤分散型とは水溶性の分散剤で顔料を分散したもの、カプセル型とは疎水性のポリマーで顔料をカプセル化したものである。どの分散体もカルボキシル基を表面に有しており、保存安定性を確保している。

用紙はXerox 4200, ColorLok[®]を用い、インクジェット印刷物を作製する時のプリンターはRICOH GX 2500を用いた。下塗（先塗）の影響を検討する際には、プリンターとしてCanon MX 7600を使用した。

参考として読売新聞、日本経済新聞とチラシを30/30/40の比率で混合したものも試験に供した。

3.1.2 脱墨方法

脱墨試験は図6に示す典型的な新聞古紙脱墨方法で行った。脱墨剤として花王の代表的な高級アルコールアルキレンオキサイド付加物であるDI-7250を用い、必要に応じてニーディング工程（図中の★印）で脂肪酸、あるいはインキ凝集剤を用いた。図中のPCはパルプ濃度の略である。

3.2 脱墨試験結果1

各印刷物を脱墨処理した際のフロテーション後の白色度を表1と図7に示す。試験に使用した用紙Xerox 4200の白色度が94.5であることから、インクジェット印刷物がいかに脱墨し難いかが判る。インクジェットインクの中では、カプセル型（花王色材）、分散剤分散型、自己分散型の順で脱墨し易い。一方、電子写真印刷物はほぼ完全に脱墨できている。

フロテーション前（インキ剥離工程を経た）パルプスラリーを、パルプの歩留りを無視して大量の水で洗浄した結

図 6 脱墨試験方法

表 1 脱墨試験結果（フロテーション後）

印刷物	新聞	電子写真	インクジェット		
			花王色材	分散剤分散型	自己分散型
白色度 %	53.5	78.2	48.5	39.9	29.4

図 7 脱墨試験結果（フロテーション後）

図 8 インク剥離状況（完全洗浄後白色度）

果を図8に示す。この処理により，白色度が上がらない理由がインクを剥離できていないためか，インクをフロテーションで除去できていないためかを確認することができる。図から，電子写真印刷物ではほぼ完全にインクが剥離しており，それに比べてやや劣るが，インクジェット印刷物のインク剥離は問題ないことが判る。ただし，自己分散型を使用した印刷物では染料インクと同じようにインクがパルプの中に染み込み，ややくすんだパルプシートとなる。

この結果から，インクジェット印刷物を脱墨する際の問題点は，フロテーション時にインクが除去できないことであると言える。では，フロテーション時の泡量を多くしてインクを排出すれば良いではないかと考えられるが，図9

に示すように既にパルプ歩留りが85%前後となっていること，新聞脱墨の場合ではあるが白色度と歩留りの関係が図中の点線のように歩留りを犠牲にしても白色度の向上は望めないことからこの方法は採用できない。

ここで何故フロテーション時にインクが除去できないかを考えてみる。今回の脱墨試験の工程別白色度を図10に示す。いずれのインクジェット印刷物も洗浄工程でインクが除去されている。つまり，インクジェットインクは上述のようにほとんど剥離しているが，それはフロテーションでは除去できないが洗浄では除去できる大きさのインク（4μm以下）であることが判る。実際，フロテーション前のインキ粒径分布を測定してみると（図11），新聞古紙脱

図 9 脱墨試験結果（フロテーション時のパルプ歩留りと白色度）

図 10 工程別白色度

フロテーション前のインク粒径分布は？

図 11 フロテーション前のインク粒径分布

墨時よりもかなり小さなインキが多いことが判る。電子写真トナーの粒径が $6\sim 8\mu\text{m}$ に対してインクジェットインクの粒径は $100\sim 150\text{nm}$ 前後であることを考えると、このような脱墨試験結果になることは想像に難くない。

それでは、インクジェットインクのフロテーション時のインク除去性を高めるためにはどのような方法があるだろうか。現段階で考えられる方法として、

- ① 吐出や安定性といったインク物性を満足する範囲内で顔料分散樹脂をより疎水性なものに変更する。これは、インクと気泡との親和性を高めることに相当する。
- ② 印刷時に下塗処理をしてインクを凝集させて印字濃度を高めるとともに、剥離するインクの粒径を大きくする。
- ③ 脱墨時に脂肪酸のような凝集剤を併用する。
- ④ 剥離したインクが細かくならないように、インク剥離時の剪断力を弱める。

を挙げることができる。以下にその検討結果を記す。

3.3 脱墨試験結果 2

インクの再分散（吐出に関わる評価項目）がやや劣るカプセル型インク（花王色材 B：より疎水性の分散樹脂を使用。脱墨試験 1 で使用した色材を花王色材 A とする。）の脱墨性、用紙を変更した際の各インクの脱墨性、および下塗処理を併用した時の脱墨性を表 2 にまとめた。

紙の種類、下塗処理の有無に関わらず、より疎水的な分散樹脂を使用した花王色材 B の脱墨性は色材 A よりもわずかに良くなっているが、まだ満足できるレベルではない。花王色材では下塗処理に効果がみられるが、分散剤分散型や自己分散型では紙の種類の影響は見られず、また下塗処理の効果も全く見られなかった。

分散樹脂をインク再分散性の悪くなるものに変更するということはインク凝集性が増すことであるから、確かに脱墨時のインク除去性を高めることができる。しかしながら、この手段は再分散性というインクジェットインクとしての吐出信頼性を犠牲とするため現実には有りえない。インクがメディアに着弾した後に凝集性が増すような樹脂設計や印刷時の工夫が必要である。下塗処理はその一つの方法と考えられる。今回の試験において花王色材のみに下塗処理の効果が見られた理由は定かではないが、下塗剤に合わせたインク設計、インクに合わせた下塗剤設計がインク側からのアプローチとして考えられ、下塗処理が意味する原理を理解し応用することが脱墨現場では今後必要になると思われる。

インクジェットインクがフロテーションで除去し難い程微細となっていることから、新聞古紙脱墨時に微細インキを除去するために使用される脂肪酸の併用を検討した。結果を工程別白色度として図 12 に示す。脂肪酸の併用効果は全く見られず、むしろフロテーション後の白色度を低下させた。界面活性がそれほど高くはないとはいえ、脂肪酸も界面活性剤である。フロテーション時の系中の界面活性剤濃度が高くなり、脂肪酸を併用しない時と比べてインクが分散したものと考えられる。

花王には脂肪酸とは作用機構の異なるインキ凝集剤（ラ

表 2 色材、用紙、プリンター変更時の脱墨試験結果(フロテーション後)

用紙	白色度/%		
	Xerox 4200	ColorLok [®] *1	Xerox 4200
プリンター	RICOH GX 2500		Canon MX 7600*2
花王色材 A	48.5	48.7	54.8
花王色材 B	53.6	47.2	56.3
分散剤分散型	39.9	41.1	39.9
自己分散型	29.4	30.7	30.0
電子写真	78.2	82.3	—

*1 HP から発売されているインクを紙面上で凝集しやすくする用紙

*2 印字する前にインクを紙面上で凝集し易くなるよう前処理ができるプリンター

図 12 脂肪酸併用によるフロテーション効率向上検討結果

ボ検品品)がある。花王色材で印刷されたものを脱墨する際、これをフロテーション時に併用した結果を図 13 に示す。残念ながらこの凝集剤も効果が全くなかったが、脂肪酸を併用した時のようなフロテーション後の白色度の低下は見られなかった。

インクが剥離し易く、剥離インクが細くなり過ぎるのであるならば、インク剥離時の剪断力を弱めてインクが散らないようにし、更に凝集剤を併用すれば、フロテーション脱墨が成り立つと考えられる。そこで、弱剪断+脂肪酸併用、弱剪断+花王インキ凝集剤併用を検討した。結果を図 13 中に示す。脂肪酸併用系、インキ凝集剤併用系共に効果が見られ、特にインキ凝集剤併用系ではフロテーション後の白色度が 60% を超えることができた。その時のインク粒径分布を図 14 に示す。確かに粒径が大きくなっており、これによってフロテーション時のインク除去効率が向上したことが判る。ただ、まだ新聞古紙脱墨時のインキ

図 13 脱墨方法と凝集剤併用によるフロテーション効率向上検討結果

図 14 フロテーション前のインク粒径分布

粒径には及ばない。

花王色材で印刷されたインクジェット印刷古紙のみを原

料とした場合ではあるが、現行脱墨システムにおけるフロテーション脱墨の可能性が見えてきた。電子写真印刷物を脱墨するにはかなり強い剪断力が必要である。今後は、インクジェット印刷物と電子写真印刷物の混合古紙を脱墨する際の最適な剪断力と凝集剤の最適添加量を求める必要がある。

4. おわりに

商業印刷分野では、少量多品種印刷が可能なオンデマンド印刷への移行が進むと考えられている。中でも印刷速度を稼げるインクジェット印刷に注目が集まっており、この印刷物が古紙として大量に市中に出回る日も遠くない。そこで、顔料インクジェット印刷物の脱墨性を検討したところ、インク剥離は問題なく、剥離した微細インクがフロテーション工程で除去できないことが問題であることが判明した。

顔料分散剤組成、使用メディア、印刷方法、脱墨方法からインクの除去効率向上を検討した結果、インク剥離時の剪断力を弱め、除去時に脂肪酸のようなインク凝集剤を併用することが有効であった。しかしながら、この方法で電子写真印刷物を脱墨する際に粗大トナーが完成パルプ中に

残留する可能性が高く、混合古紙を脱墨するのが難しいと考えられる。

今後は、古紙回収時に分別不可能な混合古紙の脱墨を可能とする必要があり、脱墨システムや使用脱墨剤の最適化、再生まで考慮したインクジェットインクの改善が求められる。

References

- 1) Paper Recycling Promotion Center : 2013 Koshi Jukyu Toukei (2014)
- 2) Kamikawa K. : JAPAN TAPPI J. 65 (10) 1-5 (2011)
- 3) Shimoyama R. : JAPAN TAPPI J. 67 (11) 28-37 (2013)
- 4) JAPAN FEDERATION OF PRINTING INDUSTRIES and Paper Recycling Promotion Center : Dejitaruinsatsubutsu no risaikuru tekisei ni kansuru chousahoukokusho (2014)
- 5) Takahashi H. : Concepts in Basic Bubble and Foam Engineering Technosystem Co. Ltd 2005499-505
- 6) Ohnishi M. : Journal of the Imaging Society of Japan 52 (2) 132-141 (2013)

(受理 : 2014. 7. 16)