製紙用薬品の現状と将来

荒川化学工業(株) 小 杉 堯 夫

Paper Chemicals — Present and Future —

Takao Kosugi

Arakawa Chemical Industries Ltd.

1. 緒 言

わが国の経済は複雑な国際情勢下に高度成長から安定成長へと減速した。これを背景として、紙パルプ産業においては、需要パターンの変化と共に、原料問題と環境汚染問題が一層浮彫りにされてきた。このような転換の時期にあたり、現状を分析すると共に長期的な予測を行ない、それに基づいた計画を立てて対処して行くべきであろう。

紙・板紙の生産量増加に伴い、パルプ原料を確保するため、広く海外に原木やチップを求め、これらのパルプ化と高収率化の技術面を克服し、併せて、国内森林資源の保護育成と古紙の回収利用を進めることが重要課題となっている¹⁾。また、用水確保と廃水減少の両面から、パルプや紙・板紙の製造工程における用水のクローズド化は不可避となり²⁾、水温上昇、水質低下など抄紙条件はか酷化してきた。マシンの発達によって紙匹構成が変化し、抄速向上、クローズド化、あるいは、パルプの材種、パルプ化の条件など抄造工程の諸要因が変動して、内添薬品の歩留と効果に大きな影響をもたらしている³⁾。

今日、紙パルプ産業界は多面的な変化の最中にあるだけに、一層、総力を挙げて安定と向上に努める必要があると思う。化学技術の進歩と相まって、紙・板紙に使用される薬品についても、これらの変化に対応していくことが必要であろう。このような観点に立って製紙用薬品の現状と将来を展望してみた。

2. 内添サイズ

2.1 内添サイズの変遷

明治7年わが国に洋紙の製造法が移入され、マシンによる抄造が初めて行なわれ、以後、第2次大戦で大きな被害を被るまでは順調に発展した。そこではロジ

ンをソーダ灰で煮た自家製ロジンサイズが使用された。

戦後の復興は目覚しく、昭和20年代後半には戦前の水準まで回復し、次いで高度成長の時代に入った。昭和29年無水マレイン酸を付加したマイレイン化ロジンを主体とする強化ロジンサイズが市販され、急速に市販サイズの時代に移った。

昭和35～36年頃、一時的にロジンの価格が暴騰し、ロジンの大半を輸入に仰ぐわが国では、ロジンに代るべきものとして石油樹脂に着目し、サイズメーカーは石油樹脂サイズの開発と改良に懸命に取り組んだ。石油樹脂サイズはパルプ繊維への定着がやや弱く、紙料振盪、乾燥温度の影響を受け易いなど、総じて、強化ロジンサイズに比べて使用範囲が狭いという短所があることが分った。しかし、コスト的に有利であり、泡起ちの少い特徴があるので、現在でもロジン系サイズに対して約10%が一部の用途に使用されている。

石油樹脂からさかのぼってサイズの素材を石油留分に求め、昭和40年代から引続いて合成サイズの研究開発が活発化し、最近ようやく市販品が登場した。

昭和48年オイルショックに見舞れてから、省資源・省エネルギー指向は工業全般に共通した課題となった。主流をなすロジン系サイズより一層効果の良いサイズ剤にするべく、見直し研究がなされた。その結果、昭和50年ロジンエマルジョンサイズが登場し、現在、大きく流れを変えようとしている。

一方、昭和30年代の高度成長のひずみは次第に大きくなり、昭和42年公害対策基本法が制定され、昭和44年公害関係諸立法が国会で成立し、国を挙げて公害防止に取り組むに至った。以来、紙・パルプ各工場とも、これに積極的に協力し、最大の課題の一つである廃水処理を推進した。その一貫として抄紙系用水のクローズド化が進められ、それに伴ってサイズ、バンドなどの添加場所、添加時間などを変えて、効果を上げるこ

とが検討された。それまでタンカル紙に対してのみ必要とされていた中性サイズ、又は、中性サイジングを本格的に見直すことになった。

また、高度成長は昭和40年代に入って、量より質を重視するようになった。紙の品質についても例外ではなく、情報化産業、紙加工の発達と共にニーズは多様化且つ高度化し、反応性サイズが要求されるようになった。

現在、サイズ業界に対するニーズはこれまでになく多様化しており、サイズメーカーは、これらニーズに一つ一つ応えていかねばならない。紙バ統計年報によれば、昭和50年のサイズ剤類(100%)消費量は、紙に対し41,342 t、板紙に対し13,890 t、計55,232 tとなっている。

紙のサイズに関して詳述した著書⁹⁾があるので興味のある方は参照頂きたい。

2.2 ロジンエマルジョンサイズ

ロジン又は変性ロジンを乳化する際、粒子の安定化を図るため保護コロイドを加える。これがペボイドサイズである。硬水や白水に強いが、白水循環系でスライムが発生しやすいので好ましくない。

最近エマルジョンサイズとして、米国では Neuphor 100 (Hercules), Monsize (Monsanto), Alphasize (A.C.C.), Nupell (Reichhold) の4種が上市されており、わが国では、Neuphor 100⁵⁾とサイズパイン N-700⁶⁾(荒川化学工業)が市販されている。これらの性能の良さが認められてきた。乳化機及び乳化技術の進歩により、保護コロイドなしに変性ロジンを極く微細な粒子(0.1~0.3 μ)に分散することが可能となった。

エマルジョンサイズは種々の紙について現場テストされ、従来の強化ロジンサイズの添加量の約1/2で同効果が得られるという画期的なものである。その特徴は、①高温でもサイズ度低下が極めて少く、夏季対策に有力である。②硬水や塩水に強く、用水のクローズド化においてもサイズ効果を良く発揮する。③カチオン性定着助剤を併用することにより、硫酸バンドが少くて済み、微酸性の抄紙系においてもサイズ効果は良好である。④泡起ちが少く、また、紙力や白度が向上する。⑤ヤンキー抄造紙にも良く効く等である。

エマルジョンサイズのバルブ液への添加は、バンド添加後か、あるいは、同時添加を行なう。バンド添加量はサイズと同量か、又は、それより少し多く加える。

また、バンドを余り多く用いられない時は、例えばポリアミドポリアミン・エピクロルヒドリン樹脂を定着助剤として使用することによって、pHが上げられ、

高サイズ度が得られる。

1975年米国ではこの種のロジンエマルジョン型サイズは、ロジン系サイズの約25%量使用されている⁷⁾。将来、わが国においても、ロジンエマルジョンサイズが伸長し、強化ロジンサイズのかなりの分野にとって代るであろうと予想される。このことはロジンの節減に繋がる。

2.3 合成サイズ

合成サイズは原料として、石油化学工業の未利用資源の活用という見地から、C₅留分中のシクロペンタジエン(CPD)、ジシクロペンタジエン(DCPD)、1,3-ペンタジエン、C₄~C₅留分、C₄~C₁₈のα-オレフィンなどが研究の対象となっている。また、全く素材を異にした新規な合成サイズとして、ジ(*m*-キシリル)プロピオン酸が発表されている。

〔A〕 CPD, DCPD を用いたサイズ

① DCPD にアクリロニトリル、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを加えて加熱すると、反応して化合物〔I〕が得られる⁸⁾。これに更にイソプレンの如き鎖状共役ジエン化合物を反応させると化合物〔II〕が得られる⁹⁾。あるいは、アルコール類を加えて、フリーデルクラフト触媒存在下にエーテル化反応を行なうと、化合物〔III〕が得られる¹⁰⁾。そしてこれらの化合物〔I〕~〔III〕はアルカリで加水分解するとサイズが得られる。

また、化合物〔I〕、〔II〕にアルキルベンゼンを加えてアルキル化する方法もある¹¹⁾¹²⁾。

② DCPD に無水マレイン酸を付加し、アルカリ酸化する方法がある。

更に化合物〔Ⅳ〕にアルキルベンゼンを加えてアルキル化したり¹³⁾、あるいは、イソプレンを反応させる方法もある。

また、アンモニア、1級ないし2級アミンを作用し、半アミド型にしたものがある¹⁴⁾。

あるいは、アルカリ鹼化せずに、樹脂を水溶性カチオン型高分子（例えば Cato）で水に分散させる方法もある¹⁵⁾。

③ 前記化合物〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕及び〔Ⅳ〕のイソプレン反応物に対し、アルカリ鹼化の前あるいは後に、水添を行なう方法がある¹⁶⁾¹⁷⁾。

以上の DCPD 系サイズは少い添加量でロジンサイズと同等のサイズ効果を発揮し、ロジンの代替品となり得る。水添したものは一層良好なサイズ効果を示すと言われている。水分散性が良好で泡起ちが少く、紙の黄変性が極めて少ないなどの特徴がある。ロジン系サイズとの併用が可能で、また、表面サイズにも使用しうると言われている。

〔B〕 1,3-ペンタジエンを用いたサイズ

1,3-ペンタジエンをカチオン重合して得られる液状ポリマーに無水マレイン酸を付加し、アルカリ鹼化したもので、ロジンと併用される¹⁸⁾。

〔C〕 C₄～C₈ 留分を用いたサイズ

C₄～C₈ のオレフィン留分を重合して得られる軟化点 40°C 以下の石油系樹脂に、無水マレイン酸を反応させ、次いでアンモニアで半アミド化し、あるいは、尿素を加えて環状ウレイド化する。これらにロジン、マレイン化ロジンを加えてアルカリ鹼化する。このサイズは従来の石油樹脂サイズよりサイズ効果が格段に良いとされている¹⁹⁾²⁰⁾。

〔D〕 ジ (m-キシリル) プロピオン酸サイズ²¹⁾

ソ連の木材技術アカデミーでは4段合成法でジ (m-キシリル) プロピオン酸を合成し、ロジン代替用として開発している。これは従来にない全く新しい型の化合物である。

窒気及び HCl 触媒存在下でアセトンを NO でニトロソ化し、イソニトロソアセトンとする。これを濃 H₂SO₄ 存在下でメタキシレンと縮合させ、ジ (m-キシリル) プロピオンアルデヒドオキシムとし、次いで KHSO₄ と熔融脱水させ、生成するニトリルを鹼化すれば、ジ (m-キシリル) プロピオン酸が得られる。

(2)

(3)

(4)

ジ (m-キシリル) プロピオン酸を 100 kg スケールのパイロットプラントで製造し、全体の収率は45%とのである。これを製紙工場2カ所で画用紙と筆記用紙に対して現場テストしたところ、紙質に悪影響はなく、少い消費量で高度のサイズ度が得られ、ロジンの代替品としうることが認められた。

〔E〕 C₄～C₁₈ の α-オレフィンを用いたサイズ

C₄～C₁₈ の α-オレフィンに無水マレイン酸を付加し、1:1 モル付加物及び 1:2 モル付加物を加水分解する。アルカリ塩にしたもの²²⁾とエマルジョン型にしたもの²³⁾がある。前者は現場テストの段階にあり、抄紙用水の影響を受けず、低添加でサイズ効果が優れていると言う。この種のサイズは既に企業化が進められている²⁴⁾。

合成サイズは脱ロジン指向であり、今後、益々活発に技術開発と工業化が進展していくう勢にある。

2.4 中性サイズ

中性で抄紙すると多くのメリットが得られる。すなわち、①抄紙装置の寿命が延ばせる。②タンカル紙の抄造に適している。また、タンカル使用のコート紙ブロークを配合する場合にも適している。③成紙は中性であるので保存性が良く、紙力低下が少く、また、印刷適性が良好である。なお、タンカルは豊富に国産され、安価であり、不透明度や白色度が上げられるので、クレーなどから切替えるとメリットが得られる。

中性サイジングは、①自己定着性のあるカチオンサイズを用いる。②ノニオン性のものをカチオンデンプ

ン又はカチオン乳化剤で乳化分散したものを用いる。
③ノニオンエマルジョン又はアニオンサイズ（例えば石油樹脂サイズ）をカチオン性定着剤と併用する方法がある。

主な中性サイズを列挙する。

- (1) マレイン化石油樹脂にポリアルキレンポリアミンを反応せしめ、酸を加えてカチオン化する。サイズ効果は良好であるが、紙力低下がある。この点を改良したものもある。
- (2) α -オレフィンと無水マレイン酸とを反応せしめ、ポリアミドポリアミンを作用してポリイミドアミンとし、次いでエピクロロヒドリンを反応させ、カチオン変性したもの²⁵⁾。
- (3) スチレンとジメチルアミノエチルメタクリレート²⁶⁾の共重合体をカチオン化したもの、更に、この共重合体にエピクロロヒドリンを作用したもの²⁶⁾。
- (4) スチレンと 2-ビニル 5-メチルピリジンを共重合し、ジメチル硫酸で 4 級化し、可溶化剤としてオクタデシルピリジニウムクロライドを加えたもの。
- (5) 4 級化されたアンモニウム基を有する分子量 500~5,000 のオリゴウレタン水溶液は、中性サイズ及び表面サイズとして用いられる。例えば 4,4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、特に、アニリン・HCHO 縮合物をホスゲン処理したポリイソシアネートとトリエタノールアミンとを反応させ、次いで、4 級化し、水溶液とする²⁷⁾。
- (6) CPD, DCPD 及びこれらのアルキル置換体に、アクリロニトリルを作用、加熱反応せしめ、更に水添してカチオン化する²⁸⁾。

これらはいずれもカチオン性の合成サイズである。

2.5 反応性サイズ

アルキルケテンダイマーは高級脂肪酸を原料として造られ、セルロースとの反応性がある。その最も代表的なものは Aquapel で、市販されてから既に 20 年を超えている。最近、この改良型として Hercon が市販され注目を集めている。これはサイズの立上りが良く、低級パルプに効くと言われている。

通常、アルキルケテンダイマーはカチオン性のデンプンや乳化剤で水に分散させ、あるいは、他の定着剤を併用してパルプに添加される。定着性を向上させるための数多くの特許が出されている^{29)~32)}。

抄紙時に硫酸バンドがあると、アルキルケテンダイマーの反応性が阻害される傾向がある。アルキルケテンダイマーと反応した紙は酸アルカリに強く、白色度低下がなく保存性が良い。なお、アルキルケテンダイマーは表面サイズにも用いられる。

次に、アルケニルコハク酸無水物も反応性サイズである³³⁾。イソオクタデシルコハク酸無水物は Fibran という商品名で市販されている。これはカチオンデンプンで乳化分散しパルプに添加される。広い pH 範囲で使用可能であり、タンカル紙に良い。サイズ効果の立上りはアルキルケテンダイマーより良いが、乳化液調製後、短時間に使用しなければならないという短所があり、改良の余地がある。成紙は酸アルカリに対し抵抗性がある。

この外に、ステアリン酸無水物をカチオンデンプン及びカチオン乳化剤を加えて乳化分散するという反応性サイズもある。

2.6 ワックスサイズ

ワックスエマルジョンは主としてパラフィンワックスを乳化剤及び保護コロイドで乳化し、内添及び板紙の撥水剤又は剥離剤として使用されている。内添のワックスサイズ市販品はほとんど酸分解型である。パルプへの定着にはバンドを必要とする。通常、ロジンサイズと併用し、紙に強サイズを与える。特別な効果としてパーカーインキの滲み防止に良く、耐油性を与える。用途は牛乳栓用紙、肉包装紙、冷凍食品包装紙、ポスター用紙などかなり広い。

酸分解型のワックスサイズは、酸、硬水、塩類あるいは機械的衝撃に弱いので、使用の際、余程慎重に取扱わないと粒子が凝集し、紙に斑点を生じたり、機械器具を甚しく汚損することがある。抄紙白水の再使用率が高まる傾向にあるので、ワックストラブルは一層起こり易くなる。これらを解決するには、酸安定型のエマルジョンが是非必要である。このためノニオンエマルジョンよりむしろ自己定着性のカチオンエマルジョンにすることが望ましい。

現在、わが国のワックスサイズは欧米に比べて、その使用量がかなり少ないが、サイズメーカーの努力によって品質的にも経済的にも優れたものを創出するならば、今後、かなり伸びるものと思われる。

3. 内添剤としての水溶性高分子

3.1 乾燥紙力増強剤

広葉樹パルプあるいは古紙の使用比率が増加するにつれて、紙力低下が起り乾燥紙力増強剤が必要となった。デンプン、CMC、植物ガム、尿素-HCHO 樹脂あるいはメラミン-HCHO 樹脂等も使用されたが、現在ではほとんどポリアクリルアミド系のものが市場を占めている。

ポリアクリルアミドは分子量、加水分解度、他種モノマーとの共重合、あるいは、ポリマーの変性をな

表 アクリルアミドの需要量 (t/年)³⁴⁾

年 用 途	48	49	50
紙力増強剤	12,000	13,000	11,000
土壌改良剤	2,500	300	—
凝 集 剤	6,500	8,000	5,500
繊維改質剤 そ の 他	2,700	2,200	2,000
内 需 計	23,700	23,500	18,500
輸 出	2,800	2,500	1,500
合 計	26,500	26,000	20,000

- 1) その他には糊、塗料接着がある。
- 2) 昭和50年の設備能力は44,000 t/年である。

うことにより、ポリマーの強度、吸湿性、凝集性、分散性、イオン性、パルプへの定着性などを変えることが出来る。紙の用途に応じて製品化が行なわれており、クラフト紙、板紙などの産業用紙には15%品、上質紙系には7~10%品のアニオン型市販品が、それぞれ主流をなしている。

ポリアクリルアミド系は紙力増強効果が大きい外、種々の特徴を有している。すなわち、①ドライヤーではポリマーの分解がなく、安定で着色の心配がない。②熱硬化性がなく、損紙の回収が容易である。③サイズ、填料、微細繊維などの歩留を上げ、染料の保留が良い。④オフセット印刷の紙粉防止が出来る。⑤層間接着が良好である。⑥HCHOがなく毒性の心配がない。

経済の急速な発展にマッチしたアニオン型のポリアクリルアミドは、原料事情の悪化、公害規制の強化、あるいは、抄紙用水のクロースド化による水質低下などで定着不良、効果不足を来した。このため改良されたのが自己定着性のあるカチオン型のポリアクリルアミドである³⁵⁾。これは広い範囲のpHでパルプに定着し、紙力を増強することが出来るが、コスト的にやや高い。カチオン性アミノ化ポリアクリルアミドはGPの紙力を向上するという報告がある³⁶⁾。

また一方、従来のアニオン型ポリアクリルアミドを有効に定着させ、且つ、複合体の生成による紙力向上を図るため、カチオン性ポリマーとの併用が検討され³⁷⁾、近年、各社では現場テストを実施するようになった。

3.2 湿潤紙力増強剤

青写真用紙、地図用紙、紙タオル、ナプキン紙、冷凍食品包装紙、塗被加工原紙、石版印刷用紙など市販の湿潤紙力紙は、通常20~40%の湿潤強度をもってい

る。1935年尿素-HCHO樹脂が発表されてから、メラミン-HCHO樹脂⁴⁾、エチレンイミン系、ポリアミドポリアミン系樹脂などの熱硬化性のもの、及び、カルバモイエルエチルデンブレン³⁸⁾、ジアルデヒドデンブレン(DAS)などが開発され今日に及んでいる。

エチレンイミン系(ポリエチレンイミン、アジリジン環化合物)及びポリアミドアミン・エピクロロヒドリン樹脂は、HCHOを含有せず、中性ないしアルカリ性抄紙が可能であり、コスト低減と共に、最近、急速に脚光を浴びるようになった。これらはカチオン強度が大きいので定着性に優れ、キュアリングが不要である。薄葉紙に対して風合が柔軟に仕上るなどの長所がある。付随的な効果として汙水性とサイズ効果が向上する。また、ポリアミドポリアミン樹脂は湿潤強度の出ない範囲で、アニオン型ポリアクリルアミドと併用して乾燥強度を向上させる。

エチレンイミンは反応性に富み、その中、環を残す反応(アジリジン環の生成)として塩化物類、エポキシサイド類との反応、二重結合への付加反応などがある³⁹⁾。従って、アジリジン環による改質方法はエチレンイミンとの反応生成物を種々変えることによって、単に湿潤紙力増強剤だけでなく、反応性サイズ、防燃剤、殺菌剤などを作ることが出来る。

DASは25%程度の湿潤強度を与えるが、表面サイズすれば、メラミン-HCHO樹脂に劣らぬ湿潤強度を示す。浸漬時間によって湿潤強度は次第に劣化するので損紙の回収が容易である。また、浸漬後、数時間湿潤強度を保つので実用的価値はある。DASはカチオンデンブレンと併用して歩留を上げることが出来る。また、カチオン化したDASが開発され、その性能は熱硬化性樹脂に劣らぬ性能を有すると報告されている⁴⁰⁾。

3.3 汙水性向上剤

重量紙、印刷用紙、板紙など抄紙速度を向上させる目的で汙水性向上剤が使われる。

汙水性向上剤にはポリエチレンイミン系とポリアクリルアミド系のものが市販されている。アクリルアミドとアクリル系モノマーとの共重合体⁴¹⁾、アクリル酸との共重合体をカチオン化して両性としたもの、ポリアクリルアミドとポリエチレンイミンとを反応させたもの⁴²⁾、ポリアクリルアミドをハイポハライドでホフマン分解し、部分アミノ化したもの⁴³⁾、あるいは、マンニッヒ反応したもの、ポリジアルキルアミノアルキルアクリレート⁴⁴⁾の4級化物なども効果がある。市販品の使用に当り起泡と成紙の白色度低下に留意する必要がある。

汙水性向上はワイヤー上での汙過、水切りの問題で

あり、汙水性向上剤はその分子内の N^+ 原子の部分がか紙料中の微細繊維や填料等の負の粒子表面に吸着して、電位を中和し、粒子間にブリッジを形成し、また、反対電荷を持つ分子間の反応、あるいは水素結合によって、フロック形成が進む。このため汙過が促進され、また、界面吸着によって脱水率が向上する。

汙水性向上剤は種箱とフローボックスの間、例えば、ファンポンプ前後で添加すると効果的であり、対パルプ 0.03~0.1% (Solid) 添加して抄速が 15% も上がったという報告がある。

汙水性向上剤のもたらす効用は大きい。すなわち、①白水の SS 分が低下し、白水循環系の負荷が軽減する。特に紙料中の灰分が減り、ワイヤーの摩耗が減少する。② Wet-web の水分率が減り、乾燥が容易となり、蒸気節減が出来る。③セーブオールの効率が向上し、凝集剤の節減になる。④多層抄では層間剝離強度が向上し、重量紙や充填紙では表裏差をなくし、平滑性が良くなる等である。

3.4 填料歩留向上剤

填料は白色度や不透明度の増加、印刷適性の改善、重量増加の効果がある。汙水性向上剤は填料歩留をある程度上げるが、より一層効果的ならしめるため、カチオン強度と凝集力の強い填料歩留向上剤が用いられる。これまでアルカリデンプン、カチオン化デンプン、植物ガム、アルミン酸ソーダ、ホリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアミドホリアミン樹脂など検討されている。また、種々のカチオンホリマーが開発されている。例えば、bis (3-chloro-2 hydroxypropyl) methylamine⁴⁵⁾ の如く、アミン類とエピクロロヒドリンとの反応生成物は枚挙にいとまがない。

ホリアクリルアミドの分子量は凝集剤の場合よりやや低い、高分子量のものが有効である。バンドを併用することにより、クレー、タルクの歩留効果が良くなる。また、アクリルアミドとジアリルアミン (4:1 モル) あるいはアミノアクリレートと共重合してカチオン性にしたものは、填料歩留効果が良いと言われている。アクリルアミドとビニルピロリドンのブロック共重合体も用いられる⁴⁶⁾。

ポリアミドポリアミン樹脂系のものは主として湿潤紙力剤に用いるが、填料歩留向上剤としても種々改良工夫されており、クレー、酸化チタン、タンカル等の歩留を大きく向上させる優れた性能のものもある。

一般に填料歩留向上剤は添加量を多く必要としかかえって、地合を損ねて満足な結果を得難い場合がある。極く短時間に懸濁している填料粒子や微細繊維を強く結合させて、長繊維に吸着させ、しかも、長繊維自体

は地合構成を崩さぬよう均一の状態であるようにする。このため填料歩留向上剤は 1.0~0.5% 程度に希釈し、バットやフローボックスよりすぐ前のスクリーン入口などで、対パルプ 0.1~0.01% (Solid) 添加する。

4. 表面紙質向上剤及び表面サイズ

4.1 表面紙質向上剤

紙の品質向上と生産能率を上げるため、サイズプレスやカレンダーにおいて、薬品による表面処理が盛んに行なわれるようになった。

サイズプレスでは酸化デンプンや酵素変性デンプンが上質紙系に最も多量に使用されているが、ホリアクリルアミド系表面処理剤を併用すると相乗的な効果が得られるので、併用の形が一般となっている。

これらのデンプンは飽和型に属し、造膜性に乏しい。蒸煮の手間は掛るが、低粘度で使い易い上、コストが安く、平滑性を与える充填効果と増量効果の利点を有している。

ホリアクリルアミド系はフィルム形成型で、フィルム強度が大きく、塗布効果はワックスビック、IGT 表面強度など表面的性質に関するものは特に良好な結果を示し、内添法による紙力増強剤では得難い効果が発揮される。また、内添法の紙力効果にプラスし、透気度、吸油度、サイズ度の向上も認められる。また、アンダーコート剤として加工原紙の Z 方向強度の増強効果があり、加工時の適性を付与する。

次にカレンダーでは PVA やホリアクリルアミド系のものが、ライナーや白紙紙などに使用され、ワックスビック、吸油度、印刷光沢などを向上させる。この場合、ロールへのこう着や汚れを防ぐため、離型剤として少量のワックスエマルジョンを混合使用する。PVA を単独塗布しうる、いわゆるノーワックス型の PVA も市販されている。また、撥水ライナーには多量のワックスエマルジョンを混合使用するの、しばしばワックスによる滑りを生じ、巻き取り困難となったり、あるいは、段ボール貼合の際に受ける熱によって、ワックスが内部に滲透し、撥水効果が低下するということがある。従ってこの点を考慮して滑り止め剤や樹脂等を配合したワックスエマルジョンの製品開発、改良が進められている。

撥水用にはワックスの外、シリコン、ポリエチレン、脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩などがある。また、耐油性を与えるものに弗素化合物 (例えばフッ素化アクリレート共重合体) がある⁴⁷⁾。

紙の表面加工の一分野を占める機能的表面加工⁴⁸⁾ (Functional Coating 又は Barrier Coating) は、通

常透明なフィルムを形成し得る物質が用いられ、紙に塗布して、表面紙質向上のみならず、防湿性、防水性、耐油性、耐薬品性（耐溶剤性）、ガスバリアー性、防錆性、防炎性、電気絶縁性、導電性などの機能を紙に付与する加工方法である。これらの目的機能及び用途は広範にわたっており、それぞれの加工薬品の種類は非常に多い。これら薬品の特性に応じて、水溶液、エマルジョン、溶剤溶液としてコーティングしたり、あるいは、ホットメルトコーティングや押出コーティングなどによって塗工される。

情報産業用紙一つに例をとっても加工薬品の果す役割は大きい。①感圧記録紙（ノーカーボン紙）のマイクロカプセル用バインダー、②感熱紙の感熱層用バインダー、③静電記録紙、放電マスター紙のバリアー剤、④静電記録紙、エレクトロファックス紙用の導電処理剤、⑤磁気記録紙のバインダーなどに各種の合成ポリマーが使用されている。

4.2 表面サイズ

表面サイズは主として上質紙を対象に、デンプンやポリアクリルアミドと混合して、サイズプレスで塗布され、サイズ効果を付与する。内添サイズの補助剤あるいは表面紙力向上を加味したものとして使用されているのが現状である。

近年、表面サイズがクローズアップされている。その理由として、①工程が簡単で、歩留が100%であり、内添サイズに比べてコストメリットが得られる。②外材、L材の利用が多くなったので、品質の低下を補う必要がある。③抄速アップにより生ずる表裏差を防止し得る。④内添サイズでは効果の出難いタンカル紙等に用いられる。⑤内添サイズ、バンドを減らし、紙面pHが上げられる。⑥印刷の高度化に対処し得ることなどが挙げられる。

表面サイズには、ロジンエステル、石油樹脂系、変性アルキッド樹脂、トリメリット酸を含むポリエステル系⁴⁹⁾、アクリル系、スチレン・アクリル共重合系⁵⁰⁾、スチレン・無水マレイン酸共重合系⁴⁾、 $C_4 \sim C_{18}$ の α -オレフィンに無水マレイン酸を付加したもの、アルキルケテンダイマー及び各種合成サイズなど数多くある。市販品としては、マレイン化石油樹脂変性アルキッド樹脂、スチレンとアクリルモノマー又は無水マレイン酸共重合体等のアニオン型のものが主体をなしている。米国ではスチレン・無水マレイン酸共重合系のものが最も多い⁷⁾。

一般に表面サイズは、希釈液が熱、酸、溶出バンド、機械的シェアーに対して安定であり、起泡やガムアップを生じないなどのサイズプレス適性を有しなければ

ならない。更にアニオン型のものはサイズ効果を十分発揮するには、バンドを最少限1~2%内添しておく必要がある。

カチオン型のものでは、マレイン化石油樹脂にポリアルキレンポリアミンを反応したもの、スチレン・アルキルアミノアクリレート共重合系のものが主体である。ただコストが高くバンドを内添している紙には効き難いので、中性紙、高pH抄造紙など一部に使用されている。現在、市販表面サイズは、品種が多岐にわたっているが、量的に余り伸びていない。従って、製品メーカーはコスト低減と性能向上に努め、より優れた製品を開発し、対象紙も上質紙より更に範囲を広げなければならない。原紙の種類や性質によってサイズ効果の出方が異なるので、この作用機構を解明する必要がある。

5. スライムコントロール剤

スライム障害は生産性を大きく低下させるので、微生物の発育条件（pH、温度、栄養源）を変えたり、定期清掃を行なって物理的に完全に除去したり、あるいは薬剤を用いて防止する。紙パルプ製造工程には絶えず周囲から菌類が侵入し、連続工程であるため容易に全体に伝ばしていく。従って、常時強力な殺菌作用のある薬剤を使用することが必要となる。

この薬剤としては、パルプに吸着せず、また、使用後の廃水への影響を及ぼさないものが良い。すなわち、使用中のみ効果を発揮し、出来るだけ速やかに分解するものが好ましい。更に、内添薬品と反応したりして、紙のサイズ度、紙力、白色度などを低下しないこと、あるいは、泡起ちや金属腐食のないことなども必要である。

スライム中の菌類は薬剤に対して耐性を持ったり、菌類の交代現象を示したりする性質があるのでかなり厄介であり、薬剤の選定と使用方法について十分検討を行なうべきである。出来るだけ専門家に現地を診て貰い、菌種・菌類の分析と併せて、発育阻止力及び殺菌力についての抗菌テストを依頼して、適切な措置を講ずるのが賢明である。

わが国では昭和22年よりエチル磷酸水銀がスライムコントロール剤として使用され始め、以後、広く行き渡った。しかし、昭和34年水俣病が発生したり、あるいは有機水銀系の農薬による薬害が度々発生したので、昭和41年この種の農薬の使用が禁じられた。これを機に紙パルプ業界も自発的に有機水銀系の薬剤の使用を中止した。また、トリブチル錫化合物などの有機金属系のものも使われなくなった。

このため、これに代る有機非金属系の薬剤が数多く探索され、次々と市販された。薬剤の種類、添加場所、添加方法など種々試みられたが、有効な範囲が狭く、現在も有機水銀系に匹敵する万能型の薬剤は出現していない。この10年来、薬剤の淘汰が繰返されてきた。市販品の種類は多いが、内容的には次の化合物が挙げられる。

- ①有機窒素化合物：シアヌール系、アジド系、シアノ系、ニトロ系、ハロゲンアセトアミド系
- ②有機窒素硫黄化合物：チウラム系、チオカーバメイト系、チアゾール系、チオシアン系、チアジジン系
- ③有機ハロゲン化合物：bis (1,4-プロモアセトキシ)-2-ブテン
- ④オキシム系化合物： α -クロロベンツアルドキシムアセテート
- ⑤第4級アンモニウム塩系： $R_4N^+X^-$
- ⑥有機酸エステル系：クロロエチル フマレート

クロル化フェノール系は排水規制により使用されなくなった。また、シアノ系、チオシアン系及びニトロ化合物については、人体の影響など十分吟味して使用されるべきである。

米国では5年ごとに全市販品を集め、組織的に薬剤の効果や品種について調査研究を行っており、これらの結果は非常に参考になる⁵¹⁾。

今後、クローズド化に伴う抄紙系の条件や内添薬品の変化に留意すべきである。pH 4.5 で発生しなかったピンクスライムが、pH 5~7 になると発生しやすくなることもある。低毒性の殺菌剤が発見されるよう望まれる。

6. 結 語

昨年、科学技術庁はデルファイ法による第2回技術予測調査を行ない、今後30年間に科学技術がどの程度進歩するかという興味深い結果を発表した。これに並行して、紙パルプ業界においても同法によって技術予測がなされた⁵²⁾⁵³⁾。技術予測は未来に対する計画性を与えるという点で意義深いものがある。これらの線に沿って製紙用薬品の果すべき役割と方向を熟考・吟味しなければならない。製紙薬品の原料面と使用面及び紙質に影響を及ぼす性能面について、今後の動向を推察してみた。

6.1 原料面

公害防止と省資源という社会的要請と紙の多様化に対処するため、サイズも益々多様化するものと思われる。サイズは強化ロジンサイズからエマルジョンサイ

ズへの切替え、及び、酸安定型ワックスサイズの併用など、ロジン節減の指向と、これに並行して石油樹脂サイズ、各種合成サイズなどの脱ロジン指向も強まるであろう。

水溶性樹脂又はポリマーは天産品に代って一層各方面に広く使用されていくであろう。ポリアクリルアミド、スチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレンイミン系、あるいは、ポリアミドポリアミン系の樹脂などの外、各種のカチオン性ポリマーも登場するであろう。

6.2 使用面

抄紙系のクローズド化が一層進むにつれて、タンカルなどの使用も積極化して、中性サイズやサイズ定着剤などが必要となってくる。また、紙力剤についても定着性の向上が必要となり、アニオン・カチオン併用の形式は急速に進みつつある。

汎水性向上剤の使用は生産性向上、品質改善、廃水水質改善など、クローズド化が進むにつれて益々メリットは大きくなるので、もっと採入れるべきであろう。更に、高濃度抄紙、高速度抄紙が進めば一層必要性が増すであろう。填料歩留向上剤も同様、抄紙系の負担を軽くし、生産性改善に役立てるべきである。タンカルに対してより一層優れた歩留向上剤の開発が望まれる。合成填料に対する問題も生じてくるであろう。

自己定着性のあるカチオン型のアラフィックス 100⁵⁴⁾ がクローズアップされており、種々のカチオン化技術の開発と実用化が活発になってくると思われる。カチオン化した薬品の使用を誤ると泡起ち、地合不良、紙切れ、着色、染料との相溶性などの問題を生じるので注意が必要である。

クローズドシステムにおいては、廃水処理の活性汚泥に及ぼす内添薬品の影響を考慮すべきである。また、スライムコントロール剤は各現場にマッチしたものを選択し、有効な使用が望ましい。

6.3 紙質に影響を及ぼす性能面

内添のバンドが減少し、抄紙 pH は中性に近付けれ、中性紙が作られる傾向にある。また、特定の分野では反応性サイズが必要とされ、早晚、伸長していくであろう。

軽量化あるいは情報産業用紙、包装紙器、建材用紙等に対するニーズの変化や印刷技術の発展に伴って、サイズ、紙力剤、表面処理剤などの薬品は、果すべき役割が大きい。更に、内添薬品は、加工原紙、加工紙の分野とも密接な関係がある。例えば、ジアゾ感光紙は均染性が大切であり、その原紙は感光液が均一に滲透し塗工されることが必要である。このためサイズ効

果が均一に微細に分布し得るような内添サイズを選択し、その使用方法を十分に検討しなければならない。また、段ボールライナーの圧縮強度を向上する薬品の開発は、ニーズの大きなものの一つであろう。

その他、内添薬品を表面処理によってカバーし、且つコストメリットを得ようという方向もある。また、表面染色や Wet-web へのスプレー塗布は注目すべき方法で、発展の可能性が大きい。

サイズ、紙力剤の定着機構を解明し、これら薬品の有効な最適使用条件の確立など追求されるであろう。

以上の如く、各種のニーズを受入れ解決しながら発展を続ける紙パルプ産業の歩みに伍して、製紙薬品メーカーも業界のニーズに応え得る製紙薬品の開発・改良、あるいは、適切な使用方法の確立に努力して、貢献すべきであろう。

参考文献

- 1) 西済, 米谷稔: 紙パ技協誌, **28**, 618 (昭49)
- 2) 藤井博昭: 紙パルプ技術タイムス, **19**, No. 8, 1 (昭51)
- 3) Jerome M. Gess: Tappi, **60**, No. 1, 118 (1977)
- 4) 中村長一: 紙のサイズ (改訂増補) (昭45)
- 5) R. W. Davison: Tappi, **58**, No. 3, 48 (1975)
- 6) 奥道敏晴: 紙パルプ技術タイムス, **19**, No. 12, 34 (昭51)
- 7) Amoco Chemical Corp. Bulletin, IP-53
- 8) 荒川林産化学工業, 特開昭47-23605
- 9) " " 48-39706
- 10) " " 49-118902
- 11) " " 48-49753; 49-42903
- 12) " " 49-69905
- 13) " " 49-110901
- 14) " " 50-82303
- 15) " " 51-26305
- 16) " " 51-78805
- 17) ナード研究所, 特開昭50-58304, 50-63203~4
- 18) 日本ゼオン, 特開昭52-25103
- 19) 浜野繊維工業, 特開昭48-20904
- 20) ハマノ工業, 三菱石油, 特開昭49-19104
- 21) オーカー・ザヴィヤローワ 他, Gidroliz Desokhim Prom St (8) 9 (1975)
- 22) 三菱化成工業, ハマノ工業, 特開昭52-25102
- 23) 三菱化成工業, 特開昭52-100026
- 24) 日経産業新聞 (昭52.4.4)
- 25) ハマノ工業, 特開昭51-1705~6
- 26) ローム・アンド・ハース, 特公昭47-21087
- 27) バイエル A. G., 特開昭52-27809
- 28) 荒川林産化学工業, 特開昭49-80310
- 29) ハーキュリーズ Inc., 特開昭48-48702
- 30) ナショナルスターチ, 特開昭51-40407
- 31) 日本油脂, 特開昭50-53608
- 32) Kemanord, A. B.: 特開昭49-55904
- 33) ナショナルスターチ, 特開昭50-160505
- 34) シーエムシー, CMC レポート, No. 28, p. 120 (昭51)
- 35) 荒川林産化学工業, 特開昭50-118007
- 36) 鈴木恭治, 田中浩雄: 紙パ技協誌, **31**, 270 (昭52)
- 37) William F. Linke: Tappi, **51**, No. 11, 59A (1968)
- 38) G. E. Hamerstrand: Tappi, **60**, No. 1, 131 (1977)
- 39) 鈴木恭治: 木材学会誌, **21**, No. 8, 473 (1975)
- 40) Heath, H. D.: Starke, **28**, No. 9, 303 (1976)
- 41) BASF A. G.: 特公昭47-33003
- 42) 千手諒一: 紙パ技協誌, **30**, 393 (昭51)
- 43) 星光化学工業, 特公昭49-18482
- 44) 三菱化成工業, 特開昭52-31017
- 45) Buckman, J. D.: CA, **85**, 78658V (1977)
- 46) Calgon Corp.: U. S. 3,907,927 (Sep. 23, 1975)
- 47) Tappi Monograph Series, No. 33 (1971)
- 48) 品部義秋: 紙パルプ技術タイムス, p. 14 (昭51.11)
- 49) Standard Oil Co.: U. S. 4,006,112 (Feb. 1, 1977)
- 50) H. D. Loewe: Paper Technology p. 158 (June, 1974)
- 51) 安藤昭二: 紙パ技協誌, **24**, No. 9, 437 (昭45)
- 52) 中野準三: 紙パ技協誌, **30**, No. 2, 71 (昭51)
- 53) 紙パルプ技術予測研究会, 調査結果報告書 (昭51.11)
- 54) 化学工業日報 (昭52.5.10)