アルケニルコハク酸系界面活性剤の脱墨効果

三菱石油(株)研究本部開発研究所* 高橋 好夫, 武富 安昭

Deinking Performance of Alkenyl Succinic Acid Base Surface Active Agent

Yoshio Takahashi and Yasuaki Taketomi

Mitsubishi Oil Company Ltd., Research Headquarters, Research Laboratory for Development

Recently, utilization of deinked pulp increases extremely and deinking agent is becoming important.

Alkenyl succinic acid base surface active agents were synthesized to evaluate their performance in the deinking of waste newsprint.

The results are summarized as follows.

- (1) The surface active agents made by the addition of ethylene oxide to alkenyl succinic acid monoalkyl ester showed best deinking performance.
- (2) The optimum carbon number of alkenyl group in alkenyl succinic acid was 16 or 18.
- (3) EO mole number, in the range of 9 to 22, did not have much influence on deinking performance.
- (4) The optimum carbon number of alkyl group was 1~3.

Keywords : Deinking agent, Surface active agent, Alkenyl succinic acid, Flotation

1. 緒 言

我が国の紙・板紙の生産は順調に伸びており、1988年度の紙生産量は1,475万t、板紙生産量は1,040万tに達している¹⁾。一方、古紙回収率は1984年度の50.7%をピークにやや低下し、1988年度は47.5%まで落ちたが²⁾、それは古紙回収量が増加し続けているにもかかわらず、それを上回る勢いで紙の使用量が増えているためである。いずれにしても、原材料の半分が古紙であり、1980年のパルプ58%、古紙42%に比べ、古紙利用が急速に伸びていることが分る。

特に近年、省資源・省エネルギーに加え、森林資源の保護をはじめとする地球環境保全対策、大都市におけるゴミ処理問題の解決、中長期的視野からの製紙原料の安定確保が叫ばれ、古紙利用が国民的テーマおよび世界的課題となりつつあり、公的機関でも古紙回収

に力を入れ、一部では製紙会社と共同で再生紙を開発したり、官民一体となって古紙再生運動を展開し効果を上げている。

例えば、厚生省は今年4月より省内で使うコピー・印刷用紙を再生紙に全面的に切り替え、環境庁、通産省でも昨年後半より一部部局で再生紙使用を始めている。また、47都道府県のうち庁舎全体で再生紙使用に踏み切ったのが13都府県、一部部局で使用しているのが13道県に上っている。

また民間でも、社内のコピー用紙を順次古紙再生紙に切り替える企業が増えてきており、経済新聞や業界紙に古紙再生に関する記事が出ない日はないくらいになってきている。

米国では、資源保護の立場から新聞用紙のリサイクルを促進するための法制化に動く州が増えている。最近ではメリーランド州、バーモント州、ミズーリ州、サウスダコタ州が再生新聞用紙の使用を強制的に行う法律の成立に向けて動き、ニューヨークでは新聞社委員会がニューヨーク州再生紙問題委員会の「2000年ま

* 川崎市川崎区扇町 4-1

044 (344) 3147

でに新聞用紙使用量の40%を再生紙にする。」という勧告を受けている。このように、日本以外の国々でも古紙再生に真剣に取り組んでいる。

「古紙1tが直径14cm、高さ8mの立木20本に相当する。」といわれていることから考えると、今後ますます古紙再利用の気運は高まっていくであろう。

古紙の種類別の回収率を見てみると、1988年度で新聞90.4%、上質紙28.1%、段ボール68.9%であり、OA機器に用いる情報用紙や主にカタログ、チラシに使うコーテッド紙の回収・再生に目が向けられている最近であるが、やはり新聞古紙が最も多く脱墨され再生使用されている。

脱墨パルプを製造する工程は離解に始まり、熟成、ニーディング、フローテーション、洗浄と順序はともかくとして進んでいく。この時用いられる薬品は水酸化ナトリウム、けい酸ナトリウムおよび湿潤、乳化、起泡、洗浄作用を有している界面活性剤すなわち脱墨剤である。

ここ数年の脱墨剤の販売数量を見てみると、1987年6,400t、1988年7,000t(9.3%増)、1989年9,000t(28.6%増)と年々伸長率が高くなっている³⁾。

日本で主に用いられているフローテーション法用脱墨剤は従来脂肪酸あるいは高級アルコールのアルキレンオキシサイド誘導体、脂肪酸・脂肪酸石けんが用いられてきたが、新聞の印刷技術、印刷方式の変化、印刷インキ成分の変化、新聞のカラー印刷化および混入チラシのコート化・カラー印刷化、中性紙における脱墨パルプ配合率の増加などにともない、より高白色度、低残インキ量、より高品質のDIPが要求されてきている。この要求に対応して、ハード面では高性能ニーダーの導入、フローテーターの改良および二段フローテーターの導入等が行われているが、薬品の面でも新しいタイプの高性能脱墨剤の開発が要望されている。そこで、脂肪酸と同様に、疎水基としてのアルケニル基と親水基としてのカルボキシル基を有するアルケニルコハク酸を脱墨剤原料として使用した場合の脱墨性能について検討し、インキ捕集性、凝集性、起泡性に優れ、さらに未剥離インキ(いわゆる“ヒゲ状インキ”)の少ない良好な脱墨剤を得たので、その詳細を以下に紹介する。

2. 実 験

2.1 脱 墨 剤

(1) アルケニルコハク酸モノアルキルエステル

各種オレフィンと無水マレイン酸を150~250℃下で加熱反応して得られた付加反応物をメチルアルコ

(1) アルケニルコハク酸モノアルキルエステル

(2) アルケニルコハク酸モノアルキルエステル

アルキレンオキシサイド付加物

(3) アルケニルコハク酸アルキレンオキシサイド付加物

[R₁はアルケニル基, R₂はアルキル基, AOはアルキレンオキシサイド, n, mは付加モル数を示す。]

図1 アルケニルコハク酸系脱墨剤の構造

ル等の低級アルコールでモノエステル化して目的の脱墨剤を得た。

(2) アルケニルコハク酸モノアルキルエステルのアルキレンオキシサイド付加物

各種オレフィンと無水マレイン酸を150~250℃下で加熱反応して得られた付加反応物をメチルアルコール等の低級アルコールでモノエステル化したものに、エチレンオキシサイド(EO)およびプロピレンオキシサイド(PO)を付加して目的の脱墨剤を得た。

(3) アルケニルコハク酸アルキレンオキシサイド付加物

オレフィンと無水マレイン酸を150~250℃下で加熱反応して得られた付加反応物を水と反応させアルケニルコハク酸とし、これにEOおよびPOを付加して目的の脱墨剤を得た。

上記3種類の脱墨剤の構造を図1に示す。

2.2 脱 墨 試 験

脱墨試験はJ. TAPPI脱墨試験方法(No.39-82,「古紙の脱インキ試験方法」)に準拠して行った。

(1) 古紙、試薬

古紙として印刷後1~2ヶ月経過した毎日、朝日、読売新聞を各1/3づつ混合した新聞古紙70%、チラシ30%を配合したものを裁断して用いた。無機薬品である水酸化ナトリウム、3号けい酸ナトリウム、過酸化水素はいずれも試薬一級をそのまま用いた。

(2) 脱 墨 方 法

①離解: 新聞古紙を15×7~8mmの大きさに裁断し、容量5lの卓上離解機に入れ、その中に温水、水酸化ナトリウム、3号けい酸ナトリウム、過酸化水素(純分)、脱墨剤を加え、離解した(パ

表 1 脱墨試験条件

	離 解	熟 成	フロー テーション	洗 浄
パルプ濃度 (%)	5	5	1	1→10
温 度 (℃)	50~60	50	30	—
時 間 (分)	10	60	20	—
水酸化ナトリウム	2.0	—	—	—
3号けい酸ナトリウム	4.0	—	—	—
過酸化水素(純分)	2.0	—	—	—
脱 墨 剤	0.2	—	—	—

* 薬剤添加量は対古紙当りの重量%

ルプ濃度 5%)。

- ②熟成：離解したパルプスラリーを 50℃で 1 時間静置，熟成した。
- ③フローテーション：
パルプ濃度を 1% まで希釈した後，5 l の空気吸い込み式のテーブルテスト用フローテーターに移し，フローテーションを行った。フローテーション時間は脱墨剤の効果差をより明確にするため 20 分とした。
このフローテーション時にオーバーフローした泡および約 30 秒毎に掻き出した泡の重量の多少により起泡性の良否を判定した。
- ④洗浄：100 メッシュのポリエチレン網を用いて，パルプ濃度 10% まで洗浄脱水した。
- ⑤抄紙：TAPPI スタンダードマシンを用いて抄紙し，回転ドライヤーで乾燥して坪量 80 g/m² のパルプシートを作製した。
- ⑥白色度，残インク量
測色色差計にてシートの白色度を測定した (JIS Z 8722-1982 準拠)。また，画像解析装置にて残インク量 (数，面積) を測定した (直径約 2.5 μm までのインク粒子を測定するとともに，シート中に残っている褐色の樹脂まで測定可能なシビアな条件で測定した。)
- ⑦なお，脱墨条件，薬剤添加率については表 1 に示す。

3. 結果と考察

3.1 アルケニルコハク酸モノアルキルエステル

(1) アルケニル基の炭素数の脱墨効果への影響

(図 2)。

アルケニル基の異なる (炭素数 9, 12, 14, 16, 18, 20) 種々のアルケニルコハク酸を用いて，アルケニル

図 2 アルケニルコハク酸モノイソプロピルエステルのアルケニル基の炭素数の脱墨効果への影響

コハク酸モノイソプロピルエステルを調製し，表 1 の条件で脱墨効果を比較した。

その結果，アルケニル基の炭素数が 9 から 18 に大きくなるにしたがって，白色度は増加傾向にあり，16~18 より大きくなると白色度はやや低下する傾向を示した。したがって，アルケニル基の炭素数は 16 または 18 が好適であると考えられる。

(2) アルキル基の炭素数の脱墨効果への影響

(図 3)

アルケニル (C₁₆) コハク酸モノアルキルエステルのアルキル基を炭素数 1 から 8 (メチル，エチル，イソプロピル，n-ブチル，イソブチル，2-エチルヘキシル) まで変えた時の脱墨効果への影響について検討した。その結果，アルキル基の炭素数 1~4 程度では脱墨効果への影響はあまりないが (炭素数 8 ではやや脱墨効果が低下する)，起泡性はアルキル基の炭素数が大きくなるほど小さくなる傾向を示した。

図 3 アルケニル (C₁₆) コハク酸モノアルキルエステルのアルキル基の炭素数の影響

図4 アルケニルコハク酸モノイソプロピルエステルエチレンオキサイド付加物のアルケニル基の炭素数の脱墨効果への影響

3.2 アルケニルコハク酸モノアルキルエステルエチレンオキサイド付加物

(1) アルケニル基の炭素数の脱墨効果への影響 (図4)

アルケニル基の異なる (炭素数 9, 12, 14, 16, 18, 20) 種々のアルケニルコハク酸を用いて, アルケニルコハク酸モノイソプロピルエステルのエチレンオキサイド 13 モル付加物を調製し, 表 1 の条件で脱墨効果を比較した。

その結果, 3.1 (1) と同様にアルケニル基の炭素数が 9 から 18 に大きくなるにしたがって, 白色度は増加傾向にあり, 16~18 より大きくなると白色度はやや低下する傾向を示した。したがって, アルケニル基の炭素数は 16 または 18 が好適であると考えられる。

(2) EO 付加モル数の脱墨効果への影響 (図5)

アルケニル (C₁₆) コハク酸モノメチルエステルにモル数の異なる EO を付加して脱墨効果を比較したところ, モル数 9~22 の範囲では EO 付加モルの影響はあまり認められなかった。

(3) アルキル基の炭素数の脱墨効果への影響 (図6)

アルケニル (C₁₆) コハク酸モノアルキルエステルエチレンオキサイド付加物の場合, 同一 EO 付加モル数ではメチル基, イソプロピル基およびイソブチル基の脱墨効果にあまり差はなかったが, 2-エチルヘキシル基の場合は気泡性が低下し, 脱墨効果も低下した。しかし, イソブチル基, 2-エチルヘキシル基の場合, メチル基, イソプロピル基に比べ水溶性が低下し, また, 水溶性を高めるためには EO 付加モル数を大きくする必要が生じ, 結果的に常温で固体となってしまうため, 取扱い上は ASA (16) (メチル) (EO)₁₃, ASA (16) (イ

図5 アルケニル (C₁₆) コハク酸モノメチルエステルエチレンオキサイド付加物のエチレンオキサイドの付加モル数の影響
(注) 図中の Me はメチル

図6 アルケニル (C₁₆) コハク酸モノアルキルエステルエチレンオキサイド付加物のアルキル基の炭素数の影響
(注) 図中の Me はメチル, IP はイソプロピル, IB はイソブチル, 2EH は 2-エチルヘキシルを示す。

ソプロピル) (EO)₁₃ 等が好適である。

[ここで ASA (16) はアルケニル基の炭素数が 16 のアルケニルコハク酸を示す。]

3.3 アルケニルコハク酸アルキレンオキサイド付加物

(1) アルキレンオキサイド付加モル数の脱墨効果への影響 (図7)

アルケニル (C₁₆) コハク酸アルキレンオキサイド付加物のアルキレンオキサイドを,

ASA (C₁₆) (EO)₄ (EO)₉

ASA (C₁₆) (EO)₄ (EO)₁₃

ASA (C₁₆) (EO)₉ (EO)₉

ASA (C₁₆) (EO)₁₃ (EO)₁₃

図 7 アルケニル (C₁₆) コハク酸アルキレンオキサイド付加物のアルキレンオキサイドの付加モル数の影響

ASA (C₁₆) (EO)₄ (PO)₄ (EO)₂₂

と変えた時の脱墨効果への影響について検討した。

その結果、この程度の範囲の付加モル数の違いによる影響はあまりないが、前項同様 EO 付加モル数が ASA (C₁₆) (EO)₄ (EO)₉ のように小さ過ぎると水への溶解性が低下し、

ASA (C₁₆) (EO)₁₃ (EO)₁₃ のように大き過ぎると常温で固体となってしまうため取扱上は、

ASA (C₁₆) (EO)₄ (EO)₁₃

ASA (C₁₆) (EO)₉ (EO)₉

等が好適である。また、PO 付加の場合、水への溶解性を低下させないために、EO 付加モル数を大きくする必要が生じ、結果的に固体となり好ましくない。

3.4 構造の異なる脱墨剤の比較 (図 8, 9)

前項 3.1, 3.2, 3.3 で示した構造の異なる 3 種類の脱墨剤の効果を比較すると、アルケニル (C₁₆) コハク

図 8 各種構造を有する脱墨剤の脱墨効果(白色度)
(注) 図中の Me はメチル, IP はイソプロピルを示す。

図 9 各種構造を有する脱墨剤の脱墨効果(残インク数)

(注) 図中の Me はメチル, IP はイソプロピルを示す。

酸モノアルキルエステルエチレンオキサイド付加物 [図 8 および図 9 中の

ASA (C₁₆) (メチル) (EO)₁₃

および ASA (C₁₆) (イソプロピル) (EO)₁₃]

が最も効果が優れており、また、残インク数も少ない傾向を示し、3 種類の中では起泡性も最も良い傾向を示した。また、二塩基酸のため、この脱墨剤はインクの捕集性および凝集性に優れていることが、フローテーション工程でのフロス (泡) の黒さから観察された。

3.5 添加量変化 (図 10, 11)

アルケニル基の炭素数が C₁₆ の ASA (イソプロピル) (EO)₁₃ を用いて、添加量を変えて脱墨効果を比較したところ、0.35% 以上では白色度、残インク数に頭打ちの傾向が見られた。一般の脱墨剤でも同様の傾向が見られることから、脱墨剤は添加し過ぎても脱墨効

図 10 添加量変化 [ASA (C₁₆) (IP) (EO)₁₃] (白色度)

図 11 添加量変化 [ASA (C₁₆) (IP) (EO)₁₃]
(残インク数)

果にほとんど寄与しないことが分る。

4. 結 論

アルケニルコハク酸系の脱墨剤について、その構造と脱墨効果の関係について種々検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) アルケニルコハク酸 (ASA) モノアルキルエス

テルエチレンオキサイド付加物が良好な脱墨効果を示した。

(2) アルケニル基の炭素数は 16 または 18 の場合が最も高い白色度を示した。

(3) アルケニルコハク (ASA) モノアルキルエステルエチレンオキサイド付加物のアルキル基の炭素数および EO 付加モル数の影響はさほどないが、取扱い上液状であることが望ましいことを考慮すると、

ASA (メチル) (EO)₁₃

ASA (イソプロピル) (EO)₁₃

等が適当である。

参 考 文 献

- 1) 紙パルプ統計年報 (昭和 63 年) 通産大臣官房調査統計部編
- 2) 古紙統計年報 (1988 年度版) 古紙再生促進センター
- 3) 紙パルプ産業白書 (1988 年～1990 年版) 矢野経済研究所
- 4) 特開 平 1-306690, 306691