脱墨剤の界面化学物性からみた脱墨性能

ハリマ化成株式会社中央研究所 東 塚 淳 生

Performances of Deinking Agent from Properties of Surface Chemistry

Atsuo Toutsuka

Harima Chemicals Inc., Central Research Laboratory

Interfacial properties required for deinking agent were investigated as perceiving agglomeration and capturing of ink particles, followed by penetration of the area where ink is in contact with the fiber and removing ink from the fiber respectively. Interfacial phenomena such as contact angle, zeta-potential and retreat contact angle were measured. Excellent deinking is achieved under controlled properties of the surface chemistry. Moreover, the influence of deinking agents on optical factors : brightness and color shade, physical properties of DIP and effects to sizing and paper strength for end products at papermaking were studied.

1. はじめに

古紙リサイクルの必要性はその経済的価値ばかりでなく、地球環境の保護、省資源の流れのなかで確実に増加している。ここ数年はパルの崩壊による個人消費の低迷、円高による木材チップの価格低下等の経済的環境の変化により、古紙利用率は頭打ちである。その様な中、今後の古紙利用を促進する為には、従来脱墨再生が困難である為に利用されていなかった古紙の利用、及び再生パルの品質向上による中・上質紙への用途の拡大が重要と考えられる。

特に最近ではニーダー及びフローテーター等の脱墨設備の改良、FAS等の漂白技術の発展により高品質の再生パルプが得られる様になりつつある。しかし、現在その様にして製造された再生パルプは、高コストとなり経済性とのバランスが重要な鍵となっている。

一方、脱墨剤は脱墨工程においてインキの剥離、除去の為に中心的役割を担っており、品質と経済性を併せ持った再生パルプを得る為にも、脱墨剤の性能向上が望まれている。そこで、界面化学物性の面から脱墨剤の設計を行い、高品質な再生パルプを経済的に得ることを目的に検討を行った。

2. 脱墨剤の界面化学的機能

従来より脱墨剤にはインキを剥離し、剥離したインキを洗浄工程あるいはフローテーション工程により系

外へ効率よく除去する機能が望まれている。インキの剥離除去性に優れる場合、後工程での漂白効率が向上し、より高品質、低コストの再生パルプが得られる事となる。

脱墨剤はその界面化学物性によりインキの除去に貢献しており、脱墨剤を開発・設計する上で界面化学物性は最も重要なパラメーターの一つである。脱墨の各工程で求められる機能を図1に整理した。図からも明

図1 脱墨工程で要求される界面化学物性

らかな様に、脱墨剤には印刷されたインキを剥離・分散する機能と、剥離したインキを凝集・除去するという相反する機能が求められている。

これら相反する機能を両立する為、最近の脱墨剤は長鎖炭化水素（疎水基）にアルキレンオキシド（親水基）を付加したノニオン性界面活性剤が主流を占めている。

ハリトップ P-320 は特殊脂肪酸を出発原料とした独自の脱墨剤であるが、一般には用いられる疎水基の種類により脂肪酸系、油脂系、アルコール系に大別されそれぞれに特徴を有している。

3. 浸透・剥離

紙面に印刷されたインキを除去する為には、脱墨剤が密着しているインキ界面に浸透し、インキを剥離する必要がある。図2に示す様に剥離に要する仕事量(W)はインキと脱墨剤溶液の界面張力(σ_{IL})が小さい程小さくなり、より剥離が容易になると考えられる。

また、界面張力(σ_{IL})はインキ面との接触角(θ)が小さいほど小さくなる。

一般的にはインキ成分としてアマニ油を用いて測定した界面張力により議論される場合があり、図3にその1例を示す。しかし、アマニ油を用いた界面張力では印刷方法、印刷後の経時変化による脱墨性に関する議論はできず、インキ面と脱墨剤水溶液の接触角(θ)での議論が必要と考えられる。

図2 剥離に伴う仕事量

図3 脱墨剤による界面張力

図4 印刷方法による接触角への影響

印刷方法による接触角の違いを図4に示す。トナー印刷は接触角が高く、浸透・剥離性が他の印刷面に比べ悪い傾向にある。この事がトナー印刷の脱墨が困難であるとされる一因と考えられる。また、最近新聞印刷の主流を占めるオフセット印刷は、過去主流を占めていた凸版印刷に比べ接触角が若干高めであった。この事はオフセット印刷が凸版印刷に比べてより脱墨されにくい事を示している。オフセット印刷古紙は、印刷後の経時日数と共に脱墨性が悪化し、夏場の作業トラブルの一因とされている。これは、オフセットインキが経時日数とともに酸化硬化される為と考えられている。そこで図5に促進硬化による界面物性の変化を、接触角により評価した結果を示す。

テーブルでの経時劣化による脱墨評価結果を図6に、脱墨剤による熟成後の未剥離インキとフローテーション処理後のトータル残インキを図7に示す。

オフセットインキを促進硬化した場合、接触角は経時的に低下し、界面化学的には浸透・剥離性は改善されるものと考えられる。しかし、テーブルでの脱墨性は明らかに悪化している。おそらくインキの硬化によるパルプ繊維への投錨効果、架橋密度の増加による膨潤性の阻害、さらには物理的強度の増大により剥離・

図5 経時による接触角への影響
オフセット印刷面、50℃促進テスト

図 6 経時劣化による脱墨性への影響

図 7 熟成後の未剥離インキ個数

分散性が阻害されるため脱墨性が悪化したものと考えられる。また、熟成後の未剥離インキは接触角の小さな脱墨剤の方がより減少しており、接触角によるインキへの浸透・剥離性の評価が可能であると判断された。

しかし、フローテーション後の残インキ量は必ずしも接触角とは相関しておらず、フローテーション時のインキ捕集性、発泡性を考慮する必要があると考えられた。

4. 凝集・除去

脱墨剤には離解、熟成工程において浸透、剥離、分散の機能が要求される。しかし、フローテーション工程では分散された剥離インキを泡と共に除去する必要がある。インキの除去には、①泡とインキのサイズ ②泡とインキの親和性が重要となる。

通常、フローテーション工程で除去できるインキは10~100 μm とされており、小さ過ぎると気泡付近の流れにより接触できず、付着・捕集する事ができない。一方、分散インキが大き過ぎると付着しても浮力が不足し、泡沫面へ分散インキを移動できず除去できない。そこで、適切な大きさに凝集させる事が必要となる。

剥離分散したインキ粒子は図8に示す様にマイナス

図 8 電気二重層によるヘテロ凝集理論

に帯電しており、ヘテロ凝集理論から表面電荷がゼロに近い程凝集し易い事が分る。分散粒子の表面電荷は直接測定する事は出来ないが、電気二重層構造のスベリ面での電荷であると電位で評価する事が可能である。

次に泡とインキの親和性は図9に示す様にインキ面への泡の後退接触角(θ')で推定する事ができる。 θ' がゼロの場合、付着仕事量(W)もゼロとなり泡は付着しない。この事から後退接触角が大きい程、剥離インキの泡への付着性が良好であると判断出来る。

一方、脱墨工程における剥離インキの除去性は、フローテーション前後の残存インキ、白色度の差等で評価する事が可能である。表1に代表的脱墨剤が作用した剥離インキ粒子の電位とオフセット印刷面への接触角及び印刷面への泡の後退接触角を示す。一般的に接触角が低く浸透・剥離性が良好な脱墨剤は電位が大きく凝集性が不良となる。しかし、ハリトップP-320は両者をバランス良く両立しており、剥離インキへの泡の付着性も兼ね備えている。

図 9 泡の付着に伴う仕事量

表 1 代表的脱墨剤の ζ 電位と接触角

脱墨剤種	ζ 電位	後退接触角	接触角
脂肪酸系脱墨剤	-16.8 mV	58°	57°
油脂系脱墨剤	-12.8 mV	61°	58°
アルコール系脱墨剤	-20.5 mV	55°	51°
P-320	-15.3 mV	60°	54°

図 10 脱墨剤による残インキ除去率

図 10 にこれら脱墨剤によるフローテーション処理前後の残存インキ除去率の関係を示す。 ζ 電位、後退接触角からインキの凝集・捕集性に優れると考えられる油脂系脱墨剤は剥離インキの除去率には優れるが、未剥離インキを含めた残存インキの除去率では劣る結果となった。

一方、ハリトップ P-320 は何れの除去率とも良好な結果となった。

この結果より、脱墨剤溶液の印刷面に対する接触角、 ζ 電位、泡の後退接触角を適度に制御する事でインキ除去性を向上する事が可能であることが分る。

5. 再生パルプの品質

脱墨処理を経たパルプ繊維は、高アルカリで処理される為に繊維の細り、フィブリル化による繊維劣化が進行している。また脱墨剤の抄紙系への持ち込みの影響も考慮する必要がある。

一般に脱墨剤の選定において、脱墨性能のみに論点を絞る議論される場合が多い。しかし、紙が古くから再生利用されてきた経緯を考えれば、得られた再生パルプの光学的性能はもとより紙力剤、サイズ剤の効果への影響、物理的性能も含めた議論がなされなければならない。

図 11 に脱墨剤による紙力剤効果への影響を示す。作用する脱墨剤の増加に伴い紙力は低下した。しかし、

図 11 脱墨剤による紙力剤効果への影響

○ 脂肪酸系 + 油脂系 ■ アルコール系 △ P-320

図 12 脱墨剤によるサイズ性への影響

○ 脂肪酸系 + 油脂系 ■ アルコール系 △ P-320

図 13 脱墨剤によるサイズ性への影響

脱墨剤種による差は認められなかった。

図 12 に脱墨剤によるサイズ性への影響を示す。サイズ性への影響は脂肪酸系脱墨剤が最も少なく、アルコール系脱墨剤が最も大きい結果となった。

実際の脱墨プロセスではフローテーション工程後に洗浄工程を導入し、微分散インキの除去と共に脱墨剤の抄紙系への持ち込みを防いでいる。

図 13 に洗浄によるサイズ性への影響を示す。その結果、洗浄により脱墨剤は除去されサイズ性は回復した。脂肪酸系脱墨剤が最も回復が早く、その他の脱墨剤は殆ど同等であった。

表 2 印刷法の特徴とその脱墨方法

印刷方法	オフセット印刷	凸版印刷	フレキソ印刷	トナー印刷
特 徴	画質、高速印刷	低コスト	低公害	設備簡便性
短 所	設備コスト	印刷品質	印刷品質	印刷速度
インキ組成	アルキド樹脂 ロジンフェノール樹脂	石油樹脂	ポリアクリレート樹脂 スチレンマレイン酸樹脂	スチレン-アクリル樹脂 ポリエステル樹脂
脱 墨 性	経時により硬化し脱墨困難	易脱墨性	水に易分散し脱墨困難	難剥離、分散 難脱墨
脱墨方法	ニーダーでの剥離分散	通常の脱墨処理	カチオンポリマー利用 層間鉱物利用	ニーダーでの剥離分散 凝集、クリーナー除去

6. 印刷方法による脱墨性の違い

新聞を例にとれば、過去用いられていた凸版印刷に代わり、より画質が鮮明で高速印刷が可能なオフセット印刷が主流を占めている。オフセットインキは酸化硬化型の樹脂を用いている為に、印刷後の経日変化と共に脱墨性が極端に悪化する傾向がある。そのため機械的に強制剥離分散するニーダー処理の導入も進められているようである。

さらに米国では、水系ポリマーを用いた新聞のフレキソ印刷が作業環境改善の立場から有効な印刷法として多用されているが、インキ成分が親水性である為に白水中に微分散してしまいDIP品質を悪化させる。またオフィスではトナー印刷物、感圧紙が多く用いられている。しかし、トナー印刷古紙は用いられる樹脂バインダーが熱可塑性である為に剥離、分散が難しく脱墨が困難とされており、それと同時に秘密保持、回収の困難さからその殆どが廃棄されている。

これら印刷法と脱墨性について表2に整理した。

全ての印刷法に一つの脱墨プロセス、脱墨剤に対応する事は困難である。同時に印刷法による古紙選別も厳密には困難な状況にある。その様な状況下では、より広範囲な古紙に適用できる脱墨剤が望まれている。

7. おわりに

界面化学物性を中心に脱墨剤に必要とされる性能を整理した。その結果、浸透剥離性、凝集捕集性を制御する事で、高度な脱墨性能を実現できる事が明らかとなった。当社では脱墨剤に関する技術的蓄積だけではなく、サイズ剤、紙力剤等紙薬品全般の研究開発で培ってきた技術を活かし白色度、残インキ等光学的物性だけではなく、パルプ繊維の物理的物性まで含めたトータルな古紙再生薬剤の開発が重要と考えている。

今後とも環境問題と経済的問題のギャップを埋め、少しでも環境への負担を軽減する様、よりよい古紙再生薬剤を提供する事で、微力ながら貢献していきたいと考えている。