低 TOCL の高性能湿潤紙力剤

サンノブコ株式会社 馬 淵 良 樹

New Low-TOCL Polyaminoamide Epichlorohydrin Wet Strength Resin

Yoshiki Mabuchi
San Nopco Limited

Recently environmental protection is one of the most important issues of all industries. The matter of AOX in pulp and paper industry cannot be free from this situation. Paper manufacturers are seeking the chemicals which are compatible with the environment.

Henkel Corporation reported that typical commercially available polyaminoamide-epichlorohydrin (PAE) resins contained about 12% of low molecular weight organic chloride contaminants (1). The performance of the first generation products of low TOCL PAE resins were slightly inferior to the typical PAE resins. Henkel Corporation developed new PAE resin which has low level of TOCL content and even better performance. This product, Fibrabon 1,500 HP has higher content of quaternary ammonium salt groups which affect the performance of PAE resin.

1. はじめに

1985 年秋に米国で行われた全国的なダイオキシン調査でパルプ工場の下流域の魚から微量のダイオキシンが検出され¹⁾、紙パルプ工業とダイオキシンの関係が大きくなり上げられた。紙パルプ工業ではダイオキシンの分析が複雑なため排水中の AOX (吸着性有機ハロゲン化合物) の量で規制することになり、各国で厳しい規制値が設けられている。ダイオキシンに限らず低分子量有機塩素化合物 (TOCL) は一般に毒性を持つものが多く、世界的に規制される方法にあることから使用する薬品にも AOX 成分である TOCL の少ない製品が要求されるようになった。

ポリアミノアミド・エピクロロヒドリン (PAE) 樹脂は湿潤紙力剤として現在世界中で広く使用されている。しかし通常の PAE 樹脂には 10% 強の TOCL が含まれている。これらは未反応のエピクロロヒドリン (EPI)、PAE 樹脂合成時の副生成物である 1,3-ジクロロ-2-プロパノール (DCP) および 3-クロロ-1,2-プロパンジオール (CPD) であった²⁾。ヘンケル・コーポレーションは 1991 年に反応工程を改善することにより PAE 樹脂中に含まれるこれら、TOCL 成分を大幅に減少させた湿潤紙力剤 (商品名: フィブラボン 3400) を開発し、同年の TAPPI Papermakers Conference

で発表した。その後、改良検討を行い今回その湿潤強度を向上させた新製品 (商品名: フィブラボン 1500 HP) の開発に成功した。

2. ポリアミノアミド・エピクロロヒドリン (PAE) 樹脂中の TOCL

PAE 樹脂に含まれる TOCL は主として DCP と CPD で、これらは原料として用いられた EPI が塩酸や水で分解された副生成物である。ヘンケル・コーポレーションが分析した各社の PAE 樹脂の中には変異原性が認められている未反応の EPI が 700 PPM 検出された物があった。現在の所、1,3-ジクロロ-2-プロパノール (DCP) や 3-クロロ-1,2-プロパンジオールについては変異原性は報告されていないが、一般に低分子量の有機塩素化合物は毒性を持つものが多く、これら PAE 樹脂に含まれる TOCL 成分も可能な限り減少させることが望まれる。

米国およびヨーロッパでは低 TOCL タイプの PAE 樹脂がすでに使用されている。TOCL 成分は一般に油脂類に溶解し易いことから、当初食肉やハンバーガー等油脂類を多量に含む食品用包装紙として使用され出したが、最近では環境保全の面から一般用途にも使用されている。

表 1 に米国、ヨーロッパおよび日本で市販されてい

表 1 PAE 樹脂に含まれる TOCL

国/地域	PAE 樹脂	TOCL 含有量 (樹脂固形分換算)
米 国	市販品 A	11.21%
	市販品 B	11.93
	市販品 C	0.56
	市販品 D	0.77
ヨーロッパ	市販品 E	12.41
	市販品 F	1.30
	市販品 G	0.57
日 本	市販品 H	24.73
	市販品 I	22.56
	市販品 J	13.39
	市販品 K	12.10
	市販品 L	11.28
	市販品 M	10.16
	フィブラボン 1500 HP	0.95

る PAE 樹脂に含まれる TOCL 含有量を示す。表 1 に見られるように通常タイプの PAE 樹脂は 12% 前後 TOCL を含んでおり、ある種の PEA 樹脂は 20% を越える TOCL を含んでいる。この数値は樹脂を固形換算 10 t 使用する場合、2 t の TOCL が工場外に排出される事を意味し環境保全の面から大きな問題を含んでいる。

3. ポリアミノアミド・エピクロロヒドリン (PAE) 樹脂の構造

Devore ら³⁾ は NMR を用いた研究により、PAE 樹脂の構造として図 1 に示すようなクロロヒドリン構造と環状のアゼチディニウム構造からなる分子構造を提唱している。アゼチディニウム構造の含有量は樹脂の製造条件により異なりヘンケル・コーポレーションの分析値によると市販の PAE 樹脂には 15% から最高 35% 含まれている。開環したアゼチディニウムや

クロロヒドリンが PAE 樹脂の主鎖に含まれる 3 級アミンと反応し図 2 に見られるような架橋反応を引き起こし 4 級アンモニウム塩を生成する。Devore らが合成した PAE 樹脂中にはアゼチディニウムを含め 4 級アンモニウム塩が 46%、3 級アミンが 54% 含まれ、1 級および 2 級アミンは認められなかった。またパルプ繊維モデル物質を用いた実験で共有結合が認められなかったことから、Devore らは湿潤強度は繊維に吸着した PAE 樹脂が互いに架橋しネットワーク構造を持つことにより形成されるとした。即ち、4 級アンモニウム塩の含有量が湿潤紙力に影響を与えることを示している。

フィブラボン 1500 HP はアンモニウム塩を多く含み、またアンモニウム塩中のアゼチディニウム含有量が大きく、低粘度で高性能の湿潤紙力剤である。

図 2 PAE 樹脂の架橋³⁾ 図 1 PAE 樹脂の分子構造³⁾

4. フィブラボン 1500 HP の特性

4.1 一般的性状

外 観：淡褐色透明液状

比 重：1.04

イオン性：カチオン

固形分(%)：15

粘度：50～80

(25℃, cps #2 ローター, 60 rpm)

水に対する溶解性：任意の割合で溶解する

4.2 用 途

フィブラボン 1500 HP は TOCL 含有量が少ないことからティッシュ、紙タオル、コーヒーフィルター用紙、ミルクカートン用紙、食品包装用紙、医薬品包装用紙などに最適である。その他ライナーボード、一般包装用紙などにも適する。

PAE 樹脂は一般にヤンキードライヤー用接着剤としても使用されているが、ある種の PAE 樹脂はヤンキードライヤーの表面を処理しているプラズマコーティングを腐食することがある。フィブラボン 1500 HP は金属に対する腐食性が少ないためヤンキードライヤー用接着剤としても最適である。

4.3 使用方法

フィブラボン 1500 HP は原液でも使用できるが、使用前に 1.0～1.5% (固形換算) に希釈後添加するとよりよい効果が得られる。希釈にはできるだけ微細繊維や他の製紙用薬剤を含まず、またフリーの残留塩素濃度が 2 ppm 以下の水を使用する。

フィブラボン 1500 HP は精選後でバン土、サイズ剤、または他の強カチオン性物質を添加した後に添加する。添加後に均一な混合と十分な保持時間をとることにより、性能を十分に発揮することができる。

フィブラボン 1500 HP は直接ファンポンプのサクシオン側に添加することができる。

フィブラボン 1500 HP は定量ポンプで容易に抄紙系に添加することができる。ポンプの接液部はテフロン、ステンレス、その他耐腐食性の材料を使用することを推奨する。

4.4 特 長

- ① 低分子量有機塩素化合物含有量がきわめて少ない。
- ② 繊維への吸着性に優れ良好な湿潤強度を与える。
- ③ キュアーが緩やかなので損紙の再離解が容易である。
- ④ 微細繊維を多く含む系や古紙を含んだ系でも優れた性能を示す。

フィブラボン1500HPの添加量(% 樹脂固形分/絶乾パルプ)
キュア条件：105℃×10分

図3 フィブラボン 1500 HP の湿潤紙力効果

- ⑤ 金属に対する腐食性が少ないためヤンキードライヤー用接着剤として優れた性能を示す。

4.5 性 能

1) 湿潤紙力効果

フィブラボン 1500 HP の湿潤紙力効果を図3に示す。

2) 金属に対する腐食性

ティッシュなどにクレープをつけるため PAE 樹脂がヤンキードライヤーの接着剤として使用されているが、PAE 樹脂の種類によってはドライヤー表面を腐食することがある。接着剤としては接着性能以外にドライヤー表面への腐食性が少ないことが重要である。

ヤンキードライヤーのプラズマコーティングに対する各種の PAE 樹脂の腐食性を調べた結果を表2に示す。プラズマコーティングに使用するモリブデン・ニッケル・クロム (MoNiCr) 合金に対しては低 TOCL タイプの PAE 樹脂であるフィブラボン 1500 HP とフィブラボン 3400 は通常タイプの PAE 樹脂より腐食性が大幅に少ないことが分かる。

3) FDA

フィブラボン 1500 HP は添加量が最終製品である紙、板紙の 1.5%未満の場合は抽出限界に関係なく紙、板紙の製造時のシート形成前に用いられる湿潤紙力剤および歩留向上剤として使用することができる。

FDA No.:

21 CFR 176.170

21 CFR 176.180

おわりに

環境保全は今後ますますその重要性を増すと思われる。われわれ化学薬品供給者には製品の設計段階から、性能だけを求めるのではなく有害と思われる成分の生成を防止し、ユーザーが安心して使用できる製品であ

表 2 MoNiCr 合金の直流電流腐食テスト結果

接着助剤	腐食電位 (mVolts)	分極抵抗 (10^3 ohms cm^2)	瞬間的な腐食速度 (10^{-6} amp/ cm^2)
食 塩	-230	2,274	0.03
市 販 品 N (通常タイプ)	-235	106	0.34
市 販 品 O (通常タイプ)	-300	14	2.60
フィブラボン 1500 HP (低 TOCL タイプ)	-283	1,414	0.02
フィブラボン 3400 (低 TOCL タイプ)	-289	1,266	0.02

腐食電位：このテストは個々の物質で腐食反応が始まる傾向を測定するもので、SCE（飽和カロメル電極）を参照電極として測定したときの直流ミリボルト（mV）で表示する。このテストでは2種の物質間で有意差を認めるには50 mV以上の差が必要である。従って今回の結果ではテストに用いた物質間には有意差は無い。

分極抵抗：このテストでは金属から試料液体への通過電流の傾向を測定する。実際に測定するのは単位面積当りの抵抗で、従って大きい数値は腐食に対して大きい抵抗を有していることを示す。

フィブラボン 3400 や 1500 HP のような低 TOCL タイプの PAE 樹脂は市販品 N および O（通常タイプの PAE 樹脂、かなりの量の TOCL を含む）よりかなり優れている。

瞬間的な腐食速度（ICR）：このテストでは発生している腐食の速度を測定する。低い数値は低い腐食速度を示す。このテストは多分、化学薬品が系の全体の腐食速度に与える影響を評価するのに最も適していると思われる（系内に含まれる個々の物質に対する ICR の合計としての速度）。2種類の低 TOCL タイプの PAE 樹脂では腐食速度は通常タイプの PAE 樹脂に比較し非常に低く、従ってこれらは添加されても腐食という面では影響は少ない。

ることが求められている。当社は今後も一層環境に配慮した“環境にやさしい”、高性能の製品を開発し供給して行きたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) United States Environmental Protection Agency (U. S. EPA), The National Dioxin

Study, Tiers, 3, 5, 6, and 7, EPA 440/4-87-003, Office of Water Regulations and Standards, Washington, D. C., February 1987.

- 2) Devore, D. I., Clungeon, N. S., Fischer, S. A., Tappi J. 74 (12) : 135 (1991)
- 3) Devore, D. I., Fischer, S. A., Tappi J. 76 (8) : 121 (1993)